

УДК 547.464.7

А.Ш. Сунагатуллина, Р.Н. Шахмаев, В.В. Зорин

СИНТЕЗ *ТРАНС*- И *ЦИС*-ЭТИЛ-5-ХЛОРОПЕНТ-4-ЕНОАТОВ

(Уфимский государственный нефтяной технический университет)
e-mail: biochem@rusoil.net

На основе промышленно доступного 1,3-дихлорпропена получены стереохимически чистые транс- и цис- диэтил(3-хлорпроп-2-ен-1-ил)пропандиоаты [1] и изучена возможность их декарбоксилирования. Установлено, что транс- и цис- диэтил(3-хлорпроп-2-ен-1-ил)пропандиоаты при 180 °С в присутствии LiCl и H₂O в ДМСО образуют соответствующие транс- и цис- этил-5-хлоропент-4-еноаты с полным сохранением конфигурации заместителей при двойной связи.

Ключевые слова: 1,3-дихлорпропен, диэтил(3-хлорпроп-2-ен-1-ил)пропандиоат, этил-5-хлоропент-4-еноат, декарбоксилирование, винилхлориды

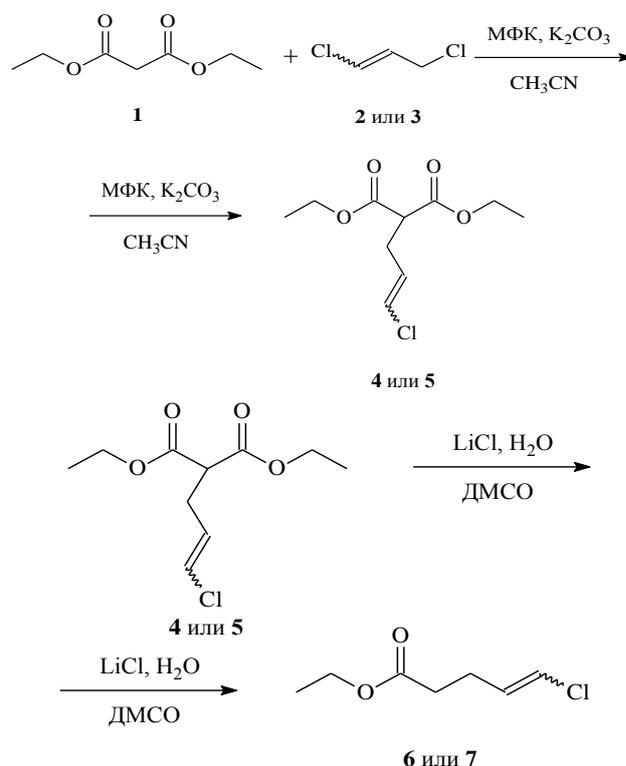
Одним из наиболее эффективных методов создания углерод-углеродной связи являются различные реакции кросс-сочетания на основе винилгалогенидов, протекающие с сохранением конфигурации двойной связи (реакции Негиши, Соногашира, Сузуки, Стилле, Хека) [2-8]. В связи с этим, получение хлорвинильных производных малонового эфира представляет значительный интерес для создания интермедиатов, используемых в синтезе биологически активных веществ [9,10], в частности, этил-5-хлоропент-4-еноатов, являющихся ценными промежуточными продуктами в синтезе ряда феромонов насекомых [11, 12].

Нами исследована возможность получения (*E*)- и (*Z*)-этил-5-хлоропент-4-еноатов (**6** и **7**) путем декарбоксилирования *транс*- и *цис*-диэтил(3-хлорпроп-2-ен-1-ил)пропандиоатов (**4** и **5**) с использованием методики Крапчо [13], которая широко применяется в синтезе различных природных соединений [9,14].

Синтез исходных *транс*- и *цис*-диэтил(3-хлорпроп-2-ен-1-ил)пропандиоатов (**4** и **5**) осуществляли взаимодействием промышленно доступных (*E*)- и (*Z*)-1,3-дихлорпропенов (**2** и **3**) с малоновым эфиром (**1**) в условиях межфазного катализа в присутствии K₂CO₃ по использованной нами ранее методике [1]. Продукты **4** и **5** были получены с выходами 69 и 65% соответственно.

В результате декарбоксилирования *транс*- и *цис*-диэтил(3-хлорпроп-2-ен-1-ил)пропандиоатов (**4** и **5**) при 180°C в присутствии LiCl и H₂O в ДМСО образуются соответствующие изомерные стереохи-

мически чистые этил-5-хлоропент-4-еноаты (**6** и **7**) с выходами 60 и 63% соответственно.



Стереохимическая индивидуальность и конфигурация заместителей при двойной связи полученных соединений была подтверждена ГЖХ-анализом на капиллярной колонке, данными ЯМР-спектроскопии, хроматомасс-спектрометрии.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК спектры записаны в тонком слое на ИК Фурье-спектрофотометре IRPrestige-21 SHIMADZU. Спектры ЯМР ^1H и ^{13}C записаны в CDCl_3 на приборе Bruker AM-300 (рабочая частота 300 и 75.47 МГц соответственно), внутренний стандарт – ТМС. Хроматографический и масс-спектральный анализ проводили на хроматомасс-спектрометре GCMS-QP2010S SHIMADZU (электронная ионизация при 70 эВ, диапазон детектируемых масс 33 – 500 Да). Использовали капиллярную колонку HP-1MS (30 м×0.25 мм×0.25 мкм), температура испарителя 280°C, температура ионизационной камеры 200°C. Анализ проводили в режиме программирования температуры от 50 до 280°C со скоростью 10°C/мин, газ-носитель – гелий (1.1 мл/мин).

Диэтил[(2E)-3-хлорпроп-2-ен-1-ил]пропандиоат (4). В колбу на 100 мл вносили 10.00 г (0.062 моль) малонового эфира, 8.31 г (0.075 моль) (E)-1,3-дихлорпропена, 0.33 г (1.25 ммоль) 18-краун-6, 15.27 г (0.11 моль) K_2CO_3 и 25 мл ацетонитрила. Перемешивали при кипении с обратным холодильником в течение 4 ч. Затем приливали 50 мл воды и 50 мл гексана, органический слой отделяли, а водный экстрагировали гексаном (2×50 мл). Объединенные органические слои промывали водой и сушили Na_2SO_4 . Выделяли из смеси при помощи вакуумной перегонки. Выход 10.08 г (69%). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 2982, 2938, 2907, 1748, 1732, 1699, 1634, 1464, 1445, 1393, 1369, 1337, 1281, 1221, 1153, 1096, 1032, 978, 937. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 1.27 т (6H, 2 CH_3 , J 7.0 Гц), 2.63 т (2H, C^1H_2 , J 7.3 Гц), 3.40 т (1H, CH, J 7.3 Гц), 4.21 к (4H, 2 CH_2O , J 7.0 Гц), 5.88 д (1H, = C^2H , $J_{\text{транс}}$ 13.2 Гц), 6.09 д (1H, = C^3H , $J_{\text{транс}}$ 13.2 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C , δ_{C} , м.д.: 13.89 (2 CH_3), 29.84 (C^1), 51.15 (CH), 61.44 (2 CH_2O), 120.04 (C^3), 129.06 (C^2), 168.25 (2C=O). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 199(17), 161(13), 160(16), 143(18), 133(14), 125(100), 115(15), 97(88), 81(19), 77(11), 75(29), 69(11), 55(12), 53(24), 51(12).

Диэтил[(2Z)-3-хлорпроп-2-ен-1-ил]пропандиоат (5). Получали из (Z)-1,3-дихлорпропена аналогично продукту (4). Выход 9.52 г (65%). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 2984, 2938, 2911, 1749, 1734, 1701, 1632, 1447, 1370, 1271, 1242, 1155, 1043, 1029, 858. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 1.28 т (6H, 2 CH_3 , J 7.3 Гц), 2.82 т (2H, C^1H_2 , J 7.6 Гц), 3.46 т (1H, CH, J 7.6 Гц), 4.22 к (4H, 2 CH_2O , J 7.3 Гц), 5.82 к (1H, = C^2H , $J_{\text{цис}}$ 7.3 Гц), 6.13 д (1H, = C^3H , $J_{\text{цис}}$ 7.3 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C , δ_{C} , м.д.: 13.87 (2 CH_3), 26.11 (C^1), 50.55 (CH), 61.39 (2 CH_2O), 120.59 (C^3), 127.09 (C^2), 168.46 (2C=O). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 199(20), 189(16), 161(10), 160(18), 133(17), 125(100),

115(15), 97(84), 89(21), 75(17), 69(10), 55(12), 53(26), 51(12).

Этил-(4E)-5-хлоропент-4-еноат (6). В колбу на 50 мл вносили 10.08 г (0.0429 моль) диэтил[(2E)-3-хлорпроп-2-ен-1-ил]пропандиоата, 1.54 г (0.0858 моль) H_2O , 1.82 г (0.0429 моль) LiCl и 12 мл ДМСО. Перемешивали при кипении с обратным холодильником в течение 25 ч. Затем приливали 30 мл воды и 30 мл гексана, органический слой отделяли, а водный экстрагировали гексаном (2×30 мл). Объединенные органические слои промывали водой и сушили Na_2SO_4 . Выход 4.19 г (60%). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 2982, 2932, 1732, 1634, 1445, 1373, 1350, 1300, 1240, 1192, 1161, 1096, 1036, 935, 856. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 1.26 т (3H, CH_3 , J 7.0 Гц), 2.34-2.44 м (4H, C^2H_2 , C^3H_2), 4.11 к (2H, CH_2O , J 7.1 Гц), 5.86-5.95 м (1H, = C^4H), 6.03 д (1H, = C^5H , $J_{\text{транс}}$ 13.3 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C , δ_{C} , м.д.: 14.04 (CH_3), 26.07 (C^3), 33.34 (C^2), 60.39 (CH_2O), 118.30 (C^5), 131.67 (C^4), 172.27 (C^1). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 127(86), 117(27), 99(100), 91(24), 89(40), 88(31), 75(27), 53(46), 43(15).

Этил-(4Z)-5-хлоропент-4-еноат (7). Получали из (диэтил[(2Z)-3-хлорпроп-2-ен-1-ил]пропандиоата аналогично вышеописанному продукту (6). Выход 4.16 г (63%). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 2984, 2940, 1730, 1630, 1447, 1373, 1352, 1333, 1304, 1258, 1211, 1184, 1161, 1057, 1032, 914. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 1.26 т (3H, CH_3 , J 7.0 Гц), 2.42 т (2H, C^2H_2 , J 7.3 Гц), 2.54 к (2H, C^3H_2 , J 7.3 Гц), 4.14 к (2H, CH_2O , J 7.0 Гц), 5.80 к (1H, = C^4H , $J_{\text{цис}}$ 7.0 Гц), 6.07 д (1H, = C^5H , $J_{\text{цис}}$ 7.0 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C , δ_{C} , м.д.: 14.08 (CH_3), 22.42 (C^3), 32.77 (C^2), 60.42 (CH_2O), 119.27 (C^5), 129.60 (C^4), 172.59 (C^1). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 127(67), 117(27), 99(91), 91(25), 89(47), 88(33), 75(20), 54(20), 53(100), 51(24), 43(32), 42(21).

ЛИТЕРАТУРА

1. Сунагатуллина А.Ш., Шахмаев Р.Н., Зорин В.В. // Башк. хим. журн. 2012. Т. 19. № 2. С. 5-7; Sunagatullina A.Sh., Shakhmaev R.N., Zorin V.V. // Bashk. Khim. Zhurn. 2012. V. 19. N 2. P. 5-7 (in Russian).
2. Handbook of organopalladium chemistry for organic synthesis. / Ed. E. Negishi. N.- Y.: Wiley interscience. 2002. 3424 p.
3. De Meijere A., Diederich F. Metal-Catalyzed Cross-Coupling Reactions. N.-Y.: Wiley-VCH. 2004. 916 p.
4. Tsuji J. Palladium Reagents and Catalysts: Innovations in Organic Chemistry. Chichester: Wiley. 1995. 549 p.
5. Ишбаева А.У., Шахмаев Р.Н., Зорин В.В. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2010. Т. 53. Вып. 8. С. 136-137; Ishbaeva A.U., Shakhmaev R.N., Zorin V.V. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2010. V. 53. N 8. P. 136-137 (in Russian).
6. Ишбаева А.У., Шахмаев Р.Н., Зорин В.В. // ЖОрХ. 2010. Т. 46. Вып. 2. С. 183-184;

- Ishbaeva A.U., Shakhmaev R.N., Zorin V.V. // Zhurn. Organich. Khimii. 2010. V. 46. N 2. P. 183-184 (in Russian).
7. Ишбаева А.У., Шахмаев Р.Н., Спирихин Л.В., Зорин В.В. // Башк. хим. журн. 2009. Т. 16. № 1. С. 30-31; Ishbaeva A.U., Shakhmaev R.N., Spirikhin L.V., Zorin V.V. // Bashk. Khim. Zhurn. 2009. V. 16. N 1. P. 30-31 (in Russian).
 8. Шахмаев Р.Н., Ишбаева А.У., Зорин В.В. // Изв. вузов. Хим. и хим. технология. 2011. Т. 54. Вып. 10. С. 97-99; Shakhmaev R.N., Ishbaeva A.U., Zorin V.V. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2011. V. 54. N 10. P. 97-99 (in Russian).
 9. Stritzke K., Schulz S., Laatsch H., Helmke E., Beil W. // J. Nat. Prod. 2004. V. 67. P. 395-401.
 10. Mori N., Matsumura Y., Morizawa Y., Kaminuma T., Aoki Y. US Patent. US7232925 (B2). 2007.
 11. Melikyan G.G., Aslanyan G.K., Atanesyan K.A., Mkrtchyan D.A., Badanyan S.O. // Chem. Nat. Comp. 1990. V. 26. P. 83-85.
 12. Millar J.G., Rice R.E. // J. Econ. Entomol. 1992. V. 85. P. 1709-1716.
 13. Krapcho A.P., Glynn G.A., Grenon B.J. // Tetrahedron Lett. 1967. V. 8. P. 215-217.
 14. Krapcho A.P., Weimaster J.F., Eldridge J.M., Jahngen E.G.E., Lovey A.J., Stephens W.P. // J. Org. Chem. 1978. V. 43. № 1. P. 138-147.

Кафедра биохимии и технологии микробиологических производств

УДК 666.714:546.881.5-38

Г.П. Козловская, Е.В. Козловский, В.В. Макаров, Н.Л. Овчинников

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ СОЕДИНЕНИЙ ВАНАДИЯ В ГЛИНИСТОМ СЫРЬЕ И КЕРАМИЧЕСКИХ ИЗДЕЛИЯХ

(Ивановский государственный химико-технологический университет)
e-mail: gp-koz@yandex.ru, viktor.makarov@newmail.ru

Предлагаемый метод позволяет достаточно точно определить содержание ванадия в глинистом сырье и керамических образцах, в том числе и растворимых соединений ванадия, тем самым прогнозировать появление желто-зеленых налетов на поверхности керамических изделий.

Ключевые слова: глинистое сырье, керамические изделия, соединения ванадия, желто-зеленые налеты, рентгенофлуоресцентный анализ

ВВЕДЕНИЕ

На фасадах жилых и промышленных зданий, облицованных керамическими изделиями, могут появляться солевые белые налеты. На поверхности таких изделий встречаются и выцветы желто-зеленого цвета, что объясняется наличием в глине соединений пятивалентного ванадия [1].

Химический анализ глинистого сырья по ГОСТ 2642-86 и ГОСТ 19609-89 предусматривает определение оксидов кремния, алюминия, железа, титана, щелочных и щелочноземельных, по содержанию которых оценивают наиболее важные технологические параметры и свойства готовых изделий, тогда как в отношении оксидов ванадия, содержащихся в глинистом сырье, сведения в указанной нормативно-технической документации отсутствуют.

Вместе с тем, при изучении природы и условий образования желто-зеленых налетов на по-

верхности керамических изделий необходим простой и универсальный метод определения соединений ванадия в глинистом сырье и керамических изделиях.

Для количественного определения соединений ванадия, способных отлагаться на поверхности керамических изделий, использовали рентгенофлуоресцентный анализ, который благодаря простоте, точности, отсутствию сложной пробоподготовки широко используется в научных и промышленных лабораториях. Он основан на обработке спектра, полученного путем воздействия на исследуемый материал рентгеновским излучением. При этом могут анализироваться различные элементы – от бериллия до урана.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Исследования проводили на рентгенофлуоресцентном спектрометре «СПАРК-1-2М» (Россия). Для количественного определения вана-

дия строили калибровочный график, были подготовлены порошкообразные образцы из смеси борной кислоты и оксида ванадия (V) и сняты реперные точки. Содержание оксида ванадия на калибровочном графике варьировали в диапазоне 0 - 10 масс. %.

Как показали исследования, растворимые соединения ванадия образуются только в процессе обжига глин при температурах свыше 900°C, в необожженных глинах растворимые соли ванадия обнаружены не были [2, 3]. Поэтому методика определения растворимых соединений ванадия была построена следующим образом. Исследуемое глинистое сырье увлажняли дистиллированной водой до оптимальной формовочной влажности (порядка 20 масс. %). Из подготовленных масс формовали цилиндрические образцы диаметром 35 и высотой 40–45 мм, высушивали их в сушильном шкафу при температуре 100–110°C и обжигали в электропечи при конечной температуре 900–1000°C.

После обжига боковую поверхность образцов заклеивали скотчем и помещали на одну треть высоты в дистиллированную воду для капиллярного насыщения. При этом адсорбированная влага, поднимаясь вверх, привносила в верхнюю часть образца основную массу растворимых солей (в том числе - соединения ванадия). По истечении 1 суток, образцы, не снимая скотча, высушивали в сушильном шкафу при температуре 100–110°C. При этом все растворимые в воде соли мигрировали из толщи образцов и отлагались на верхней открытой торцевой поверхности.

Затем с высушенных образцов снимали скотч и полностью погружали их в емкость с дистиллированной водой. Образцы, на торцевой поверхности которых выступили соли ванадия, окрашивали воду в желтый цвет. Через 1 сутки образцы вынимали из емкости, а в воду добавляли навеску (10 г) борной кислоты. Полученный раствор выпаривали, а в сухих остатках определяли содержание оксида ванадия.

Содержание растворимых соединений ванадия в исследуемых образцах (C_v , масс. %), в пересчете на V_2O_5 , определяли по соотношению $C_v = Am/M$, где A – показания прибора, %; m – масса сухого остатка, г; M – масса обожженного образца, г.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В данной работе по отработке методики определения растворимых соединений ванадия в глинистом сырье использовали монтмориллонитовую и каолинитовую глины:

- первую – Малоступкинского месторождения, красно-коричневого цвета, содержание крупно-

зернистых включений – низкое, низкодисперсную, умеренно-пластичную, среднечувствительную к сушке, легкоплавкую;

- каолинитовую глину, светло-серого цвета, содержание крупнозернистых включений – низкое, среднечувствительную, среднечувствительную к сушке, тугоплавкую. Последняя глина относится к Латненской группе месторождений, которую широко используют в качестве добавок к местным глинам для повышения качества керамических изделий [4].

Выбор указанных объектов исследований обоснован тем, что содержание ванадия в каждом виде сырья, в пересчете на V_2O_5 , приблизительно равно: в каолинитовой глине – 0,020%, в монтмориллонитовой глине – 0,017%.

Из данного глинистого сырья готовили образцы, которые после сушки обжигали в интервале температур 500–1100°C с шагом 100°C. По приведенной выше методике в обожженных образцах определяли содержание растворимых солей ванадия (в пересчете на V_2O_5). Результаты анализа водных вытяжек обожженных образцов представлены на рис. 1.

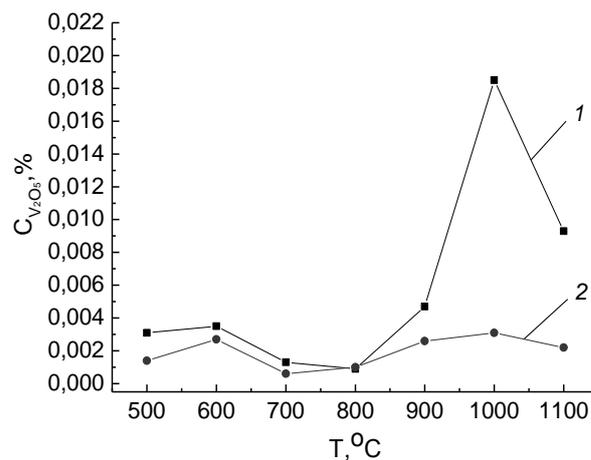


Рис. 1. Зависимость содержания в образцах растворимых соединений ванадия от температуры обжига: 1 – каолини-
вая глина; 2 – монтмориллонитовая глина
Fig. 1. Dependence of content in the samples of soluble vanadium
compounds on the firing temperature: 1 – kaolin clay;
2 – montmorillonit clay

Как видно из рис. 1, характер зависимостей изменения содержания ванадия в сухих остатках водных вытяжек от температуры обжига глин является родственным. Однако для остатков водной вытяжки образцов из каолинитовой глины, начиная с температуры 900°C, содержание растворимых соединений резко возрастает, достигая максимума вблизи 1000°C, а затем снижается. В сухих остатках водных вытяжек образцов из монтмориллонитовой глины такого заметного повышения содержания ванадия не наблюдается.

Такой всплеск содержания растворимых солей ванадия для образцов из каолининовой глины, начиная с температуры 900°C, на наш взгляд, связан с образованием растворимых ванадатов. В этом температурном интервале соединения ванадия приобретают способность к выщелачиванию водой и к миграции по капиллярам керамического черепка. Снижение содержания ванадия в сухом остатке водной вытяжки образцов из каолининовой глины при дальнейшем повышении температуры обжига (свыше 1000°C) может быть объяснено высокотемпературными процессами спекания, происходящими при обжиге, и, в частности, снижением пористости керамического черепка.

Процесс спекания образцов иллюстрируется уменьшением пористости керамического черепка, характеризуемой величиной водопоглощения обожженных образцов (рис. 2).

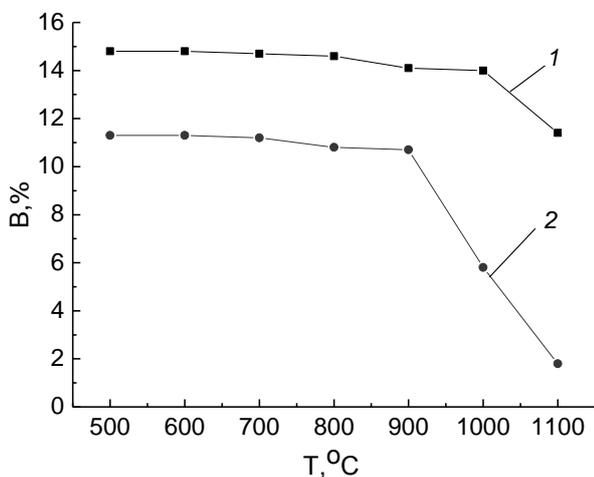


Рис. 2. Изменение водопоглощения образцов от температуры обжига: 1 – глина каолининовая; 2 – глина монтмориллонитовая
Fig. 2. The change of water absorption of samples on the firing temperature: 1 – kaolin clay; 2 – montmorillonite clay

Водопоглощение образцов из монтмориллонитовой глины в интервале температур 900–1000°C снижается вдвое (с 11% до 5,5%), а при температуре 1100°C образцы становятся практически водонепроницаемыми. Вследствие низкой пористости керамического черепка миграция растворимых соединений ванадия на поверхность изделия затруднена. Водопоглощение образцов из каолининовой глины начинает снижаться при более высокой температуре (до 11,5% при 1100°C),

что согласуется с уменьшением содержания растворимых соединений ванадия в водной вытяжке обожженных образцов.

В образце из монтмориллонитовой глины резкое снижение пористости начинается с температуры 900°C, что совпадает с началом температурного интервала образования растворимых соединений ванадия. Вследствие уменьшения пористости керамического черепка миграция растворимых соединений ванадия на поверхность изделия затруднена. Снижение пористости в образце из каолининовой глины начинается с температуры 1000°C, что согласуется с уменьшением содержания растворимых соединений ванадия в водной вытяжке обожженных образцов.

ВЫВОДЫ

Предложен относительно простой и достаточно точный метод определения содержания соединений ванадия, в том числе и растворимых, в глинах и керамических образцах, что позволяет прогнозировать появление желто-зеленых налетов на поверхности керамических изделий.

Значительное образование растворимых солей ванадия в исследуемом сырье отмечалось только в образцах из каолининовой глины в интервале обжига 900–1000°C.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Огородник И.В., Дмитренко Н.Д., Оксамит Т.В.** // Строительные материалы и изделия. 2008. № 6. С. 29-31; **Ogorodnik I.V., Dmitrenko N.D., Oksamit T.V.** // Stroitelnye materialy i izdeliya. 2008. N 6. P. 29-31 (in Russian).
2. **Адамова Ю.С., Шапошникова А.Н.** // Труды НИИ Стройкерамики. 1952. Вып. 6. С. 22 – 48; **Adamova Yu.S., Shaposhnikova A.N.** // Trudy NIISTroiykeramiki. 1952. N 6. P. 22-48 (in Russian).
3. **Козловская Г.П., Макаров В.В., Овчинников Н.Л., Косенок В.А., Панов А.В.** // Экология и промышленность России. 2012. Январь. С. 30-32; **Kozlovskaya G.P., Makarov V.V., Ovchinnikov N.L., Kosenok V.A., Panov A.V.** // Ekologiya i promyshlennost Rossii. 2012. January. P. 30-32 (in Russian).
4. **Александрова Т.В., Козловская Г.П., Голощапова Н.В.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2010. Т. 53. Вып. 4. С. 108-111; **Aleksandrova T.V., Kozlovskaya G.P., Goloshchapova N.V.** // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2010. V. 53. N 4. P. 108-111 (in Russian).

М.З. Зарифьянова***, И.Ш. Хуснутдинов***, П.И. Грязнов**, И.В. Аристов*,
С.Д. Вафина*, А.В. Константинова*

НЕФТЯНЫЕ СУЛЬФОКСИДЫ.

СООБЩЕНИЕ 2. ОПТИМИЗАЦИЯ ВЫБОРА СЫРЬЯ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ НЕФТЯНЫХ СУЛЬФОКСИДОВ С ПРИМЕНЕНИЕМ КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИХ РАСЧЕТОВ

(*Казанский национальный исследовательский технологический университет,
**Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова КазНЦ РАН)
e-mail: zmuslimaz@mail.ru

Расчет зарядов на атомах в молекулах сульфоксидов методом B3LYP/6-31G(d,p), с привлечением данных по их молекулярной массе и температуре кипения предшествующих им сульфидов, позволил определить оптимальные интервалы кипения дизельной фракции в качестве сырья для получения нефтяных сульфоксидов как экстрагентов цветных металлов.

Ключевые слова: квантово-химический расчет, заряд на атоме кислорода, экстракционная способность, сульфиды, сульфоксиды, молекулярная масса, температура кипения

Объем добычи высокосернистых нефтей в России наращивается с каждым годом, на сегодняшний день остается актуальной задача по разработке процессов извлечения сераорганических соединений из нефтей и дальнейшего их использования в качестве промышленных реагентов. Одним из эффективных методов очистки светлых фракций нефти является окисление сульфидов в сульфоксиды – перспективные экстрагенты редких, цветных и драгметаллов [1]. Дизельные фракции высокосернистых нефтей содержат до 2,5-3,0 % мас. общей серы, на долю сульфидов приходится 40-50 % от общей массы сераорганических соединений [2]. Структурно-групповой состав сульфидов дизельных дистиллятов различных нефтей близок, сульфиды представлены, в основном, моно-, би- и трицикланами, содержащими пяти- или шестичленные гетероциклы с эндоциклической серой [3]. Молекулы тиамонцикланов и тиабцикланов содержат три заместителя: метильный и/или этильный радикалы и алкильный заместитель с C₂-C₅ или C₃-C₄ атомами углерода соответственно. В процессе окисления сульфидов к атому серы присоединяется один атом кислорода, образуя группу >S=O, происходит смещение электронной плотности на кислород, вызывающей повышение экстракционной активности сульфоксида [4].

В предыдущей публикации [5] нами сообщалось, что была установлена корреляционная зависимость между зарядом на атоме кислорода экстрагента (ацетофенона, трибутилфосфата, циклических сульфоксидов) и его экстракционной способностью. В качестве оптимального метода для расчетов значений зарядов на атомах в молекулах

экстрагентов был выбран B3LYP/6-31G(d,p), так как в случае ацетофенона этот метод дает минимальное отклонение расчетной величины дипольного момента от экспериментального значения, $\Delta \mu$ 0,037 D.

Однако ацетофенон и сульфоксиды относятся к разным классам органических соединений. Поэтому нами были рассчитаны значения дипольного момента (μ^P) диметилсульфоксида и показано, что и в этом случае метод B3LYP/6-31G(d,p) также дает минимальное отклонение величины дипольного момента, $\Delta \mu$ 0,03 D (таблица), от экспериментального значения, μ 3,96 D [6].

Таблица

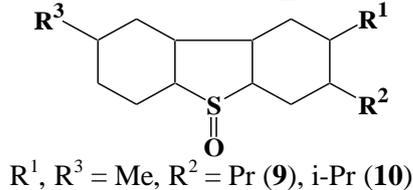
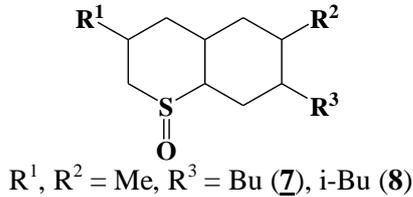
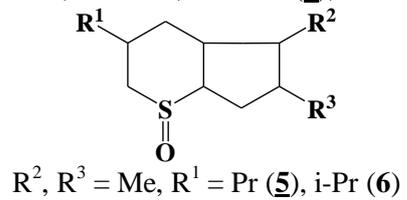
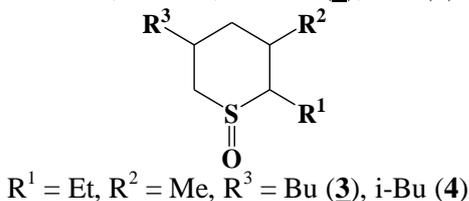
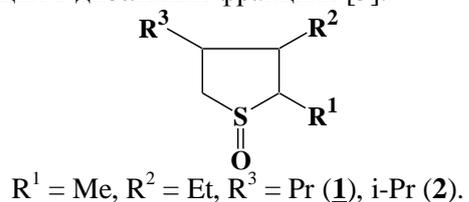
Диметилсульфоксид: дипольный момент (μ^P), рассчитанный квантово-химическими методами, и его отклонение от экспериментальной величины ($\Delta \mu = 3,96 \text{ D} - \mu^P$)

Table. Dimethylsulphoxide: the dipole moment μ^P calculated with quantum-chemical methods and its deviation from the experimental value ($\Delta \mu = 3.96 \text{ D} - \mu^P$)

№	Метод/базис	μ^P , D	$\Delta \mu$, D
1	MNDO	4,63	-0,67
2	HF/6-31G(d,p)	4,51	-0,55
3	B3LYP/6-31G(d,p)	3,93	0,03
4	mPW1PW91/6-31G(d,p)	3,99	-0,03
5	mPW1PBE/6-31G(d,p)	3,991	-0,031
6	OLYP/6-31G(d,p)	3,67	0,29
7	BHandH/6-31G(d,p)	4,18	-0,22
8	BHandHLYP/6-31G(d,p)	4,20	-0,24
9	CAM-B3LYP/6-31G(d,p)	4,06	-0,10
10	TPSSH/6-31G(d,p)	3,88	0,08

нами методом квантово-химического расчета функционала плотности B3LYP с неэмпири-

ческим базисом 6-31G(d,p), программный пакет Gaussian-03, на основе заселенностей орбиталей по Малликену были рассчитаны положительные заряды на атоме серы и отрицательные заряды на атоме кислорода в молекулах моно- (1-4), би- (5-8) и трициклических (9-10) сульфоксидов с C₁-C₄ алкильными заместителями в различных положениях по отношению к атому серы [7], соответствующих структуре нефтяных сульфидов, присутствующих в дизельных фракциях [3].



Установлено, что максимальные значения заряда на атоме кислорода в молекулах циклических сульфоксидов ($-\delta_{\text{max}} 0,645\text{--}0,663 \text{ e}$) наблюдаются для конформаций, в которых атом кислорода и углеводородные заместители находятся по одну сторону плоскости тиацикланового кольца (*цис*-изомеры); минимальные значения ($-\delta_{\text{min}} 0,635\text{--}0,647 \text{ e}$) – для *транс*-изомеров [7].

Выявленные тенденции в изменении рассчитанных значений зарядов сохраняются и при использовании более надежной расчетной схемы, основанной на натуральном анализе заселенностей (NBO), также доступной в пакете программ Gaussian-03. Величина заряда на атоме кислорода имеет значения: $0,951 \text{ e}$ – в молекуле диметил-

сульфоксида, $(0,947\text{--}0,958) \text{ e}$ – в молекулах циклических сульфоксидов.

Сопоставление величин зарядов на атоме кислорода в молекулах циклических сульфоксидов и их молекулярной массы выявило экстремальные зависимости, которые представлены на рис. 1 и 2.

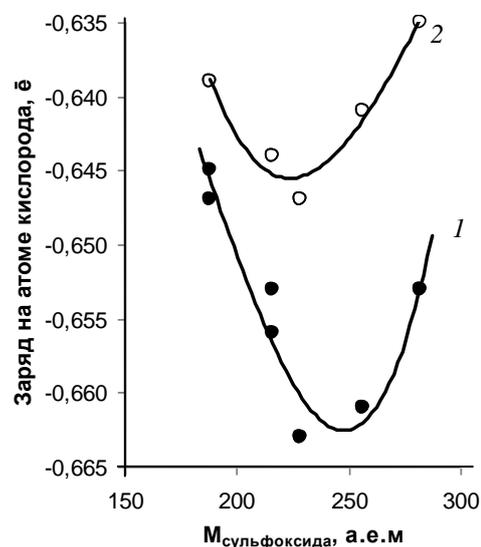


Рис. 1. Соотношение величины заряда на атоме кислорода ($-\delta, \text{e}$) и молекулярной массы алкилзамещенных насыщенных моно-, би- и трициклических сульфоксидов по методу B3LYP/6-31G(d,p): *цис*- (1) и *транс*- (2) изомеры
Fig. 1. Ratio of charge on the oxygen atom ($-\delta, \text{e}$) and molecular weight of the alkyl-substituted saturated mono-, bi- and tricyclic sulfoxides calculated with B3LYP/6-31G(d,p) method: *cis*- (1) and *trans*- (2) isomers

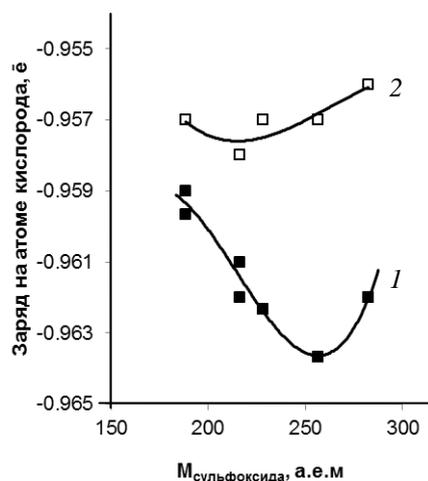


Рис. 2. Соотношение величины заряда на атоме кислорода ($-\delta, \text{e}$) и молекулярной массы алкилзамещенных насыщенных моно-, би- и трициклических сульфоксидов по методу NBO: *цис*- (1) и *транс*- (2) изомеры
Fig. 2. Ratio of charge on the oxygen atom ($-\delta, \text{e}$) and molecular weight of the alkyl-substituted saturated mono-, bi- and tricyclic sulfoxides calculated with NBO method: *cis*- (1) and *trans*- (2) isomers

Наибольшие величины зарядов на атоме кислорода характерны для молекул моно- и бициклических сульфоксидов с молекулярной массой 220-275 а.е.м. (рис. 1, 2), соответственно, экстракционная способность этих соединений также должна быть максимальной по сравнению с другими соединениями этого ряда.

Нефтяные сульфоксиды получают окислением сульфидов среднедистиллятных фракций высокосернистых нефтей, при этом структура молекулы сульфида не изменяется [4]. По формуле Б.М. Воинова [8], были рассчитаны температуры кипения нефтяных сульфидов, предшествующих указанным выше сульфоксидам, и построена диаграмма: соотношение величины заряда на атоме кислорода сульфоксида и температуры кипения соответствующего исходного сульфида (рис. 3).

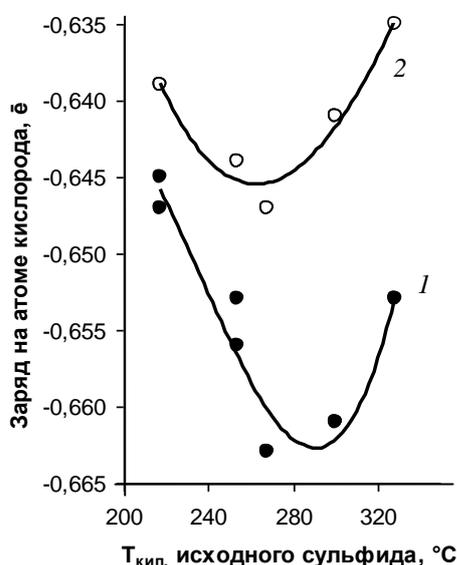


Рис. 3. Соотношение величины заряда на атоме кислорода в молекуле алкилзамещенных насыщенных моно-, би- и трициклических сульфоксидов и температуры кипения исходных сульфидов: *цис*- (1) и *транс*- (2) изомеры
Fig. 3. Ratio of charge on the oxygen atom in molecule of alkyl-substituted saturated mono-, bi- and tricyclic sulfoxides and the boiling points of the original sulfides: *cis*- (1) and *trans*- (2) isomers

По экстремуму (рис. 3) был выбран температурный интервал выкипания дизельной фракции – 260-320°C, содержащей циклические сульфиды, перспективные для дальнейшего окисления в соответствующие сульфоксиды, которые будут обладать максимальной экстракционной способностью по отношению к молибдену.

Таким образом, сопоставление экспериментальных данных экстракции молибдена нефтяными сульфоксидами, молекулярных масс циклических сульфоксидов, зарядов на атоме кислорода в их молекулах, рассчитанных квантово-

химическим методом V3LYP/6-31G(d,p) и методом NBO, и температур кипения соответствующих исходных сульфидов позволило определить оптимальные пределы выкипания дизельной фракции – сырья для получения экстрагентов цветных металлов.

Анализ литературных данных показывает, что проведен большой объем экспериментальных исследований по выбору оптимального сырья для получения сульфоксидов, – при этом выбор сырья осуществлялся без теоретического обоснования. Согласно требованиям гидрометаллургии, сульфоксиды, используемые в качестве экстрагента редких металлов, должны иметь следующие характеристики: емкость по нитрату неодима – не менее 50-55 г/л, растворимость в воде – не более 8 г/л [9]. Экспериментально подобрано, что оптимальное сочетание данных показателей характерно для серосодержащего нефтяного сырья с пределами выкипания 260-360°C [3]. Разработанная нами методика позволяет существенно упростить процесс оптимизации выбора сырья и дает теоретическое обоснование использования фракции 260-320°C в качестве исходного сырья для получения нефтяных сульфоксидов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Шарипов А.Х. // Нефтехимия. 2004. Т. 44. Вып. 1. С. 3-10; Sharipov A. Kh. // Neftekhimiya. 2004. V. 44. N 1. P. 3-10 (in Russian).
2. Козин В.Г., Зарифянова М.З., Петрова Л.М., Дияров И.Н. // Нефтехимия. 1994. Т. 34. Вып. 4. С. 319-323; Kozin V.G., Zarifyanova M.Z., Petrova L.M., Diyarov I.N. // Neftekhimiya. 1994. V. 34. N 4. P. 319-323 (in Russian).
3. Файзрахманов И.С., Шарипов А.Х. Получение нефтяных серосодержащих реагентов для гидрометаллургии. Уфа. 2000. 88 с.; Faiyзраkhmanov I.S., Sharipov A.Kh. The receiving oil sulfur reagents for hydrometallurgy. Ufa. 2000. 88 p. (in Russian).
4. Розен А.М., Муринов Ю.И., Никитин Ю.Е. // Радиохимия. 1970. Т. 12. Вып. 2. С. 355-361; Rozen A.M., Murinov Yu.I., Nikitin Yu.E. // Radiokhimiya. 1970. V. 12. N 2. P. 355-361 (in Russian).
5. Зарифянова М.З., Хуснутдинов И.Ш., Аристов И.В., Грязнов П.И., Вафина С.Д., Константинова А.В. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2012. Т. 56, Вып. 3, С. 12-15; Zarifyanova M.Z., Khusnutdinov I.Sh., Aristov I.V., Gryaznov P.I., Vaphina S.D., Konstantinova A.V. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2012. V. 56 N. 3. P. 12-15 (in Russian).
6. Рабинович В.А., Хавин З.Я. Краткий химический справочник. Л.: Химия. 1977. С. 127; Rabinovich V.A., Khavin Z.Ya. Brief chemical reference handbook. L.: Khimiya. 1977. 127 p. (in Russian).
7. Зарифянова М.З., Аристов И.В., Вафина С.Д., Анисимова В.И., Харлампиди Х.Э. // Вестник Казан. технолог. ун-та. 2011. Вып. 1. С. 114-119;

Zarifyanova M.Z., Aristov I.V., Vaphina S.D., Anisimova V.I., Kharlampidi Kh.E. // Vestn. Kazan. Tekhnol. Univ. 2011. N 1. P. 114-119 (in Russian).

8. Сарданашвили А.Г., Львова А.И. Примеры и задачи по технологии переработки нефти и газа. М.: Химия. 1980. С. 13;

Sardanashvili A.G., Lvova A.I. Examples and problems on technology of oil and gas refining. M.: Khimiya. 1980. P. 13 (in Russian).

9. Михайличенко А.И., Соколова Н.П., Резниченко Л.А. // Научные труды ГИРЕДМЕТА. 1978. Т. 83. 44 с.;
Mikhailichenko A.I., Sokolova N.P., Reznichenko L.A. // Nauchnye trudy GIREDMETA. 1978. V. 83. 44 p. (in Russian).

Кафедра общей химической технологии,
лаборатория переработки нефти и природных битумов

УДК 546(815.86.87.22)

Г.Р. Гурбанов

КВАЗИТРОЙНАЯ СИСТЕМА Sb_2S_3 - PbS - Bi_2S_3

(Азербайджанская государственная нефтяная академия)

e-mail: ebikib@mail.ru

Методами дифференциально-термического, рентгенофазового, микроструктурного анализов и измерением микротвердости исследована квазитройная система Sb_2S_3 - PbS - Bi_2S_3 . В системе найдено четверное соединение $PbSbBiS_4$, плавящееся конгруэнтно при 870 К. Установлено, что соединение $PbSbBiS_4$ кристаллизуется в ромбической сингонии с параметрами решетки $a=15,72$, $b=11,36$, $c=4,41$ Å, пр. гр. $R\bar{3}m$, $Z=4$.

Ключевые слова: физико-химический анализ, фазовые равновесия, система Sb_2S_3 - PbS - Bi_2S_3 , химические транспортные реакции

В настоящее время активно развивается новое направление поиска эффективных фоточувствительных и термоэлектрических материалов, заключающееся в получении сложных тройных или четверных халькогенидов с длиннопериодными кристаллическими структурами [1]. Для этих материалов ожидаются низкие значения теплопроводности.

Боковые тройные системы, составляющие квазитройную систему Sb_2S_3 - PbS - Bi_2S_3 , довольно подробно описаны в литературе.

Из литературы [2] известно образование соединения $Pb_5Sb_4S_{11}$, которое получается при синтезе из элементов при 1030-1070 К, кроме того в природе встречаются минералы $Pb_5Sb_4S_{11}$ —буланжерит, $PbSb_2S_4$ —цинконит и др. Несмотря на то, что в литературе имеются многочисленные сведения о сульфидных фазах с участием свинца, сурьмы и серы, в диаграмме состояния PbS - Sb_2S_3 , построенной по [3] обнаружены только тройные соединения $PbSb_2S_4$ и $Pb_5Sb_4S_{11}$, плавящиеся конгруэнтно при 893 и 1073 К соответственно.

Система PbS - Bi_2S_3 впервые была изучена в работах [4-6]. В [4] приведена фазовая диаграмма системы PbS - Bi_2S_3 , построенная по данным, полу-

ченным методами пиросинтеза и гидротермального синтеза. В ней отражается образование четырех химических соединений составов $Pb_9Bi_4S_{15}$, $Pb_3Bi_2S_6$, $PbBi_2S_4$ и $PbBi_4S_7$. В [5] при исследовании системы PbS - Bi_2S_3 установлено образование фаз $Pb_4Bi_2S_7$, $Pb_2Bi_2S_5$, $PbBi_4S_7$ и $PbBi_2S_4$. Повторным исследованием системы авторами работы [7] также установлено образование четырех тройных сульфидов $Pb_3Bi_2S_6$, $PbBi_2S_4$, $PbBi_4S_7$ и $PbBi_6S_{10}$. Из них только $PbBi_4S_7$ плавится конгруэнтно при 1063 К, а остальные образуются по перитектической реакции.

Структуры соответствующих минералов, образуемых в системе PbS - Bi_2S_3 , можно подразделить на две группы: одну – с относительно низким значением отношения $Bi:Pb$ и другую – с высоким. Структуры первой группы можно рассматривать как возникшие в результате синтеза галенитовых прослоек, вырезанных по (311) структуре галенита. Таким путем образуются структуры хейровакита и миллианита $Pb_3Bi_2S_6$ за счет изъятия Pb . Вторая группа включает в себя фрагменты структуры галенита, связанные между собой плоскостями скользящего отражения, параллельными (311). Таким способом получается структу-

ра козалита $Pb_2Bi_2S_5$. С возрастанием отношения $Bi:Pb$ фрагменты становятся все более мелкими, тонкими и, в связи с этим легче деформируются с соответствующим усилением ковалентных связей $Bi-S$. Часто за этим следует двойникование [8]. В системе $Sb_2S_3-Bi_2S_3$ образуются неограниченные области твердых растворов, относящихся к структурному типу стибнита Sb_2S_3 .

Цель настоящей работы – изучение фазового равновесия в квазитройной системе $Sb_2S_3-PbS-Bi_2S_3$ и построение их $T-x$ -фазовой диаграммы.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Синтез лигатур $PbSb_2S_4$, $Pb_5Sb_4S_{11}$, $PbBi_2S_4$, $PbBi_4S_7$ и др. проводили прямым методом из элементарных веществ. При этом пользовались свинцом после пятикратной очистки зонной плавкой, висмутом марки В-000 и элементарной серой высокой чистоты В4.

Сплавы системы $PbS-Sb_2S_3-Bi_2S_3$ синтезировали сплавлением лигатур в вакуумированных до 0,13 Па кварцевых ампулах при температуре 1200-1300 К с периодическим перемешиванием и выдержкой до 45 мин. при этом режиме. Термографированием синтезированных литых сплавов установлена температура гомогенизирующего отжига при 650 К, при которой держали образцы в течение 350 ч. Установление равновесного состояния проверяли периодическим дифференциально-термическим (ДТА), рентгенофазовым (РФА), микроскопическим (МСА) анализами и измерением микротвердости.

Исследование отожженных сплавов проводили методами ДТА (НТР-70), РФА (ДРОН-2, CuK_{α} -излучение, Ni-фильтр), МСА (МИМ-7), а также измерением микротвердости.

Травителем при микроскопическом анализе служил разбавленный (1:1) водный раствор азотной кислоты.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Квазитройную систему $Sb_2S_3-PbS-Bi_2S_3$ изучали по следующим разрезам: $PbSb_2S_4-PbBi_2S_4$, $Pb_5Sb_4S_{11}-PbSbBiS_4$, $Sb_2S_3-PbSbBiS_4$, $PbS-PbSbBiS_4$, $Pb_3Bi_2S_6-PbSbBiS_4$, $PbSbBiS_4-PbBi_4S_7$, $PbSbBiS_4-PbBi_6S_{10}$ и $PbSbBiS_4-Bi_2S_3$.

Разрез $PbSb_2S_4-PbBi_2S_4$ (рис. 1) является частично квазибинарным сечением квазитройной системы $Sb_2S_3-PbS-Bi_2S_3$ [9]. При соотношении исходных компонентов 1:1 образуется четверное соединение состава $PbSbBiS_4$, которое плавится при 870 ± 5 К конгруэнтно.

Систему $PbSb_2S_4-PbBi_2S_4$ условно можно представить в виде двух подсистем: $PbSb_2S_4-PbSbBiS_4$ и $PbSbBiS_4-PbBi_2S_4$. Как видно из рис. 1,

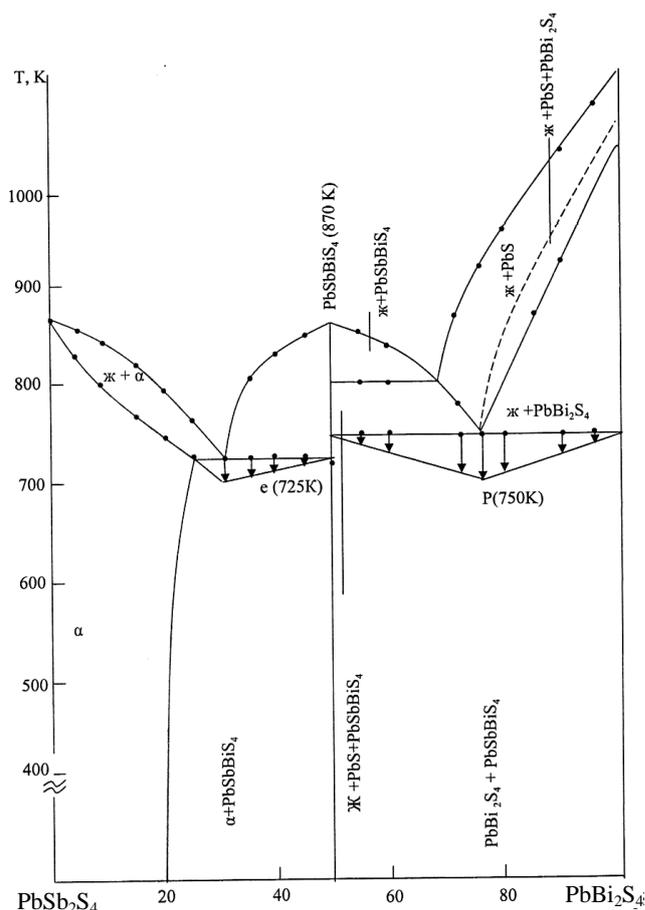


Рис. 1. Диаграмма состояния сечения $PbSb_2S_4-PbBi_2S_4$

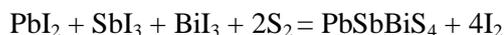
Fig. 1. Phase diagram of the $PbSb_2S_4-PbBi_2S_4$ section

первая подсистема относится к эвтектическому типу с ограниченной растворимостью на основе $PbSb_2S_4$. Координаты эвтектической точки: 725 К и 30 мол.% $PbBi_2S_4$. Вторая подсистема из-за инконгруэнтного плавления сложная и относится к неквазибинарным сечениям. Квазибинарность нарушается выше температуры инконгруэнтного плавления $PbBi_2S_4$. При понижении температуры от 1000 до 790 К жидкость и PbS исчезают и в субсолидусе по четырехфазной перитектической реакции



образуется $PbBi_2S_4$. В солидусе поэтому совместно кристаллизуются две фазы $PbBi_2S_4$ и $PbSbBiS_4$.

Разработан режим и по химической транспортной реакции выращены монокристаллы $PbSbBiS_4$ [9]. Оптимальный технологический режим составлял: $T_1=750$ К, $T_2=870$ К, время опыта 50-60 ч. В качестве носителя использовали иод (~ 5 мг/см³). Механизм роста кристаллов $PbSbBiS_4$ методом ХТР можно представить следующим образом:



Рентгенографическое исследование показало, что четверное соединение $PbSbBiS_4$ кристал-

лизуется в ромбической сингонии с параметрами кристаллической решетки: $a=15,72$, $b=11,36$, $c=4,41\text{\AA}$, пр. гр. $Pnam$, $Z=4$.

Исследования температурной зависимости электропроводности и термо-эдс показали, что PbSbBiS_4 является полупроводником с n-типом проводимости. Ширина запрещенной зоны его, вычисленная из зависимости $\lg\sigma \sim T(\text{K})$, составляет $\Delta E=0,60$ эВ [10].

Разрез $\text{PbSbBiS}_4\text{-Sb}_2\text{S}_3$ (рис. 2) квазибинарный, его диаграмма состояния относится к эвтектическому типу. Координаты эвтектической точки соответствуют 60 мол.% Sb_2S_3 и $T=625$ К. Состав эвтектической точки определен построением треугольника Таммана.

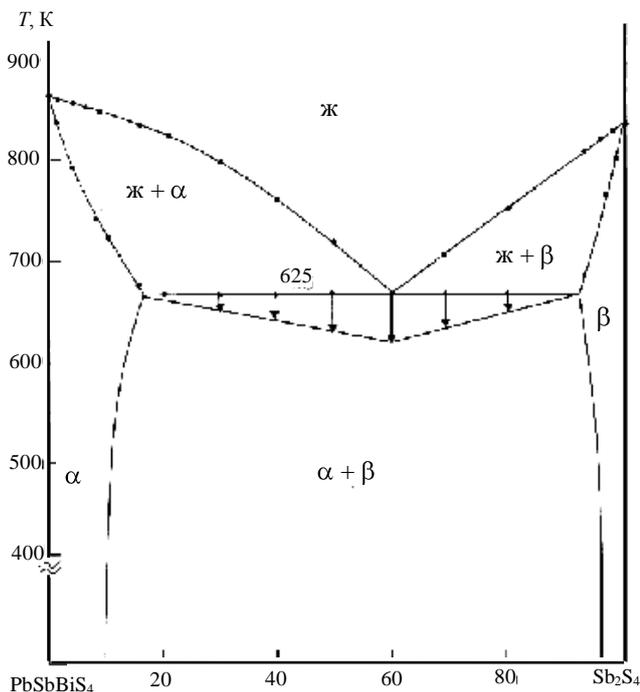


Рис. 2. Диаграмма состояния сечения $\text{PbSbBiS}_4\text{-Sb}_2\text{S}_3$
Fig. 2. Phase diagram of the $\text{PbSbBiS}_4\text{-Sb}_2\text{S}_3$ section

Ликвидус системы состоит из двух ветвей первичной кристаллизации, относящихся к α - и β -фазам. Для определения границ твердых растворов были синтезированы сплавы с 80, 82, 84, 86, 88, 90, 92, 94, 96, 98, мол. % исходных компонентов. Эти сплавы отжигались в течение 350 час при 700, 500, 300 К и затем закалялись. После тщательного изучения микроструктуры этих сплавов определялись границы растворимости. Растворимость на основе Sb_2S_3 составляет при 300 К 5 мол.%, а граница твердых растворов на основе PbSbBiS_4 простирается до 10 мол.%, а при эвтектической температуре в 750 К – до 17 мол.%.

Разработана методика и выбраны технологические условия выращивания монокристаллов из области твердых растворов на основе Sb_2S_3 ме-

тодом Бринджмена – Стокбаргеря. Для выращивания монокристаллов предварительно синтезировались поликристаллические сплавы в количестве 7 г, которые потом измельчали и переносили в ампулу с суженным концом. Последняя эвакуировалась и помещалась в двухтемпературную печь с заранее установленной разницей температур. Движение печи осуществлялось со скоростью 3 мм/час, тогда как ампула оставалась неподвижной. Такая конструкция позволяет устранить помехи, связанные с сотрясением ампулы. В результате неоднократных опытов уточняли температуру зон печей и скорость движения печи. Получены монокристаллы размерами (7×14) мм², пригодные для электрофизических измерений.

Разрез $\text{PbSbBiS}_4\text{-Bi}_2\text{S}_3$ (рис. 3) также квазибинарный. Ликвидус его состоит из ветвей первичной кристаллизации α (тр. р-р на основе PbSbBiS_4) и β (тр. р-р на основе Bi_2S_3) фаз, пересекающихся при составе 35 мол.% Bi_2S_3 и температуре $T=750 \pm 5$ К.

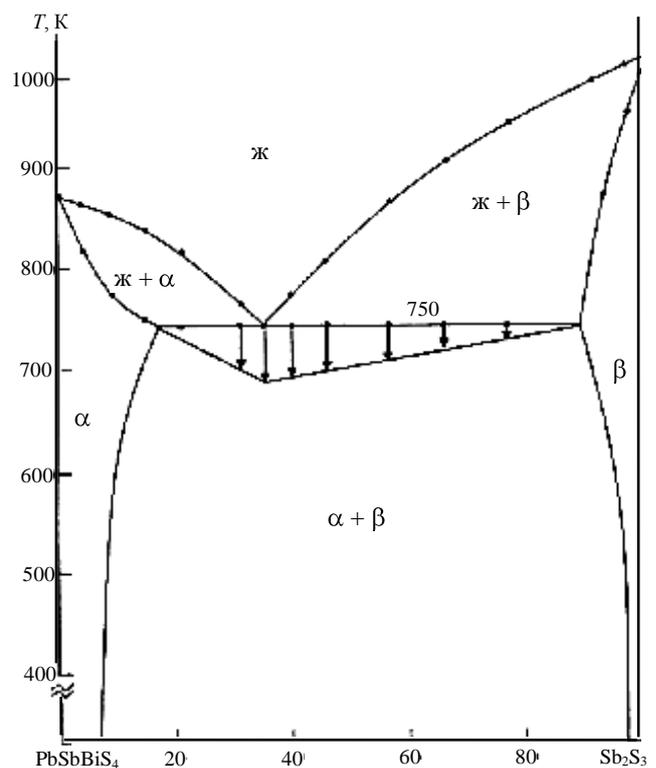


Рис. 3. Диаграмма состояния сечения $\text{PbSbBiS}_4\text{-Bi}_2\text{S}_3$
Fig. 3. Phase diagram of the $\text{PbSbBiS}_4\text{-Bi}_2\text{S}_3$ section

Область растворимости со стороны PbSbBiS_4 составляет 8 мол.% Bi_2S_3 , а на основе трисульфида висмута – 5 мол.%. По данным рентгенографического анализа в области концентрации 92-95 мол.% Bi_2S_3 совместно кристаллизуются α и β -фазы.

С увеличением концентрации Bi_2S_3 параметры кристаллической решетки α -твердых

растворов увеличиваются: $a=15,72\div 15,78$, $b=11,36\div 11,45$, $c=4,41\div 4,48\text{\AA}$.

Разрез $\text{PbSbBiS}_4\text{-Pb}_3\text{Bi}_2\text{S}_6$ (рис. 4) является частично квазибинарным разрезом системы $\text{Sb}_2\text{S}_3\text{-PbS-Bi}_2\text{S}_3$. Квазибинарность нарушается вблизи соединения $\text{Pb}_3\text{Bi}_2\text{S}_6$ выше температуры его incongruentного плавления. На фазовой диаграмме появляется поле $\text{ж} + \text{PbS}$, а на микроструктуре образцов, охлажденных из расплава и содержащих более 60 мол.% $\text{Pb}_3\text{Bi}_2\text{S}_6$, присутствует третья фаза PbS . После отжига при 650 К кристаллы PbS исчезают. Ниже температуры разложения сульфида $\text{Pb}_3\text{Bi}_2\text{S}_6$ в равновесии находятся исходные фазы α (тр. р-р на основе PbSbBiS_4) и $\text{Pb}_3\text{Bi}_2\text{S}_6$. На дифрактограммах проб образцов, отожженных при 650 К, присутствуют рефлексы только α и $\text{Pb}_3\text{Bi}_2\text{S}_6$ фаз.

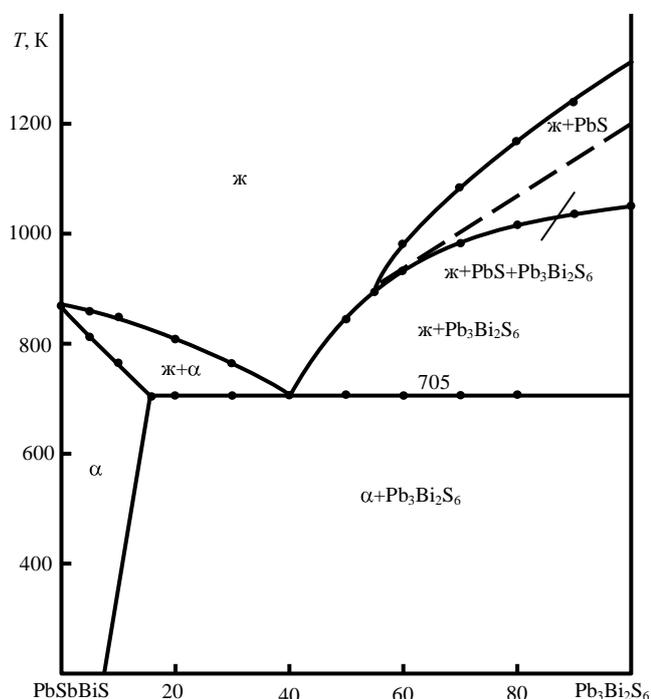


Рис. 4. Диаграмма состояния сечения $\text{PbSbBiS}_4\text{-Pb}_3\text{Bi}_2\text{S}_6$
Fig. 4. Phase diagram of the $\text{PbSbBiS}_4\text{-Pb}_3\text{Bi}_2\text{S}_6$ section

Фазовая диаграмма системы $\text{PbSbBiS}_4\text{-Pb}_3\text{Bi}_2\text{S}_6$ эвтектического типа с образованием ограниченной области твердого раствора на основе PbSbBiS_4 . Координаты эвтектики: 40 мол.% $\text{Pb}_3\text{Bi}_2\text{S}_6$ и $T=705$ К. На микроструктуре образца эвтектического состава наблюдалась эвтектическая смесь игольчатых кристаллов PbSbBiS_4 и $\text{Pb}_3\text{Bi}_2\text{S}_6$. Длина эвтектических зерен составляет 35-45 мк. Данные МСА подтверждаются результатами ДТА. На термограмме образца состава 40 мол.% $\text{Pb}_3\text{Bi}_2\text{S}_6$ присутствует только один пик при 705 К теплового эффекта плавления эвтектики. Форма пика свидетельствует о том, что процессу

плавления на фазовой диаграмме соответствует инвариантное фазовое равновесие.

По данным МСА и РФА на основе четверного соединения образуются до 8 мол.% твердых растворов. Эти растворы кристаллизуются в ромбической сингонии и с увеличением концентрации второго компонента ($\text{Pb}_3\text{Bi}_2\text{S}_6$) изменяются незначительно: $a=15,72\div 15,76$, $b=11,36\div 11,42$, $c=4,41\div 4,44\text{\AA}$. Элементарная ячейка этих растворов содержит 4 мол. единицы ($Z=4$). На основании этого можно утверждать, что полученные твердые растворы относятся к раствору типа замещения.

Разрез $\text{PbSbBiS}_4\text{-PbS}$ (рис. 5). Как было указано выше, PbSbBiS_4 плавится конгруэнтно при температуре 870 К и участвует в триангуляции квазитройной системы $\text{Sb}_2\text{S}_3\text{-PbS-Bi}_2\text{S}_3$, поэтому изучение разреза $\text{PbSbBiS}_4\text{-PbS}$ дает возможность уточнить характер химического взаимодействия в подчиненных тройных системах $\text{Pb}_5\text{Sb}_4\text{S}_{11}\text{-PbS-PbSbBiS}_4$ и $\text{PbS-PbSbBiS}_4\text{-Pb}_3\text{Bi}_2\text{S}_6$.

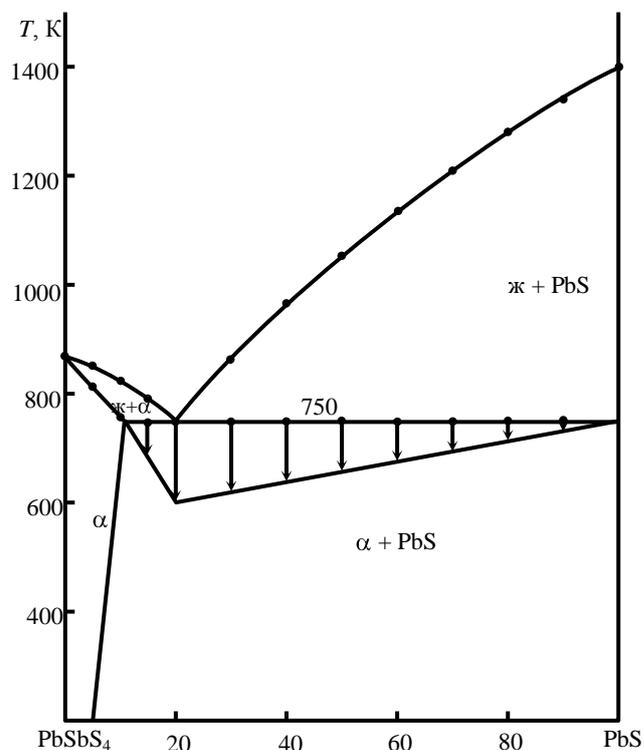
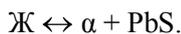


Рис. 5. Диаграмма состояния сечения $\text{PbSbBiS}_4\text{-PbS}$
Fig. 5. Phase diagram of the $\text{PbSbBiS}_4\text{-PbS}$ section

Изучение микроструктуры отожженных при 600 К образцов показало, что все сплавы, за исключением сплавов, содержащих 0÷5 мол.% PbS , двухфазные. Состав эвтектики определяли графическим путем построением треугольника Таммана, он соответствует 20 мол.% PbS и $T=750$ К.

Ликвидус разреза состоит из двух ветвей первичной кристаллизации α -твердого раствора на основе PbSbBiS_4 и PbS . Ветви первичного выделе-

ния α -твердого раствора и PbS пересекаются при 20 мол.% PbS и 750 К, где начинается их совместная кристаллизация по эвтектической реакции:



Разрез $\text{Pb}_5\text{Sb}_4\text{S}_{11}$ - PbSbBiS_4 (рис. 6) также квазибинарный, диаграмма состояния его относится к эвтектическому типу. МСА, проведенный для всех образцов, показывает, что сплавы, содержащие 0-4 и 90-100 мол.% PbSbBiS_4 однородные, а остальные сплавы двухфазные, состоящие из α - и β -твердых растворов на основе исходных сульфидов соответственно.

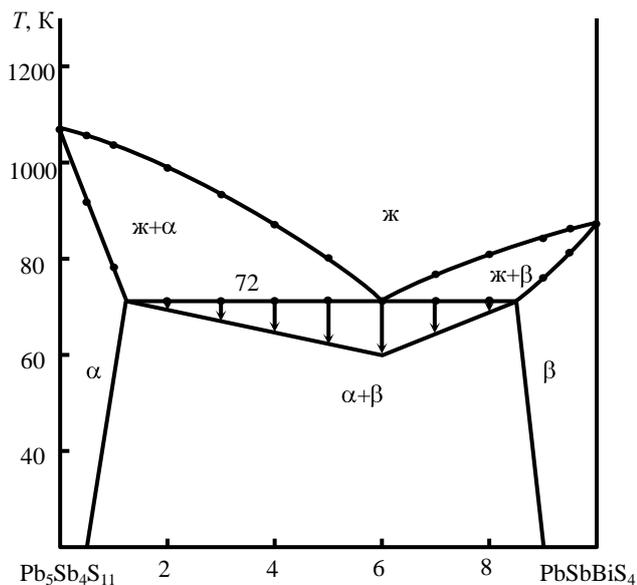


Рис. 6. Диаграмма состояния сечения $\text{Pb}_5\text{Sb}_4\text{S}_{11}$ - PbSbBiS_4
Fig. 6. Phase diagram of the $\text{Pb}_5\text{Sb}_4\text{S}_{11}$ - PbSbBiS_4 section

При измерении микротвердости получены два ряда значений (1240 и 1650 МПа), соответствующие α (тв. р-р на основе $\text{Pb}_5\text{Sb}_4\text{S}_{11}$) и β (тв. р-р на основе PbSbBiS_4) фазам.

Ликвидус разреза $\text{Pb}_5\text{Sb}_4\text{S}_{11}$ - PbSbBiS_4 состоит из первичной кристаллизации α - и β -фаз, которые пересекаются при составе 40 мол.% $\text{Pb}_5\text{Sb}_4\text{S}_{11}$ и температуре 725 К.

Разрез PbSbBiS_4 - PbBi_4S_7 (рис. 7) является квазибинарным сечением квазитройной системы Sb_2S_3 - PbS - Bi_2S_3 , диаграмма состояния его относится к эвтектическому типу. Координаты эвтектической точки: 40 мол.% PbBi_4S_7 и $T=750$ К.

По данным РФА и МСА растворимость на основе четверного соединения при эвтектической температуре составляет 20 мол.%, а при 300 К – 15 мол.% PbBi_4S_7 . Область гомогенности на основе сульфида PbBi_4S_7 простирается до 13 мол.% PbSbBiS_4 .

По данным рентгеноструктурного анализа α -твердые растворы на основе PbSbBiS_4 кристаллизуются в ромбической сингонии. В пределах

области гомогенности параметры ромбической решетки изменяются следующим образом: $a=15,72 \div 15,86$, $b=11,36 \div 11,47$, $c=4,41 \div 4,50 \text{ \AA}$, пр. гр. $R\text{nm}$, $Z=4$. β -Твердые растворы на основе тройного сульфида PbBi_4S_7 также относятся к ромбической сингонии, с увеличением концентрации параметры кристаллической решетки увеличиваются (таблица).

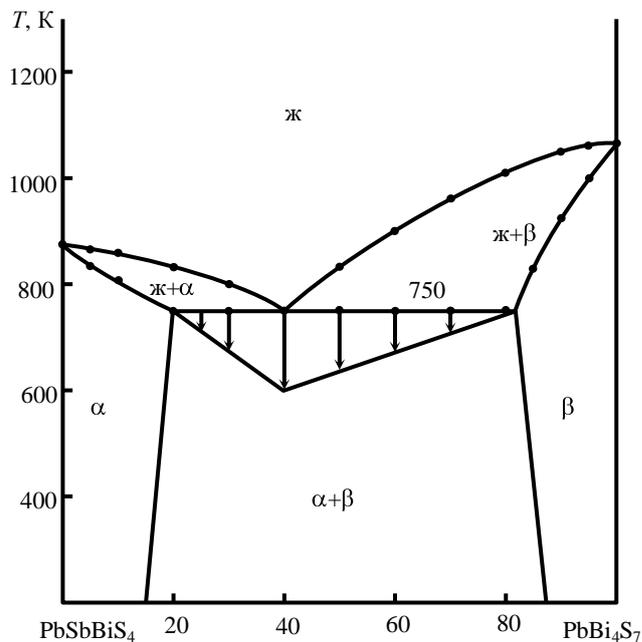


Рис. 7. Диаграмма состояния сечения PbSbBiS_4 - PbBi_4S_7
Fig. 7. Phase diagram of the PbSbBiS_4 - PbBi_4S_7 section

Таблица

Физико-химические и кристаллографические данные твердых растворов $(\text{PbBi}_4\text{S}_7)_{1-x}(\text{PbSbBiS}_4)_x$

Table. Physical-chemical and crystallographic data of solid solution $(\text{PbBi}_4\text{S}_7)_{1-x}(\text{PbSbBiS}_4)_x$

Состав твердого раствора	$T_{\text{пл}}, \text{ K}$	Параметры решетки, \AA			$d, \text{ г/см}^3$	$H, \text{ МПа}$
		a	b	c		
PbBi_4S_7	1060	7,74	6,92	6,00	6,97	1200
$x=0,03$	1050	7,75	6,94	6,04	7,00	1210
$x=0,05$	1050	7,78	6,97	6,10	—	—
$x=0,10$	1040	7,80	6,99	6,13	7,14	1300
$x=0,13$	1030	7,83	7,04	6,17	7,20	1350

Разрез PbSbBiS_4 - $\text{PbBi}_6\text{S}_{10}$ (рис. 8) является частично квазибинарным сечением квазитройной системы Sb_2S_3 - PbS - Bi_2S_3 , что обусловлено инконгруэнтным плавлением сульфида $\text{PbBi}_6\text{S}_{10}$. Между фазами PbSbBiS_4 и $\text{PbBi}_6\text{S}_{10}$ образуется эвтектика, состав которой установлен по данным МСА и ДТА и принят равным 35 мол.% $\text{PbBi}_6\text{S}_{10}$, $T=690$ К.

Растворимость на основе PbSbBiS_4 составляет 6 мол.%, а на основе $\text{PbBi}_6\text{S}_{10}$ область гомогенности практически не установлена.

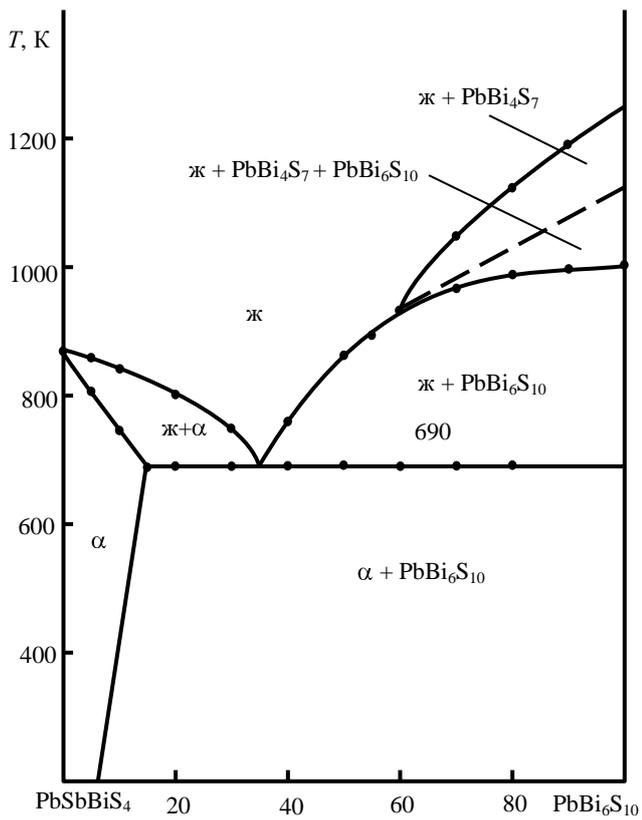


Рис. 8. Диаграмма состояния сечения $\text{PbSbBi}_4\text{S}_4\text{-PbBi}_6\text{S}_{10}$
Fig. 8. Phase diagram of the $\text{PbSbBi}_4\text{S}_4\text{-PbBi}_6\text{S}_{10}$ section

На основании изученных восьми квазиби-нарных и частично квазибинарных разрезов построена триангуляция квазитройной системы $\text{Sb}_2\text{S}_3\text{-PbS-Bi}_2\text{S}_3$ (рис. 9).

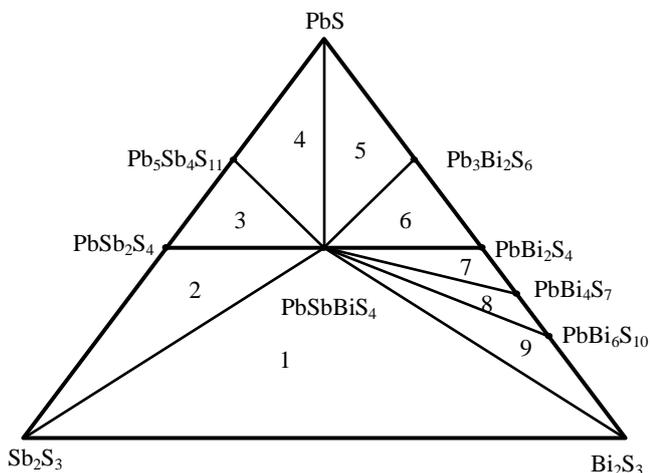


Рис. 9. Триангуляция квазитройной системы $\text{Sb}_2\text{S}_3\text{-PbS-Bi}_2\text{S}_3$
Fig. 9. Triangulation of quazi-triple $\text{Sb}_2\text{S}_3\text{-PbS-Bi}_2\text{S}_3$ system

Как видно из рис. 9, квазитройная система делится на 9 подчиненных квазитройных систем. $\text{PbBi}_4\text{S}_7\text{-Bi}_2\text{S}_3\text{-PbSnBi}_6\text{S}_{11}$, $\text{SnBi}_2\text{S}_4\text{-Bi}_2\text{S}_3\text{-PbSnBi}_6\text{S}_{11}$, $\text{PbBi}_4\text{S}_7\text{-PbSnBi}_4\text{S}_8\text{-SnBi}_2\text{S}_4$, $\text{SnBi}_2\text{S}_4\text{-SnS-PbSnBi}_4\text{S}_8$, $\text{PbSnBi}_4\text{S}_8\text{-SnS-Pb}_2\text{SnBi}_2\text{S}_6$, $\text{PbSnS}_2\text{-SnS-Pb}_2\text{SnBi}_2\text{S}_6$,

$\text{PbBi}_4\text{S}_7\text{-PbS-Pb}_2\text{SnBi}_2\text{S}_6$, $\text{PbSnBi}_4\text{S}_8\text{-PbBi}_4\text{S}_7\text{-Pb}_2\text{SnBi}_2\text{S}_6$, $\text{PbSnS}_2\text{-PbS-Pb}_2\text{SnBi}_2\text{S}_6$.

Таким образом, впервые изучены фазовые равновесия в квазитройной системе $\text{Sb}_2\text{S}_3\text{-PbS-Bi}_2\text{S}_3$ и построены диаграммы состояния ряда политермических сечений.

Только в системе $\text{PbSb}_2\text{S}_4\text{-PbBi}_2\text{S}_4$, установлено образование четверной фазы $\text{PbSbBi}_4\text{S}_4$ находящейся в равновесии с исходными сульфидами и промежуточными соединениями, образующимися в системе $\text{PbS-Sb}_2\text{S}_3$ и $\text{PbS-Bi}_2\text{S}_3$. Разработан технологический режим и по методу ХТР получены монокристаллы соединения $\text{PbSbBi}_4\text{S}_4$, кристаллизующиеся в ромбической сингонии.

По методу направленной кристаллизации были выращены монокристаллы из области твердых растворов $(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{1-x}(\text{PbSbBi}_4\text{S}_4)_x$ где $x=0,002\div 0,005$. Получены монокристаллы размерами (7×14) мм², пригодные для электрофизических измерений.

ЛИТЕРАТУРА

1. Chung D.V., Higon T., Schindler J., Iordarridis L., Bratis P., Kanne Wurf C.R., Baoxing Chen, Vher C., Kanatridis M.G. Proc. XVI Int. Conf. on Thermoelectrics. Dresden (Germany). Danver IEEE. 1997. P.459-462.
2. Frumar M.S. // Collect czechoslov. Chem. Comm. 1969. N 10. P. 2865.
3. Рустамов П.Г., Аждарова Д.С., Сафаров М.Г. // ЖНХ. 1977. Т. 12. N 10. С. 2867.
Rustamov P.G., Azhdarova D.S., Safarov M.G. // Zhurnal Neorg. Khimii. 1977. V. 12. N 10. P. 2867 (in Russian).
4. Годовиков А.А. В сб. «Процессы синтеза и роста кристаллов и пленок полупроводниковых материалов» Новосибирск. Наука. 1971. С. 160;
Godovikov A.A. Collection "Process of synthesis and growth of the crystals and films of Semiconductor materials" Novosibirsk: Nauka. 1971. P.160 (in Russian)
5. Salanci B. // Neues Jahrb. Mineral Monatsh. 1965. V. 12. P. 384.
6. Господинов Г.Г., Один И.Н., Новоселова А.В. // Докл. Болг. АН. 1974. V. 27. P. 933;
Gospodinov G.G., Odin I.N. Novoselova A. N. // Reports of Bulgaria Academy of Sciences. 1974. V. 27. P. 933 (in Russian)
7. Садыхова С.А., Сафаров М.Г., Рустамов П.Г. // ЖНХ. 1977. Т. 22. № 7. С. 2831-2835;
Sadykhova S.A., Safarov M.G., Rustamov P.C. // Zhurnal Neorg. Khimii. 1977. V. 22. N 7. P. 2831-2835 (in Russian).
8. Takenchi Y., Ozawa T., Takagi J. // Z. Kristallogr. 1979. V. 150. N 1. P. 75-84.
9. Гурбанов Г.Р. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2011. Т. 54. Вып. 8. С. 49-51;
Gurbanov G.R. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2011. V. 54. N 8. P. 49-51 (in Russian).
10. Гурбанов Г.Р. Материалы междунар. научн. конф. «Нефть – газ, нефтепереработка и нефтехимия», посвящ. 90-летию АГНА. Баку. 2010. С. 160-161;
Gurbanov G.R. Proceedings of International Scientific Conference "Oil and Gas, Oil Refinery and oil chemistry" devoted to 90th jubilee of ASOA. Baku. 2010. P. 160-161 (in Russian).

Кафедра общей и неорганической химии

В.В. Биктагиров*, В.Ф. Ануфриенко**, Е.В. Биктагирова*

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ПИРИДИНА С КОМПЛЕКСАМИ АЛКИЛИРОВАННЫХ ИОНОВ Ti(III) В КАТАЛИЗАТОРЕ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ДИЕНОВЫХ СОЕДИНЕНИЙ ПО ДАННЫМ ЭПР

(*Нижнекамский химико-технологический институт (филиал)
Казанского национального исследовательского технического университета,
**Институт катализа СО РАН)
e-mail: vbiktagirov@rambler.ru

Методом спектроскопии ЭПР обнаружено образование пиридинатов алкилированных ионов Ti(III) в катализаторе TiCl₄/олигопиперилен + ТИБА. Взаимодействие катализатора с пиридином сопровождается разупорядочением ассоциированных структур титана и обнаружением спектров ЭПР изолированных ионов Ti(III).

Ключевые слова: алкилированные ионы Ti(III), пиридин, ЭПР

Ассоциирование комплексов титана в процессе формирования каталитической системы циглеровского типа TiCl₄+ AlR₃ в инертном растворителе является предшествующей стадией образования твердой фазы катализатора. В частности, нами методом ЭПР обнаружены [1] эффекты димеризации ионов титана и их ассоциирования в виде [Ti₂⁶⁺]_n в процессе формирования катализатора TiCl₄+ ТИБА в растворе толуола при соотношениях Ti/Al~ 1/15.

Упорядоченные парамагнитные ионы не всегда можно регистрировать методом ЭПР из-за сильных магнитных взаимодействий между ионами и бесконечным уширением сигнала ЭПР [2]. Одним из соединений, способствующих разупорядочению и «растаскиванию» ассоциированных структур на отдельные ионы в комплексах является пиридин (Py). Например, взаимодействуя с кристаллической модификацией TiCl₃ пиридин образует изолированные комплексы TiCl₃·3Py [3], которые хорошо регистрируются методом ЭПР.

Ранее нами были получены и исследованы методом ЭПР моноалкилированные комплексы изолированных ионов Ti(III) [4], полученных в процессе олигомеризации пиперилена. Однако оставался открытым вопрос о наличии в данной каталитической системе ассоциатов Ti(III), не наблюдаемых методом ЭПР.

В данной работе для обнаружения ассоциатов ионов титана в катализаторах полимеризации TiCl₄+ ТИБА в растворе (где TiCl₄ находится в комплексе с олигомерами пиперилена) использовано взаимодействие катализатора с пиридином.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Олигомеризация пиперилена в присутствии TiCl₄ осуществлялась взаимодействием компонентов каталитической системы в атмосфере

очищенного азота при температуре 373 К в течение 30 мин по методике, описанной в работе [5]. Приготовление каталитической системы TiCl₄/пиперилен + ТИБА в растворе толуола проводилось постепенным добавлением ТИБА в раствор TiCl₄/пиперилен в атмосфере очищенного азота при температуре 203 К. Мольная концентрация TiCl₄ в растворах выдерживалась равной 0.58 М, ТИБА – 0.53 М. Взаимодействие с пиридином проводилось непосредственно в ампуле для съемки спектров ЭПР.

Спектры ЭПР регистрировались на спектрометре "BRUKER ER 220D" с рабочей длиной волны λ= 3 см. Значения g-факторов определялись относительно положения сигнала ЭПР стандарт ДФПГ с g_{ст}=2.0036.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Спектр ЭПР исходного каталитического комплекса TiCl₄/олигопиперилен + ТИБА при температуре 293 К представляет собой изотропный синглетный сигнал с g-фактором g₀=1,97 и линиями СТС с константой a₀=18Гс (рис. 1а). При 77 К для данного комплекса наблюдается сигнал с аксиальной анизотропией g-фактора с параметрами g_⊥=1,99, g_∥=1,94 (рис. 1б). Данный сигнал был обнаружен нами ранее и отнесен к изолированным моноалкилированным ионам Ti(III) [4].

Следует отметить, что в спектре ЭПР (рис. 1а) хорошо заметна необычная зависимость ширины компонентов СТС от m_l-проекции ядерного магнитного момента на направление магнитного поля H. Из спектра на рис. 1а видно, что высокополевые компоненты ΔH уширяются слабее, чем низкополевые компоненты ΔH. Это соответствует соотношению Кивелсона – Ли [6] при учете увеличения гидродинамического радиуса комплекса,

определяющего время корреляции τ_c [6] за счет комплексообразования $Ti(III)$ с пипериленом при олигомеризации.

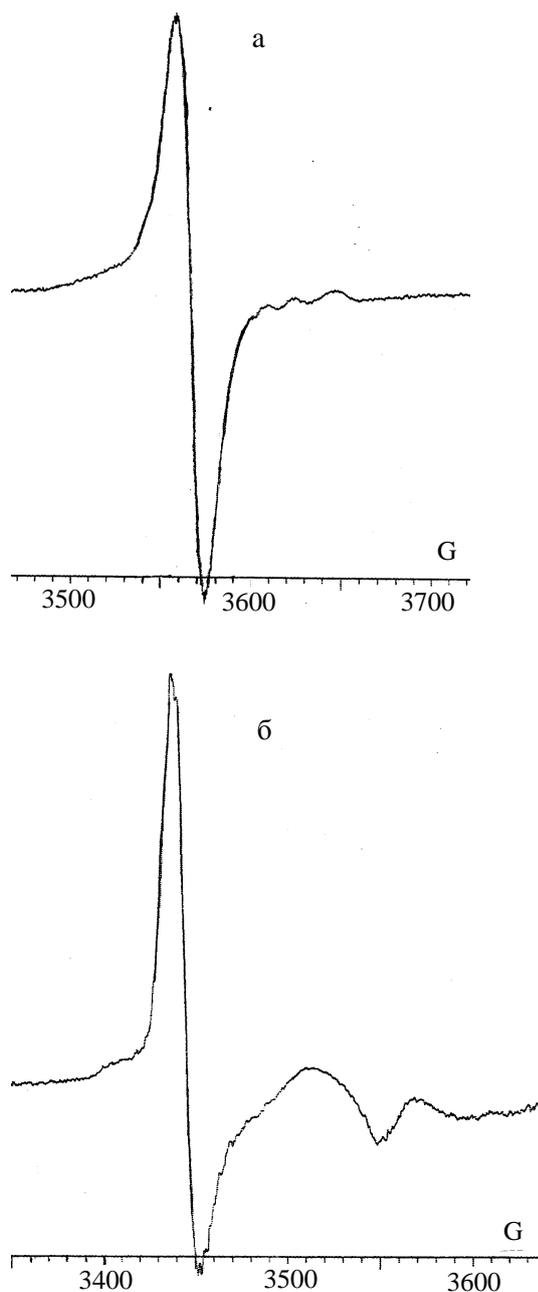


Рис. 1. Спектры ЭПР каталитической системы $TiCl_4$ /олигопиперилен + ТИБА. Соотношение $Ti/Al = 1$, $TiCl_4$ /олигопиперилен = 1/10, а - $T = 293$ К, б - $T = 77$ К
 Fig. 1. ESR spectra of $TiCl_4$ /oligopiperylene + TIBA catalytic system. Ratio $Ti/Al = 1$, $TiCl_4$ /oligopiperylene = 1/10, а - $T = 293$ К, б - $T = 77$ К

Обнаруженный эффект неоднородного уширения компонент СТС ΔH от m_1 более наглядно проявляется при увеличении гидродинамического радиуса комплекса при увеличении содержания пиперилена до соотношения $Ti/пиперилен = 1/30$. Спектр ЭПР комплекса $TiCl_4/пиперилен +$

+ТИБА в растворе толуола в этом случае ($Ti/Al = 1$, $Ti/пиперилен = 1/30$) при $T = 293$ К приведен на рис. 2а. Из спектра видно, что наряду с сигналом с g -фактором 1,97 наблюдается слабый сигнал с $g_o^d = 1,982$. Регистрация спектра ЭПР при температуре жидкого азота ($T = 77$ К) (рис. 2б), кроме исследуемого сигнала, позволяет обнаружить анизотропные компоненты аксиального спектра с параметрами $g_{\perp} = 1,99$, $g_{\parallel} = 1,966$. Значение g -фактора, полученного расчетом по формуле $g = 1/3(2g_{\perp} + g_{\parallel})$ хорошо согласуется с экспериментальным значением $g_o^d = 1,982$ (рис. 2а). Данный сигнал ЭПР можно отнести к диалкилированным комплексам $Ti(III)$, в которых центральный ион титана имеет октаэдрическое окружение с тетрагональным сжатием с d_{xy} -основной орбиталью. Компонента $g_{\parallel} = 1,966$ слабо заметна и для соотношений $Ti/пиперилен = 1/10$ (рис. 1б).

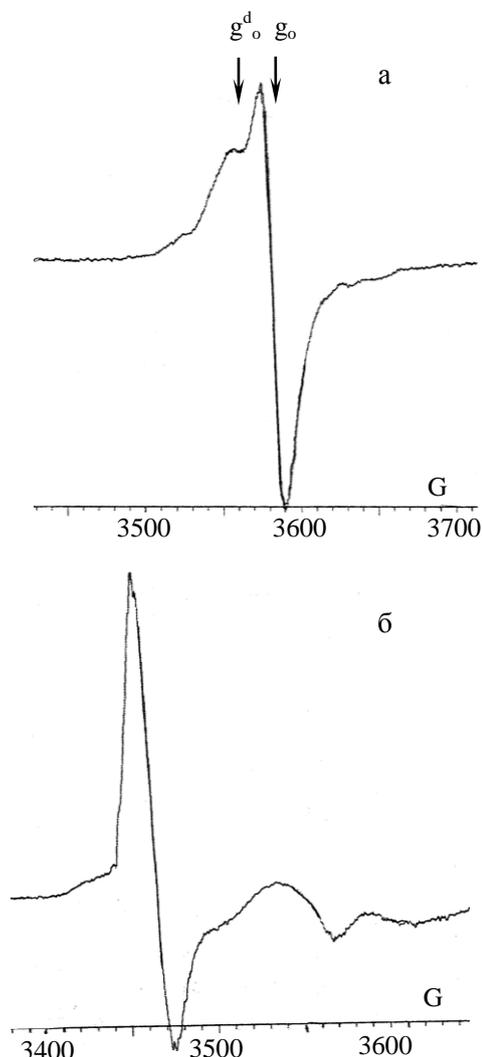


Рис. 2. Спектры ЭПР каталитической системы $TiCl_4$ /олигопиперилен + ТИБА в растворе толуола $Ti/Al = 1$. $TiCl_4$ /олигопиперилен = 1/30. а - $T = 293$ К, б - $T = 77$ К
 Fig. 2. ESR spectra of $TiCl_4$ /oligopiperylene + TIBA catalytic system in toluene solution. $Ti/Al = 1$. $TiCl_4$ /oligopiperylene = 1/30. а - $T = 293$ К, б - $T = 77$ К

Ненаблюдаемые методом ЭПР ионы Ti(III) могут быть зарегистрированы ЭПР добавлением в раствор пиридина. Добавление в каталитическую систему пиридина в малом количестве ведет к увеличению интенсивности сигнала ЭПР почти на порядок при неизменных параметрах спектра. Увеличение интенсивности сигнала сопровождается уменьшением ширины сигнала, и линии СТС с обеих сторон сигнала хорошо разрешаются (рис. 3).

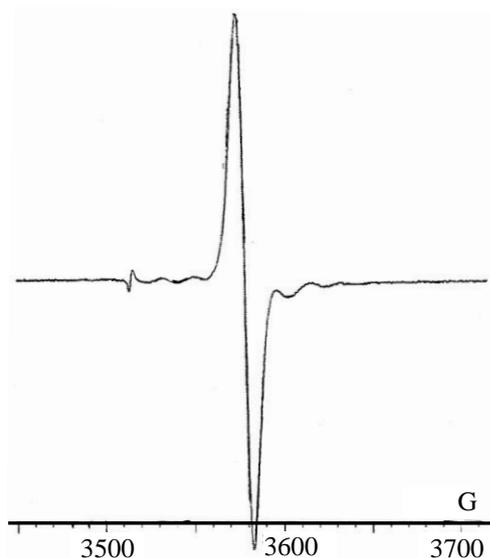


Рис. 3. Спектр ЭПР каталитической системы TiCl₄/олигопиперилена + ТИБА в растворе толуола с добавлением пиридина. Ti/Al=1. TiCl₄/олигопиперилена=1/10. T=293 K

Fig. 3. ESR spectrum of TiCl₄/oligopiperylene + TIBA catalytic system in toluene solution with the pyridine addition. Ti/Al = 1. TiCl₄/oligopiperylene = 1/10. T=293 K

Увеличение интенсивности спектра ЭПР при взаимодействии с пиридином определенно связано с “растаскиванием” ассоциатов ионов титана, не дающих спектров ЭПР, до изолированных ионов. Поскольку взаимодействие TiCl₄/пиперилена с алюминийорганическим соединением (АОС) сопровождается алкилированием с образованием ковалентных связей титан – углерод, то ясно, что образующиеся ассоциаты являются не прочными и для их “растаскивания” не требуется сильного взаимодействия с основанием [3].

Таким образом, взаимодействия с пиридином достаточно для получения изолированных ионов Ti(III). Это подтверждается хорошим разрешением линий СТС за счет уменьшения гидродинамического радиуса комплексов титана в исследуемой каталитической системе TiCl₄/олигопиперилена + ТИБА при взаимодействии с пиридином, вероятно, за счет замещения олигопиперилена на пиридин.

Отсутствие изменения параметров ЭПР исходного комплекса после взаимодействия с пиридином на первый взгляд кажется странным, по-

скольку можно было ожидать существенного влияния координации пиридина на спектры ЭПР.

Для данной системы после взаимодействия TiCl₄/олигопиперилена с ТИБА неизменность параметров ЭПР спектров ионов Ti(III) после взаимодействия с пиридином можно объяснить с учетом особенностей структуры исходного комплекса и особенностей аддуктообразования d¹-ионов Ti(III) с основаниями. Есть все основания полагать, что образование алкильной связи титан – углерод имеет место в экваториальной плоскости относительно основной орбитали d_{xy}. Ковалентность связи титан – углерод, как минимум, не меньше ковалентности связи иона Ti(III) с азотом как, например в ванадилпорфиринах. Кроме того, хорошо известно [7], что комплексы d¹-иона VO²⁺ с экваториальными ковалентными связями при аддуктообразовании с аксиальным расположением основания могут практически не изменять параметры ЭПР комплексов титана при взаимодействии с пиридином. Как было показано [8], аддуктообразование комплексов VO(асас)₂ сопровождается замещением экваториальных лигандов на основание. Вероятно, подобная ситуация реализуется в случае молекулярных комплексов, изучаемых нами, при взаимодействии ионов Ti(III) с пиридином.

Дальнейшее добавление пиридина в каталитический комплекс TiCl₄/олигопиперилена + ТИБА в растворе приводит к тому, что в спектре ЭПР при температуре жидкого азота (T=77 K) наблюдается сложная суперпозиция сигналов (рис. 4а). Теоретическое моделирование сигналов ЭПР и построение суммарного спектра позволяет сделать заключение, что в данном случае в спектре ЭПР, кроме исходного спектра с параметрами g_⊥=1,99, g_∥=1,94, наблюдаются также сигналы: аксиальный с g_∥=1,92, g_⊥=1,86 и следы синглетного сигнала с g=1,97. Дальнейшее добавление в систему пиридина сопровождается уменьшением интенсивности аксиальных сигналов и, в конечном итоге, в спектре ЭПР наблюдается один сигнал с g=1,97 (рис. 4б).

Значения параметров сигнала с аксиальной анизотропией g-фактора (g_∥=1,92, g_⊥=1,86) позволяют определить их, как относящихся к ионам Ti(III) в лигандном окружении из анионов хлора. Соотношение компонентов g_∥>g_⊥ позволяет отнести их к комплексам Ti(III) с основной электронной орбиталью d_{z²} с частичным примешиванием орбитали d_{x²-y²}, что свойственно ионам титана в тетраэдрическом окружении [2]. Сигнал ЭПР с подобной аксиальной анизотропией g-фактора и соотношением компонентов g_∥>g_⊥ обнаружен нами для комплексов TiCl₃ в растворе HCl [9]. Для таких комплексов ион Ti(III) имеет основную d_{z²}-

орбиталь с частичным примешиванием орбитали $d_{x^2-y^2}$ и также находится в искаженном тетраэдрическом окружении из анионов хлора. Значение g_{\parallel} в этом случае может достигать g -фактора свободного электрона, если примешивание $d_{x^2-y^2}$ -орбитали мало.

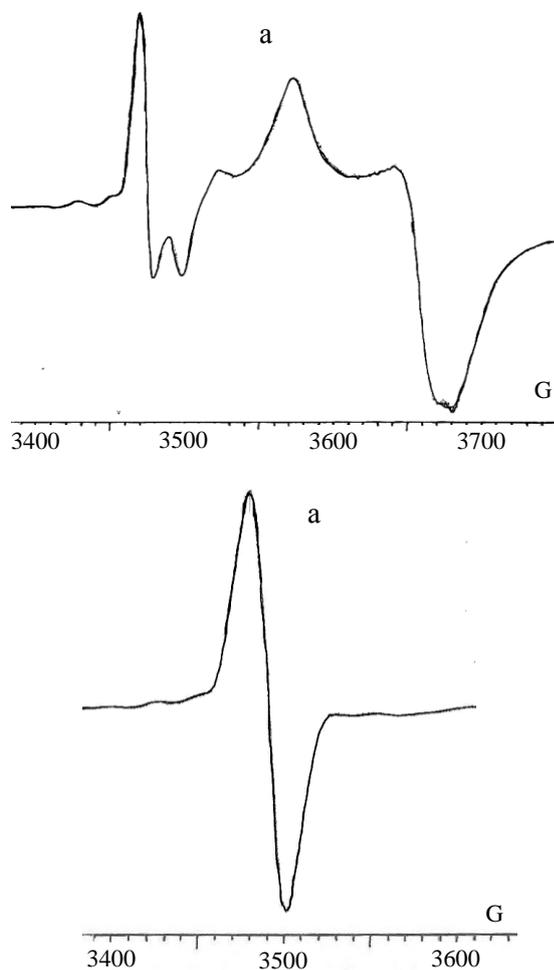


Рис. 4. Спектры ЭПР системы $TiCl_4$ /олигопипериллен + ТИБА + пиридин. Соотношение $Ti/Al=1$, $T=77$ К. а, б – поэтапное добавление пиридина
 Fig. 4. ESR spectra of $TiCl_4$ /oligopiperylene + TIBA + pyridine system. Ratio $Ti/Al = 1$, $T=77$ K. a, б – step-by-step introduction of pyridine

В нашем случае, вероятно, при незначительном добавлении в каталитический комплекс $TiCl_4$ / олигопипериллен + ТИБА пиридина в спектре ЭПР при температуре жидкого азота проявляются, не наблюдаемые ЭПР ранее из-за сильных магнитных взаимодействий, ионы титана в тетраэдрах $TiCl_3$.

Обнаружение, в конечном итоге, в спектре ЭПР замороженного раствора $TiCl_4$ / олигопипериллен + ТИБА при взаимодействии с пиридином синглетного сигнала с $g=1,97$ (рис. 4б) можно

объяснить образованием пиридинатов $Ti(III)$. Можно было бы предположить, что в данном случае наблюдаются хорошо известные комплексы $TiCl_3 \cdot 3Py$ [3]. Однако, для них наблюдаемый сигнал ЭПР имеет g - фактор меньшего значения (1,96) [3], что не позволяет отнести сигнал с $g=1,97$ (рис. 4б) к комплексам $TiCl_3 \cdot 3Py$. Увеличение значения g - фактора в данном случае может быть обусловлено увеличением вклада d_{2z} -орбитали, что может быть вызвано влиянием олигопипериллена в сложном соединении иона $Ti(III)$ с пиридином. Отсутствие анизотропии сигнала в замороженном растворе (рис. 4б), вероятно, обусловлено эффектом компенсации анизотропии Δg -фактора при координации пиридина в экваториальной плоскости, тогда как связь $Ti-C$, по нашему определению, также расположена в перпендикулярной плоскости.

Таким образом, для систем, получаемых взаимодействием $TiCl_4$ /пипериллен + ТИБА с пиридином, методом ЭПР обнаружен эффект разупорядочения ассоциированных структур $Ti(III)$ и образования пиридинатов алкилированных ионов $Ti(III)$.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Zakharov V.V., Anufrienko V.F.** // React. Kinet. Catal. Lett. 1991. V. 43. N 2. P. 343-347.
2. **Керрингтон А., Мак-Лечлан Э.** Магнитный резонанс и его применение в химии. М.: Мир. 1970. 447 с.; **Carrington A., McLachlan A.D.** Introduction to Magnetic Resonance: With Applications to Chemistry and Chemical Physics. N-Y – Evanston - L.: Harper&Row. 1967 (in Russian).
3. **Fowles W.A., Hodless R.A.** // J. Chem. Soc. 1963. V. 1. P. 33-38.
4. **Биктагиров В.В** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2007. Т. 50. Вып. 8. С. 56-59; **Biktagirov V.V.** // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2007. V. 50. N 8. P. 56- 59 (in Russian).
5. **Розенцвет В.А., Егоричева С.А., Пантух Б.И.** // Изв. Самар. науч. центра РАН. Спецвыпуск. 2003. Т. 2. С. 334-338; **Rozenzvet V.A., Egoricheva S.A., Pantukh B.I.** // Izv. Samar. Nauch. Tsentra RAN. Spetsvypusk. 2003. V. 2. P. 334-338 (in Russian).
6. **Kivelson D., Lee S.K.** // J. Chem. Phys.. 1964. V. 41. P. 1896-1903.
7. **Walker F.A., Carlin R.L., Rieger Ph.H.** // J. Chem. Phys.. 1966. V. 45. P. 4181-4189.
8. **Герасева Н.А., Шкляев А.А., Занина А.З., Ануфриенко В.Ф.** // Журн. структур. химии. 1978. Т. 19. № 4. С. 660-666; **Geraseva N.A., Shklyayev A.A., Zanina A.Z., Anufrienko V.F.** // Zhurn. Structur. Khimii. 1978. V. 19. N 4. P. 660-666 (in Russian).
9. **Altynnikov A.A., Kalinkina O.V., Anufrienko V.F., Shubin A.A., Vossel S.V., Zakharov V.V., Bulgakov N.N.** // React. Kinet. Catal. Lett. 1994. V. 52. N 2. P. 261-267.

Кафедра физики

Е.И. Шиманская, В.Ю. Долуда, Э.М. Сульман

СТЕХИОМЕТРИЧЕСКОЕ ОКИСЛЕНИЕ 2-МЕТИЛНАФТАЛИНА С ПРИМЕНЕНИЕМ НАНОСТРУКТУРИРОВАННОЙ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ

(Тверской государственной технической университет)
e-mail: shimanskaya-tstu@yandex.ru

В статье представлены результаты исследования некаталитического и каталитического окисления 2-метилнафталина с использованием Au-содержащего катализатора в среде уксусной кислоты. Показано увеличение селективности процесса окисления в присутствии катализатора на 30% по сравнению с некаталитическим процессом.

Ключевые слова: окисление, 2-метилнафталин, 2-метил-1,4-нафтохинон, каталитическая система, селективность, энергия активации

ВВЕДЕНИЕ

Селективность стехиометрического окисления, как правило, невысока, и возникает проблема отделения и утилизации побочных продуктов. Примером такого процесса является производство синтетического витамина К₃ (2-метил-1,4-нафтохинона, менадиона), который широко используется в медицине как препарат для повышения свертываемости крови и обладает более высокой антигеморрагической активностью по сравнению с природными витаминами К₁ и К₂, а синтез его значительно проще. Промышленный синтез витамина К₃ из 2-метилнафталина идет в одну стадию. Исходное сырье – 2-метилнафталин получают путем перегонки каменноугольной смолы. В качестве окислителя используют хромовую смесь. Выход целевого продукта не достигает 40% [1]. Многие авторы предлагали различные способы усовершенствования промышленного способа синтеза 2-метил-1,4-нафтохинона и приближения его к экологически чистому. Авторы [2-9] в качестве субстрата использовали 2-метилнафталин. В качестве окислителей использовались кислород, пероксид водорода и озон. Самый высокий выход основного продукта (82%) достигается при использовании в качестве каталитической системы мезопористого Zr-MCM-41 молекулярного сита. При использовании 2-метилнафталина в качестве субстрата неизбежно образуется побочный продукт 6-метил-1,4-нафтохинон, что существенно снижает выход продукта.

В начале 1990-х годов К.И. Матвеевым и коллегами было предложено использовать в качестве исходного субстрата для получения менадиона не 2-метилнафталин, а 2-метил-1-нафтол. Эти авторы предложили способ получения 2-метил-1,4-нафтохинона конденсацией *o*-крезола или *o*-толуидина с 1,3-бутадиеном в присутствии ГПК-4.

Выход менадиона при получении его из *o*-крезола и *o*-толуидина не превышает 30% [10]. М. Selvaraj и М. Kandaswamy использовали в качестве катализатора Ti, нанесенный на мезопористые кремнеземные сорбенты SBA-15 (TiSBA-15). Конверсия 2-метил-1-нафтола 100% и селективность по витамину К₃ 93.2% [11]. G. Strukul, F. Somma и другие предложили использовать систему Nb₂O₅-SiO₂. Конверсия в данном процессе не превышает 65, селективность 25% [12]. В данном исследовании предлагается использовать для синтеза менадиона каталитическую систему на основе органического носителя – сверхсшитого полистирола, который ранее показал высокую активность в различных процессах [13-16].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Материалы и методы. Перечень веществ, использованных в эксперименте: сверхсшитый полистирол (Purolite Int. (U.K.) с маркировкой Macronet MN-270), уксусная кислота (ледяная) ГОСТ 61-75, серная кислота (98%) ГОСТ 2184-77, 2-метилнафталин (98%, Acros), 2-метил-1,4-нафтохинон (98%, Acros), пероксид водорода (50%, ТУ 2611-027-78119972-2011), вода дистиллированная (ГОСТ 6709-72), азот (высший сорт, ГОСТ 9292-94), гелий (ГОСТ 20461-75), перманганат калия (ГОСТ 20490-75).

Методика некаталитического окисления. Эксперимент проводится следующим образом: в реактор загружается 20 мл уксусной кислоты, 0.1 г 2-метилнафталина. Реактор термостатируется до температуры 95°C. Каждые 15 мин в реактор добавляется по 1 мл H₂O₂. Процесс окисления проводится 4-5 ч. При проведении эксперимента каждые 15 мин отбираются пробы и проводится их анализ методом газовой хроматографии на хроматомакс-спектрометре «Shimadzu-2010 MS».

Методика каталитического окисления. Эксперимент проводится следующим образом: в реактор загружается 20 мл уксусной кислоты, 0.1 г 2-метилнафталина и 0.05 г катализатора 1% Au/Mn270 (сверхсшитый полистирол, формальная степень сшивки 200%). Реактор термостатируется до температуры 95°C. Каждые 15 мин в раствор добавляется по 1мл H₂O₂. Процесс окисления проводился 4-5 ч. При проведении эксперимента каждые 15 мин отбираются пробы и проводится их анализ методом газовой хроматографии на хромато-масс-спектрометре «Shimadzu-2010 MS».

Синтез катализаторов. Катализатор Au/MN270 получали следующим образом: 3 г полимера пропитывали 0.0623 г H₂AuCl₄·2H₂O в 8.5 мл ТГФ (тетрагидрофуран) по влагоемкости. Сушили при 70°C. Далее обрабатывали Na₂CO₃ 0.2 г

в 12 мл H₂O. Проводили повторную сушку. Затем отмывали до pH 7.16.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В ходе реакции 2-метилнафталин расходуется на образование 2-метил-1,4-нафтохинона и 2-метил-6,9-нафтохинона. 6-Метил-1,4-нафтохинон – неустойчивое соединение и оно переходит в изомерный ангидрид (метилфталевый). 2-Метил-1,4-нафтохинон превращается в 2-метил-2,3-эпоксидигидро-1,4-нафтохинон, а тот, в свою очередь, во фталевый ангидрид (важный исходный продукт в производстве различных производных фталевой кислоты, сложных эфиров, фталимида, фталонитрила и др.). Конденсацией фталевого ангидрида с фенолами получают красители, например фенолфталеин.

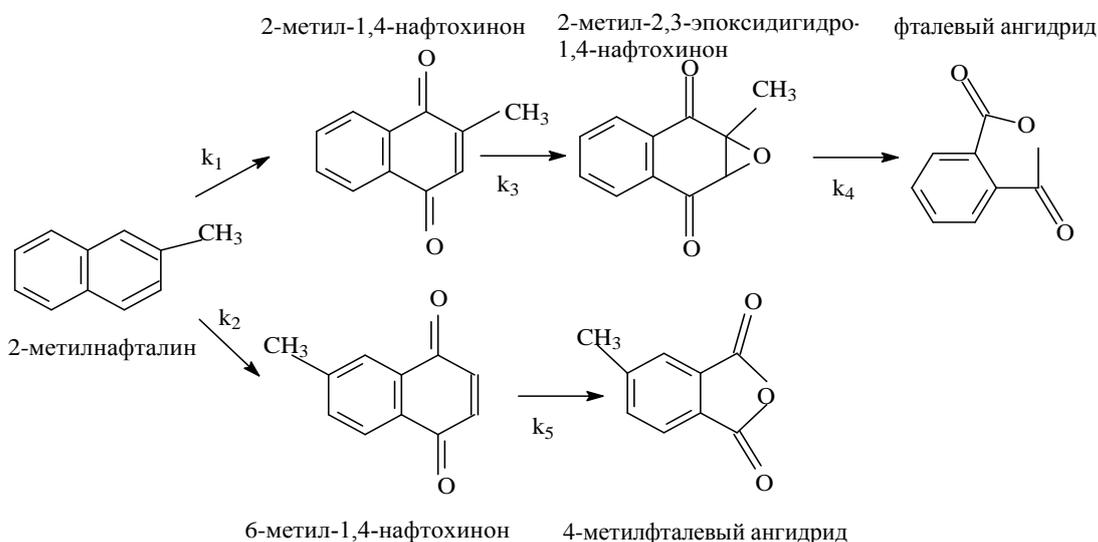


Схема. Окисление 2-метилнафталина пероксидом водорода в уксусной кислоте
Scheme. 2-Methylnaphthalene oxidation with the hydrogen peroxide in acetic acid

Было проведено исследование зависимости выхода основного продукта от времени при различных температурах для некаталитического и каталитического процессов (рис. 1-4).

Максимальный выход при некаталитическом окислении – 38%, максимальный выход при каталитическом окислении 58%. Как видно из графиков, селективность по основному продукту при каталитическом окислении выше на 30% по сравнению с некаталитическим.

Так же было проварьировано количество H₂O₂. Оптимальным соотношением субстрат/окислитель является 1/10. При изменении способа добавления окислителя к раствору субстрата изменялась селективность процесса. Лучшим способом является прибавление необходимого количества пероксида водорода по каплям в течение 40–60 мин.

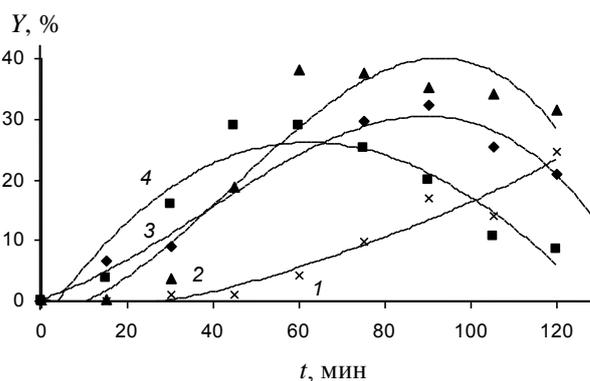


Рис. 1. Зависимость выхода 2-метил-1,4-нафтохинона от времени в интервале температур от 70 до 100°C для некаталитического процесса: 1 - 70°C, 2 - 80°C, 3 - 90°C, 4 - 100°C
Fig. 1. The dependence of 2-methyl-1,4-naphthoquinone yield on time in the temperature range from 70 to 100°C for non-catalytic process: 1 - 70°C, 2 - 80°C, 3 - 90°C, 4 - 100°C

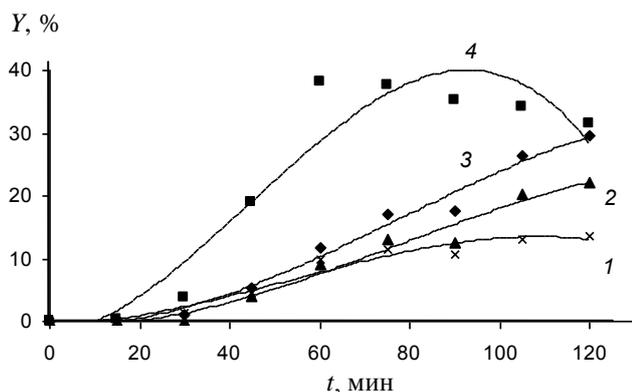


Рис. 2. Зависимость выходов основных продуктов окисления 2-метилнафталина при 80°C для некаталитического процесса: 1 - изомерный ангидрид, 2 - фталевый ангидрид, 3 - эпокси-дигидрохинон, 4 - 2-метил-1,4-нафтохинон

Fig. 2. The dependence of main products yields of 2-methyl-naphthalene oxidation on time at 80°C for non-catalytic process: 1 - isomeric anhydride, 2 - phthalic anhydride, 3 - epoxydihydroquinone, 4 - 2-methyl-1,4-naphthoquinone

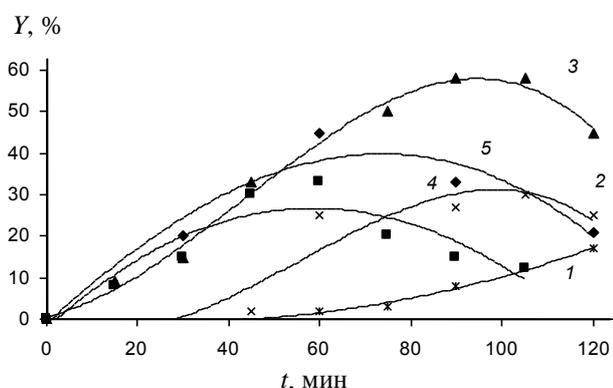


Рис. 3. Зависимость выхода 2-метил-1,4-нафтохинона от времени в интервале температур от 60 до 100°C для каталитического процесса: 1 - 60°C, 2 - 70°C, 3 - 80°C, 4 - 90°C, 5 - 100°C

Fig. 3. The dependence of the 2-methyl-1,4-naphthoquinone yield on time in the temperature range from 70 to 100°C for catalytic process: 1 - 70°C, 2 - 80°C, 3 - 90°C, 4 - 100°C

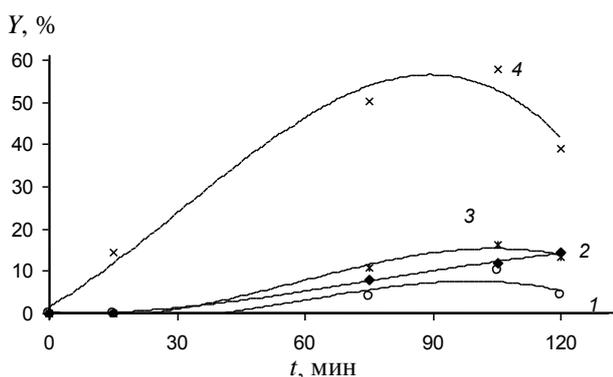


Рис. 4. Зависимость выходов основных продуктов реакции окисления 2-метилнафталина при 80°C для каталитического процесса: 1 - изомерный ангидрид, 2 - фталевый ангидрид, 3 - эпокси-дигидрохинон, 4 - 2-метил-1,4-нафтохинон

Fig. 4. The dependence of main products yields of 2-methyl-naphthalene oxidation on time at 80°C for catalytic process: 1 - isomeric anhydride, 2 - phthalic anhydride, 3 - epoxydihydroquinone, 4 - 2-methyl-1,4-naphthoquinone

Для расчета энергии активации были построены графики зависимости $\ln K$ от $1/T$. Константа скорости была рассчитана с помощью математического моделирования, основанного на следующих кинетических уравнениях:

некаталитический процесс:

$$\frac{dC_2}{dt} = k_1 \cdot C_1^{n_1} - k_3 C_2^{n_3};$$

каталитический процесс:

$$\frac{dC_2}{dt} = k_1 \cdot \left(\frac{C_1}{C_k \cdot V_k} \right)^{n_1} - k_3 \left(\frac{C_2}{C_k \cdot V_k} \right)^{n_3},$$

где C_1 – концентрация 2-метилнафталина, C_2 – концентрация 2-метил-1,4-нафтохинона.

В уравнении для каталитических процессов учитывались концентрация и объем катализатора. Энергия активации для некаталитического процесса $E_a = 41 \pm 5$ кДж/моль, для каталитического $E_a = 36 \pm 5$ кДж/моль.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Золото является хорошим катализатором окисления. Благодаря нанесению его на сверх-сшитый полистирол, можно контролировать размер наночастиц металла, что позволяет увеличивать селективность катализатора. В данном случае селективность каталитического процесса увеличилась на 30% по сравнению с некаталитическим процессом.

Коллектив авторов искренне благодарит Министерство образования и науки РФ за финансовую поддержку исследований.

ЛИТЕРАТУРА

1. Шнайман Л.О. Производство витаминов. М.: Пищевая промышленность. 1973. 439 с.; Shnaydman L.O. Production of vitamins. M.: Pishchevaya promyshlennost. 1973. 439 p. (in Russian).
2. Eremin D.V., Petrov L.A. // Russian Journal of Applied Chemistry. 2009. V. 82. N 5. P. 866–870.
3. Beller M., Feng Shi, Man Kin Tse // Journal of Molecular Catalysis A: Chemical 270. 2007. P. 68–71.
4. Song R., Sorokin A., Bernadou J., Meunier B. // J. Org. Chem 1997. 62. P. 673–678.
5. Oscar A. Anunziata, Liliana B. Pierella, Andrea R. Beltramone. // Journal of Molecular Catalysis A: Chemical 149. 1999. P. 255–261.
6. Selvaraj M., Kim J., Lee T.J. Synthesis of vitamin K₃ over mesoporous Zr-MCM-41 molecular sieves. Studies of Surface Science and Catalysis 156. Elsevier. 2005. P. 867–872.
7. Narender N., Suresh Kumar, Reddy K.V., Krishna Mohan, Kulkarni S.J., Angela Koeckritz, Raghavan K.V. Synthesis, characterization and catalytic properties of SeMCM-41 molecular sieves: oxidation of 2-methylnaphthalene to 2-methyl-1,4-naphthoquinone J. Porous. Mater. 2011. P. 337–343.
8. Zalomaeva O.V., Kholdeeva O.A., Sorokin A.B. // C. R. Chimie 2007. V. 10. P. 598–603.
9. Mamchur A.V., Galstyan G.A. // Russian Journal of Organic Chemistry. 2004. V. 40. N 12. P. 612–640.
10. Симонова М.В., Жижина Е.Г., Одяков В.Ф. // Химия в интересах устойчивого развития. 2005. № 13. С. 479–482;

- Simonova M.V., Zhizhina E.G., Odyakov V.F. // *Khimiya v interesakh ustoychivogo razvitiya*. 2005. N 13. P. 479-482 (in Russian).
11. Selvaraj M., Kandaswamy M., Park D.W., Ha C.S. // *Catalysis Today*. 2010. V. 158. N 3-4. P. 377-384.
 12. Strukul G., Somma F., Ballarini N., Cavani F., Frattini A., Guidetti S., Morselli D. // *Applied Catalysis A: General*. 2009. V. 356. P. 162-166.
 13. Григорьев М.Е., Матвеева В.Г., Сульман Э.М. // *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2010. Т. 53. Вып. 1. С. 54-57;
Grigoriev M.E., Matveeva V.G., Sulman E.M. // *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2010. V. 53. N 1. P. 54- 57 (in Russian).
 14. Бронштейн Л.М., Валецкий П.М., Долуда В.Ю., Лакина Н.В., Сульман М.Г., Сульман Э.М., Щенников С.В. // *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2011. Т. 54. Вып. 6. С. 61-63;
 15. Быков А.В., Коняева М.Б., Никошвили Л.Ж., Семенова А.В., Степачева А.А., Сульман Э.М. // *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2011. Т. 54. Вып. 12. P. 110-111;
Bykov A.V., Konyayeva M.B., Nikoshvili L.Zh. Semenova A.V., Stepacheva A.A., Sulman E.M. // *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2011. V. 54. N 12. P. 110-111 (in Russian).
 16. Долуда В.Ю., Лакина Н.В., Матвеева В.Г., Матвеева О.В., Сульман Э.М. // *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2011. Т. 54. Вып. 3. С. 78-81;
Doluda V.Yu., Lakina N.V., Matveeva V.G., Matveeva O.V., Sulman E.M. // *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2011. V. 54. N 3. P. 78-81 (in Russian).

УДК 678.743.22:532.783

А.О. Гречина*, О.В. Потемкина**, С.А. Кувшинова*, Д.М. Васильев***,
В.А. Бурмистров* ****, О.И. Койфман* *****

ВЛИЯНИЕ НЕКОТОРЫХ АНИЗОТРОПНЫХ АЗО- И АЗОКСИБЕНЗОЛОВ НА ТЕРМИЧЕСКУЮ УСТОЙЧИВОСТЬ И ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПЛЕНОК ИЗ ПЛАСТИФИЦИРОВАННОГО ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА

(* Ивановский государственный химико-технологический университет,

** Ивановский институт государственной противопожарной службы МЧС РФ,

*** Ивановский научно-исследовательский институт искусственной кожи и пленочных материалов технического назначения,

**** Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН)

e-mail: sofya.kuv@yandex.ru, gav.anna@list.ru

Получены пластифицированные поливинилхлоридные пленочные образцы, содержащие анизотропные азо-, азоксибензолы с терминальными заместителями. Установлено, что пластифицированные поливинилхлоридные пленочные образцы, модифицированные мезогенами, обладают термической устойчивостью, превышающей аналогичные показатели для пленочных образцов, содержащих промышленный стабилизатор, а также хорошими физико-механическими характеристиками.

Ключевые слова: анизотропные соединения, поливинилхлорид, синхронный термический анализ, термостабильность, светотепловое старение, физико-механические характеристики, стираемость

Поливинилхлорид (ПВХ) – один из основных базовых промышленных полимеров, что обусловлено его широкими прикладными возможностями и низкой стоимостью. Так, пластифицированный ПВХ (пластикат) является материалом для производства кабельной продукции, шлангов, деталей обуви, пленок, изделий медицинского назначения и т.д. Такая популярность ПВХ обусловлена его приемлемой и стабильной стоимостью, хорошими физико-механическими и эксплуатационными свойствами, а также широкими возможностями переработки: экструзия, литье под давлением, каландрование и т.д. [1].

Наряду со многими ценными эксплуатационными свойствами ПВХ имеет ряд недостатков. Наличие в структуре С-С1 связей является основной причиной ограниченной растворимости полимера в органических растворителях, высокой вязкости расплава и сравнительно невысокой термостабильности при температурах, необходимых для его промышленной переработки. Кроме того, температурный интервал перехода ПВХ в вязкотекучее состояние превышает температуру разложения. Поэтому возможность переработки ПВХ в изделия обеспечивается, прежде всего, введением в состав композиции стабилизаторов, повышающих

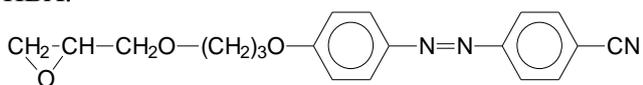
термостойкость, и пластификаторов, снижающих температуру текучести [2].

Наиболее эффективные стабилизаторы ПВХ (на основе соединений свинца, кадмия, бария и цинка) относятся к веществам 1-го и 2-го классов опасности [3]. Современные жесткие требования, предъявляемые к безопасности ингредиентов ПВХ - композиций обуславливают необходимость поиска новых типов стабилизаторов, не содержащих токсичных компонентов.

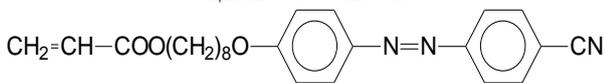
Проведенные ранее исследования [4-8] показали, что достойной альтернативой стабилизаторам на основе стеаратов металлов могут стать органические анизотропные безметалльные соединения с полярными химически активными заместителями, что обусловлено, на наш взгляд, двумя основными причинами. Во-первых, геометрически анизотропные структуры способны к сильным межмолекулярным корреляциям с полимерной матрицей, что позволяет им эффективно встраиваться в надмолекулярные структуры полимера [9] и оказывать существенное влияние при фазовых и релаксационных переходах [10], обеспечивая эффект так называемой «структурной» стабилизации. Во-вторых, наличие активных функциональных групп может приводить к химическому взаимодействию как с отдельными фрагментами высокомолекулярного соединения, или наполнителя, так и с низкомолекулярными продуктами деструкции полимеров [11].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.

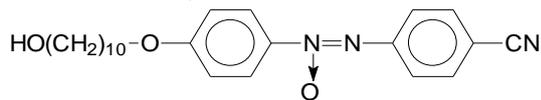
В настоящей работе исследовано влияние некоторых анизотропных азо-, азоксибензолов с полярными терминальными заместителями (I-IV), структурные формулы которых приведены ниже, на термостойкость и физико-механические характеристики пленок из пластифицированного ПВХ.



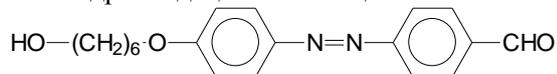
I – 4-(2,3-эпоксипропокси)пропилокси-4'-цианоазобензол



II – 4-(3-акрилоилокси)октилокси-4'-цианоазобензол



III – 4-гидроксидецилокси-4'-цианоазоксибензол



IV – 4-гидроксигексилокси-4'-формилазобензол

Методики синтеза (I-IV) приведены в ра-

ботах [12-16]. Для получения пленок анизотропные стабилизаторы (I-IV) в количестве 0,2 масс. ч. на 100 масс.ч. ПВХ растворяли в пластификаторе диоктилфталате (40 масс.ч. на 100 масс.ч. ПВХ) и полученный раствор при перемешивании вводили в порошкообразный ПВХ-С-5079М. Набухание ПВХ-композиции проводили в термощкафу при 100°С в течение 1 часа. Пленкообразование осуществляли на лабораторных вальцах при 153-155°С. Образцы сравнения содержали один из самых эффективных термостабилизаторов ПВХ Вигостаб БКЦ (комплексный стабилизатор на основе стеаратов Ва, Cd, Zn) в количестве 2 масс.ч. на 100 масс.ч. ПВХ.

Современным и надежным методом изучения термических характеристик полимеров является синхронный термический анализ (СТА), сочетающий методы дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) и термогравиметрического анализа (ТГА). Исследование СТА дает возможность получить информацию об энергетических преобразованиях и изменении массы одного и того же образца за одно испытание в идентичных условиях. При этом и время, необходимое для тестирования, также уменьшается вдвое. СТА пленочных образцов проведен на приборе NETZSCH STA 449F3 STA449F3A-0177-М в динамическом режиме в токе аргона, скорость подъема температуры 5,0°К/мин., навеска 2–5 мг. Газообразные продукты деструкции полимера анализировали методом ИК-спектроскопии на том же приборе.

Светотепловое старение образцов ПВХ-пленок проводили при 70°С под лампой ДРТ-375 мощностью 375 Вт в течение 72 часов согласно ГОСТ 8979-75 «Кожа искусственная и пленочные материалы. Методы определения устойчивости к тепловому и светотепловому старению».

Для определения физико-механических показателей из исходных (до старения) и подвергнутых старению ПВХ пленок согласно ГОСТ 8979-75 «Кожа искусственная и пленочные материалы. Методы определения устойчивости к тепловому и светотепловому старению», вырезали образцы размером 100×10 мм, которые зажимали в зажимах разрывной машины РМ-30-1 и определяли нагрузку, при которой происходит разрыв образца F_i и приращение длины рабочего участка образца, измеренное в момент его разрыва Δl_i .

Прочность при разрыве (разрушающее напряжение при растяжении) рассчитывали по формуле:

$$\sigma = \frac{F_i}{A_i}, \quad (1)$$

где F_i – разрывная нагрузка, кг, A_i – начальное по-

перечное сечение образца, мм². Определяли среднее 13–15 результатов.

Относительное удлинение (ε_p , %) при разрыве определяли по формуле:

$$\varepsilon_p = \left(\frac{\Delta l_i}{l_i} \right) \cdot 100, \quad (2)$$

где l_i – начальный размер i -го образца. Определяли среднее 13–15 результатов.

Устойчивость материала к светотепловому старению определяли по формуле:

$$K = \left(\frac{A}{A_0} \right) \cdot 100, \quad (3)$$

где A_0 , A – величины показателя до и после старения соответственно.

Стойкость материала к механическому истиранию определяли согласно ГОСТ 8975-75 «Кожа искусственная. Методы определения истираемости и сгибания покрытия».

Испытание проводили на приборе ИКИ-М, частота вращения рабочей площадки 200 об/мин. Среднее значение показателя динамометра фиксировали каждые 400 оборотов, нагрузка 0,5 кг.

Истираемость определяли по формуле:

$$X = \frac{m_1 - m_2}{W}, \quad (4)$$

где m_1 , m_2 – масса образца до и после испытания соответственно, г; W – работа трения, кВт·ч, вычисленная по формуле

$$W = g \cdot n \cdot 1,01 \cdot 10^{-6}, \quad (5)$$

где n – число оборотов за время испытания, 1000 оборотов; g – показание динамометра, кгс; $1,01 \cdot 10^{-6}$ – коэффициент перевода работы трения в кВт·ч.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Термостойкость полученных пленочных материалов, т.е. их способность сохранять состав и строение при повышенной температуре, оценивали по значениям температур начала разложения образцов T_n , соответствующих потере массы 1%, температуры, конечным температурам разложения T_k , при которых происходит полное разложение образцов, а также эффективной энергии активации термодеструкции $E_{эфф}$. Эти характеристики получены математической обработкой кривых ТГ и ДСК исследуемых пленок (рис. 1, 2) с помощью компьютерной программы NETZSCH Proteus Analysis.

Кривые ТГ пленочных образцов ПВХ, как известно, состоят из двух ступеней. Сначала при термическом разложении пленок происходит выделение хлористого водорода, которое характеризуется значительной потерей массы образца, а затем происходит крекинг цепей углеводородов с незначительной потерей массы. Термические ха-

рактеристики рассчитывали по первой ступени кривых ТГ (процесс дегидрохлорирования).

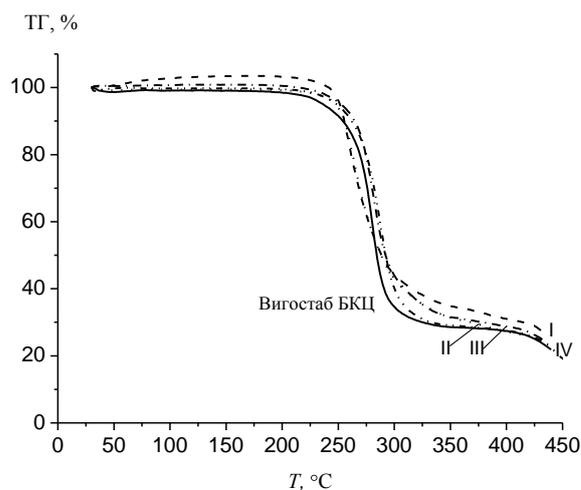


Рис. 1. Кривые ТГ пленочных образцов ПВХ, содержащих Вигостаб БКЦ и азо-азоксибензолы (I, II, III, IV)
Fig. 1. TG curves of PVC film samples containing Vigostab BKC and azo-azoxybenzenes (I, II, III, IV)

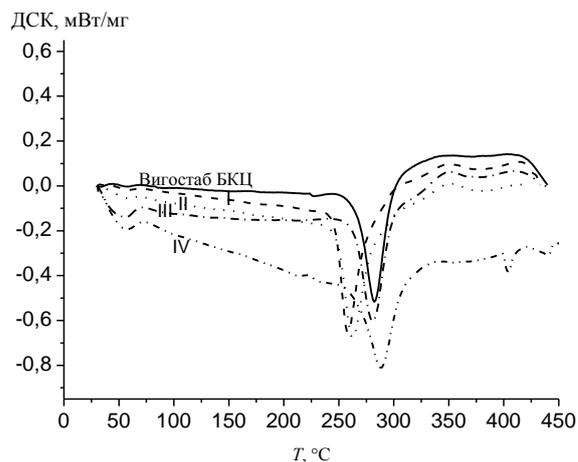


Рис. 2. Кривые ДСК пленочных образцов, содержащих Вигостаб БКЦ и азо-, азоксибензолы (I, II, III, IV)
Fig. 2. DSC curves of film samples containing Vigostab BKC and azo-azoxybenzenes (I, II, III, IV)

Анализ данных, представленных в табл. 1, свидетельствует о весьма заметном увеличении как T_n , так и T_k при стабилизации ПВХ анизотропными соединениями по сравнению с Вигостабом БКЦ. Исследуемые добавки по их влиянию на термоустойчивость ПВХ можно расположить в следующий ряд: Вигостаб БКЦ < IV < II < III < I. Следует отметить, что положительная динамика достигается при содержании (I–IV) в полимерной композиции в 10 раз меньшем по сравнению с промышленным термостабилизатором.

Совершенно очевидно, что на процесс чисто термической деструкции пластифицированного ПВХ накладывается процесс выделения пластификатора при действии высоких температур,

поэтому величину $E_{эфф.}$ можно считать интегральной характеристикой, описывающей скорость потери массы образцом в динамическом режиме. Следует отметить, что оба эти процесса приводят к потере полимерным образцом потребительских качеств из-за растрескивания, утраты эластичности и т.д. Как видно из табл. 1, анизотропные безметалльные добавки, несмотря на значительно меньшие концентрации, обеспечивают гораздо более высокие значения $E_{эфф.}$ по сравнению с контрольным образцом, содержащим Вигостаб БКЦ.

Таблица 1

Термические характеристики ПВХ пленок, содержащих мезогенные модификаторы и промышленный стабилизатор

Table 1. Thermal characteristics of PVC films containing mesogenic modifiers and industrial stabilizer

Наименование образца	$T_H, ^\circ C$	$T_K, ^\circ C$	$E_{эфф.},$ кДж/моль
ПВХ пленка с Вигостабом БКЦ	195,5	292,2	114,93
ПВХ пленка с соединением I	244,9	287,1	159,00
ПВХ пленка с соединением II	210,5	291,4	124,40
ПВХ пленка с соединением III	229,9	298,3	127,13
ПВХ пленка с соединением VI	208,9	298,1	118,14

На рис. 3 представлен 3D ИК спектр газообразных продуктов деструкции пленочного образца ПВХ, стабилизированного Вигостабом БКЦ, в координатах длина волны – интенсивность – время. Хлористый водород имеет максимум поглощения $HCl^{35} - 2886,01 \text{ см}^{-1}$, $HCl^{37} - 2888,39 \text{ см}^{-1}$ [17]. Характерный пик обнаружен и в исследуемых, и в контрольном образцах. Однако интенсивность указанного пика в ИК спектрах газообразных продуктов, выделяющихся при термодеструкции пленок при их стабилизации анизотропными добавками, значительно ниже по сравнению с контрольным образцом (рис. 4 А, В; табл.2). Кроме того, значительно увеличивается время появления этого пика. Учитывая тот факт, что полимерные композиции отличаются лишь природой стабилизатора, снижение интенсивности выделения HCl может происходить благодаря термостабилизирующей эффективности анизотропных соединений. При этом возможно присоединение HCl по двойной связи терминального заместителя, взаимодействие его с эпоксидным циклом и т.д., что приводит в целом к увеличению термостойкости полимерного пленочного материала.

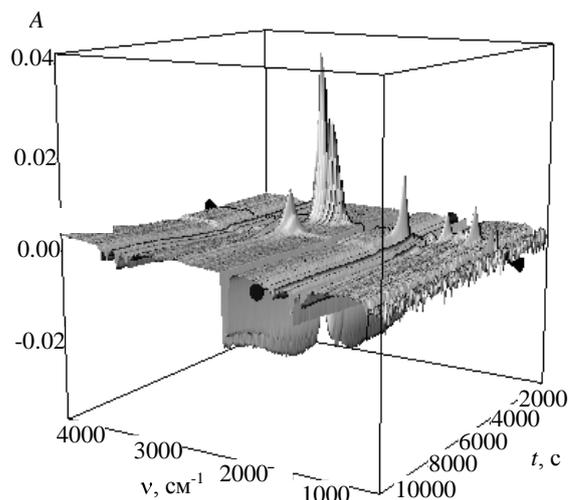


Рис. 3. ИК спектр газообразных продуктов деструкции пленочного образца ПВХ, стабилизированного Вигостабом БКЦ, в координатах длина волны – интенсивность – время
Fig. 3. IR spectrum of gaseous products of degradation of PVC film sample stabilized with the Vigostab BKЦ, in coordinates wavelength – intensity – time

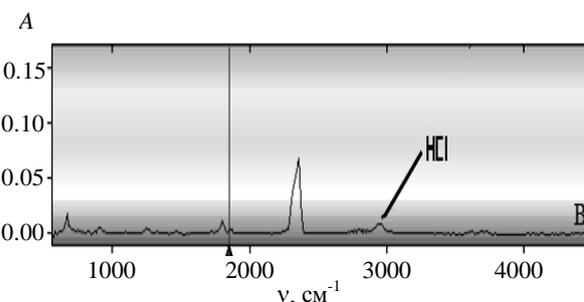
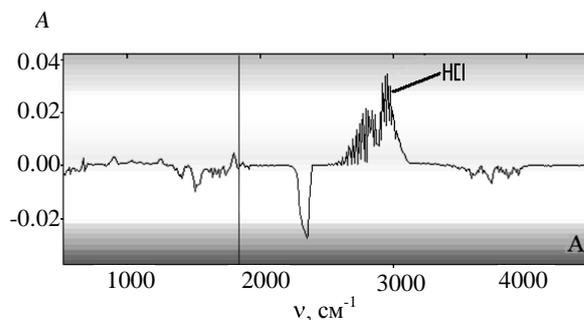


Рис. 4. ИК спектр продуктов деструкции контрольного (А) образца, стабилизированного соединением I (В)
Fig. 4. IR spectrum of products of degradation of reference (A) sample and the sample stabilized with compound I (B)

Положительное влияние (I-IV) на термостабильность ПВХ пленок должно сказаться и на их способности к сохранению физико-механических характеристик в процессе переработки и эксплуатации. Для проверки сделанного предположения, исследуемые полимерные материалы были подвергнуты ускоренному светотепловому старению. Эффективность органических стабилизаторов (I-IV) оценивали по величине коэффициентов устойчивости по прочности $K\sigma$ и эластично-

сти К_ε, которые определяли как процент сохранения свойства после светотеплового старения (табл. 3).

Экспериментально показано, что прочностные характеристики пленочных образцов, полученных при стабилизации ПВХ анизотропными соединениями, после светотеплового старения не уступают аналогичным показателям контрольного образца. При этом органические соединения нетоксичны, их содержание в композиции существенно ниже и они защищают полимер от действия и тепла, и света одновременно, в то время как использование Вигостаба БКЦ требует введения еще и светостабилизатора.

Таблица 2

Максимум поглощения, интенсивность и время выделения HCl
Table 2. Absorption maximum, intensity and evolution time of HCl

Наименование образца	ω , см ⁻¹	Интенсивность, усл. ед.	t, с
ПВХ пленка с Вигостабом БКЦ	2700-3000	0,035	3000
ПВХ пленка с соединением I	2900-3000	0,006	3900
ПВХ пленка с соединением II	2900-3000	0,01	3800
ПВХ пленка с соединением III	2900-3000	0,01	3800
ПВХ пленка с соединением VI	2950-3000	0,015	3700

Таблица 3

Физико-механические свойства пленочных образцов
Table 3. Physical and mechanical properties of film samples

Наименование образцов		Коэфф. уст. к светотепловому старению		Истираемость, г/Вт·ч
		К _σ , %	К _ε , %	
1	ПВХ пленка с соединением Вигостаб БКЦ	84,12	73,95	73,95
2	ПВХ пленка с соединением I	87,64	70,72	70,72
3	ПВХ пленка с соединением II	90,45	70,47	70,47
4	ПВХ пленка с соединением III	92,50	72,95	72,95
5	ПВХ пленка с соединением IV	86,81	56,90	56,90

Учитывая тот факт, что ПВХ широко применяется для изготовления различных напольных покрытий (линолеум, ламинат и др.), спортивных покрытий и обуви, важной характеристикой является стойкость материала к механическому истиранию. По величине истираемости материала оце-

нивают его износостойкость (табл. 3). Износостойкость тем выше, чем ниже показатель истираемости для материала, следовательно, лучшей износостойкостью обладает полимерный образец, содержащий соединение IV (4-гидроксигексанокси-4'-цианоазобензол) по сравнению с другими.

ВЫВОДЫ

Таким образом, проведенные исследования показали, что стабилизация композиций на основе пластифицированного ПВХ органическими анизотропными соединениями, позволяет получать различные пленочные материалы с хорошими технологическими и физико-механическими свойствами. Исследуемые добавки не содержат токсичных компонентов и могут заменить традиционно используемые стабилизаторы без ухудшения потребительских качеств пленочных материалов.

ЛИТЕРАТУРА

- Саммерс Дж., Уилки Ч., Даниэлс Ч. Поливинилхлорид./ Под ред. Г.Е. Заикова. СПб: Профессия. 2007. 728 с.; Sammers Dj., Wilki Ch. Danials Ch. Polyvinylchloride./ Pod red. Zaikov G.E. SPb: Professiya. 2007. 728 p. (in Russian).
- Ульянов В.М., Рыбкин Э.П., Гуткович М.В., Пишин Г.А. Поливинилхлорид. М.: Химия. 1992. 288 с.; Ulyanov V.M., Rybkin E.P., Gutkovich M.V., Pishin G.A. Polyvinylchloride. M.: Khimiya. 1992. 288 p. (in Russian).
- Мухин Ю.Ф., Ефимов А.А., Шестакова Л.М. Современное состояние проблемы стабилизации поливинилхлорида. М.: НИИТЭХИМ. 1988. 20 с.; Mukhin Yu.F., Efimov A.A., Shestakova L.M. The current state of the problem of stabilization of polyvinylchloride. M.: NIITEKHM. 1988. 20 p. (in Russian).
- Фокин Д.С., Кувшинова С.А., Бурмистров В.А., Куйфман О.И. // Жидкие кристаллы и их практическое применение. 2009. Т. 28. Вып. 2. С. 78-88; Fokin D.S., Kuvshinova S.A., Burmistrov V.A., Koifman O.I. // Zhidkie kristally i ikh prakticheskoe primenenie. 2009. V. 28. N 2. P. 78-88 (in Russian).
- Кувшинова С.А., Фокин Д.С., Васильев Д.М., Бурмистров В.А. // Каучук и резина. 2010. Вып. 5. С. 15-19; Kuvshinova S.A., Fokin D.S., Vasiliev D.M., Burmistrov V.A. // Kauchuk i rezina. 2010. N 5. P. 15-19 (in Russian).
- Кувшинова С.А. Патент РФ № 2284341. 2006; Kuvshinova S.A. RF Patent. N 2284341. 2006 (in Russian).
- Кувшинова С.А. Патент РФ № 2313518. 2007.; Kuvshinova S.A. RF Patent. N 2313518. 2007 (in Russian).
- Кувшинова С.А. Патент РФ № 2313543. 2007; Kuvshinova S.A. RF Patent RF. N 2313543. 2007 (in Russian).
- Кувшинова С.А., Завадский А.Е., Бурмистров В.А. // Химические волокна. 2010. Т. 42. Вып. 1. С. 22-25; Kuvshinova S.A., Zavadskiy A.E., Burmistrov V.A. // Khimicheskie volokna. 2010. V. 42. N 1. P. 22-25 (in Russian).
- Burmistrov V.A., Kuvshinova S.A., Moreganova Y.A., Zavadsky A.E., Koifman O.I. // The III Chine-Russia-Korea International Symposium on chemical Engineering and New Materials Science. Daejeon. Korea. 2004. P. 31-34.

11. Бурмистров В.А. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2005. Т. 48. Вып. 7. С. 54-61;
Burmistrov V.A. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2005. V. 48. N 7. P. 54-61 (in Russian).
12. Фокин Д.С. Физико-химические свойства и применение мезогенных производных фенилбензоата, азо- и азоксибензолов с полярными терминальными заместителями. Дис. ... к.х.н. Иваново: ИГХТУ. 2011. 142 с.;
Fokin D.S. Physical-chemical properties and applications of the mesogenic derivatives of phenylbenzoate, nitrogen and azoxybenzenes with polar terminal substituents. Dissertation for candidate degree on chemical sciences. Ivanovo. ISUCT. 2011. 142 p. (in Russian).
13. Кувшинова С.А., Завьялов А.В., Александрийский В.В., Бурмистров В.А., Коифман О.И. // ЖОрХ. 2004. Т. 40. Вып. 8. С. 1161-1164;
Kuvshinova S.A., Zavyalov A.V., Alexandriyskiy V.V., Burmistrov V.A., Koifman O.I. // Zhurn. Org. Khimii. 2004. V. 40. N 8. P. 1161-1164 (in Russian).
14. Александрийский В.В., Кувшинова С.А., Бурмистров В.А. // ЖФХ. 2005. Т. 79. Вып. 7. С. 1317-1320;
Alexandriyskiy V.V., Kuvshinova S.A., Burmistrov V.A. // Zhurn. Phiz. Khimii. 2005. T. 79. N 7. P. 1317-1320 (in Russian).
15. Burmistrov V.A., Alexandriyskiy V.V., Koifman O.I. // Liquid Crystals. 1995. T. 18. N 4. P. 657-664.
16. Бурмистров В.А., Кареев В.Ю., Корженевский А.Б., Коифман О.И. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1986. Т. 29. Вып. 4. С. 34-36;
Burmistrov V.A., Kareev V.Yu., Korzhenevskiy A.B., Koifman O.I. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 1986. V. 29. N 4. P. 34-36 (in Russian).
17. Накамото К. Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений. М.: Мир. 1966. 411 с.;
Nakamoto K. Infrared spectra of inorganic and coordination compounds. M.: Mir. 1966. 411 p. (in Russian).

УДК 537.525

Д.Б. Мурин, А.М. Ефремов, В.И. Светцов, С.А. Пивоваренок, А.А. Овцын, С.С. Шабдаров

ИНТЕНСИВНОСТИ ИЗЛУЧЕНИЯ И КОНЦЕНТРАЦИИ АКТИВНЫХ ЧАСТИЦ В ПЛАЗМЕ ТЛЕЮЩЕГО РАЗРЯДА В СМЕСЯХ ХЛОРИСТОГО ВОДОРОДА С АРГОНОМ И ГЕЛИЕМ

(Ивановский государственный химико-технологический университет)
e-mail: efremov@isuct.ru, svetsov@isuct.ru, dim86@mail.ru

Проведено исследование влияния аргона и гелия на интенсивности излучения линий и полос и концентрации активных частиц в плазме хлористого водорода в условиях тлеющего разряда постоянного тока. Посредством математического моделирования произведен расчет коэффициентов скоростей возбуждения и концентрации электронов.

Ключевые слова: плазма, излучение, интенсивность, возбуждение, концентрация, хлористый водород

ВВЕДЕНИЕ

Неравновесная плазма галогенводородов, в том числе и HCl, находит применение при проведении плазмохимического травления ряда металлов и полупроводников, в частности соединений типа $A^{III}B^V$ [1, 2]. При диссоциации молекул HCl в разряде в качестве первичных продуктов образуются атомы водорода и хлора, а во вторичных процессах – молекулы Cl_2 и H_2 [3, 4]. Основными химически активными частицами, обеспечивающими взаимодействие плазмы HCl с обрабатываемой поверхностью, являются атомы хлора. Роль атомов водорода сводится, в основном, к восстановлению поверхностных оксидов [5].

В технологии плазменного травления большое распространение получили смеси химически активного и инертного (Ar, He) газов. Введение инертного газа не только позволяет продлить срок службы откачных систем и уменьшить выброс токсичных веществ в атмосферу, но в ряде

случаев может приводить к увеличению скорости процесса [6]. Последний эффект обеспечивает возможность проводить процесс травления в сильно разбавленных смесях практически без потери в скорости. При протекании процесса травления в кинетическом режиме, его скорость пропорциональна плотности потока активных частиц на поверхность [7, 8], а, следовательно, и их концентрации в газовой фазе разряда. Таким образом, задача контроля скорости процесса в режиме реального времени может быть решена слежением за интенсивностями излучения активных частиц при известной взаимосвязи интенсивности с концентрацией. До настоящего времени взаимосвязи интенсивностей излучения и концентраций активных частиц в системах HCl-Ag и HCl-He не изучены.

Целью данной работы являлось исследование эмиссионных спектров плазмы тлеющего разряда в смесях хлористого водорода с гелием и аргоном, а так же выявление взаимосвязей между

интенсивностями излучения и концентрациями соответствующих частиц.

МЕТОДИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Для экспериментального исследования параметров плазмы тлеющего разряда постоянного тока в НСІ использовался цилиндрический проточный реактор (радиус $r = 1.4$ см, длина зоны разряда $l = 36$ см), изготовленный из стекла С-49. В качестве внешних (задаваемых) параметров разряда выступали ток разряда ($i_p = 10\text{--}35$ мА), давление газа ($p = 20\text{--}200$ Па) и расход газа ($q = 2$ см³/сек при нормальных условиях). Хлористый водород получали химическим методом, основанным на реакции между хлористым натрием и концентрированной серной кислотой [9]. Измерение давления и расхода газа проводили U-образным масляным манометром и капиллярным реометром. Аргон и гелий брали из баллонов. Запись спектров излучения плазмы НСІ осуществлялась с помощью оптоволоконных спектрометров AvaSpec-3648 и AvaSpec-2048-2 с фотоэлектрической системой регистрации сигнала и накоплением данных на ЭВМ. Рабочий диапазон длин волн составлял 200–1000 нм. При расшифровке спектров использовались справочники [10, 11].

Алгоритм самосогласованного моделирования плазмы включал в себя: совместное решение уравнения Больцмана в двучленном приближении; уравнения химической кинетики образования и гибели нейтральных (атомов и молекул в основном состоянии) и заряженных (положительных и отрицательных ионов) частиц в квазистационарном приближении; уравнения электропроводности плазмы; уравнения квазинейтральности плазмы; балансное уравнение образования и гибели электронов. Выполнение баланса электронов определяло величину приведенной напряженности поля (E/N), обеспечивающую стационарное состояние плазмы. В результате расчетов были получены коэффициенты скоростей элементарных процессов, в том числе процессов возбуждения излучающих состояний, и концентрации электронов при различных начальных составах плазмообразующих смесей.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Эмиссионные спектры плазмы НСІ–Аг и НСІ–Не представляют собой простое наложение спектров излучения индивидуальных газовых компонентов смесей. В спектре присутствуют две группы линий атомарного хлора (менее интенсивные в сине-зеленой части спектра 430–460 нм, обусловленные возбуждением состояния $5p$, и более интенсивные в красной области 700–900 нм,

связанные с излучательной дезактивацией состояния $4p$), а также две характерные линии атомов водорода H_α и H_β серии Бальмера с длинами волн 656.3 нм и 486.1 нм. Излучение молекул Cl_2 представлено полосой с длиной волны 256.4 нм [12]. Излучение молекулярного водорода представлено полосами альфа-системы Фулхера (575–625 нм). Наиболее интенсивными, стабильно проявляющимися и свободными от перекрытия с соседними максимумами являются линии Cl 725.7 нм ($4p^4S^0 \rightarrow 4s^4P$, $\epsilon_{th} = 10.6$ эВ), Cl 837.6 нм ($4p^4D^0 \rightarrow 4s^4P$, $\epsilon_{th} = 10.4$ эВ), H 656.3 нм ($3d^2D \rightarrow 2p^2P^0$, $\epsilon_{th} = 12.09$ эВ) и полосы: Cl_2 256 нм ($2^3\Pi_g \rightarrow 1^3\Pi_u$, $\epsilon_{th} \sim 8.2$ эВ), H_2 602.34 нм ($a^3\Sigma_g^- \rightarrow d^3\Pi_u^-$, $\epsilon_{th} \sim 13.87$ эВ).

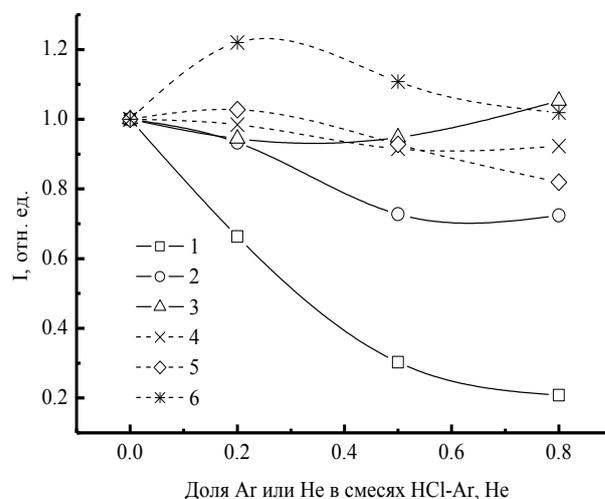


Рис. 1. Влияние начального состава смесей НСІ–Аг (1–3) и НСІ–Не (4–6) на интенсивности излучения H 656.3 нм (1, 4), Cl_2 256.4 нм (2, 5) и Cl 725.67 нм (3, 6) при $i_p = 25$ мА
Fig. 1. The influence of mixture initial composition of НСІ–Аг (1–3) and НСІ–Не (4–6) on radiation intensities of H 656.3 нм (1, 4), Cl_2 256.4 нм (2, 5) and Cl 725.67 нм (3, 6) at $i_p = 25$ мА

На рис. 1 приведены зависимости интенсивности излучения Cl 725.7 нм, Cl_2 256 нм и H 656.3 нм от концентрации Аг или Не в исходной плазмообразующей смеси. При разбавлении НСІ аргоном интенсивность излучения атомарного водорода уменьшается быстрее, чем исходная концентрация НСІ. Интенсивность излучения атомов хлора в той же смеси несколько возрастает при 20% содержания аргона, а затем уменьшается, но гораздо медленнее, чем интенсивность излучения атомов водорода. Такое различие не может быть объяснено разницей в потенциалах возбуждения атомов, которая составляет всего 2 эВ. При разбавлении НСІ гелием характер изменения интенсивности излучения атомов хлора аналогичен описанному выше для системы НСІ–Аг. В то же время, поведение интенсивности излучения атома водорода является принципиально иным и характеризуется

очень малым (менее 10%) снижением при увеличении содержания He в смеси до 80%. Из представленных данных можно заключить, что ожидаемые корреляции между составом плазмы в исследуемых смесях и измеренными интенсивностями излучения образующих ее частиц отсутствуют.

Таблица

Влияние начального состава смесей HCl-Ar и HCl-He на величину kn_e при $i_p=25$ мА

Table. The influence of mixture initial composition of HCl-Ar and HCl-He on value kn_e at $i_p=25$ мА

Доля Ar	kn_e, c^{-1}		
	Cl ₂ 256.4 нм	Cl 725.67 нм	H α 656.37 нм
0	1.7	0.21	0.014
0.2	2.1	0.27	0.018
0.5	2.9	0.43	0.030
0.8	5.1	0.84	0.062
Доля He			
0	1.7	0.21	0.014
0.2	1.9	0.25	0.017
0.5	2.3	0.35	0.026
0.8	3.3	0.66	0.056

Для всех перечисленных максимумов, высокие значения энергий возбуждения позволяют рассматривать возбуждение электронным ударом как основной механизм заселения верхних состояний. Кроме этого, низкие времена жизни возбужденных состояний обуславливают излучательную дезактивацию как основной механизм гибели возбужденных частиц [13, 14]. В этом случае можно полагать, что заселенность верхнего (возбужденного) состояния частицы и интенсивность излучения (I) пропорциональны скорости возбуждения (R): $I \sim R = kn_e N$, где k – константа скорости возбуждения, n_e – концентрация электронов, N – концентрация частиц в основном состоянии. Из последнего уравнения ясно видно, что однозначная связь величин I и N имеет место только в случае $kn_e \approx const$. Другими словами, влияние состава смеси на интенсивность излучения проявляется не только через изменение концентрации частиц, но определяется изменением функции распределения электронов по энергиям и электрофизических параметров плазмы. Как видно из таблицы, изменение начального состава обеих смесей приводит к существенному росту параметра kn_e . Очевидно, что при непостоянстве условий возбуждения относительный ход концентраций частиц может быть охарактеризован отношением I/kn_e . Полагая $N \sim I/kn_e$, данные рис. 2 и 3 позволяют заключить, что в обеих исследованных смесях концентрации атомов хлора, водорода и молекул Cl₂ монотонно уменьшаются при увеличении содержания инертного газа. Это каче-

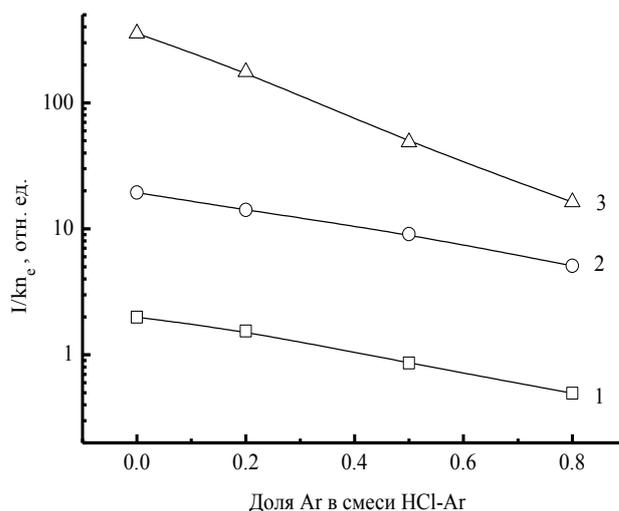


Рис. 2. Зависимость отношения I/kn_e от начального состава смеси HCl-Ar: 1 – Cl₂ 256.4 нм, 2 – Cl 725.67 нм, 3 – H α 656.37 нм

Fig. 2. The dependence of I/kn_e ratio on mixture initial composition of HCl-Ar: 1 – Cl₂ 256.4 nm, 2 – Cl 725.67 nm, 3 – H α 656.37 nm

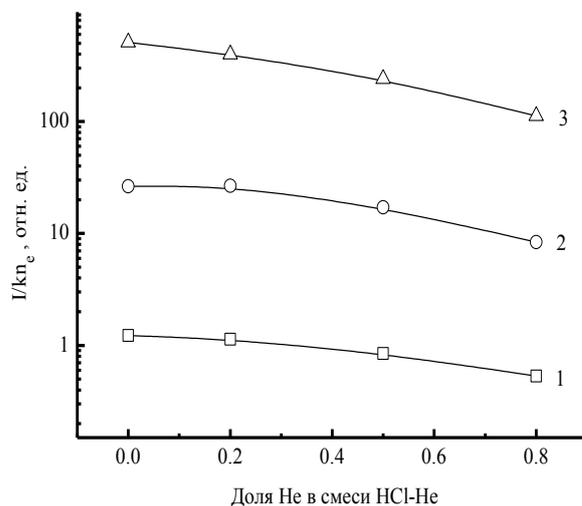


Рис. 3. Зависимость отношения I/kn_e от начального состава смеси HCl-He: 1 – Cl₂ 256.4 нм, 2 – Cl 725.67 нм, 3 – H α 656.37 нм

Fig. 3. The dependence of I/kn_e ratio on mixture initial composition of HCl-He: 1 – Cl₂ 256.4 nm, 2 – Cl 725.67 nm, 3 – H α 656.37 nm

ственно согласуется с изменением состава газовой фазы на входе в реактор. Основным отличием исследованных смесей является то, что в системе HCl-Ar это снижение является более быстрым. Так как вклады процессов с участием метастабильных атомов Ar или He в диссоциацию молекул HCl, Cl₂ и H₂ в исследованном диапазоне условий являются пренебрежимо малыми [15, 16], причину наблюдаемых различий, на наш взгляд, следует искать во влиянии газа-добавки на константы скоростей гетерогенной рекомбинации атомов хлора и водорода. Механизм такого влияния может проявляться через изменение свойств

поверхности (плотности поверхностных активных центров) под действием бомбардировки энергетически активными частицами плазмы – ионами, метастабильными атомами, квантами собственного УФ излучения. Однако этот вопрос требует дальнейших исследований.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, грант № 12-07-00217-а.

ЛИТЕРАТУРА

1. Толливер Д., Новицкий Р., Хесс Д. Плазменная технология в производстве СБИС. / Под ред. Айнспрука Н., Брауна Д. пер. с англ. М: Мир. 1987. 420 с.;
Tolliver D., Nowicki R., Hess D. Plasma technology in the production of ULSI. / Ed. Aynspruka N. and Brown D. translation from English. World. 1987. 420 p.
2. Данилин Б.С., Киреев В.Ю. Применение низкотемпературной плазмы для травления и очистки материалов. М.: Энергоатомиздат. 1987. 264 с.;
Danilin B.S., Kireev V.U. The use of low-temperature plasma for etching and cleaning materials. M.: Energoatomizdat. 1987. 264 p. (in Russian).
3. Ефремов А.М., Светцов В.И., Балашов Д.И. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2003. Т. 46. Вып. 3. С. 118-122;
Efremov A.M., Svetstov V.I., Balashov D.I. // *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2003. V. 46. N 3. P. 118-122 (in Russian).
4. Юдина А.В., Ефремов А.М., Лемехов С.С., Светцов В.И. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2011. Т. 54. Вып. 1. С. 36-39;
Yudina A.V., Efremov A.M., Lemekhov S.S., Svetstov V.I. // *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2011. V. 54. N 1. P. 36-39 (in Russian).
5. Куприяновская А.П., Светцов В.И. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1983. Т. 26. Вып. 12. С. 1440;
Kupriyanovskaya A.P., Svetstov V.I. // *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 1983. V. 26. N 12. P. 1440 (in Russian).
6. Ефремов А.М., Смирнов А.А., Светцов В.И. // Микроэлектроника. 2010. Т. 39. № 5. С. 392-400;
Efremov A.M., Smirnov A.A., Svetstov V.I. // *Microelektronika.* 2010. V. 39. N 5. P. 392-400 (in Russian).
7. Ефремов А.М., Светцов В.И., Ситанов Д.В. // ТВТ. 2008. Т. 46. № 1. С. 15-22;
Efremov A.M., Svetstov V.I., Sitanov D.V. // *Tepl. Vys. Temp.* 2008. V. 46. N 1. P. 15-22 (in Russian).
8. Дунаев А.В., Пивоваренок С.А., Семенова О.А., Ефремов А.М., Светцов В.И. // Физика и химия обработки материалов. 2010. №6. С. 42-46;
Dunaev A.V., Pivovarenok S.A., Semenova O.A., Efremov A.M., Svetstov V.I. // *Physika i khimiya obrabotki materialov.* 2010. N 6. P. 42-46 (in Russian).
9. Карякин Ю.В. Чистые химические вещества. Изд. 4-е. М.: Химия. 1974. 408 с.;
Karyakin Y.V. Pure chemical substances. Ed. 4 th. M.: Khimiya. 1974. 408 p. (in Russian).
10. Pearse R.W.B., Gaydon A.G. The identification of molecular spectra. Ed. 4th. New York: John Wiley & Sons. Inc. 1976. 407 p.
11. Стриганов А.Р., Свентицкий Н.С. Таблицы спектральных линий нейтральных и ионизированных атомов. М.: Атомиздат. 1966. 899 с.;
Striganov A.R., Sventitskiy N.S. Tables of spectral lines of neutral and ionized atoms. M.: Atomizdat. 1966. 899 p. (in Russian)
12. Пивоваренок С.А., Дунаев А.В., Мурин Д.Б., Ефремов А.М., Светцов В.И. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2011. Т. 54. Вып. 9. С. 48 – 52;
Pivovarenok S.A., Dunaev A.V., Murin D.B., Efremov A.M., Svetstov V.I. // *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2011. V. 54. N 9. P. 48 – 52 (in Russian).
13. Ефремов А.М., Куприяновская А.П., Светцов В.И. // Журнал прикладной спектроскопии. 1993. Т. 59. № 3–4. С. 221–225;
Efremov A.M., Kupriyanovskaya A.P., Svetstov V.I. // *Journal of applied spectroscopy.* 1993. V. 59. N 3–4. P. 628–632 (in Russian).
14. Пивоваренок С.А., Дунаев А.В., Мурин Д.Б., Ефремов А.М., Светцов В.И. // Теплофизика высоких температур. 2011. Т. 49. № 4. С. 509–512;
Pivovarenok S.A., Dunaev A.V., Murin D.B., Efremov A.M., Svetstov V.I. // *Tepl. Vys. Temp.* 2011. V. 49. N 4. P. 509-512 (in Russian).
15. Светцов В.И., Ефремов А.М., Куприяновская А.П. // Химия высоких энергий. 1993. Т. 27. № 1. С. 88-91;
Svetstov V.I., Efremov A.M., Kupriyanovskaya A.P. // *Khimiya vysokikh energiy.* 1993. V. 27. N 1. P. 88-91 (in Russian).
16. Ефремов А.М., Юдина А.В., Светцов В.И. // Теплофизика высоких температур. 2012. Т. 50. №1. С. 1-9;
Efremov A.M., Yudina A.V., Svetstov V.I. // *Tepl. Vys. Temp.* 2012. V. 50. N 1. P. 1-9 (in Russian).

Кафедра технологии приборов и материалов электронной техники

К.И. Кобраков, В.И. Родионов, А.Г. Ручкина, Д.Н. Кузнецов, Г.С. Станкевич,
Л.И. Золина*, О.В. Ковальчукова**

СИНТЕЗ ГЕТАРИЛСОДЕРЖАЩИХ БИСАЗОКРАСИТЕЛЕЙ И ИССЛЕДОВАНИЕ ИХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ С ИОНАМИ И НАНОРАЗМЕРНЫМИ ЧАСТИЦАМИ МЕТАЛЛОВ

(Московский государственный текстильный университет им. А.Н. Косыгина,

*Московский государственный университет дизайна и технологии,

**Российский университет дружбы народов)

e-mail: kobrakovk@mail.ru

Описан синтез новых гетарилсодержащих азокрасителей и показано, что они образуют в растворах комплексы с ионами Fe, Ag, Cu, Cr состава 1:2, а также полимерные структуры с наноразмерными частицами серебра. Синтезированные красители обеспечивают хорошую устойчивость окрашенных тканей (хлопок, шерсть, шелк) к физико-химическим воздействиям.

Ключевые слова: гетарилазосоединения, красители, хелатирующие группы, ионы металлов, наноразмерные частицы, колорирование

Известно, что одним из приемов получения «наномодифицированных» текстильных материалов является нанесение на готовый материал (или изделие из него) «наномодификаторов» различного типа и назначения.

Одними из наиболее распространенных «наномодификаторов» являются наноразмерные частицы металлов и их производных (оксидов, солей). Из литературных источников следует, что с использованием этого приема получают разнообразные текстильные материалы, нашедшие практическое применение [1-3]. В частности, это материалы из волокна X-static (фирма «Noble»), чулочно-носочные изделия компаний «JR Nanotech» и «SoleFresh» и др.

Однако в опубликованных работах нам не удалось обнаружить данных, объясняющих механизм фиксации наночастиц металлов на волокне, что, в свою очередь, препятствует оптимизации процесса обработки материала.

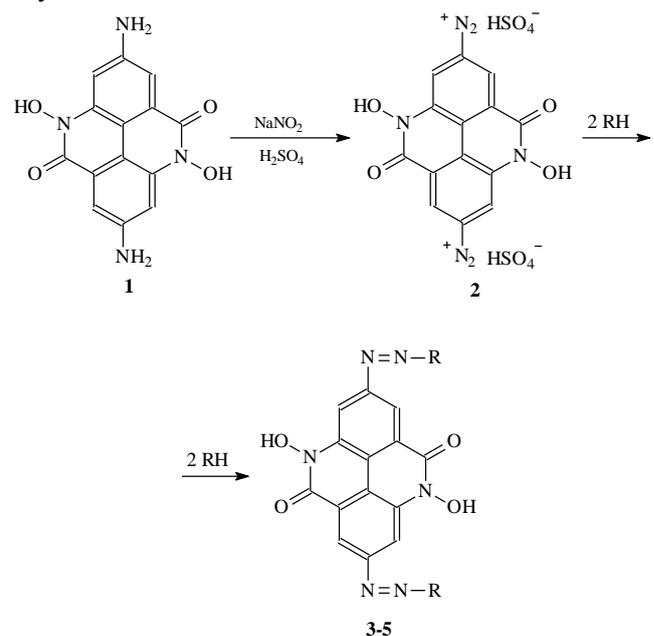
Ранее нами было показано, что ряд производных фенантрена и диазапирена взаимодействует в этанольных и диметилформамидных растворах с наноразмерными частицами Ag, Cu и Fe с образованием соответствующих комплексных соединений, содержащих от 6 до 10 лигандов на одну наноразмерную частицу [4].

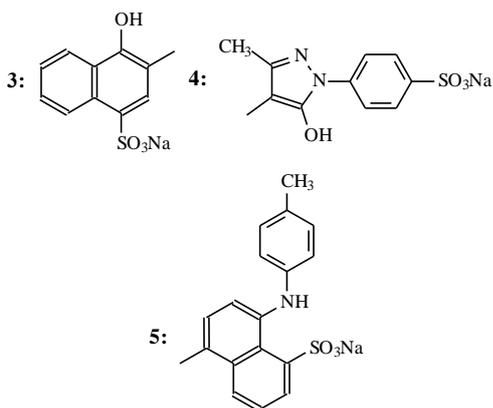
В развитие работы, с целью поиска новых, эффективных сорбционно-активных волокнистых материалов [5,6] одно из производных диазапирена, а именно 2,7-диамино-4,9-дигидрокси-5,10-диоксо-4,5,9,10-тетрагидро-4,9-диазапирен **1**, было использовано для получения сорбционно-активного волокна, которое сорбирует наноразмерные

частицы меди из водных растворов в статических условиях [7].

С учетом полученных результатов, а также в целях исследования механизма координации наноразмерных частиц металлов на обрабатываемом текстильном материале нами на основе гетероциклического диамина **1** осуществлен синтез трех красителей **3-5** и изучено их взаимодействие с солями и наноразмерными частицами металлов, а также проведено крашение синтезированными красителями образцов хлопковой, шелковой и шерстяной ткани и изучена устойчивость окраски к действию физико-химических факторов.

Синтез неописанных ранее красителей **3-5** осуществлен по схеме:





Красители **3-5** охарактеризованы электронными спектрами поглощения, индивидуальность подтверждена методом бумажной хроматографии.

Для синтезированных красителей **3-5** проведено спектрофотометрическое изучение реакций комплексообразования с солями металлов и наночастицами серебра.

Установлено, что добавление солей металлов (железо, хром, медь, серебро) к растворам соединений **3-5** приводит к незначительному смещению длинноволновой полосы поглощения и небольшому уменьшению ее интенсивности (рис. 1).*

Появление в спектрах изобестических точек указывает на равновесие реакций комплексообразования [8,9]. Следует отметить, что изменения в спектрах при комплексообразовании соединений **3 – 5** близки к таковым при титровании в аналогичных условиях исходного 2,7-диамино-4,9-дигидрокси-5,10-диоксо-4,5,9,10-тетрагидро-4,9-диазапирена (рис. 2), что указывает на координацию синтезированных красителей **3 – 5** с металлами через формирование металлохелатного цикла с участием диазапиренового фрагмента молекул, то есть аналогично исходному диамину и диамину, закрепленному на поликапроамидном волокне.

По результатам спектрофотометрического титрования построены кривые насыщения и определен состав комплексов в растворе: M_2L ($M = Fe^{3+}$, Ag^+ , Cu^{2+} , Cr^{3+} , $L=3-5$). Подобный состав комплексов указывает на то, что в комплексообразовании участвуют сразу два хелатирующих фрагмента диазапиренового цикла [4,10].

При изучении процессов взаимодействия соединений **3 – 5** с раствором, содержащим наноразмерные частицы серебра, сначала были запи-

* Так как спектры, полученные для всех изученных металлов однотипны, то в качестве примера приведен спектр, полученный для раствора $FeCl_3$ красителя **3**.

саны электронные спектры при добавлении небольших количеств раствора серебра в дистиллированную воду (рис. 3).

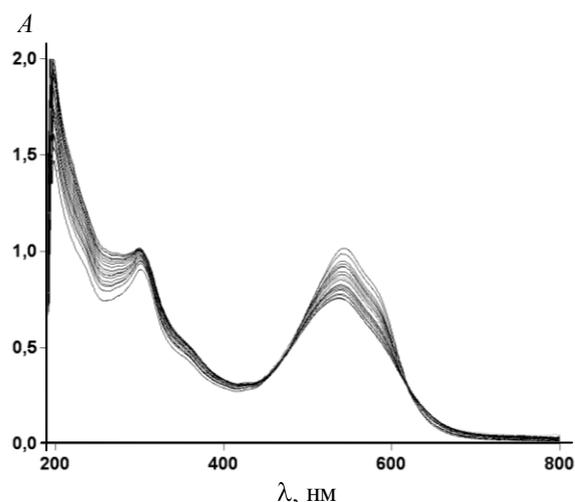


Рис. 1. Изменение в электронном спектре поглощения этанольного раствора соединения **3** при постепенном добавлении раствора $FeCl_3$

Fig. 1. Changes in the electronic absorption spectrum of ethanol solution of compound **3** with the gradual addition of a solution of $FeCl_3$

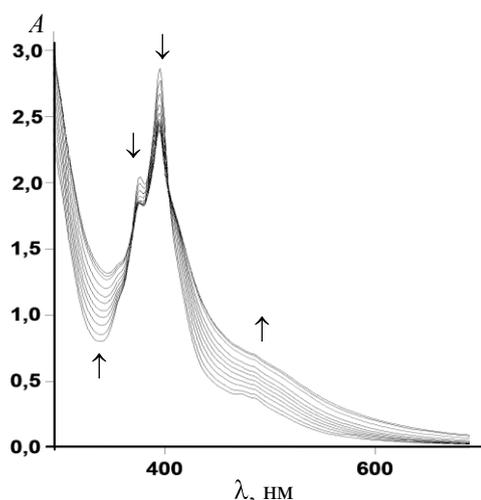


Рис. 2. Изменение в электронном спектре поглощения при постепенном добавлении водного раствора хлорида железа (III) к водно-диметилформамидному раствору 2,7-диамино-4,9-дигидрокси-5,10-диоксо-4,5,9,10-тетрагидро-4,9-диазапирена

Fig. 2. Changes in the electronic absorption spectrum at gradual addition of an aqueous solution of iron chloride (III) to the water-dimethylformamide solution of 2,7-diamino-4,9-dihydroxy-5,10-dioxo-4,5,9,10-tetrahydro-4,9-diazapyrene

Как видно из рис. 3, раствор наноразмерных частиц серебра характеризуется значительным поглощением в области 408 нм, что практически совпадает с максимумом поглощения длинноволновой полосы соединения **4**. В связи с этим, спектрофотометрическое титрование раствором наноразмерных частиц серебра изучали на примере соединений **3 и 5**.

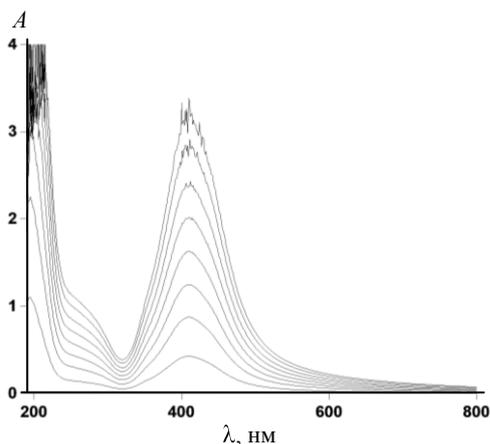


Рис. 3. Изменение в электронном спектре при постепенном добавлении раствора, содержащего наноразмерные частицы серебра ($C = 0,3\%$ по массе), в дистиллированную воду
 Fig. 3. Changes in the electronic spectrum at the gradual addition of a solution containing nano-sized particles of silver ($C = 0.3\%$ by weight) to distilled water

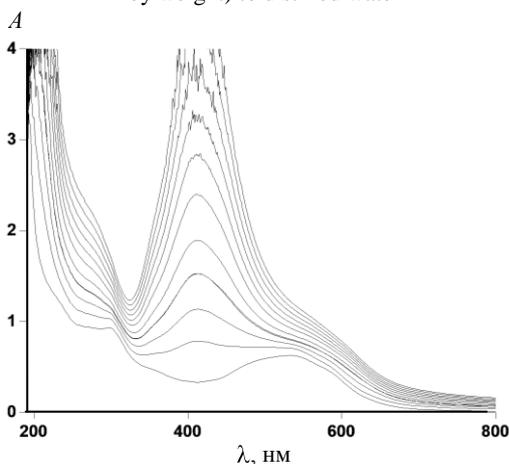


Рис. 4. Изменение в электронном спектре при постепенном добавлении раствора, содержащего наноразмерные частицы серебра ($C = 0,3\%$ по массе), в раствор соединения 3
 Fig. 4. Changes in the electronic spectrum at the gradual addition of a solution containing silver nanoparticles ($C = 0.3\%$ by weight) to solution of compound 3

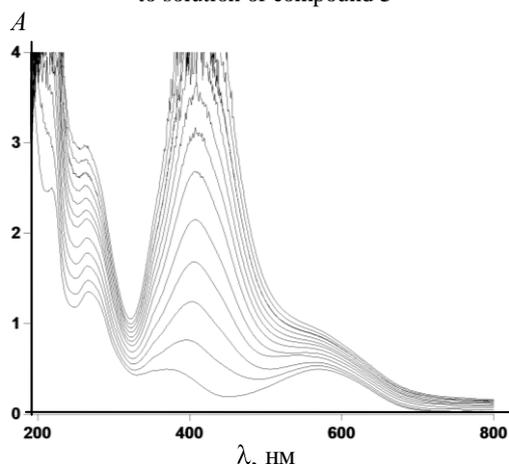


Рис. 5. Изменение в электронном спектре при постепенном добавлении раствора, содержащего наноразмерные частицы серебра ($C = 0,3\%$ по массе), в раствор соединения 5
 Fig. 5. Changes in electronic spectrum at the gradual addition of a solution containing nano particles of silver ($C = 0.3\%$ by weight) to solution of compound 5

Таблица

Результаты устойчивости окрашенных образцов к физико-химическим воздействиям
 Table. Results of stability of coloured samples to physical and chemical actions

№ соединения	Физико-химические воздействия				
	Материал (цвет)	Сухое трение*	Мокрое трение*	Стирка**	Пот**
3	шерсть (фиолетовый)	4-5/4-5	4-5/4-5	1-2/3-4/1	3/2-3/1
	шелк (фиолетовый)	4-5/4-5	2/4	1/3/1	2/2/1
	хлопок (фиолетовый)	4-5/5	5/4-5	2/1/1	4/1/1
4	шерсть (оранжевый)	4/4-5	3/3-4	2-3/4-5/1-2	2-3/2-3/1-2
	шелк (оранжевый)	4-5/5	3-4/5	1/4/2	2/3/3
	хлопок (оранжевый)	4-5/5	5/4-5	2/1/1	4-5/2/2-3
5	шерсть (оливковый)	4/5	4/5	2/4/2-3	2-3/3-4/3
	шелк (синий)	4-5/5	2/5	2-3/2-3/2-3	3-4/2-3/4
	хлопок (синий)	4-5/5	5/4-5	3/2/2	4-5/3/2-3

Примечание: * В случае сухого и мокрого трения первая цифра соответствует оценке изменения первоначальной окраски окрашенного образца, вторая цифра соответствует оценке степени закрашивания белого хлопкового волокна. ** В случае мокрых обработок первая цифра соответствует оценке изменения первоначальной окраски окрашенного образца, вторая цифра соответствует оценке степени закрашивания белого материала из того же волокна, третья цифра соответствует оценке степени закрашивания смежной хлопчатобумажной ткани

Note: *In the case of dry and wet friction the number corresponds to estimation of original color change of colored sample, the second number corresponds to estimation of coloring degree of white cotton. ** In case of wet treatments the first number corresponds to estimation of original color change of colored sample, the second number corresponds to the evaluation of the coloring degree of white material from the same fiber, the third number corresponds to assessment of coloring degree of mixed cotton fabric

Согласно результатам исследования (рис. 4,5), добавление раствора наноразмерных частиц к растворам соединений 3 и 5 приводит к общему повышению фона и небольшому гипсохромному смещению длинноволновых полос поглощения соединений 3 и 5.

Исходя из кривых насыщения, можно предположить, что состав соединений в растворах составляет $(Ag_x)L$ ($L = 3, 5$), то есть соотношение реагирующих частиц равно 1:1. Вероятно, коллоидные частицы Ag образуют с органическими молекулами 3 и 5 полимерные структуры с координацией по хелатирующим группам диазапиренового фрагмента молекул.

Синтезированными красителями 3-5 проведено крашение образцов хлопчатобумажной и

шелковой ткани по технологии крашения прямыми красителями, а также образцов шерстяной ткани по технологии крашения кислотными красителями.

Результаты испытаний устойчивости окрашенных образцов текстильных материалов к физико-химическим воздействиям приведены в таблице.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Электронные спектры поглощения водно-этанольных растворов **3-5** в присутствии солей металлов записывали на спектрофотометре Cary 50 в интервале длин волн 200 – 700 нм. Расчет констант диссоциации органических молекул и констант образования их металлокомплексов проводили по известным методикам [8, 11]. Контроль за ходом реакций и чистотой полученных соединений вели с помощью ТСХ на пластинках Silufol UV-254.

Диазотирование 2,7-диамино-4,9-дигидрокси-5,10-диоксо-4,5,9,10-тетрагидро-4,9-диазепирена 1. 0,90 г (0,003 моль) диамина постепенно прибавили к 2,5 мл конц. серной кислоты. Смесь размешивали при комнатной температуре до полного растворения диамина. Раствор охладили до 5°C и в течение 30 минут к нему прибавили нитрозилсерную кислоту, приготовленную из 0,42 г (0,006 моль) нитрита натрия и 3,0 мл конц. серной кислоты. Диазотирование заканчивали, когда проба реакционной массы, растворенная в 2 – 3 мл воды не образовывала мути и давала положительную реакцию с R-солью. Процесс длится около 3 часов. Образовавшееся бисдиазосоединение **2** вылили на лед (20 г) и полученную суспензию использовали для азосочетания.

Азосоединение 3: 1,47 г (0,005 моль) натриевой соли 1-гидрокси-4-сульфонафталина растворили в 30 мл воды, постепенно добавили 6,0 г кальцинированной соды. Полученный раствор охладили до 0°C и порциями прибавили к нему суспензию бисдиазосоединения **2** и одновременно водный 20% раствор кальцинированной соды, следя за тем, чтобы температура реакционной массы не поднималась выше 5°C, а pH среды оставалась щелочной по индикаторной бумаге «Бриллиантовая желтая». Затем массу перемешивали еще 2 часа и оставили на ночь. Проба (с R-солью) на присутствие диазосоединения отрицательная. Выпавший краситель отфильтровали, промыли водой, подкисленной соляной кислотой (концентрация < 1%), высушили. Получили 1,46 г (60,8 от теоретического) красителя в виде фиолетовых кристаллов. Хроматограмма на бумаге «Filtrak» (элюент – вода:этанол:25% NH₄OH = 1:1:1) дает

пятно с R_f = 0,11. ЭСП (H₂O): λ_{max} = 530 нм, lg ε = 4,53.

Азосоединение 4: 1,53 г (0,006 моль) 1-[4'-сульфофенил]-3-метилпиразолона-5 растворили в 30 мл воды с добавлением 6,0 г кальцинированной соды. Далее азосочетание проводили по методике, аналогичной, что и в синтезе азосоединения **3**. Получили 2,17 г (83,5% от теоретического) красителя в виде кристаллов темно-бордового цвета. Хроматограмма на бумаге «Filtrak» (элюент – вода:этанол:25% NH₄OH = 1:1:1) дает пятно с R_f = 0,16. ЭСП (в воде): λ_{max} = 456 нм, lg ε = 4,26.

Азосоединение 5: 1,66 г (0,006 моль) 1-(N-4'-метилфенил)-амино-8-сульфонафталина растворили в 10 мл воды с добавлением 0,35 г кальцинированной соды. При этом реакция среды остается слабокислой. Полученный раствор быстро прибавили к суспензии бисдиазосоединения **2**, поддерживая температуру реакционной массы в пределах 18 - 20°C. После прибавления всего раствора азосочетание массу перемешивали еще 12 часов. Проба на присутствие бисдиазосоединения (проба «на вытек» с R-солью) положительная. Поэтому в реакционную массу добавили еще ~ 10% от первоначального количества 1-(N-4'-метилфенил)амино-8-сульфонафталина и продолжали перемешивание еще 2 часа до исчезновения следов соли диазония. После этого pH среды довели до слабокислой прибавлением 9,0 г кальцинированной соды в виде 20% водного раствора. В реакционной массе определяется ясный избыток азосочетания (проба с *n*-нитродиазобензолом). Выпавший осадок отфильтровали, промыли водой, подкисленной соляной кислотой (концентрация < 1%), снова водой, высушили. Получили 2,3 г (82,1% от теоретического) темно-синего порошка. Хроматограмма на бумаге «Filtrak» (элюент – вода : этанол : 25% NH₄OH = 1:1:1) дает пятно с R_f = 0,21. ЭСП (H₂O): λ_{max} = 568 нм; (в ДМФА): λ_{max} = 580 нм, lg ε = 4,32.

Крашение образцов шерстяного, хлопкового и шелкового волокна. Крашение волокон проводили по методикам крашения кислотными и прямыми красителями [12].

Испытания на устойчивость окраски образцов к физико-химическим воздействиям. Полученные окрашенные образцы исследовали на устойчивость к сухому и мокрому трению ГОСТ 9733.27-83 и мокрой обработке ГОСТ 9733.4-83 и ГОСТ 9733.6-83 (MS ISO 105C05) [13-15]. Устойчивость окраски образцов оценивалась по 5-ти бальной шкале серых эталонов.

ВЫВОДЫ

Установлено, что красители с хелатирующими группами, полученные на основе гетарил-

содержащего диамина, образуют координационные соединения состава 1:2 с ионами металлов (Fe^{3+} , Ag^+ , Cu^{2+} , Cr^{3+}) и полимерные структуры с наноразмерными частицами серебра.

Синтезированными красителями окрашены образцы шерстяной, шелковой, хлопковой тканей. Показано, что окрашенные образцы имеют удовлетворительную и хорошую устойчивость к физико-химическим воздействиям.

Полученные результаты позволяют перейти к изучению химизма закрепления наноразмерных частиц металлов на текстильных материалах.

Исследование выполнено при поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации, соглашение 14.В37.21.1088.

ЛИТЕРАТУРА

1. Lee H.Y., Park H.K., Lee Y.M., Kim K, Park S.B. // Chem. Commun (Camb). 2007. V. 28. P. 2959-2961.
2. Vigneshwaran N., Kathe A.A., Varadarajan P.V., Nanchane R.P., Balasubramanya R.H. // J. Nanosci Nanotechnol. 2007. V. 7. P. 1893-1897.
3. Сергеев Г.Б. Нанохимия. М.: МГУ. 2007. 336 с.; Sergeev G.B. Nanochemistry. M.: MSU. 2007. 336 p. (in Russian).
4. Волянский О.В., Цегельник О.А., Ковальчукова О.В., Дружинина Т.В., Страшнова С.Б., Кобраков К.И. // Сборник «Свиридовские чтения». 2010. № 6. С. 176-180; Volyanskiy O.V., Tsetelnik O.A., Kovalchukova O.V., Druzhinina T.V., Strashnova S.B., Kobrakov K.I. // Collection Sviridov's readings. 2010. N 6. P. 176-180 (in Russian).
5. Дружинина Т.В., Биккулова А.Р. // Химическая технология. 2007. № 4. С. 176-181; Druzhinina T.V., Bikkulova A.R. // J. Khimicheskaya Tekhnologiya. 2007. N 4. P. 176-181. (in Russian).
6. Ефимов Н.А., Козлов В.А., Натареев С.В., Никифорова Т.Е., Соловьева Е.А. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2012. Т. 55. Вып. 7. С. 22-27; Efimov N.A., Kozlov V.A., Natareev S.V., Nikiforova T.E., Solovyova E.A. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2012. V. 55. N 7. P. 22-27 (in Russian).
7. Цегельник О.А., Волянский О.В., Дружинина Т.В., Ковальчукова О.В., Кобраков К.И. // Хим. волокна. 2009. N 6. С. 3-6; Tsegel'nik O.A., Volyanskiy O.V., Druzhinina T.V., Kovalchukova O.V., Kobrakov K.I. // Khim.volokna. 2009. N 6. С. 3-6. (in Russian).
8. Бек М., Надпал И. Исследование комплексообразования новейшими методами. М.: Мир. 1989. С. 549; Beck M., Nadpal I. Complexation study of new methods. M.: Mir. 1989. 549 p. (in Russian).
9. Рябов М.А., Никифоров Е.В., Зайцев Б.Е., Наумова И.А. // ЖНХ. 1990. Т. 35. Вып. 7. С. 199-206; Ryabov M.A., Nikiforov E.V., Zaiytsev B.E., Naumova I.A. // Zhurnal Neorganicheskoiy Khimii. 1990. T. 35. N 7. P. 199-206 (in Russian).
10. Ковальчукова О.В., Цегельник О.А., Страшнов П.В., Зайцев Б.Е., Страшнова С.Б., Волянский О.В., Кобраков К.И. // ЖНХ. 2010. Т. 55. № 5. С. 1-5; Kovalchukova O.V., Tsegel'nik O.A., Strashnov P.V., Zaiytsev B.E., Strashnov S.B., Volyanskiy O.V., Kobrakov K.I. // Zhurnal Neorganicheskoiy Khimii. 2010. T. 55. N 5. P. 1-5 (in Russian).
11. Альберт А., Сергент Е. Константы ионизации кислот и оснований. М.-Л. Химия. 1964. 180 с.; Albert A., Sergeant E. Ionization constants of acids and bases. M.-L. Khimiya. 1964. 180 p. (in Russian).
12. Булушева Н.Е. Базовый лабораторный практикум по химической технологии волокнистых материалов. М.: РИО МГТУ. 2000. 330 с.; Bulusheva N.E. Basic laboratory practical work on the chemical technology of fibrous materials. M.: RIO MG TU. 2000. 330 p. (in Russian).
13. ГОСТ 9733.4-83. Материалы текстильные. Метод испытания устойчивости окраски к стиркам. М.: Изд-во Стандартов. 1985; State standard 9733.4-83. Textiles. Method of testing color fastness to washing. M.: Izd-vo Standartov. Russ. Fed. 1985 (in Russian).
14. ГОСТ 9733.27-83. Материалы текстильные. Метод испытания устойчивости окраски к трению. М.: Изд-во Стандартов. 1985; State standard 9733.27-83. Textiles. Method of testing color fastness to abrasion. M.: Izd-vo Standartov. Russ. Fed. 1985 (in Russian).
15. ГОСТ 9733.6-83. Материалы текстильные. Метод испытания устойчивости окраски к «поту». М.: Изд-во Стандартов. 1985; State standard 9733.6-83. Textiles. Method of testing color fastness to "sweat". M.: Izd-vo Standartov. Russ. Fed. 1985 (in Russian).

Кафедра органической химии и химии

Н.Ч. Мовсум-заде*, Г.Ю. Александрова**

КОРРЕЛЯЦИЯ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВА N-СОДЕРЖАЩИХ ГЕТЕРОЦИКЛОВ
КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИМИ РАСЧЕТАМИ(*Институт кибернетики НАН Азербайджана,
**Уфимский государственный нефтяной технический университет)
e-mail: nazrin-zade@mail.ru, zaika_25.str@mail.ru*Посредством гибридного метода функционала плотности B3LYP с базисным набором 6-31G(d,p) в сочетании с программой Gaussian осуществлен расчет молекулярных структур замещенных нитрилов и образованных из них производных s-триазина.***Ключевые слова:** квантово-химический расчет, строение молекул, DFT B3LYP, тримеризация нитрилов, гетероциклические соединения

Многие гетероциклические соединения обладают биологической активностью. В ряду азотсодержащих гетероциклов найдены вещества с различными пестицидными свойствами (гербициды, фунгициды, акарициды, инсектициды, стимуляторы и ингибиторы роста растений) и лекарственные вещества, проявляющие нейротропную, кардиотропную, бронхорасширяющую, сосудорасширяющую, противогрибковую, антигельминтную и другие виды активности. Особый интерес представляют производные симметричных триазинов, обладающие широким спектром и высокой степенью биологической активности [1,2].

Триазины — сильные основания, дают соли с кислотами. Замещенные триазины получают, например, из цианурхлорида [3] или тримеризацией нитрилов карбоновых кислот [4].

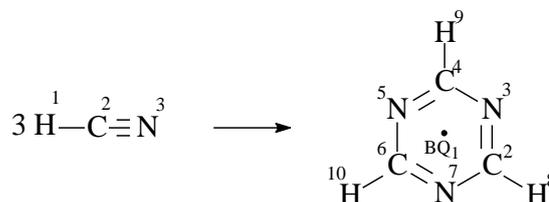
В настоящее время производные триазинов (главным образом s-триазина) нашли применение в качестве гербицидов и в производстве пластических масс. Особенно эффективны гербициды атразин (2-хлор-4-этиламино-6-изопропиламино-s-триазин), симазин [2-хлор-4,6-бис-(этиламино)-s-триазин], пропазин [2-хлор-4,6-бис-(изопропиламино)-s-триазин], прометрин [2-метилтио-4,6-бис-(изопропиламино)-s-триазин].

Атразин и симазин используются для борьбы с сорняками в посевах кукурузы, пропазин и прометрин — в посевах моркови, проса и других злаков с той же целью. В повышенных дозах триазиновые гербициды могут использоваться и в качестве ядов против грызунов, например крыс.

Способность производных s-триазинов к полимеризации привела к промышленному производству хрупких, прозрачных и стекловидных смол. Аллилтриазиновые и винилтриазиновые смолы можно использовать в производстве стеклопластиков, формованных и литевых изделий и покрытий. Но особенно полезными с практиче-

ской точки зрения оказались меламиноформальдегидные смолы. Они инертны, неплавки и полупрозрачны; их можно формовать, использовать для получения стеклопластиков, для электроизоляционной пропитки бумаги и древесины. Эти смолы обладают рядом преимуществ по сравнению с мочевиноформальдегидными смолами: более тверды, водо- и теплостойки и т.д.

При рассмотрении особенностей в химическом поведении ароматической молекулы многое зависит от того, насколько система, выведенная из ароматического состояния, способна к реароматизации при соответствующих условиях реакции. Признаки ароматичности соединения в его основном состоянии здесь уже не играют определенной роли. Так, s-триазин плохо реагирует с электрофильными агентами, часто раскрывает цикл под действием нуклеофильных реагентов, и только высокая термическая стабильность напоминает об ароматической природе s-триазина. (Пары s-триазина даже при нагревании до 600°C не разлагаются с выделением синильной кислоты).



Геометрическое строение нитрилов, тримеризация которых может привести к исследуемым триаминам, рассчитывалось широко используемым в настоящее время неэмпирическим методом с использованием квантово-химических программ FIREFLY [5]. Для проведения расчетов нами был использован широко применяющийся гибридный метод функционала плотности B3LYP с базисным набором 6-31G(d,p), основанным на

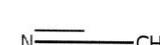
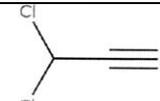
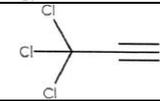
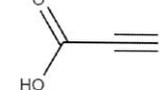
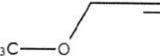
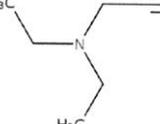
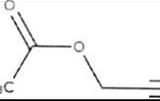
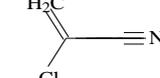
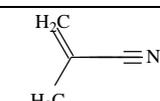
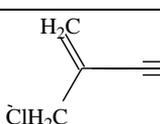
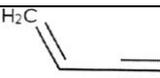
сочетании метода Хартри-Фока и теории функционала плотности [6] с использованием программы Gaussian [7].

В табл. 1 приведены длины нитрильной и соседней С-С связей. Как видно, различные заместители при нитрильной группе слабо влияют на

длину тройной связи, которая колеблется в интервале 1,148-1,1663 Å и подтверждается расчетными данными, приведенными в [8,9]. Расстояние же $r(\text{C-CN})$ варьирует в большем диапазоне, от 1,421 до 1,4847 Å.

Таблица 1

Геометрические параметры замещенных нитрилов, рассчитанные методом B3LYP/6-31(d,p)
Table 1. Geometric parameters of substituted nitriles calculated with the B3LYP/6-31(d,p) method

Параметры Соединение	XCN, X=	Длины связей, Å		Углы, град $\text{C}^3\text{C}^2\text{N}^3$
		$r(\text{C}\equiv\text{N})/\text{Å}$ 	$r(\text{C-CN})/\text{Å}$ 	
HCN	H	1,148	-	179,98
	CH ₃	1,1624	1,458	179,91
	CCl ₂ H	1,1628	1,4536	178,63
	CCl ₃	1,1632	1,4556	179,96
	CClH ₂	1,1626	1,4534	179,39
	COOH	1,1645	1,4544	179,20
	CH ₂ OCH ₃	1,1618	1,4653	178,48
	CH ₂ N(C ₂ H ₅) ₂	1,1640	1,4847	176,79
	CH ₂ OC(=O)CH ₃	1,1619	1,4603	178,26
	C(Cl)CH ₂	1,1633	1,421	179,91
	C(CH ₂)CH ₃	1,1637	1,423	179,15
	C(CH ₂)CH ₂ Cl	1,1639	1,427	178,38
	CH=CH ₂	1,1663	1,4263	178,89

Как и следовало ожидать, тримеризация ведет (табл. 1) к существенным изменениям в геометрическом строении мономерного фрагмента. Так, длина кратной С-N-связи увеличивается в

среднем от 1,148 до 1,663 Å, что соответствует уменьшению порядка тройной связи. Любопытно отметить, что заместители, уменьшающие длину связи в исходных нитрилах, подобным же образом

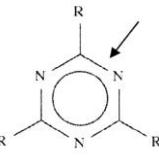
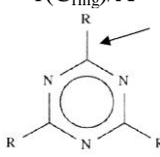
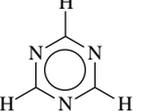
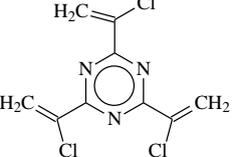
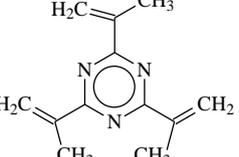
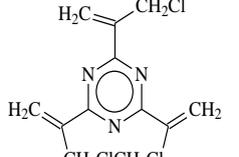
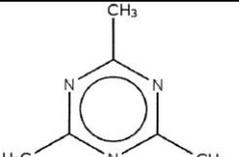
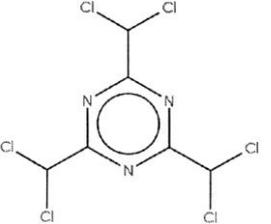
вливают и на длину связи в ароматическом кольце: так, для $R=CCl_2H$ и CH_2OCH_3 длина кратной CN-связи минимальна как в нитрилах, так и в триазилах. Кроме того, можно отметить тенденцию, что последовательное замещение атомов водорода в метильной группе атомами хлора приводит к удлинению CN-связи. Справедливо и другое утверждение: группы, удлиняющие длину тройной связи в нитрилах, оказывают такое же влияние и на межатомные расстояния триазинового цикла, что

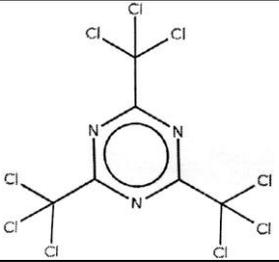
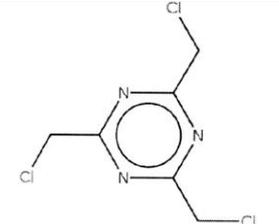
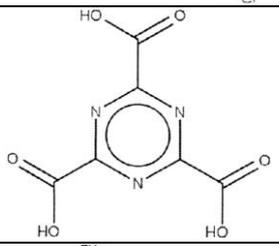
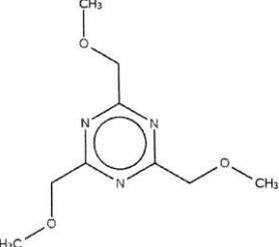
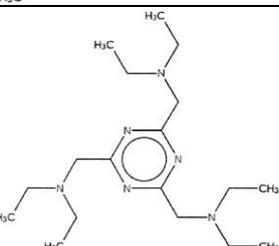
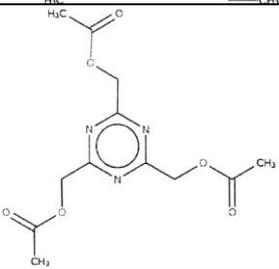
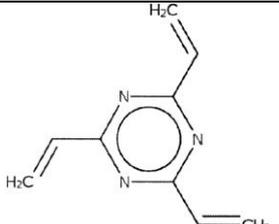
хорошо видно на примере винильной группы. Сильное влияние винильной группы, по всей видимости, имеет простое объяснение: делокализация π -электронной плотности приводит к заселению разрыхляющих орбиталей как нитрильной группы, так и триазинового кольца, и, следовательно, к уменьшению порядков соответствующих связей.

Ароматическая структура s-триазина образуется за счет трех π -электронов атомов углерода

Таблица 2

Геометрическое строение замещенных триазинов, рассчитанное методом B3LYP/6-31(d,p)
Table 2. Geometric parameters of substituted triazines calculated with the B3LYP/6-31(d,p) method

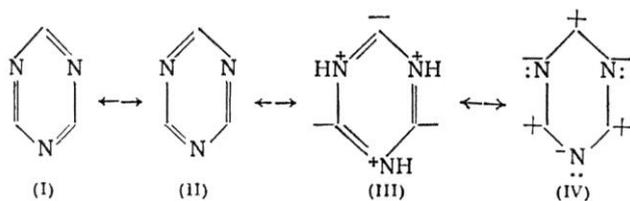
Параметры Соединение	$(XCN)_3$, X=	Длины связей, Å		Углы, град		
		$r(C\equiv N)/\text{Å}$ 	$r(C_{\text{ring}})/\text{Å}$ 	$C^1N^2C^3$	$N^2C^3N^4$	$C^5C^1N^2$
	H	1,334	-	114,61	125,38	-
	$C(Cl)CH_2$	1,337	1,520	117,34	122,66	109,99
	$C(CH_3)CH_2$	1,353	1,518	117,45	122,68	118,02
	$C(CH_2Cl)CH_2$	1,351	1,513	117,5	122,61	118,07
	CH_3	1,342	1,500	117,22	122,78	117,88
	CCl_2H	1,333	1,514	177,64	122,51	118,12

	CCl_3	1,347	1,541	177,78	122,48	118,14
	CClH_2	1,343	1,502	117,43	122,39	118,56
	COOH	1,344	1,525	117,34	122,32	109,87
	CH_2OCH_3	1,344	1,515	118,14	122,34	109,47
	$\text{CH}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	1,346	1,517	118,12	122,39	109,99
	$\text{CH}_2\text{OC}(=\text{O})\text{CH}_3$	1,340	1,514	118,09	122,41	109,76
	$\text{CH}=\text{CH}_2$	1,352	1,472	117,30	122,70	117,69

и трех π -электронов атомов азота. Степень делокализации этих электронов достаточно велика и обеспечивает энергетический выигрыш при образовании s-триазинового кольца при конденсации

формамида или синильной кислоты. Наличие трех орбиталей с неподеленными электронными парами у атомов азота, выходящих за пределы кольца, придает специфический характер электронной структуре s-триазина. Неподеленные пары электронов, испытывая сильное влияние ароматического кольца, в свою очередь, ослабляют циклическую π -сопряженную систему. Поэтому s-триазиновое кольцо легко раскрывается под действием нуклеофильных реагентов.

Рассчитано, что угол C-N-C в s-триазине составляет не 120° , как этого требует состояние sp^2 -гибридизации атома азота, а лишь $114,61^\circ$. Отсюда следует, что неподеленная пара электронов имеет более s-характер, чем при чистой sp^2 -гибридизации, т.е. в меньшей степени сопряжена с кольцевой ароматической системой s-триазина. Более активный характер неподеленной электронной пары атома азота в s-триазине был бы совершенно очевиден, если бы была зафиксирована большая, чем в других азотсодержащих гетероциклах, основность атома азота. Но величина основности в данном случае не может служить критерием активности электронной пары. Дело в том, что s-триазин обладает как основными, так и кислотными свойствами. Проявление s-триазином тех или иных свойств зависит не только от природы взаимодействующего с ним реагента, но и от величины вклада соответствующей резонансной структуры в формальное изображение состояния молекулы:



В резонансных структурах I и II атом водорода при атомах углерода достаточно подвижен, поскольку каждый из последних находится между двумя электроотрицательными атомами азота. В результате этого s-триазин проявляет кислотные свойства. В резонансных структурах III и IV s-триазин выступает как основание. С помощью изображенных резонансных структур можно найти и объяснение тому факту, что s-триазин не имеет дипольного момента. Наконец, те же резонансные структуры означают, что электрофильное замещение по атомам углерода кольца s-триазина сильно затруднено, поскольку это действие связано с нарушением ароматичности кольца.

На основании расчетов можно однозначно утверждать, что длина $R(C=N)$ связи в триазиновом кольце меняется от CH_3 — 1,342 → до фраг-

мента $CH=CH_2$ — 1,352. В случае длины кольца $R(C_{ring})$ наибольшее значение зафиксировано при фрагменте CCl_3 — 1,541, и наименьшее значение при фрагменте CH_3 — 1,500, что определяет сильное влияние гетероатома, в нашем случае трех атомов хлора.

Отдельный интерес представляют результаты расчетов гетероциклических систем с 1,2,3,4 атомами азота в кольце. Особенности реакционной способности гетероароматических соединений определяются распределением электронной плотности в цикле, которая, в свою очередь, зависит от типов гетероатомов и их электроотрицательности.

Для шестичленных гетероциклов (пиридиновый тип) пониженная по сравнению с бензолом электронная плотность ведет к пониженной нуклеофильности этих соединений: реакции электрофильного замещения идут в жестких условиях.

Для азотсодержащих гетероциклических соединений с азотом пиридинового типа π -электронная плотность максимальна именно на атоме азота. Соответственно, атаки электрофилов в этом случае направляются на пиридиновый атом азота.

Электрофильность гетероароматических соединений растет при падении π -электронной плотности, то есть при увеличении числа гетероатомов и, при их равном числе, выше для шестичленных, по сравнению с пятичленными, гетероциклами. Так, для пирролов и индолов реакции нуклеофильного замещения атипичны, пиридин и бензимидазол аминируются амидом натрия, а 1,3,5-триазин быстро гидролизует до формиата аммония уже в водном растворе. В табл. 3 представлены геометрические параметры гетероциклических систем.

В пиридине атом азота находится в sp^2 -гибридном состоянии, в пиперидине — sp^3 . Неподеленная электронная пара азота в пиридине имеет в большей степени s-характер, чем в пиперидине, ее энергетический уровень лежит ниже, и энергия связи с протоном меньше. Иными словами, атом азота в пиридине имеет более высокую электроотрицательность, и менее склонен отдавать свою НЭП в общее пользование.

Энергия резонанса для 1,2,4-триазина составляет 75 кДж/моль, что гораздо ниже значений для пиридина — 96,2 кДж/моль. В то же время молекула 1,2,4-триазина более прочна по сравнению с ближайшими аналогами: 1,2,3- и 1,3,5-триазином. Расчетные значения суммарной энергии связей в молекулах составляют, кДж/моль: 1,2,4-триазина—1215,9; 1,3,5-триазина—1031,4; 1,2,3-триазина—1170,7. Для пиридина подобный расчет суммарной энергии связи дает 2499,9 кДж/моль, что хорошо согласуется как с приведенными вы-

ше значениями энергии резонанса, так и с данными по реакционной способности.

Таблица 3

Геометрические параметры N-содержащих гетероциклов, рассчитанные методом B3LYP/6-31(d,p)
Table 3. Geometric parameters of N-containing heterocycles calculated with the B3LYP/6-31(d,p) method

Параметры Соединение	Длины связей, Å			Углы, град						Дип. момент
	r(C-N)	r(C-C)	r(N-N)	CNC	NCN	CCC	CCN	NNN	CNN	
	1.340	1.396	-	117.25	-	118.46	123.65	-	-	2,375626
	1.339	1.395	-	115.94	127.06	116.53	122.26	-	-	2,476229
	1.334	-	-	114.61	125.73	-	-	-	-	0,000114
	1.342	1.388	1.326	-	-	114.84	122.04	121.46	119.81	5,242632
	1.337	1.4	1.334	114.43	126.93	-	121.55	-	118.28	2,740517
	1.329	1.394	1.336	-	-	-	120.04	121.77	118.19	4,788674
	1.341	-	1.325	-	-	-	120.04	120.39	118.05	2,735358
	1.34	-	1.324	-	126.24	-	-	-	116.18	0,000001

ЛИТЕРАТУРА

1. Мельников Н.Н. Пестициды. Химия, технология и применение. М.: Химия. 1987. 547 с.;
Melnikov N.N. Pesticides. Chemistry, technology and application. M.: Khimiya. 1987. 547 p. (in Russian).
2. Пат. 46147999 США // РЖХ. 1987. 13066П;
US Patent 46147999// RZhKh. 1987. 13066P. (in Russian)
3. Иванский В.И. Химия гетероциклических соединений: Учеб. пособие для ун-тов. М.: Высшая школа. 1978. 559 с.;
Ivanskiy V.I. Chemistry of heterocyclic compounds: Class book for university. M.: Vysshaya Shkola. 1978. 559 p. (in Russian).
4. Катрицкий А., Лаговская Д. Химия гетероциклических соединений. Химическая энциклопедия в 5 т. 1985;
Katritskiy A., Lagovskaya D. Chemistry of heterocyclic compounds. Chemistry encyclopedia in 5 volume. 1985 (in Russian).
5. Granovsky A.A. URL [http:// classic.chem.msu.ru/gran/gamess/index.html](http://classic.chem.msu.ru/gran/gamess/index.html)
6. Becke A.D. // J. Chem. Phys. 1993. V. 98. N 7. P. 1372-1377.
7. Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B., Scuseria G.E., Robb M.A., Cheeseman J.R., Zakrzewski V.G., Montgomery J.A., Stratman Jr. R.E., Burant J.C., Dapprich S., Millam J.M., Daniels A.D., Kudin K.N., Strain M.C., Farkas O., Tomasi J., Barone V., Cossi M., Cammi R., Mennucci B., Pomelli C., Adamo C., Clifford S., Ochterski J., Petersson G.A., Ayala P.Y., Cui Q., Morokuma K., Malick D.K., Rabuck A.D., Raghavachari K., Foresman J.B., Cioslowski J., Ortiz J.V., Baboul A.G., Stefanov B.B., Liu G., Liashenko A., Piskorz P., Komaromi I., Gomperts R., Martin R.L., Fox D.J., Keith T., Al-Laham M.A., Peng M.A., Nanayakkara A., Gonzalez C., Challacombe C., Gill P.M.W., Johnson B., Chen W., Wong M.W., Andres J.L., Gonzalez C., Head-Gordon M., Replogle E.S., Pople J.A. Gaussian 98. Gaussian Inc. Pittsburgh. 1998.
8. Мовсум-заде Н.Ч. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2010. Т. 53. Вып. 7. С. 65-68;
Movsum-zade N.Ch. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Tekhnol. 2010. V. 53. N 7. P. 65-68 (in Russian).
9. Мовсум-заде Н.Ч. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2010. Т. 53. Вып. 8. С. 11-13;
Movsum-zade N.Ch. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Tekhnol. 2010. V. 53. N 8. P. 11-13 (in Russian).

Кафедра общей и аналитической химии

УДК 546.562-31

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

НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЕ ОКИСЛЕНИЕ МЕДИ В ПРОЦЕССЕ МЕХАНОХИМИЧЕСКОЙ АКТИВАЦИИ В ПАРО-АММИАЧНО-КИСЛОРОДНОЙ СРЕДЕ

(Ивановский государственный химико-технологический университет)

e-mail: ilyin@isuct.ru

Методами рентгенофазового, рентгеноструктурного анализа, термогравиметрии изучен процесс механохимического синтеза оксида меди из металлического порошка. Исследованы кинетические аспекты окисления в зависимости от времени и способа механоактивации.

Ключевые слова: оксид меди, механохимический синтез, окисление

Технический прогресс химической, нефтехимической и нефтеперерабатывающей промышленности тесно связан с применением катализаторов [1]. Это в полной мере относится и к ряду оксидов металлов, без использования которых невозможно представить современную промышленность. Применение их настолько широко, что охватывает практически все отрасли производства, в том числе производство катализаторов, носителей катализаторов, сорбентов. На сегодняшний день в качестве исходных компонентов катализатора используются растворы солей металлов, а это и большой расход реагентов, и необходимость строгого контроля параметров осаждения, и наличие значительного количества сточных вод. В литературе, и в большинстве работ последних лет большое внимание уделено активности катализаторов, однако данные по их селективности требуют проведения целого комплекса работ, направленного на разработку катализатора, обладающего как высокой активностью, так и селективностью.

В связи с этим, необходимым становится рассмотрение возможности использования в качестве компонентов сырья металлов. Применяя металлические порошки в качестве сырья для приготовления катализаторов, можно избежать загрязнения синтезируемого продукта, сократить число стадий, обеспечить высокую экономичность и экологичность процесса.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Механохимическую активацию порошка металлической меди (ГОСТ 8927-79) проводили в ролико-кольцевой вибромельнице VM-4 с частотой колебаний 930 мин^{-1} и достигаемом ускорении $3g$ при пропускании паро-аммиачно-кислородной смеси. Порошок металлической меди загружали в мельницу, туда же через штуцера в крышке реактора, который снабжен тепловой рубашкой, подавали парогазовую смесь и проводили механохимическую активацию в течение заданного времени. Реактор и мелющие тела были выполнены из сплава бронзы, для исключения предотвращения намола посторонних примесей.

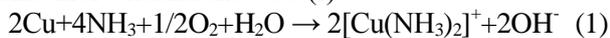
Рентгенографический анализ исследуемых образцов был проведен на дифрактометре ДРОН-3М с использованием $\text{Cu}_{K\alpha}$ -излучения. Стандартный графитовый монокроматор устанавливался на первичном рентгеновском луче [2]. ИК-спектрометрические данные в области $400\text{-}4000 \text{ см}^{-1}$ получены на спектрометре SPECORD M-80 и Фурье-спектрометре AVATAR 360 ESP. Образцы для съемки готовили по стандартным методикам – напылением на подложку CsI в вазелиновом масле. Измерение удельной поверхности проводили методом низкотемпературной адсорбции (десорбции) аргона на гелиево-азотной смеси с точностью не ниже 15 % на сорбтометре "Цвет 211" по методике, изложенной в работе [3]. Дифференциальный термический анализ проводили на дериватографе Q-1500D (фирма MOM, ВНР). Скорость нагрева образцов на воздухе составляла $5 \text{ }^\circ\text{C}/\text{мин}$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

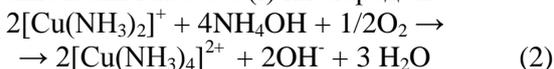
В ряде работ [4, 5] было показано, что взаимодействие металлической меди с водными растворами аммиака в присутствии кислорода является результатом действия двух конкурирую-

ших параллельных процессов. Аммиачный комплекс меди (II), образующийся как результат воздействия аммиака и кислорода на поверхность металлической меди (реакция 1), вновь вступая во взаимодействие с металлической медью, повышает общую скорость ее растворения.

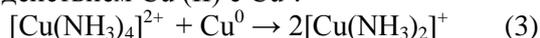
Согласно автокаталитическому механизму, медь растворяется трехступенчато с образованием аммиачного комплекса Cu (I):



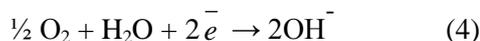
- окисление комплекса Cu (I) кислородом:



- взаимодействием Cu (II) с Cu⁰:



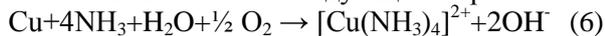
Изучение кинетики растворения меди в водных растворах аммиака и его солей при различном давлении кислорода показало, что на поверхности меди может восстанавливаться кислород:



В присутствии комплексообразователя этот процесс компенсируется реакцией:



Таким образом, общая реакция в этом случае может быть записана следующим образом:



Вследствие низкой скорости окисления металлической меди кислородом предложено проведение данного процесса в аммиачной среде. В водных растворах аммиака в присутствии кислорода медь способна растворяться из-за большой склонности к комплексообразованию. В связи с этим, была приготовлена паро-аммиачно-кислородная газовая смесь.

Анализ рентгенограмм показывает, что уже в начальный момент механической активации исчезают характерные рефлексы фазы металлической меди и по данным рентгенофазового анализа образуется сильно аморфизированный оксид одновалентной меди Cu₂O (рис. 1). Увеличение времени механообработки приводит к практически полному окислению металлической меди и на рентгенограммах появляются уширенные рефлексы фаз Cu₂O и CuO. Образующиеся аммиачные комплексы одновалентной и двухвалентной меди при интенсивных механических воздействиях разлагаются с образованием оксида CuO по реакции:



Как следует из реакции 6, исходными веществами для образования аммиачных комплексов меди служат кислород, аммиак и вода. Следовательно, влага является необходимым компонентом данной реакции. Однако избыток влаги на

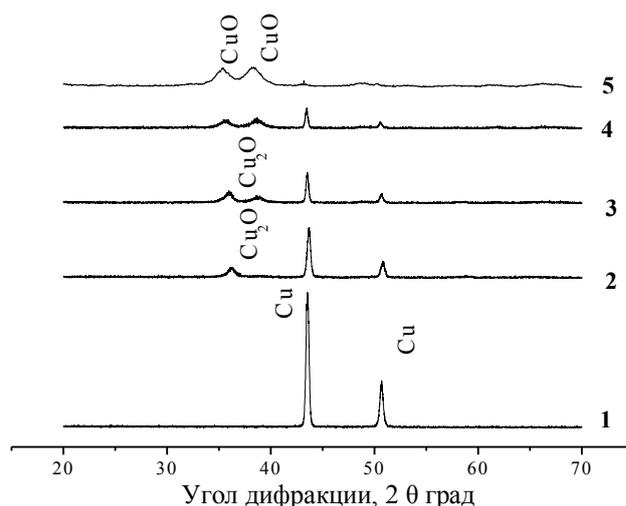


Рис. 1. Изменение рентгенограмм в процессе механохимического окисления металлической меди паро-аммиачно-кислородной смесью. Состав паро-аммиачно-кислородной смеси:

12% – 8% – 80%. Время механической активации: 1 – 15 мин; 2 – 30 мин; 3 – 45 мин; 4 – 60 мин; 5 – 90 мин

Fig. 1. Changing the X-ray patterns in the process of mechanochemical oxidation of metallic copper by vapor - ammonia-oxygen mixture. Vapor composition of ammonia-oxygen mixture: 12% - 8% - 80%. Time of mechanical activation: 1 – 15 min; 2 – 30 min; 3 – 45 min; 4 – 60 min; 5 – 90 min

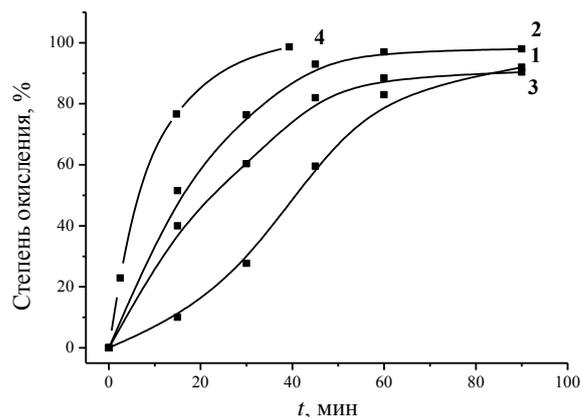


Рис. 2. Зависимость степени превращения порошка металлической меди от времени МА. Состав паро-аммиачно-кислородной смеси: 1 - 12% – 8% – 80%; 2 - 15% – 10% – 75%; 3 - 20% – 15% – 65%; 4 - 15% – 10% – 75%. Температура процесса: 1 - 3 T = 20-66 °C; 4 - T = 105 – 115 °C

Fig. 2. Dependence of conversion degree of copper metal powder on the time of treatment. Composition of vapor-ammonia-oxygen mixture: 1 - 12% - 8% - 80%; 2 - 15% - 10% - 75%; 3 - 20% - 15% - 65%; 4 - 15% - 10% - 75%. Process temperature: 1 - 3 T = 20-66 °C; 4 - T = 105 – 115 °C

поверхности меди будет затруднять доступ к поверхности меди как кислорода, так и аммиака. Таким образом, необходимо подобрать такое соотношение компонентов газовой смеси, которое бы являлось оптимальным и обеспечивало максимальную степень окисления меди. Изменяя соотношение компонентов в системе H₂O:NH₃:O₂, мы получаем различные степени окисления меди. Методом химического анализа была оценена степень окисления меди паро-аммиачно-кислородной

смесью с различным соотношением $\text{H}_2\text{O}:\text{NH}_3:\text{O}_2$. Как видно из графика зависимости степени превращения порошка металлической меди от времени МА (рис. 2), наиболее высокая степень окисления меди достигается при следующем составе окислительной среды: 20 % – 15 % – 65 %. Кроме того, было установлено, что при подведении тепла к реактору от внешнего источника нагревания скорость окисления возрастает. Также были исследованы процессы, протекающие во время МА в реакционном стакане при изменении температуры в нем в интервале 50 – 115 °С. Так, при $T = 105 - 115$ °С и составе паро-аммиачно-кислородной смеси: 20 % – 15 % – 65 % степень окисления меди уже в первые 40 минут составила 98 %. Следовательно, скорость процесса окисления увеличилась более чем в 2 раза.

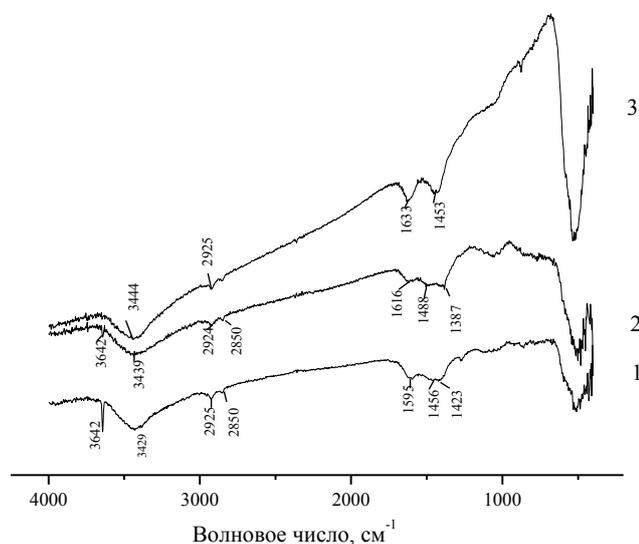


Рис. 3. ИК спектры образцов оксида меди, полученных механохимическим окислением порошка металлической меди. Температура прокаливании образцов: 1 – без прокаливания; 2 – 300°C; 3 – 400°C

Fig. 3. IR spectra of copper oxide produced by mechano-chemical oxidation of metallic copper powder. Calcination temperature of samples: 1 - no calcination, 2 - 300 °C, 3 - 400 °C

Анализ ИК спектров показывает, что на поверхности активированных образцов присутствуют ионы аммония, связанные с наиболее кислой гидроксильной группой, на что указывают характерные полосы поглощения 3649 и 3429 cm^{-1} (рис. 3). Прокаливание образцов при температуре 300°C приводит к частичному удалению аммиака, и лишь термическая обработка выше 400°C приводит к полному удалению аммиака. Полосы поглощения в области 1000 – 1700 cm^{-1} характеризуют колебания связей в поверхностных карбонатно-карбоксилатных соединениях. По данным ИК спектра, в данном образце наблюдается интенсивное поглощение в области 1400–1500 cm^{-1} характерное для карбонатных структур моноден-

татного типа [6]. Эти полосы поглощения могут быть обусловлены прежде всего поверхностным анионным модифицированием синтезированного оксида.

По данным термогравиметрического анализа процесс прокаливания сопровождается как потерей массы на начальном этапе, так и дальнейшим увеличением массы при температуре выше 150°C (рис. 4). Кроме того, прокаливание образцов сопровождается тремя тепловыми эффектами. Первый тепловой эффект – эндотермический, лежащий в области температур 20 – 140 °С, обусловлен удалением адсорбированной влаги и аммиака. Второй и третий тепловые эффекты – экзотермические обусловлены переходом Cu^{1+} в Cu^{2+} , а также окислением рентгеноаморфных кластеров металлической меди.

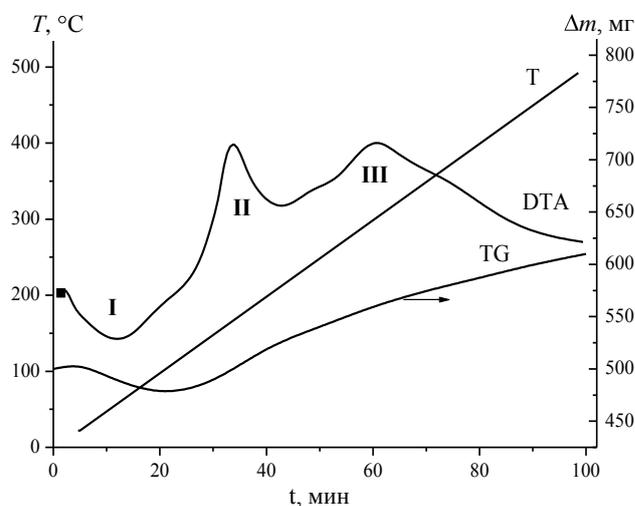
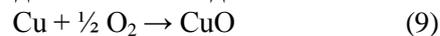


Рис. 4. Термограмма оксида меди, полученного механохимическим окислением металлической меди
Fig. 4. Thermogram of copper oxide produced by mechano-chemical oxidation of metallic copper

Термообработка образцов, полученных МХ окислением, сопровождается протеканием следующих реакций доокисления меди:



Установлено, что полученный МХ окислением оксид меди обладает высокими структурными характеристиками (таблица).

Таким образом, был исследован процесс окисления порошка металлической меди методом МА и установлены основные кинетические закономерности протекания процесса. Показаны преимущества получения оксида меди в контролируемых газовых средах. Выполнен комплекс исследований, направленный на разработку технологии механохимического окисления порошка металлической меди. Установлены основные кинетические закономерности механохимического

окисления порошка металлической меди. Металлическая медь практически на 100 % окисляется паро-аммиачно-кислородной смесью состава 20 % – 15 % – 65 % за 90 минут МА. Кроме того, установлено, что проведение процесса при T=105 – 115 °C увеличивает скорость окисления более чем в 2 раза и позволяет практически полностью окислить металлическую медь уже в первые 40 минут МА. Показано, что продуктами окисления являются оксиды CuO и Cu₂O, а также возможно образование более сложных аммиачных комплексов [Cu(NH₃)_{n-x}·H₂O_x](OH)₂, которые на стадии МХА будут разлагаться до CuO [7].

Таблица

Структурные характеристики оксидов меди
Table. Structural characteristics of copper oxides

Образец	Удельная поверхность, м ² /г	Средний размер кристаллитов D _{окр} , нм	Величина микродеформаций E, %	Средний размер частиц, мкм
CuO (прокалка малахита при T=300 °C)	17	34	0,12	40
CuO (МА в паро-аммиачно-кислородной среде)	30	10	0,8	18-20

Таким образом, получение активного оксида меди можно реализовать путем двухступенчатого процесса. На первой стадии в условиях МХА образуется система, состоящая из металлической фазы и оксидов, а на второй – в условиях

термолиза протекают процессы окисления остаточного количества металла до оксида.

ЛИТЕРАТУРА

1. Берестецкая И.В., Бутягин П.Ю., Колбанев И.В. // Кинетика и катализ. 1983. Т. 24. Вып.2. С. 441-448; Berestetskaya I.V., Butyagin P.Yu., Kolbanov I.V. // Kinetika i Kataliz. 1983. V. 24. N 2. P. 441-448 (in Russian).
2. Петров Л.А. // Катализ в промышленности. 2001. Вып. 2. С. 4; Petrov L.A. // Cataliz v promyshlennosti. 2001. N 2. P. 4 (in Russian).
3. Киселев А.В., Яшин Я.И., Йогансен А.В. Физико-химическое применение газовой хроматографии. М.: Химия. 1973. 256 с.; Kiselev A.V., Yashin Ya.I., Jorgansen A.V. Physico-chemical application of gas chromatography. M.: Khimiya. 1973. 256 p. (in Russian).
4. Ильин А.П., Смирнов Н.Н. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2009. Т. 52. Вып. 4. С. 50-54; Pyin A.P., Smirnov N.N. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Tekhnol. 2009. V. 52. N 4. P. 50-54 (in Russian).
5. Ильин А.П., Комаров Ю.М., Смирнов Н.Н. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2009. Т. 52. Вып. 11. С. 7-10; Pyin A.P., Komarov Yu.M., Smirnov N.N. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Tekhnol. 2009. V. 52. N 11. P. 7-10 (in Russian).
6. Давыдов А.А. ИК-спектроскопия в химии поверхности окислов. Новосибирск: Наука. 1984. 245 с.; Davydov A.A. Infrared spectroscopy in surface chemistry of oxides. Novosibirsk: Nauka. 1984. 245 p. (in Russian).
7. Комаров Ю.М., Смирнов Н.Н., Гордина Н.Е., Ильин А.П. Сб. трудов конф. Теоретическая и экспериментальная химия жидкофазных систем. 2008. Иваново. 96 с.; Komarov Yu.M., Smirnov N.N., Gordina N.E., Pyin A.P. Proceedings of the Conf. Theoretical and experimental chemistry of liquid-phase system. 2008. Ivanovo. 96 p. (in Russian).

Кафедра неорганической химии и технологии

И.Г. Трунова, К.М. Элькинд

ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ АЗЕОТРОПОВ ГАЛОГЕНОВОДОРОДНЫХ КИСЛОТ В ПРАКТИЧЕСКИХ И ТЕОРЕТИЧЕСКИХ ЦЕЛЯХ

(Нижегородский технический университет им. Р.А. Алексеева)
e-mail: trunovair@mail.ru

Исследована возможность использования метода ректификации азеотропных растворов для регенерации отработанных растворов хлороводородной кислоты концентрации 0,5-1,0 моль/л, содержащих ионы тяжелых металлов. Показано, что при соотношении объемов регенерируемого раствора и кубового раствора как 1:(1-5) концентрация кислоты в дистилляте соответствует концентрации добавленного раствора. Предложенный метод позволяет вернуть в производство не менее 70% отработанной кислоты.

Ключевые слова: регенерация, числа гидратации, хлористоводородная кислота, азеотропные растворы, тяжелые металлы, ректификация, замкнутые циклы

Хлороводородная кислота, наряду с другими неорганическими кислотами, находит широкое применение в самых различных отраслях промышленности. Но основной проблемой при ее использовании является утилизация как самой кислоты, так и отработанных растворов (ОР), которые содержат различного рода токсичные компоненты, в том числе и ионы тяжелых металлов (ИТМ). Утилизация и регенерация таких растворов представляет достаточно сложную техническую задачу и требует значительных капитальных и текущих затрат. Поэтому задача поиска и разработки новых способов энерго- и ресурсосберегающих технологий регенерации хлороводородной кислоты является весьма актуальной.

В настоящей работе исследована возможность использования свойства ряда неорганических кислот образовывать с водой азеотропные растворы для регенерации кислот и создания замкнутых циклов по технологическим растворам и промывным водам. В качестве исследуемых использовали отработанные растворы хлороводородной кислоты после операций травления и декапирования металлов и извлечения металлов из рудных образований как естественного, так и техногенного происхождения. При проведении экспериментальных работ использовали кислоту марки «х.ч.» и «ч.д.а.», содержание ИТМ в растворе определяли методом атомно-абсорбционной спектроскопии с помощью спектрометра ААС-1.

Азеотропные растворы характеризуются тем, что состав пара над ними равен составу растворов и эти закономерности отмечаются практически у всех неорганических кислот. Их свойства изучены достаточно хорошо [1] и некоторые из них представлены в табл. 1.

Содержание свободной кислоты в ОР составляет 0,8–1,0 моль/л, а концентрация кислоты в

промывных водах ~ 0,02 моль/л. Зависимость температуры кипения растворов хлороводородной кислоты проходит через максимум (при атмосферном давлении), и имеет состав 20,22 % (6,03 моль/л) HCl и температуру кипения 108,5 °С, что выше, чем температура кипения как чистой воды (100°С), так и 100% HCl (-84,8°С) (рис. 1).

Таблица 1

Характеристики азеотропных растворов неорганических кислот [1]

Table 1. Characteristics of azeotropic solutions of inorganic acids [1]

Кислота	HCl	HBr	HJ	H ₂ SO ₄	HNO ₃
Состав азеотропа, %	20,2	47,68	59,6	98,3	68,4
T кипения, °С	108	124,3	127	338	
*M _в /M _к	8:1	5:1	5:1	1:6,15	1,64:1

Примечание: *мольное соотношение вода/кислота (M_в/M_к)

Note: **the molar ratio of water/acid (M_w/M_a)

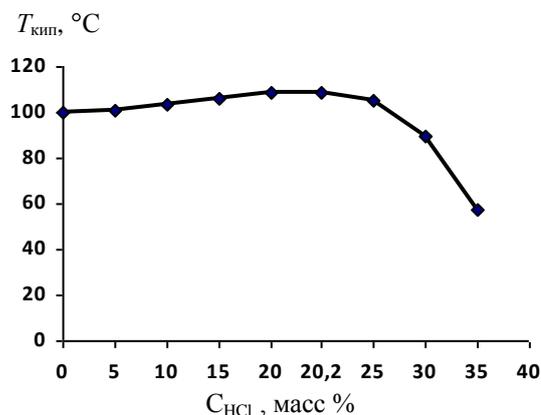


Рис. 1. Зависимость температуры кипения HCl от ее концентрации в растворе

Fig. 1. Dependence of HCl boiling temperature on its concentration in solution

Это указывает на то, что при концентрации хлороводородной кислоты меньшей, чем точка азеотропности, в паровую фазу переходит больше воды, чем кислоты, а при концентрации большей, чем в азеотропной смеси, пары сильнее обогащены кислотой, чем раствор.

Из этого следует, что при перегонке азеотропных растворов концентрация HCl в парах равна концентрации в кубовом растворе. При добавлении к кубовому раствору хлороводородной кислоты иной концентрации состав кубового раствора всегда будет стремиться к концентрации азеотропного раствора. В дистилляте при этом оказывается кислота, концентрация которой соответствует добавленному раствору.

Способ регенерации HCl, в котором используется этот принцип, запатентован авторами настоящей публикации [2, 3] и позволяет вернуть в технологический процесс практически всю хлороводородную кислоту. Исключение составляет та часть кислоты, которая была израсходована на операции травления металлов или их выщелачивание из руд. Наличие в отработанных растворах ионов тяжелых металлов не оказывает влияния на состав дистиллята. Так как ИТМ не переходят в паровую фазу, то дистиллят представляет собой практически чистый раствор HCl, который можно вновь использовать в технологическом процессе.

Состав паровой фазы зависит от концентрации кислоты, поступающей на перегонку (рис. 2).

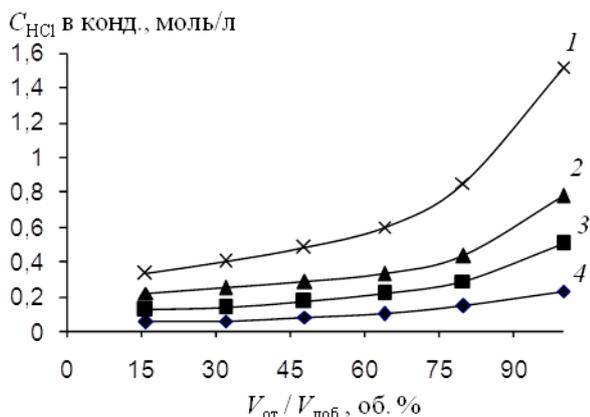


Рис. 2. Изменение концентрации кислоты в паровой фазе от соотношения кубового остатка и конденсата. Исходная концентрация кислоты, моль/л: 1 - 1,58; 2 - 0,85; 3 - 0,5; 4 - 0,2, соотношение кубового остатка и конденсата равно 5:1, и объемы отогнанного и добавляемого растворов совпадают $V_{\text{конд.}} = V_{\text{доб.}}$

Fig. 2. Changing the acid concentration in the vapor phase on the ratio of bottoms to condensate. The initial concentration of acid (mol/l): 1 - 1.58, 2 - 0.85, 3 - 0.5, 4 - 0.2, the ratio of the condensate to the bottoms still 5:1, and the volume of distilled and added solutions is the same $V_{\text{конд.}} = V_{\text{доб.}}$

Контроль состава конденсата, проводимый путем отбора проб при соотношении отбираемого

раствора к объему всего добавляемого раствора как 1:6 показал, что для растворов с исходной концентрацией 0,5-1,6 моль/л, концентрация кислоты в конденсате ~ равна ее исходной концентрации. При перегонке растворов с концентрацией ниже 0,3 моль/л концентрация HCl практически не зависит от концентрации добавляемого раствора (рис. 2, 3).

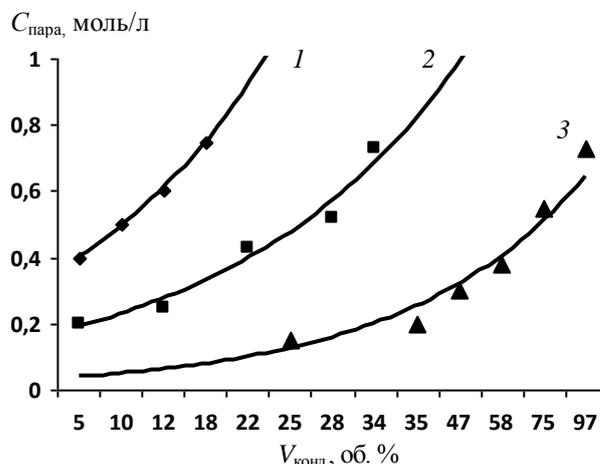


Рис. 3. Зависимость концентрации HCl в конденсате от соотношения объемов кубового и добавляемого раствора. Соотношение объемов кубового и добавляемого растворов: 1 - 1:5; 2 - 1:3; 3 - 1:1

Fig. 3. The dependence of the HCl concentration in the condensate on the ratio of the volumes of cubes and added solutions. Ratio of bottoms and solution is 1 - 1:5, 2 - 1:3, 3 - 1:1

Таблица 2

Растворимость хлоридов ИТМ в воде, г/100 г растворителя [4]

Table 2. Solubility of chlorides of heavy metals (HMC) in water g/100g of solvent [4]

T, °C	CuCl ₂	ZnCl ₂	FeCl ₃	NiCl ₂	CdCl ₂
20	74,5	367(t _{плав.})	91,2	65,6	114,1
100	110,5	614(t _{плав.})	536(t _{плав.})	87,6	146,9

Из представленных на рис. 3 данных следует, что соотношение кубового остатка и добавляемого раствора практически не влияет на концентрацию получаемого конденсата при условии равенства объемов получаемого и добавляемого растворов и позволяют уменьшить габариты колонны и минимизировать расход энергии на дистилляцию. Поскольку ИТМ не переходят в паровую фазу, то происходит их постепенное накопление в кубовом растворе, что приводит к понижению температуры кипения азеотропа, смещению его концентрации в область более низких значений и, в конечном итоге, к полному разрушению азеотропа [6]. Кроме того, при достижении насыщения хлориды ИТМ могут выпадать в объеме куба. Для вывода ИТМ из кубового раствора можно использовать достаточно сильную зависимость их растворимости от температуры (табл. 2).

Чтобы избежать неприятных последствий вышеописанных явлений часть кубового раствора выводят из технологического цикла в отдельную емкость, снабженную холодильником. Состав кубового раствора в непрерывном режиме регенерации представлен в табл. 3.

Таблица 3

Содержание ИТМ на стадиях обработки
Table 3. Contents of HMC at the steps of processing

ИТМ	Cu ²⁺	Zn ²⁺	Cd ²⁺	Fe ³⁺	Ni ²⁺
1	0,070	0,20	0,05	5,0	0,07
2	0,91	1,8	0,5	38,0	0,58
3	0,61	1,07	0,39	13,5	0,43
4	0,79	1,62	0,47	31,92	0,55

Примечание: 1 – концентрация ИТМ в ОВР, г/л; 2 – максимальная растворимость солей ИТМ в куб. растворе при T=104°C, г/л; 3 – состав кубового раствора после охлаждения до 20°C, г/л; 4 – состав кубового раствора при непрер. работе, г/л

Note: 1 - concentration of HMC in the IAD, g/l; 2-the maximum solubility of salts in the HMC in residual solution at T = 104°C, g / l; 3 - composition of the bottoms of the solution after cooling to 20°C, g/l; 4 - composition of the residual solution at continuous operation, g/l

Процесс может проводиться и в периодическом режиме. Для достижения стабильной работы всего технологического процесса регенерации кубового раствора из последнего необходимо выводить не менее 20% объема. После сушки соли ИТМ могут направляться на специализированные предприятия для дальнейшей переработки.

Поскольку для извлечения ИТМ используется раствор HCl с концентрацией 1 моль/л, то при соблюдении равенства объемов добавляемого и отогнанного растворов, концентрация получаемой кислоты будет соответствовать исходной, что обеспечивает возврат практически всей кислоты за исключением того количества, которое расходуется на образование хлоридов металлов. В соответствии с предложенной технологией было установлено, что возврат кислоты составляет ~70% от ее исходного количества и получаемый в дистилляте раствор кислоты необходимо пополнять свежей кислотой.

Разрушение азеотропа по мере накопления ИТМ, вероятнее всего, связано с явлением гидратации. Вопросам гидратации и сольватации посвящено значительное количество работ, обзор которых можно найти в [7, 8]. Энергия гидратации исследуемых тяжелых металлов находится в пределах от 1887 кДж/моль (Ni²⁺) до 4618 кДж/моль (Cr³⁺), что существенно больше, чем у хлорид-иона и катиона гидроксония 361 и 1125 кДж/моль соответственно [4, 9]. При введении ИТМ в раствор кислоты они отнимают воду у катиона гидроксония и хлорид-иона. При концентрации азеотропа (20,6 масс. %)

переход в паровую фазу ионов H⁺ и Cl⁻ вместе с окружающими их молекулами воды возможен только при наличии между ними сильной связи. Вероятнее всего это связано с гидратацией. При этом могут образовываться гидратированные ионные пары. Ион, окруженный сольватной оболочкой, может приближаться к противоиону, но при этом оба иона сохраняют свои исходные гидратные оболочки. Подтверждением этого может служить подсчет молекул воды, приходящийся на хлорид-ион и катион гидроксония. Для определения чисел гидратации авторами предложено использовать состав азеотропа. Числа гидратации ионов являются важнейшими характеристиками ионных растворов, в особенности при расчетах термодинамических параметров гидратации. Из табл. 4 видно, что концентрация растворов, при которой отмечается образование азеотропов, в ряду HCl – HI смещается в сторону больших значений. Можно предположить, что числа гидратации катионов гидроксония во всех растворах одинаковы и находятся пределах 1-3 [5]. Следовательно, числа гидратации анионов должны уменьшаться. Из данных табл. 4 также видно, что числа гидратации уменьшаются пропорционально энергии гидратации.

Таблица 4

Числа гидратации и энергия гидратации некоторых анионов

Table 4. The numbers of hydration and hydration energy of some anions

Кислота	HCl	HBr	HI	H ₂ SO ₄	HNO ₃
1	1-3	1-3	1-3	2	1
2	4-7	2-4	2-4	0	0
3	361	314	289	-	-

Примечание: 1 - количество молекул воды на катион [4,5]; 2 - числа гидратации анионов; 3 - энергия гидратации анионов -ΔH_г кДж/моль [4]

Note: 1-the number of water molecules per the cation [4]; 2 - anion hydration numbers; 3 - anion hydration energy-ΔH_г kJ / mol [4]

При этом происходит уменьшение соотношения вода – кислота, то есть в паровую фазу переходит меньше воды. Полученные расчетные данные по числам гидратации анионов достаточно хорошо совпадают со значениями, полученными другими способами [4, 9].

Таким образом, проведенные исследования позволяют создать процесс, который обеспечивает низкие затраты материалов и электроэнергии на регенерацию обрабатываемого раствора, и создание замкнутых технологических циклов по технологическим средам, гибкость и простоту управления. Кроме того, показано, что по составу азеотропов могут быть определены и числа гидратации некоторых ионов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Справочник химика. М.-Л.: Химия. 1964. Т. 3. 1008 с.; Handbook of the chemist. M - L.: Chemistry. 1964. T. 3. 1008 p. (in Russian).
2. Трунова И.Г., Элькинд К.М., Тишков К.Н. Способ утилизации осадков сточных вод. Патент № 2264998 от 27.11.05;
Trunova I.G., Elkind K.M., Tishkov K.N. Method of utilization of a precipitation of sewage. RF Patent N 2264998. 27.11.05 (in Russian).
3. Трунова И.Г., Элькинд К.М., Тишков К.Н., Смирнова В.М. Способ регенерации соляной кислоты. Пат. № 2294982 от 10.03.07;
Trunova I.G., Elkind K.M., Tishkov K.N., Smirnova V.M. Method of regeneration of hydrochloric acid. RF Patent N 2294982. 10.03.07 (in Russian).
4. Гордон Дж. Органическая химия растворов электролитов. М.: Мир. 1979. 712 с.;
Gordon J.. Organic chemistry of solutions of electrolytes. M.: Mir. 1979. 712 p. (in Russian).
5. Бокрис Дж., Конуэй Б. Некоторые проблемы современной электрохимии. Пер. с англ. М.: Изд. иностр. лит-ры. 1958. 63 с.;
Bokris J., Konuey B. Some problems of modern electrochemistry. M.: Izd. Inostr. Lit. 1958. 63. p (in Russian).
6. Способ и установка очистки и концентрирования разбавленной загрязненной соляной кислоты. Заявка ФРГ, МКИ⁵ С 01 В 7/07, С 01 F 1/30. Renneberg J. № 4240078.3 от 28.11.92;
Method and installation of purification and concentration of dilute contaminated hydrochloric acid. Application of Germany, MKI5 C 01 B 7/07, C 01 F 1/30. Renneberg J. № 4240078.3 on 28/11/92 (in Russian).
7. Захаров А.Г., Косухин В.М., Крестов Г.А. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1977. Т. 20. Вып. 6. С. 857-869;
Zakharov A.G., Kosukhin V.M., Krestov G.A. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 1977. V. 20. N 6. P. 857-869 (in Russian).
8. Крестов Г.А., Зверев В.А. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1969. Т. 12. Вып. 1. С. 25-27;
Krestov G.A., Zverev V.A. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 1969. V. 12. N 1. P. 25-27 (in Russian).
9. Васильев В.П. Термодинамические свойства растворов электролитов. М.: Высш. школа. 1982. 320 с.;
Vasil'ev V.P. Thermodynamic properties of electrolyte solutions. M.: Vysshaya Shkola. 1982. 320 p. (in Russian).

Кафедра производственной безопасности и экологии

УДК 66.074.378.1: 66.097.38

Н.В. Ксандров, Н.Н. Котова

ЗАВИСИМОСТЬ КОНЦЕНТРАЦИИ РАСТВОРА СЕРНОЙ КИСЛОТЫ, ПОЛУЧЕННОГО ПРИ РЕГЕНЕРАЦИИ АКТИВНОГО УГЛЯ, ОТ СОДЕРЖАНИЯ СЕРНОЙ КИСЛОТЫ НА УГЛЕ

(Дзержинский политехнический институт (филиал)

Нижегородского государственного технического университета им. Р.Е. Алексева)

e-mail: _kotova.nataly-82@yandex.ru

Изучена зависимость состава кислотного раствора, получаемого при экстракционной регенерации активного угля, предварительно сорбировавшего SO₂, от содержания образовавшейся на угле серной кислоты.

Ключевые слова: активные угли, серная кислота, адсорбция диоксида серы, регенерация активного угля

Одной из задач защиты среды от техногенных загрязнений является сокращение выброса диоксида серы в атмосферу. Данные о мировой добыче угля и производстве мазута позволяют оценить массу SO₂ в газах, образующихся при сжигании топлива, в 130 млн т/год. Кроме того, газы, содержащие SO₂, образуются в процессе Клауса, при утилизации кислых гудронов, выплавке алюминия и т.д. Автотермическая перера-

ботка в серную кислоту газов, содержащих менее 5% SO₂, невозможна.

Известно применение [1] для очистки от SO₂ выбросов ТЭЦ адсорбционно-каталитического процесса, включающего сорбцию SO₂ активным углем, окисление на его активных центрах SO₂ в SO₃ и регенерацию угля раствором серной кислоты. Масса кислоты в регенерате растет за счет реакции SO₃ с водой. Сорбция SO₂ и регене-

рация угля изучены ранее [2–7], однако имеющиеся данные недостаточны для прогнозирования концентрации кислоты, которая может быть получена при регенерации активных углей. Цель данной работы состоит в пополнении до уровня необходимого в технических расчетах данных по влиянию насыщения угля SO_2 на содержание H_2SO_4 в регенерате.

В экспериментах пробу угля в адсорбере насыщали SO_2 , сорбируемым из смеси SO_2 с воздухом. Отбор проб газа обеспечил контроль концентраций SO_2 до и после реактора и построение выходной кривой, отвечающей зависимости содержания SO_2 за адсорбером от времени опыта. Графическим интегрированием этой зависимости и гравиметрическим методом (в опытах с сухими газами) находили массу связанного углем SO_2 (A_{SO_2} , ммоль/г). Расхождения величин A_{SO_2} , найденных двумя методами, не превышали 5%. Далее пробу насыщенного SO_2 угля перемешивали в колбе с раствором серной кислоты известного объема (V_k) и концентрации (C_k) до достижения равновесия, определяемого по постоянству C_k в 3-х последовательных пробах раствора.

В ряде опытов уголь суспендировали в растворе серной кислоты. По изменению величин C_k и V_k в конце насыщения по сравнению с исходными значениями вычисляли массу кислоты, связанной углем. Следует учесть, что при очистке от SO_2 газов, содержащих пары воды и кислород, большая часть SO_2 окисляется в ходе адсорбции; SO_3 , реагируя с парами воды, образует серную кислоту. Ее образование завершается при промывке угля водным раствором. Равновесное значение C_k в растворе (C_k^*) определяется равновесием кислоты в порах угля с кислотой в промывном растворе. При равном исходном содержании SO_2 и кислоты (ммоль/г угля) величины C_k^* совпадали независимо от метода насыщения угля. Анализ газов на SO_2 выполняли на хроматографе Хромос-ГХ-1000 и иодометрически, концентрацию кислоты в растворах определяли титрованием с использованием рН-метра РХ-150 МИ.

Результаты изучения зависимости $A_{\text{H}_2\text{SO}_4}$ – сорбционной емкости по кислоте активных углей от концентрации H_2SO_4 в растворе, контактирующем с углем, приведены в табл. 1 для угля АР-В (в знаменателе – расчетные значения, вычисленные по приведенным ниже уравнениям) и на рисунке для углей АГ-3 и АГ-5. Из таблицы и рисунка виден рост $A_{\text{H}_2\text{SO}_4}$ с ростом мольной доли кислоты в растворе и с понижением его температуры. На изотермах адсорбции кислоты углем видно, что в интервалах концентраций C_k^* менее 0,02 и

0,02–0,06 мольной доли кислоты значения $A_{\text{H}_2\text{SO}_4}$ стремятся к двум различным пределам, и значение этого предела для области значений C_k^* 0,02–0,06 мольной доли больше, чем для значений C_k^* меньше 0,02 мольной доли.

Таблица 1

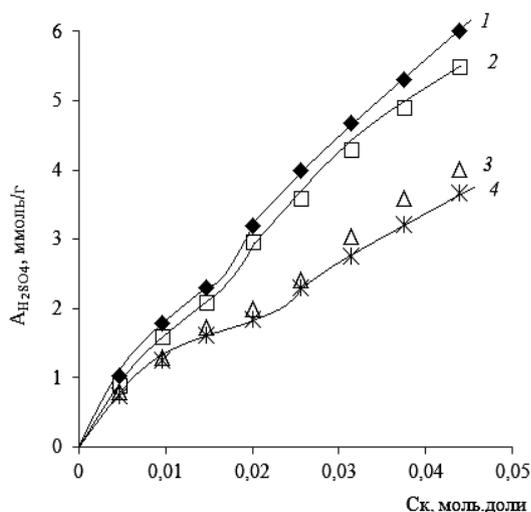
Равновесное содержание кислоты на угле АР-В, ммоль/г, при 273–343 К и различных значениях C_k в равновесном объемном растворе

Table 1. The acid equilibrium content on the carbon АР-В mmol/g at the temperature of 273–343 K and different C_k values in an equilibrium bulk solution

C_k , м.д.	Содержание кислоты на угле, ммоль/г интерполированные (числитель) и расчетные значения (знаменатель)			
	273 К	293 К	323 К	343 К
0,005	<u>0,97</u>	<u>0,80</u>	<u>0,65</u>	<u>0,58</u>
	0,98	0,84	0,67	0,59
0,010	<u>1,52</u>	<u>1,31</u>	<u>1,09</u>	<u>1,03</u>
	1,55	1,34	1,11	0,99
0,012	<u>1,70</u>	<u>1,45</u>	<u>1,26</u>	<u>1,18</u>
	1,71	1,49	1,24	1,12
0,015	<u>1,94</u>	<u>1,73</u>	<u>1,47</u>	<u>1,35</u>
	1,91	1,68	1,41	1,28
0,018	<u>2,04</u>	<u>1,83</u>	<u>1,54</u>	<u>1,45</u>
	2,06	1,83	1,55	1,41
0,020	<u>2,12</u>	<u>1,87</u>	<u>1,59</u>	<u>1,50</u>
	2,15	1,90	1,64	1,48
0,025	<u>2,57</u>	<u>2,24</u>	<u>1,95</u>	<u>1,82</u>
	2,57	2,29	1,98	1,82
0,030	<u>3,03</u>	<u>2,60</u>	<u>2,28</u>	<u>2,22</u>
	3,01	2,69	2,34	2,15
0,035	<u>3,37</u>	<u>3,04</u>	<u>2,70</u>	<u>2,51</u>
	3,42	3,08	2,64	2,47
0,040	<u>3,80</u>	<u>3,44</u>	<u>3,04</u>	<u>2,71</u>
	3,82	3,44	3,00	2,77
0,045	<u>4,21</u>	<u>3,82</u>	<u>3,34</u>	<u>3,05</u>
	4,20	3,80	3,32	3,08
0,050	<u>4,49</u>	<u>4,17</u>	<u>3,58</u>	<u>3,38</u>
	4,57	4,13	3,63	3,38
0,060	<u>5,94</u>	<u>4,69</u>	<u>4,00</u>	<u>3,90</u>
	5,24	4,77	4,21	3,86

Ранее показано [7], что уголь сорбирует из раствора не безводную кислоту, а ее гидраты с образованием поверхностного раствора, в котором мольная доля кислоты выше, чем в равновесном объемном растворе. С ростом концентрации объемного раствора мольная доля кислоты в поверхностном растворе возрастает, что соответствует уменьшению числа молекул воды, окружающих в порах угля ансамбль ионов, эквивалентный молекуле H_2SO_4 и объему гидратов. Уменьшение объема гидратов кислоты увеличивает число ее молекул, размещающихся в порах угля. Рост предельного значения $A_{\text{H}_2\text{SO}_4}$ (A_{lim}) с уменьшением n – гид-

ратного числа кислоты в объемных растворах, из данных, по которым определяется этот предел, вполне закономерен.



1 - активный уголь АГ-5 при 293 К; 2 - активный уголь АГ-5 при 323 К; 3 - активный уголь АГ-3 при 293 К; 4 - активный уголь АГ-3 при 323 К.

Рис. Равновесное содержание кислоты на угле ($A_{H_2SO_4}$) при различных значениях C_k в равновесном объемном растворе Fig. Acid equilibrium content on the carbon ($A_{H_2SO_4}$) at different C_k values in an equilibrium bulk solution

Интересно отметить, что положение излома на изотермах адсорбции близко к концентрации раствора кислоты, при которой положительные отклонения от закона Рауля сменяются отрицательными, а рост численной величины n в области низких концентраций с ростом C_k сменяется уменьшением. Гидратное число вычислено как отношение разности общего числа молей воды и числа молей "свободной", не связанной в гидраты, воды к числу молей серной кислоты в объемном растворе. Число молей "свободной" воды (h) вычисляли по методике, примененной ранее [8], из уравнения:

$$P P_0^{-1} = h [h + 3C_m\alpha + (1 - \alpha) C_m]^{-1} \quad (1)$$

Здесь C_m – моляльная концентрация кислоты, α – степень ее диссоциации [9]. Адекватность такого подхода подтверждается тем, что в области концентрированных кислот значения n отвечают составу гидратов серной кислоты $H_2SO_4 \cdot nH_2O$, известных из литературы [9]. Вслед за работой [10] гидратационной водой мы считали молекулы воды, состояние которых в растворе электролита отличается от состояния в чистой структурированной воде.

Зависимость $A_{H_2SO_4}$ от C_k^* отвечает уравнению (2). Зависимости величин A_{lim} и K от температуры соответствуют уравнениям (3) и (4). Найденные по методу наименьших квадратов коэффициенты уравнений (3) и (4) приведены в табли-

цах 2 и 3, причем их значения различны для концентраций равновесного объемного раствора больше и меньше 0,02 мольных долей.

$$A_{H_2SO_4}^{-1} = A_{lim} + K C_k^{-1}. \quad (2)$$

$$A_{lim} = A_0 + A_1 T^{-1} \quad (3)$$

$$\lg K = B_0 + B_1/T^{-1} \quad (4)$$

Таблица 2

Расчетные коэффициенты в уравнении (3)
Table 2. Calculated factors for equation (3)

Марка угля	Интервал C_k	Величины коэффициентов	
		A_0	A_1
АР-В	$C < 0,02$	0,531	- 66,25
	$C > 0,02$	0,06435	- 1,987
АГ-3	$C < 0,02$	0,478	- 59,94
	$C > 0,02$	0,05745	-1,7610
АГ-5	$C < 0,02$	0,389	- 45,72
	$C > 0,02$	0,06643	- 3,525

Таблица 3

Расчетные коэффициенты в уравнении (4)
Table 3. Calculated factors for equation (4)

Марка угля	Интервал C_k	Величины коэффициентов	
		B_0	B_1
АР-В	$C < 0,02$	- 1,089	- 370,1
	$C > 0,02$	-1,242	- 225,9
АГ-3	$C < 0,02$	-2,061	- 80,78
	$C > 0,02$	-1,5303	-151,0
АГ-5	$C < 0,02$	-2,158	- 65,54
	$C > 0,02$	-1,651	- 148,6

Численные значения A_{lim} несколько уменьшаются с ростом температуры симбатно с уменьшением плотности серной кислоты. Эти изменения закономерны, так как с уменьшением плотности жидкости возрастает ее молярный объем, и в сорбционном объеме пор угля размещается меньшая масса сорбтива. В эксперименте равновесные величины $A_{H_2SO_4}$ достигали 6 ммоль/г при концентрации поверхностного раствора 51% масс. [6]. Масса поверхностного раствора составляет 1150 мг/г, его объем при плотности 1,4 г/см³ [9] равен 0,817 см³/г. Общий объем мезо- и микропор угля АР-В равен [11] 0,36 см³/г, и размещение поверхностного раствора (с учетом предположения [12] о частичной адсорбции воды в мезопорах) можно объяснить превышением плотности адсорбата в порах угля над его плотностью в объемном растворе.

Отклонение расчетных величин $A_{H_2SO_4}$ (для угля АР-В указаны в табл. 1) от данных опыта не превышают 5% определяемой величины. С той же точностью вычисляются значения C_k^* – концентрации раствора кислоты равновесного с углем при известном значении $A_{H_2SO_4}$ на угле. Расчет C_k^* недостаточен для определения C_p – концентрации

H₂SO₄ в регенерате, полученном при промывке угля водой или раствором серной кислоты. Величина C^*_k служит пределом, к которому стремится C_p при массе воды в поданном на регенерацию растворе кислоты, стремящейся к нулю. Для определения величины C_p проведены опыты с пробами угля, содержащего кислоту, образовавшуюся при окислении SO₂ в SO₃ и его последующей гидратации. Уголь суспендировали в растворе с концентрацией кислоты, меньшей равновесной величины C_k , отвечающей содержанию кислоты на угле. В экспериментах варьировали содержание на угле кислоты (A_{H₂SO₄}) и отношение массы воды, находящейся в регенерирующем растворе к массе угля (Z). Данные опытов удовлетворительно описываются при Z равном 0,16 – 3 уравнением вида:

$$C_p = NZ^m (A_{H_2SO_4})^q \quad (5)$$

В табл. 4 приведены опытные данные для регенерации угля AP-B при 323 К. Численные значения параметров уравнения (5) для указанных условий составляют: $N=4,1$, $m=0,33$; $q=0,9$.

Таблица 4

Экспериментальные и расчетные значения концентрации H₂SO₄ в регенерате для угля AR-V при 323 К
Table 4. Experimental and calculated concentrations of H₂SO₄ in reclaim for the AP-B carbon at 323 K

Содержание кислоты на угле, ммоль/г	Z	C _p , % масс.	
		опыт	расчет
2,7	2	7,6	8,1
	1	9,9	10,0
	0,5	12,5	12,3
	0,25	14,7	15,2
4,5	2	11,9	12,5
	1	15,8	15,9
	0,5	19,9	19,5
6,5	0,25	23,4	24,0
	2	18,0	17,9
	1	22,1	22,1
	0,5	28,1	27,2
	0,25	33,8	33,5
	0,16	39,7	40,2

Данные табл. 4 свидетельствуют о хорошей сходимости опытных и расчетных данных и доказывают возможность получения регенерата с концентрацией до 40% при оптимальном выборе значения Z, что существенно выше концентраций кислоты в регенерате, полученных в предыдущих работах.

Кафедра технологии неорганических веществ

Результаты исследования обеспечивают возможность технологических расчетов регенерации активных углей, применявшихся для очистки газов, в том числе, позволяют определить концентрацию кислоты, которая может быть получена при регенерации угля, сорбировавшего SO₂.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кельцев Н. В. Основы адсорбционной техники. М.: Химия. 1984. 592 с.;
Keltsev N.V. Fundamentals of adsorption technique. M.: Khimiya. 1984. 592 p. (in Russian).
2. Ануров С.А. // Успехи химии. 1996. № 8. С. 718–732;
Anurov S.A. // Uspekhi khimii. 1996. N 8. P. 718-732 (in Russian).
3. Ануров С.А. // ЖФХ. 1997. № 5. С. 895–899;
Anurov S.A. // Zhurn. Phys. Khimii. 1997. N 5. P. 895-899 (in Russian).
4. Ануров С.А. // ЖФХ. 1997. № 6. С. 1108–1112;
Anurov S.A. // Zhurn. Phys. Khimii. 1997. N 6. P. 1108–1112 (in Russian).
5. Котова Н.Н., Афонина Т.М., Ксандров Н.В. // Хим. пром. сегодня. 2010. № 1. С. 42–45;
Kotova N.N., Afonina T.M., Ksandrov N.V. // Khim. prom. segodnya. 2010. N 1. P. 42–45 (in Russian).
6. Николаева Н.Н., Афонина Т.М., Ксандров Н.В. // Хим. пром. сегодня. 2009. № 2. С. 25–28;
Nikolaeva N.N., Afonina T.M., Ksandrov N.V. // Khim. prom. segodnya. 2009. N 2. P. 25–28 (in Russian).
7. Николаева Н.Н., Афонина Т.М., Ксандров Н.В. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2007. Т. 50. Вып. 12. С. 126–127;
Nikolaeva N.N., Afonina T.M., Ksandrov N.V. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2007. V. 50. N 12. P. 126–127 (in Russian).
8. Рудаков А.М., Сергиевский В.В. // ЖФХ. 2010. № 10. С. 1786–1881;
Rudakov A.M., Sergievskiy V.V. // Zhurn. Phys. Khimii. 2010. N 10. P. 1786–1881 (in Russian).
9. Малин К.М. Справочник сернокислотчика. М.: Химия. 1971. 744 с.;
Malin K.M. Handbook for sulfur acid producer. M.: Khimiya. 1971. 744 p. (in Russian).
10. Афанасьев Т.Н., Голубев В.А. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2008. Т. 51. Вып. 10. С. 75–78;
Afanasiev T.N., Golubev V.A. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2008. V. 51. N 10. P. 75–78 (in Russian).
11. Набиулин В.В., Фомкин А.А., Твардовский А.В. // ЖФХ. 2010. № 10. С. 2100–2104;
Nabiulin V.V., Fomkin A.A., Tvardovskiy A.W. // Zhurn. Phys. Khimii 2010. N 10. P. 2100–2104 (in Russian).
12. Туров В.В., Гунько В.М., Козынченко О.П. // ЖФХ. 2011. № 11. С. 2094–2099;
Tuov V.V., Gunko V.M., Kozynchenko O.P. // Zhurn. Phys. Khimii 2011. N 11. P. 2094–2099 (in Russian).

А.Г. Ткачев, А.В. Мележик, Т.П. Дьячкова, А.Н. Блохин, Е.А. Буракова, Т.В. Пасько

УГЛЕРОДНЫЕ НАНОМАТЕРИАЛЫ СЕРИИ «ТАУНИТ»: ПРОИЗВОДСТВО И ПРИМЕНЕНИЕ

(Тамбовский государственный технический университет)

e-mail: nanotam@yandex.ru

Предложены усовершенствованные технологии производства углеродных наноматериалов серии «Таунит», основанные на принципе каталитического пиролиза углеводородного сырья, и создания технологических линий их производства. Проведены исследования получения функционализированных нанотрубок, содержащих на поверхности карбоксильные, углеводородные, фосфатные группы, и анализ оптимальных способов введения функциональных групп при действии жидких и газообразных реагентов.

Ключевые слова: углеродные наноматериалы, каталитический пиролиз, функционализация, функциональные группы

ВВЕДЕНИЕ

Благодаря своим уникальным физическим свойствам углеродные наноматериалы (УНМ), в частности, углеродные нанотрубки (УНТ) и нановолокна (УНВ), находят все более широкое применение в технике. При этом выявился ряд проблем, ограничивающих эффективность применения углеродных наноматериалов.

На сегодняшний день такими проблемами являются:

1. Высокая стоимость УНМ, которая, в свою очередь, определяется несовершенной технологией производства.

2. Экологические проблемы при производстве и применении УНМ.

3. Неподходящие для тех или иных применений геометрические, структурные и физико-химические параметры, а также, неудовлетворительное качество УНМ. В частности, эти вопросы выступают на первый план при разработке композиционных материалов, содержащих полимерную матрицу и углеродные наноматериалы.

4. Недостаточная проработка технологических приемов введения УНТ в различные материалы.

Кроме этих, можно сказать, традиционных проблем и направлений исследований, в последние годы выявился ряд новых перспективных направлений в области углеродных наноматериалов.

В первую очередь, можно выделить:

- разработку материалов с ориентированными массивами и слоями углеродных нанотрубок и технологий их получения;
- создание фильтрующих наноматериалов для глубокой очистки жидких и газообразных сред;
- разработку наноконпозиционных материалов на основе углеродных нанотрубок и электропроводящих органических полимеров;

- применение УНТ в электронике и медицине;
- введение наноконпозиционных модификаторов в традиционные целлюлозные и строительные материалы в качестве структурирующих, электропроводящих и радиопоглощающих добавок;
- разработку наноконпозиционных материалов – продуктов химических превращений углеродных нанотрубок и нановолокон;
- разработку наноконпозиционных и наноконкарбидных модификаторов структуры металлических гальванических покрытий, металлических сплавов;
- разработку гибридных наноконпозиционных материалов для химических источников тока.

В Тамбовском государственном техническом университете (ТГТУ) проводятся работы по ряду из перечисленных направлений и совместно с ООО «НаноТехЦентр» и ОАО «Тамбовский завод «Комсомолец» им. Н.С. Артемова» разработан ряд углеродных наноматериалов серии «Таунит» и созданы технологические линии их производства. Эти технологии основаны на принципе каталитического пиролиза углеводородного сырья, в качестве которого применяются пропан-бутан и другие углеводороды.

Одним из наиболее перспективных применений УНМ является создание наноконпозиционных материалов, содержащих органические полимеры и углеродные нанотрубки. Введение в полимеры 0,01-1% УНТ позволяет значительно повысить модуль упругости, ударную вязкость, прочность, износостойкость, электропроводность полимерных материалов [1-10]. В качестве полимерных матриц были изучены полиэтилен, полипропилен, полистирол, каучуки, эпоксидные, фенолформальдегидные полимеры, кремнийорганические полимеры, фторопласты, полиамиды и другие.

Важнейшим условием получения полимерных наноконпозиционных материалов с высокими механическими

скими параметрами является дезагрегирование углеродных нанотрубок и их равномерное распределение в матрице. Как правило, УНТ, получаемые по любой из известных технологий, агрегированы. Разделение агрегатов переплетенных нанотрубок относительно легко осуществляется в органических растворителях при содержании нанотрубок порядка сотых или десятых долей процента. Однако, даже в таких разбавленных дисперсиях уже возникает проблема стабилизации разделенных нанотрубок, что обычно достигается добавлением ПАВ или химическим модифицированием поверхности нанотрубок.

При введении нанотрубок в полимеры технология дезагрегирования усложняется. Например, для введения УНТ в полимеры применяются методы с растворением компонентов в органических растворителях ультразвуковым диспергированием и последующей отгонкой растворителя. Однако, такие методы не технологичны при масштабировании. Можно вводить нанотрубки и путем непосредственного их смешивания с жидкими олигомерами или расплавами полимеров в условиях деформации сдвига, но при этом требуется функционализация поверхности нанотрубок таким образом, чтобы поверхностная энергия взаимодействия со средой превышала энергию взаимодействия нанотрубок между собой. В ряде случаев, например, для фторопласта-4 или других полимеров, получаемых в виде латексов, могут быть применены латексные технологии, которые обычно включают смешение нанотрубок или стабилизированной суспензии нанотрубок с дисперсией полимера, коагуляцию и дальнейшую переработку коагулята.

Функционализация поверхности нанотрубок имеет важнейшее значение для хорошего распределения УНТ в полимерной матрице. Так, к поверхности УНТ могут быть химически привиты карбоксильные, аминные, кремнийорганические, углеводородные и другие функциональные группы, которые могут вступать в химические реакции с компонентами полимерной матрицы, и обеспечивают ее адгезию к поверхности нанотрубок. Перспективным является модифицирование поверхности углеродных нанотрубок полимерными молекулами путем иницированной различными реагентами свободнорадикальной полимеризации мономеров на поверхности нанотрубок. Для ряда применений положительный эффект дает модифицирование углеродных нанотрубок полианилином, которое позволяет повысить электропроводность и адгезию к различным полимерным матрицам.

Перспективными наноконпозиционными материалами являются углеродные нанотрубки,

модифицированные полианилином. Такие нанотрубки могут применяться как наполнители полимерных материалов, а также в качестве электродных материалов суперконденсаторов и химических источников тока.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Технологическая цепочка включает подготовку исходных компонентов, синтез катализаторов, подготовку углеводородов, синтез УНТ и УНВ в опытно-промышленном реакторе, при необходимости очистку полученных УНМ от минеральных примесей и химическую функционализацию УНМ. В настоящее время действует реактор с производительностью до 2000 кг УНМ в год. При необходимости производство УНМ может быть увеличено в любом требуемом масштабе.

В зависимости от технологических режимов получаются УНМ различной структуры. Важным фактором, определяющим структуру образующегося УНМ, является состав и метод получения катализатора, представляющего собой сложные многофазные металлооксидные системы, содержащие каталитически активные металлы (никель, железо, кобальт, молибден) и инертный носитель (магний, алюминий, иттрий) в различных сочетаниях. В зависимости от применяемых катализаторов и технологических режимов, получают углеродные нановолокна с конической ориентацией углеродных слоев или коаксиальные углеродные нанотрубки различного диаметра. В процессе роста УНМ в восстановительной атмосфере реактора синтеза УНМ катализаторы самопроизвольно диспергируются на частицы нанометрового размера, что обеспечивает высокий выход УНМ, до 50 масс. частей на 1 масс. часть смешанного оксида. Благодаря высокому массовому выходу, содержание минеральных примесей в получаемых углеродных нанотрубках относительно невелико, обычно 2-4%, что для многих применений позволяет обойтись без дополнительной кислотной очистки нанотрубок.

На сегодняшний день производится следующая серия наноуглеродных материалов (таблица):

- углеродный наноматериал «Таунит», представляющий собой углеродные нановолокна с конической ориентацией углеродных слоев, внешний диаметр 30-60 нм, удельная поверхность около $120 \text{ м}^2/\text{г}$, насыпная плотность $0,4-0,6 \text{ г}/\text{см}^3$;
- углеродные нанотрубки «Таунит-М», представляющие собой коаксиальные углеродные нанотрубки диаметром 8-15 нм, удельная поверхность около $300 \text{ м}^2/\text{г}$, насыпная плотность $15-30 \text{ г}/\text{дм}^3$;
- углеродные нанотрубки «Таунит-МД», пред-

ставляющие собой длинные коаксиальные углеродные нанотрубки диаметром 30-60 нм, длиной более десяти мкм, удельная поверхность около 200 м²/г, насыпная плотность 15-30 г/дм³.

Таблица

Основные параметры УНМ серии «Таунит»
Table. The main parameters of CNMs of the «Taunit» series

Показатель	УНМ					Модифицированные и функционализированные УНТ
	«Таунит»	«Таунит-М»	«Таунит-МД»	МНТ в пучках	ДНТ в пучках	
Стадия разработки	Промышленное производство		Лабораторные технологии, оптимизированы технологические режимы			
Структура, состав	УНВ «стопка чашек»	УНТ, близкие к цилиндрическим			Полианилин/УНТ MnO ₂ /УНТ УНТ-COOH УНТ-C ₆ H ₅	
Диаметр внешний, нм	20-70	8-15	30-80	8-15	5-7	Зависит от исходных УНТ и модификатора
Удельная поверхность, м ² /г	120-130	300-320	180-200	250-350	600-700	
Ориентация НТ	Хаотичная	Хаотичная	Хаотичная + пучки	Пучки	Пучки	
Длина, мкм	>2	>2	>20	50-100	20-100	

На рис. 1-3 представлены типичные электронные изображения перечисленных видов УНМ в сканирующем электронном микроскопе.

Функционализацию поверхности УНТ можно проводить по различным технологиям. Например, термическим окислением на воздухе при постоянной температуре, обработкой в смеси концентрированных кислот и др. [11].

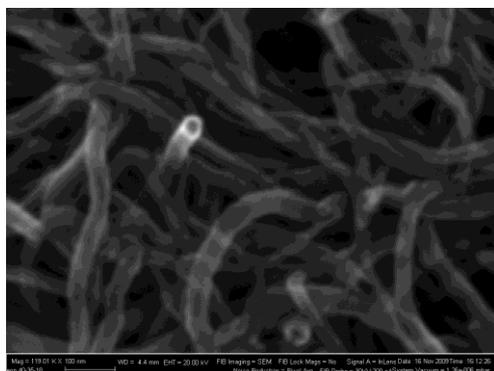


Рис. 1. «Таунит»
Fig. 1. «Taunit»

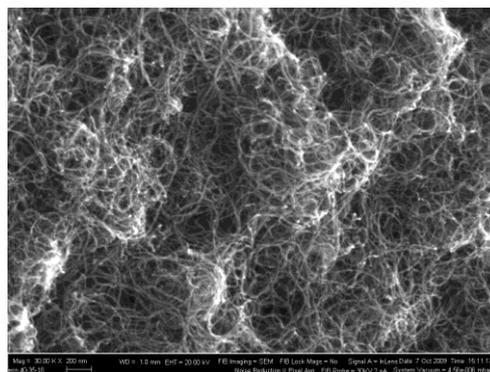


Рис. 2. «Таунит-М»
Fig. 2. «Taunit-M»

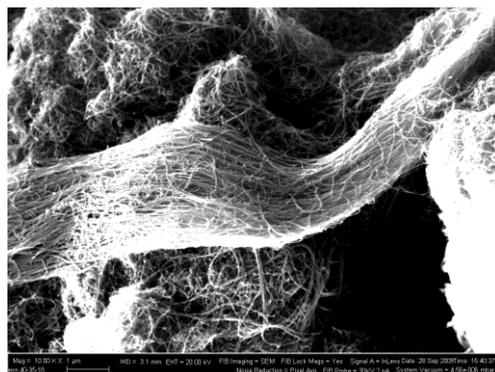


Рис. 3. «Таунит-МД»
Fig. 3. «Taunit-MD»

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Результатом проведенных исследований с целью получения функционализированных нанотрубок, содержащих на поверхности карбоксильные, углеводородные, фосфатные группы, в первую очередь, являлась разработка оптимальных способов введения функциональных групп при действии жидких и газообразных реагентов.

Анализируя инфракрасные спектры различных УНМ, можно сделать вывод, что в ИК спектре УНМ «Таунит», стандартный процесс получения которого включает обработку азотной кислотой, наблюдаются полосы при 1630 см⁻¹ (валентное колебание связи С=О карбоксильной группы) и широкая интенсивная полоса с максимумом при 3428 см⁻¹, принадлежащая гидроксильным группам.

На поверхности УНТ «Таунит-М» непосредственно из реактора, без кислотной обработки, практически нет гидроксильных групп, кроме слабой полосы при 3420 см⁻¹, которая может принадлежать адсорбированной воде. В то же время наблюдаются полосы валентных и деформационных колебаний групп С-Н при 2925, 2856, 1462, и 1378 см⁻¹.

Вероятно, в водородсодержащей атмосфере реактора атомы водорода присоединяются к углеродному наноматериалу в местах дефектов

структуры. Судя по раздвоенности полос, на поверхности УНТ «Таунит-М» существуют по крайней мере два вида групп С-Н.

Окисление Таунита-М азотной кислотой приводит к появлению интенсивных полос, принадлежащих карбоксильной и гидроксильным группам, и значительному снижению интенсивности полос колебаний С-Н. Снижение интенсивности колебаний С-Н свидетельствует, что эти атомы водорода являются достаточно реакционноспособными и реагируют с азотной кислотой, возможно, по типу электрофильного замещения, как это известно для ароматических углеводов.

Углеродные наноматериалы с неполярной поверхностью предпочтительно брать для введения в неполярные полимеры, например, полиэтилен, полипропилен, фторопласт-4, каучуки, в то время как карбоксилсодержащие материалы хорошо совмещаются с эпоксидными композициями.

Важное значение для эффективного применения УНТ в полимерных наноккомпозитах имеет качество исходных УНТ. Разработанные нами материалы «Таунит-М» и «Таунит-МД» имеют очень малую кажущуюся объемную плотность, от 15 до 30 г/дм³, что указывает на относительно малую агрегированность нанотрубок. Такой материал легко распределяется в полимерных матрицах, например, для получения наноккомпозитов УНТ-полианилин, содержащих 20-80% полианилина.

Используя химическую функционализацию УНТ и их дезагрегирование различными методами, нами получены концентраты УНТ в эпоксидной смоле, стабильные концентрированные водные дисперсии УНТ, которые при добавке в бетон дают значительное повышение прочности. Вероятно, наиболее эффективным методом введения УНМ в полимеры является применение готовых концентрированных смесей УНМ с полимерами.

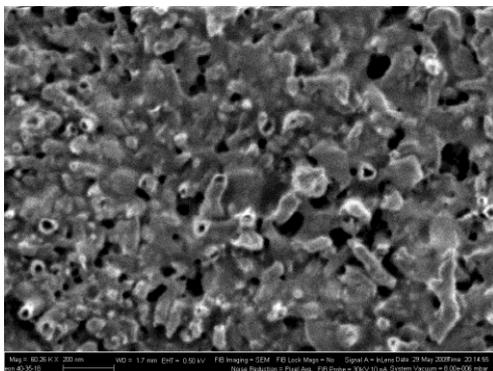


Рис. 4. Карбоксилированный УНМ «Таунит» в эпоксидной матрице (срез)

Fig. 4. Carboxylated CNM «Таунит» in epoxy matrix (cut)

На рис. 4 приведено изображение среза наноккомпозитного материала на основе УНМ

«Таунит», содержащего поверхностные карбоксильные группы, в эпоксидной матрице (сканирующий электронный микроскоп). Как видно, карбоксилированный «Таунит» равномерно распределяется в эпоксидной матрице.

Электронно-микроскопическое исследование образцов эпоксидных композиций, содержащих различную концентрацию «Таунита», показывает, что вокруг частиц наноглерода присутствуют зоны с измененной структурой эпоксидной матрицы, которые медленнее травятся ионным пучком. Максимальная плотность этих образований наблюдается при массовом содержании «Таунита» от 0,05 до 0,1%, что соответствует также максимальным значениям модуля упругости. Таким образом, в данном случае наблюдается структурирующий эффект углеродных наночастиц, который приводит к улучшению механических параметров композиционного материала. Известно, что изменение структуры полимера в присутствии углеродных нанотрубок наблюдается и для других полимеров. В частности, наблюдается изменение соотношения кристаллической и аморфной фаз полимеров при введении нанотрубок.

Из известных в настоящее время видов углеродных нанотрубок теоретически наибольший армирующий эффект при введении в полимерные композиции могут дать одностенные и двустенные трубки. Однако, их цена в настоящее время слишком высока, а промышленное производство отсутствует. По-видимому, в настоящее время многостенные нанотрубки небольшой толщины, содержащие 8-10 углеродных слоев, являются наиболее эффективным наполнителем полимерных материалов по соотношению эффективности и стоимости. В этом случае на первый план выходит проблема получения качественных углеродных нанотрубок, содержащих минимальное количество изломов, дефектов, посторонних примесей. Проводимые нами в настоящее время исследования направлены на решение этих проблем. Повышение качества нанотрубок достигается выбором оптимальных составов и методов синтеза катализаторов, параметров технологического режима получения УНТ, методов очистки и функционализации УНТ. В этих направлениях достигнуты определенные успехи.

ЛИТЕРАТУРА

1. Coleman J.N., Khan U., Blau W.J., Gun'ko Y.K. // Carbon. 2006. V. 44. P. 1624-1652.
2. Kim M., Park Y.-B., Okoli O.I., Zhang C. // Composites Science and Technology. 2009. V. 69. P. 335-342.
3. Li L., Li B., Hood M.A., Li C.Y. // Polymer. 2009. V. 50. P. 953-965.
4. Al-Saleh M.H., Sundararaj U. // Carbon. 2009. V. 47. P. 2-22.

5. Breuer O., Sundararaj U. // Polym. Compos. 2004. V. 25(6). P. 630-645.
6. Winey K.I., Vaia R.A. // MRS Bull. 2007. V. 32(4). P. 314-319.
7. Maruyama B., Alam H. // SAMPE J. 2002. V. 38(3). P. 59-70.
8. Moniruzzaman M., Winey K.I. // Macromolecules. 2006. V. 39(16). P. 5194-5205.
9. Miyagawa H., Misra M., Mohanty A.K. // J. Nanoscience and Nanotechnology. 2005. V. 5(10). P. 1593-1615.
10. Kovacs J.Z., Andresen K., Pauls J.R., Garcia C.P., Schossig M., Schulte K., Bauhofer W. // Carbon. 2007. V. 45. P. 1279-1288.
11. Глебова Н.В., Нечитайлов А.А. // Письма в ЖТФ. 2010. Т. 36. Вып. 19. С. 8-15;
Glebova N.V., Nechitaiylov A.A. // Pisma v ZhTPh. 2010. V. 36. N 19. P. 8-15 (in Russian).

Кафедра техники и технологии производства нанопродуктов

УДК 541.138.2

В.В. Пантелеева, А.Б. Шеин

ИМПЕДАНС CoSi-ЭЛЕКТРОДА В РАСТВОРЕ ГИДРОКСИДА НАТРИЯ

(Пермский государственный университет)
e-mail: ashein@psu.ru

В работе изложены результаты исследования методами поляризационных и импедансных измерений анодного поведения CoSi в растворах NaOH в области от потенциала коррозии до потенциала выделения кислорода. Спектры импеданса в области пассивного состояния электрода интерпретированы в предположении образования на его поверхности двухслойной пассивирующей пленки гидроксида металлической составляющей сплава. При потенциалах области вторичной пассивации до потенциала начала выделения O₂ годографы импеданса описаны в соответствии с процессом внедрения OH-ионов в пленку. Для различных диапазонов потенциала электрода предложены эквивалентные электрические схемы.

Ключевые слова: кобальт, силицид, анодное растворение, пассивация, импеданс

Коррозионно-электрохимическое поведение силицидов переходных металлов являлось предметом ряда исследований [1-5], в результате которых было показано, что данные материалы обладают высокой стойкостью в бесфторидных средах. При этом анодное поведение силицидов металлов группы железа в кислых и щелочных растворах существенно различается. Это обусловлено тем, что при анодной поляризации в кислых растворах происходит преимущественное растворение металла из силицида; кремний накапливается на поверхности электрода и, окисляясь, образует защитную пленку диоксида кремния. В то же время в щелочных средах менее устойчивым компонентом является кремний, а металлы группы железа в этих растворах легко пассивируются.

Исследованию коррозионно-электрохимического поведения силицидов переходных металлов в щелочных средах посвящен ряд работ [6-9], в том числе было изучено [7,9] анодное поведение силицидов кобальта в растворах NaOH с использованием методов циклической вольтамперомет-

рии и РФЭС. Отмечается, что на скорость анодного процесса на силицидах кобальта в щелочных растворах влияют два основных фактора: затруднение растворения (облегчение пассивации) кобальта и облегчение растворения кремния при увеличении pH электролита.

Ранее [10] нами методом электрохимической импедансной спектроскопии (ЭИС) было исследовано анодное поведение моносилицида кобальта CoSi в сернокислом электролите. В данной работе представлены результаты экспериментального ЭИС-исследования поведения CoSi в растворе гидроксида натрия от потенциала коррозии ($E_{кор}$) до области выделения кислорода.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Электрохимический импеданс CoSi изучен в растворе 1M NaOH при комнатной температуре (25°C) в условиях естественной аэрации.

Моносилицид кобальта получен из кремния КПЗ-1 (99,99 мас.% Si) и электролитического кобальта К-0 (99,98 мас.% Co) в печи «Редмет-8»

вытягиванием монокристаллической затравки из расплава со скоростью 0,4 мм/мин. Electroды из заготовки вырезали электроискровым способом. Рабочая площадь поверхности электродов составляла 0,4 – 0,6 см².

Перед проведением измерений рабочую поверхность электрода последовательно шлифовали абразивными бумагами марки P1000 и P2000, обезжиривали этиловым спиртом, споласкивали рабочим раствором. Для приготовления рабочего раствора использовали перегнанную с KMnO₄ дистиллированную воду (бидистиллят) и NaOH марки «х.ч.».

Поляризационные исследования и измерения импеданса проводили в электрохимической ячейке ЯСЭ-2 с разделенными пористой стеклянной диафрагмой катодным и анодным отделениями. Электрохимическую ячейку перед измерениями промывали хромовой смесью, споласкивали дистиллированной, бидистиллированной водой, затем рабочим раствором. В качестве электрода сравнения использовали хлоридсеребряный электрод, в качестве вспомогательного электрода – платиновый электрод.

После погружения в рабочий раствор электрод выдерживали 30 мин при потенциале разомкнутой цепи до установления постоянного значения потенциала. Затем следовали потенциостатическая поляризация и измерение импеданса.

Измерения проводили с помощью прибора Solartron 1280C (Solartron Analytical). Диапазон используемых в ЭИС частот – от 20 кГц до 0,002 Гц. Амплитуда переменного сигнала – 10 мВ.

Область исследуемых потенциалов ΔE: от -0,7 В до +0,9 В (здесь и далее потенциалы указаны относительно нормального водородного электрода).

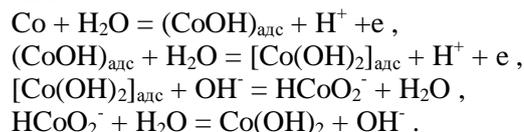
При измерениях использовали программы CorrWare2 и ZPlot2, для обработки данных использовали программы CorrView2 и ZView2 (Scribner Associates, Inc.).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Анализ диаграмм потенциал–рН для системы Co-Si-H₂O [11] показывает, что в кислых средах пассивационная пленка на поверхности силицида, по-видимому, будет состоять преимущественно из SiO₂. Если кремния в сплаве недостаточно для образования сплошной пленки (его содержание не превышает 15 мас.%), то будет наблюдаться селективное растворение кобальта из сплавов с образованием в растворе ионов Co²⁺.

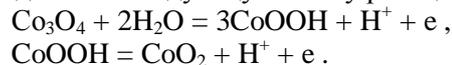
В щелочных средах анодное растворение кобальта идет с образованием различных промежуточных продуктов [2], а его первичную пассивацию авторы [12] связывают с образованием CoO

и Co(OH)₂. Авторы [12] предполагают следующий механизм активного растворения Co в щелочном электролите:

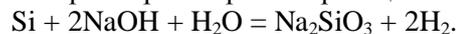


Появление последующих пиков на анодной поляризационной кривой авторы [12,13] объясняют образованием Co₃O₄, CoOOH, CoO₂.

Непосредственно перед достижением потенциала выделения кислорода, по мнению авторов [14], происходит окисление Co₃O₄. Выделение кислорода протекает на поверхности, где ионы кобальта имеют степень окисления +4. Авторы [14] предлагают следующую схему реакций:



В свою очередь кремний в щелочной среде довольно хорошо растворим по реакции



Потенциал коррозии CoSi изменяется от -0,59 В в 0,1М NaOH до -0,68 В в 5М NaOH. Анодные потенциостатические кривые CoSi-электрода в растворах NaOH различной концентрации (рис. 1) имеют слабо выраженный участок активного растворения, смещающийся в область более отрицательных значений потенциала по мере увеличения концентрации OH⁻-ионов. За областью активного растворения следуют области переходного, пассивного, транспассивного состояний электрода и области вторичной пассивации и вторичной перепассивации. При E > 0,6 В начинается область выделения кислорода.

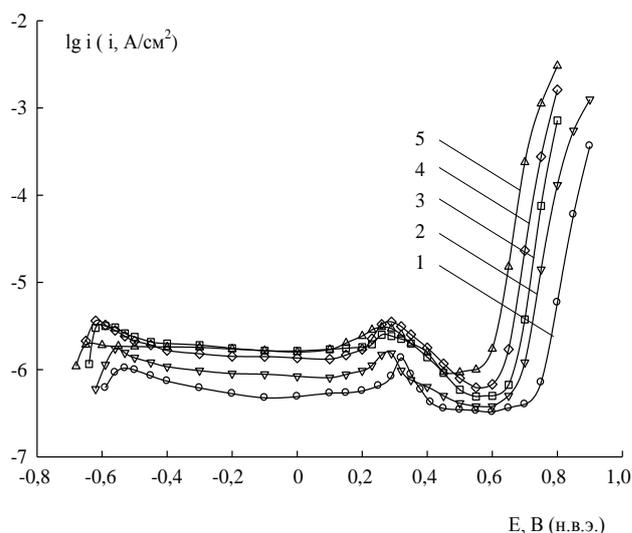


Рис. 1. Анодные потенциостатические кривые CoSi в растворах NaOH концентрации: 1 – 0,1 М; 2 – 0,5 М; 3 – 1 М; 4 – 2 М; 5 – 5 М

Fig. 1. Anodic polarization curves of CoSi in NaOH. Concentration of the solution: 1 – 0.1 M; 2 – 0.5 M; 3 – 1 M; 4 – 2 M; 5 – 5 M

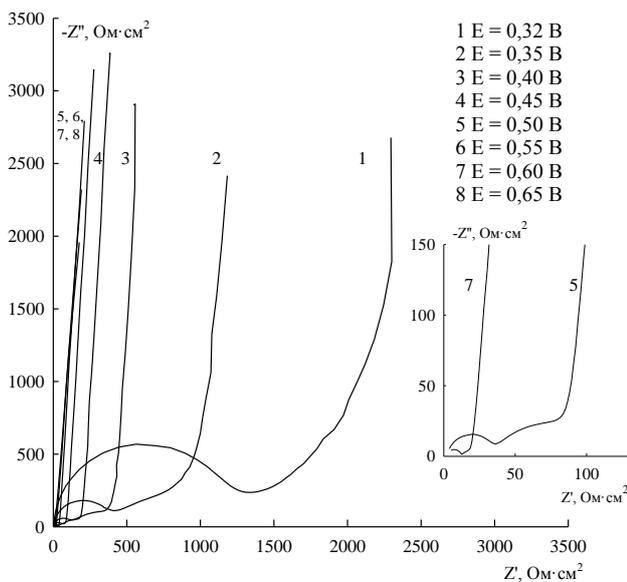
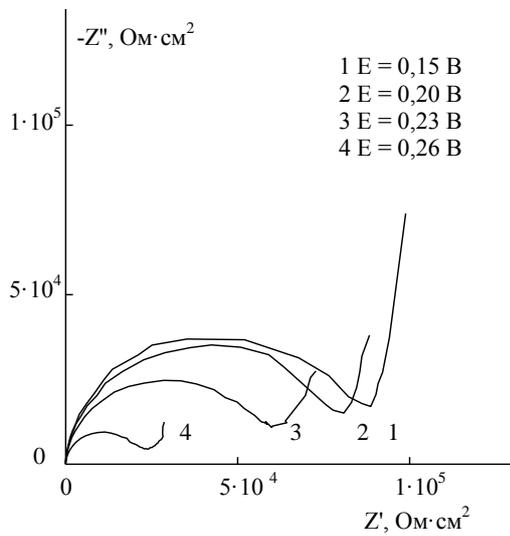
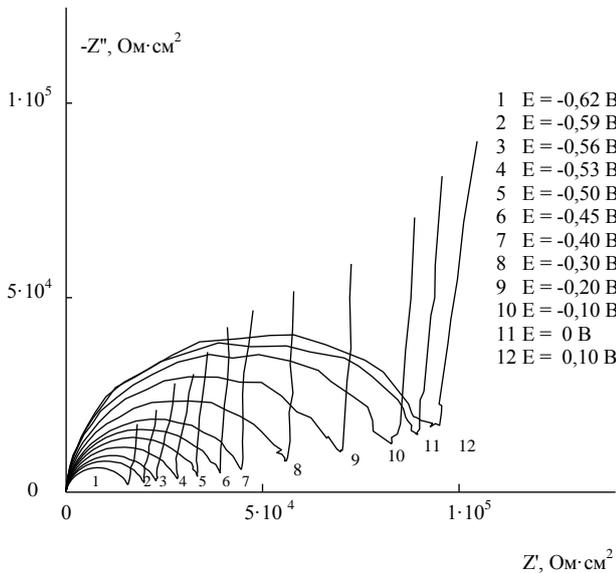


Рис. 2. Графики Найквиста для CoSi-электрода в 1 М NaOH
 Fig. 2. Nyquist plots for CoSi in 1M NaOH

С увеличением концентрации NaOH в интервале 0,1 – 1 М плотность тока CoSi-электрода во всем исследуемом диапазоне потенциалов увеличивается. Анодные кривые моносилцида кобальта в 1М и 2М растворах NaOH различаются слабо. В 5М NaOH область активного растворения анодной кривой менее выражена по сравнению с меньшими концентрациями щелочи (спад тока отсутствует).

Годографы импеданса, описывающие поведение CoSi-электрода в растворе 1М NaOH в области активного растворения, переходной области и области пассивного состояния (до окисления Co(II) → Co(III)) на анодной потенциостатической кривой, представлены на рис. 2.

При исследованных потенциалах годографы импеданса представляют собой однотипные кривые, состоящие из полуокружности емкостного типа в области высоких частот и практически вертикального участка в низкочастотной области. С увеличением анодной поляризации импеданс системы монотонно повышается, несмотря на то, что в начале области ток несколько возрастает с потенциалом (рис.1). Наклон низкочастотной прямой закономерно изменяется с разверткой потенциала в анодном направлении: приближается к вертикальной прямой в середине рассматриваемого интервала потенциалов и увеличивается при движении в транспассивную область.

Графики импеданса на рис. 2 соответствуют импедансу пассивного электрода, т.е. CoSi в щелочном растворе находится в пассивном состоянии уже при $E_{кор}$.

Для моделирования поведения CoSi-электрода в щелочном электролите в рассматриваемой области потенциалов использовали схему, описывающую образование на поверхности электрода пленки нерастворимых продуктов анодного окисления металлической компоненты сплава (рис. 3, схема А). На схеме А: R_s – сопротивление раствора, C_1 – двойнослойная емкость, R_2 – сопротивление переноса заряда, C_2 – емкость пленки нерастворимых продуктов на поверхности электрода. Учитывая неоднородность пассивирующей пленки и неоднородность поверхности окисленного твердого электрода, следует также рассмотреть схему Б, в которой для моделирования емкости двойного электрического слоя и емкости пленки использован элемент постоянной фазы CPE с импедансом

$$Z_{CPE} = Q^{-1}(j\omega)^{-p}$$

где Q – обратная величина импеданса CPE при частоте $\omega = 1$ рад/с, p – коэффициент, близкий к единице для CPE емкостного типа.

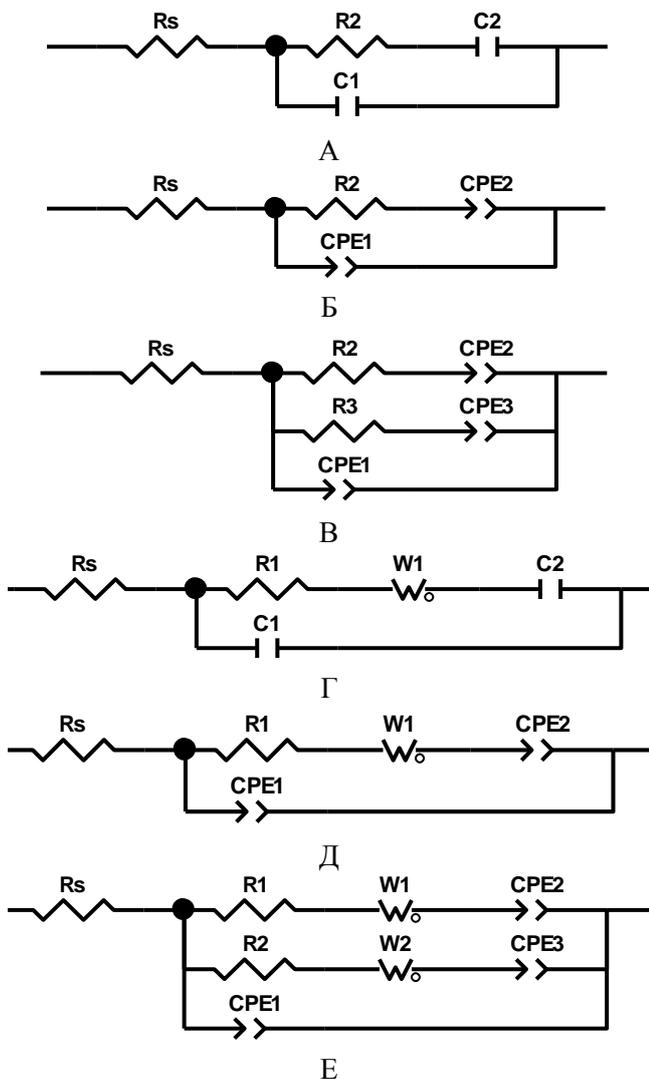


Рис. 3. Эквивалентные электрические схемы для CoSi в растворе NaOH при $E_{кор} < E < E_{O_2}$
 Fig. 3. Equivalent electric circuits for CoSi in NaOH at $E_{cor} < E < E_{O_2}$

Замена емкостей элементами постоянной фазы приводит к более точному описанию экспериментального спектра импеданса. Удовлетворительность описания схемой Б импеданса электрода при потенциалах анодной области подтверждается переменной χ^2 , составляющей $\sim 10^{-4}$ (при оценке χ^2 использовали весовые коэффициенты, рассчитанные по экспериментальным значениям модуля импеданса).

Согласно [15], пассивирующая пленка для многих металлов как в кислых, так и в щелочных средах имеет сложное строение: более плотный внутренний слой и рыхлый, гидратированный внешний слой. Учитывая также некоторую несимметричность высокочастотного максимума на графике зависимости фазового угла от логарифма частоты, для описания спектров импеданса в данной области потенциалов следует использовать

схему рис. 3 В, для которой в том же диапазоне потенциалов χ^2 составляет $\sim 10^{-5}$. В схеме цепочки R_2 -CPE₂ и R_3 -CPE₃, характеризующие, соответственно, внутренний и внешний слой пассивирующей пленки, соединены параллельно, так как заряд, протекающий через электрод, одновременно расходуется на образование двух слоев пассивной пленки.

Расчет постоянных времени τ_2 для R_2 -CPE₂-цепочки и τ_3 для R_3 -CPE₃-цепочки (при наличии элемента CPE постоянные времени определяли по соотношению $\tau_i = (R_i Q_i)^{1/p_i}$) показал, что все изменения, описываемые низкочастотной прямой, происходят во внутреннем слое пассивирующей пленки и связаны с ее ростом и структурными изменениями при переходе от одной области потенциалов к другой.

На рис. 4 представлен график зависимости плотности тока и постоянных времени τ_2 и τ_3 от потенциала электрода в полулогарифмических координатах. Из графика видно, что в области потенциалов активного растворения и переходной области имеется некоторая антибатность в изменении постоянной времени τ_2 и плотности тока в зависимости от потенциала электрода, а τ_3 изменяется симбатно по отношению к анодной кривой. В области пассивного состояния данные зависимости слабо изменяются с потенциалом электрода. Из этого следует, что поведение CoSi-электрода в рассматриваемой области потенциалов определяется, в первую очередь, внутренним слоем пассивирующей пленки и именно изменения в формировании внутреннего слоя пленки обуславливают спад тока в переходной области анодной кривой.

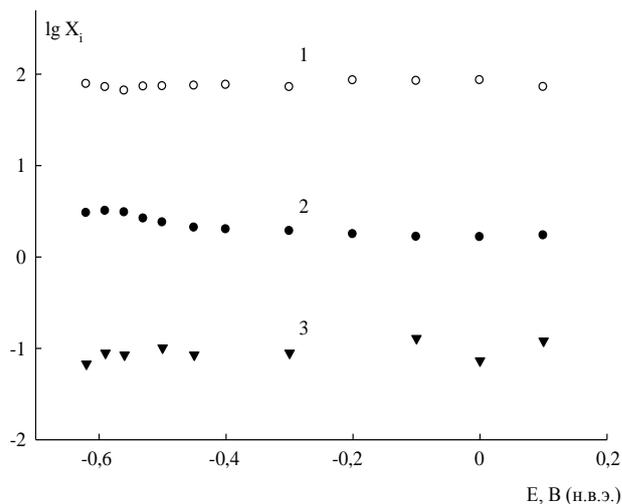


Рис. 4. Зависимости $1 - \lg \tau_2$ (τ_2 , с), $2 - \lg i$ (i , $\mu\text{A}/\text{cm}^2$), $3 - \lg \tau_3$ (τ_3 , с) от E CoSi-электрода в 1M NaOH
 Fig. 4. Dependence: $1 - \lg \tau_2$ (τ_2 , s), $2 - \lg i$ (i , $\mu\text{A}/\text{cm}^2$), $3 - \lg \tau_3$ (τ_3 , s) on the potential E of CoSi-electrode in 1M NaOH

Годографы импеданса, описывающие поведение CoSi-электрода в области потенциалов $E = 0,15 - 0,28\text{В}$, охватывающих переход $\text{Co(II)} \rightarrow \text{Co(III)}$, как и в области пассивного состояния состоят из высокочастотной полуокружности емкостного типа и низкочастотной наклонной прямой. Однако в рассматриваемой области наклон низкочастотной прямой существенно увеличивается (рис. 2), что может быть связано со структурными изменениями пассивирующей пленки: ее разрыхлением, нарушением однородности. Импеданс системы с разверткой потенциала в анодном направлении уменьшается.

В области вторичной пассивации поведение CoSi-электрода описывается тремя постоянными времени: между высокочастотной полуокружностью и низкочастотной прямой появляется дополнительный элемент (рис. 2). Во всем рассматриваемом диапазоне потенциалов импеданс уменьшается, несмотря на то, что в начале области вторичной пассивации ток уменьшается, а далее следует участок слабой зависимости тока от потенциала.

Для моделирования поведения моносилцида кобальта в данной области потенциалов ($0,29 - 0,60\text{В}$) использовали схему, описывающую образование пассивирующей пленки Co(OH)_3 (рис.3, схема Г). Так как на поверхности электрода присутствует пленка Co(OH)_2 , то для перехода $\text{Co(II)} \rightarrow \text{Co(III)}$ необходимо внедрение OH^- -ионов в пассивирующий гидроксидный слой и их диффузия через пленку к подложке.

В данной модели: R_s – сопротивление электролита, C_1 – двойнослойная емкость, R_1 – сопротивление переноса заряда, W_1 – диффузионное сопротивление по переносу OH^- -ионов в пленке, C_2 – емкость образующейся пленки Co(OH)_3 . Замена емкостей C_1 и C_2 элементами постоянной фазы CPE_1 и CPE_2 (схема Д), учитывающих неоднородность электродной поверхности и неоднородность пассивирующей пленки Co(OH)_3 , приводит к более точному количественному описанию экспериментальных данных.

Следует отметить, что для более полного отражения механизма процессов, протекающих на поверхности CoSi-электрода при образовании пленки Co(OH)_3 , необходимо учесть диффузию OH^- -ионов через двухслойную пассивирующую пленку. В этом случае в эквивалентную электрическую схему рис.3 Д следует включить дополнительную цепочку R_2 - W_2 - CPE_3 (рис. 3Е). Однако использование схемы рис.3Е значительно усложняет расчет параметров схемы и приводит к увеличению ошибки в их определении, поэтому в первом приближении для описания процессов,

протекающих на поверхности моносилцида кобальта в области вторичной пассивации, можно ограничиться схемой рис. 3 Д.

Схемы, приведенные на рис. 3, также были использованы авторами работы [16] для описания спектров импеданса силцида дикообальта в растворах $0,5 - 4 \text{ М КОН}$ в области анодных потенциалов.

Таким образом, если фактором, обуславливающим высокое химическое сопротивление CoSi-электрода в $0,5 \text{ М H}_2\text{SO}_4$ в области анодных потенциалов, является оксидная пленка SiO_2 , толщина и однородность которой имеют максимальное значение в области пассивации [10], то высокая анодная стойкость CoSi-электрода в щелочном электролите обусловлена формированием на поверхности образца двухслойной пассивирующей пленки гидроксида кобальта. Определяющую роль в пассивации силцида играет внутренний слой пленки.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Княжева В.М., Бабич С.Г., Колотыркин В.И.** // Защита металлов. 1991. Т. 27. № 4. С. 603-616;
Knyazheva V.M., Babich S.G., Kolotyrykin V.I. // Zashchita Metallov. 1991. V. 27. N 1. P. 603-616 (in Russian).
2. **Шенин А.Б.** // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2010. Т. 46. № 4. С. 403-413;
Shein A.B. // Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces. 2010. V. 46. N 4. P. 479-488.
3. **Шенин А.Б., Ракитянская И.Л., Вилесов С.П.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2010. Т. 53. Вып. 2. С. 81-83;
Shein A.B., Rakityanskaya I.L., Vilesov S.P. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim.Tekhnol. 2010. V. 53. N 2. P. 81-83 (in Russian).
4. **Шенин А.Б.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2010. Т. 53. Вып. 5. С. 59-63;
Shein A.B. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2010. V. 53. N 5. P. 59-63 (in Russian).
5. **Шенин А.Б., Минх Р.Н.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2011. Т. 54. Вып. 5. С. 48-53;
Shein A.B., Minkh R.N. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim.Tekhnol. 2011. V. 54. N 5. P. 48-53 (in Russian).
6. **Шенин А.Б., Сергеева И.Л.** // Защита металлов. 2004. Т. 40. № 6. С. 617-623;
Shein A.B., Sergeeva I.L. // Zashchita Metallov. 2004. V. 40. № 6. P. 617-623 (in Russian).
7. **Шенин А.Б., Сергеева И.Л.** // Защита металлов. 2004. Т. 40. № 6. С. 624-628;
Shein A.B., Sergeeva I.L. // Zashchita Metallov. 2004. V. 40. N 6. P. 624-628 (in Russian).
8. **Ракитянская И.Л., Шенин А.Б.** // Электрохимия. 2006. Т. 42. № 11. С. 1346-1351;
Rakityanskaya I.L., Shein A.B. // Elektrokimiya. 2006. V. 42. № 11. P. 1346-1351 (in Russian).
9. **Шенин А.Б., Ракитянская И.Л., Ломаева С.Ф.** // Защита металлов. 2007. Т. 43. № 1. С. 59-63;
Shein A.B., Rakityanskaya I.L., Lomaeva S.F. // Zashchita Metallov. 2007. V. 43. N 1. P. 59-63 (in Russian).

10. **Пантелеева В.В., Шейн А.Б.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2012. Т. 55. Вып. 7. С. 35-40;
Panteleeva V.V., Shein A.B. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2012. V. 55. N 7. P. 35-40 (in Russian).
11. **Тюрин А.Г., Мосунова Т.В., Николайчук П.А.** // Вестник Южно-Урал. гос. ун-та. Серия "Химия". 2010. № 11. С. 52–60;
Tyurin A.G., Mosunova T.V., Nikolaiychuk P.A. // Vestnik Yuzhno-Ural. Gos.Universiteta. Ser. "Khimiya". 2010. N 11. P. 52-60 (in Russian).
12. **Popov B., Koneska Z., Ivshin I., Drazic D.M.** // J.Serb. Chem. Soc. 1989. V. 54. N 8. P. 435-441.
13. **Novoselsky I.M., Menglisheva N.R.** // Electrochim. Acta. 1984. V. 29. N 1. P. 21-27.
14. **Boggio R., Carugatti A., Trasatti S.** // J. Appl. Electrochem. 1987. V. 17. N 4. P. 828-832.
15. **Тикканен М., Туоминен Т.** // Тр. III Междунар. конгресса по коррозии металлов. Том 1. М.: Мир. 1968. С. 492-503;
Tikkanen M., Tuominen T. // Proceedings of III Int. Congress on metal corrosion. V. 1. M.: Mir. 1968. P. 492-503 (in Russian).
16. **Кичигин В.И., Шейн А.Б.** // Вестник Перм. ун-та. Серия: Химия. 2011. № 3. С. 4-14;
Kichigin V.I., Shein A.B. // Vestnik Perm. un-ta. Ser. Khimiya. 2011. N 3. P. 4-14 (in Russian).

Кафедра физической химии

УДК 621.7.044

В.В. Саяпова

ИССЛЕДОВАНИЕ СКОРОСТИ ОСАЖДЕНИЯ ШЛАМОВ, ОБРАЗОВАННЫХ ПОСЛЕ ЭХО ЖАРОПРОЧНЫХ СПЛАВОВ В РАЗЛИЧНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТАХ

(Уфимский государственный авиационный технический университет)
e-mail: vilija08@mail.ru

Исследована скорость осаждения шламов после ЭХО жаропрочных сплавов ЖС-6У и ЖС-6У+TiC в различных электролитах для разработки методов отделения и утилизации шламов. Выявлено влияние природы электролита на структуру полученных шламов и скорость осаждения: в электролитах на основе нитрата натрия, полученный шлак крупнодисперсный, легко осаждается. В 15% NaCl образуется мелкодисперсный шлак, который затрудняет быстрое отделение шлама от раствора. Введение тугоплавких дисперсных соединений меняет свойства и структуру жаропрочных сплавов, что влияет на свойства и скорость осаждения образующихся шламов.

Ключевые слова: электрохимическая размерная обработка, электролит, шлак, скорость осаждения

Огромное значение для обработки жаропрочных никель-хромовых сплавов, применяемых в промышленности, играет электрохимическая размерная обработка [1]. При электрохимической обработке большого количества деталей из данных сплавов в различных электролитах образуются шламы, оседающие на дно ванн. Шламы после ЭХО никель-хромовых сплавов – это многокомпонентная полидисперсная суспензия, содержащая никель, кобальт, вольфрам, ванадий, молибден, титан, хром, марганец, алюминий. Они представляют собой рыхлые и тонкодисперсные осадки гидроксидов металлов, объем которых в 10 и больше раз превышает объем снятого металла. Образующиеся в процессе электрохимической обработки шламы, в основном, вывозятся в отвалы и накопители, что отнимает полезные площа-

ди, а также приводит к загрязнению окружающей среды. Шламы после анодной обработки сплавов имеют самый разнообразный состав и могут быть использованы при производстве продукции различного назначения [2, 3].

Продукты анодного растворения (шламы) после ЭХО с увеличением его концентрации в электролите изменяют его вязкость и электропроводность, влияющие на качественные показатели процесса, приводят к ухудшению качества обработанной поверхности, снижению точности и производительности процесса. Допустимая зашламленность электролита определяется технологической задачей и для большинства технологических схем находится в пределах 4-15 г/л. Требования к чистоте электролита возрастают при уменьшении МЭЗ, так ЭХО при МЭЗ 0,1мм возможна

при зашламленности электролита не более 4-6 г/л [4]. Поэтому, необходима постоянная очистка электролита от шлама. Для разработки методов отделения и утилизации шламов исследовалась скорость осаждения шламов после электрохимической размерной обработки жаропрочных сплавов ЖС-6У и ЖС-6У+TiC в различных электролитах: 8% NaNO₃; 15% NaNO₃; 15% NaNO₃+5% NaCl; 15% NaCl. Данные электролиты широко используются в производстве и исследовались ранее для подбора режимов обработки [5]. Для изучения скорости осаждения шлама в химические цилиндры наливали растворы исследуемых электролитов после ЭХО (объем электролита 500 мл) и через определенное время измеряли объем шлама и чистого раствора. Количество пропущенного электричества через электролиты было одинаковым: Q=1,4А·ч/л. С увеличением количества пропущенного электричества во всех электролитах наблюдается увеличение объема шламов.

Выявлено, что природа электролита влияет на внешний вид, структуру и скорость осаждения шлама. Шлам, образующийся после ЭХО жаропрочных сплавов на основе нитрата натрия, крупнодисперсный, темно-зеленого цвета. Хлопья взвеси обладают достаточной массой, чтобы отделиться в осадок под действием силы тяжести и шлам сразу начинает оседать на дно. Как видно из рис. 1, через 10 мин почти половина шлама, образованного после ЭХО сплава ЖС-6У в 15% NaNO₃, осадилась. Через 60 мин весь шлам осел на дно, раствор стал мутным за счет оставшихся мелких взвешенных частиц шлама. Так как природа электролита влияет на то, в какой степени окисления растворяется легирующий компонент хром (в нитратных электролитах хром ионизируется только в шестивалентной форме), то после фильтрования раствор прозрачный желтого цвета.

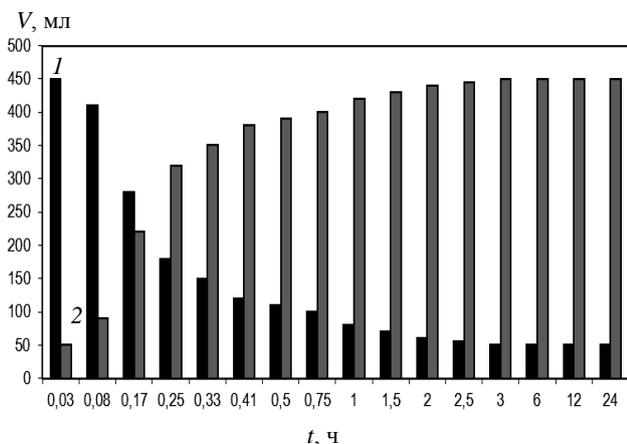


Рис. 1. Скорость осаждения шлама, образованного после ЭХО сплава ЖС-6У в 15% NaNO₃: 1 – шлам, 2 – раствор
Fig. 1. Precipitation rate of slime formed after ECM of alloy ЖС-6У in 15% NaNO₃: 1 – slim, 2 – solution

Совсем по-другому ведет себя шлам, образованный после ЭХО сплава ЖС-6У в 15% NaCl. Шлам мелкодисперсный, болотно-зеленого цвета, оседает очень медленно.

Как видно из рис. 2, через 20 мин шлам начинает оседаться и только через 6 часов основная часть шлама накапливается на дне. Раствор прозрачный, светло-зеленого цвета, так как в электролитах на основе хлорида натрия хром растворяется как в шестивалентной, так и в трехвалентной форме. Установлено, что при анодном растворении сплава ЖС6У наибольшая скорость съема достигается в активирующем электролите 15%NaCl [5], и количество шлама максимальное.

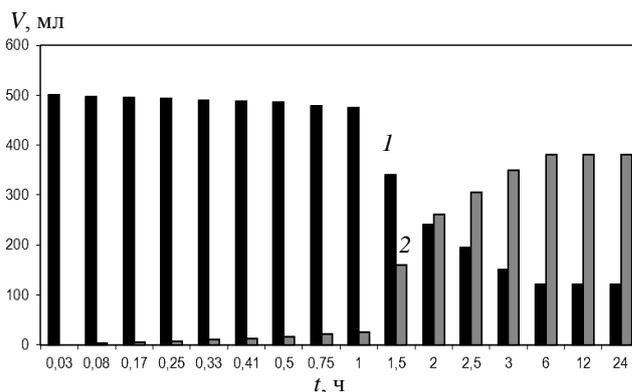


Рис. 2. Скорость осаждения шлама, образованного после ЭХО сплава ЖС-6У в 15% NaCl: 1 – шлам, 2 – раствор
Fig. 2. Precipitation rate of slime formed after ECM of alloy ЖС-6У in 15% NaCl: 1 – slim, 2 – solution

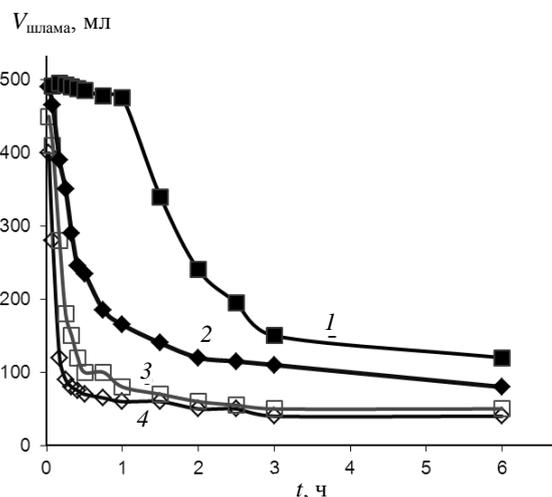


Рис. 3. Скорость осаждения шлама, образованного после ЭХО сплава ЖС-6У в различных электролитах: 1 – 15% NaCl; 2 – 15% NaNO₃+5% NaCl; 3 – 15% NaNO₃; 4 – 8% NaNO₃
Fig. 3. Precipitation rate of slime formed after ECM of alloy ЖС-6У in various electrolytes: 1 – 15% NaCl; 2 – 15% NaNO₃+5% NaCl; 3 – 15% NaNO₃; 4 – 8% NaNO₃

Результаты рентгеноспектрального анализа шламов показывают, что в них содержится до 72 % хлоридов и нитратов, также в шламах опре-

делено большое количество натрия. Поэтому для проведения дальнейших работ по утилизации шламов необходимо отмыть шлам от солей NaCl и NaNO₃. Шлам, образованный после ЭХО сплава ЖС-6У в 15% NaCl, требует очень долгой промывки из-за малой скорости осаждения.

После ЭХО жаропрочных сплавов в 15% NaNO₃ + 5% NaCl шлам осаждается быстро, как и в 15% NaNO₃. Так как анодное растворение в составном электролите идет с большей скоростью, то и объем шлама больше. Наименьшее количество шлама накапливается при электрохимической обработке сплава в 8% NaNO₃, шлам также быстро осаждается (рис. 3).

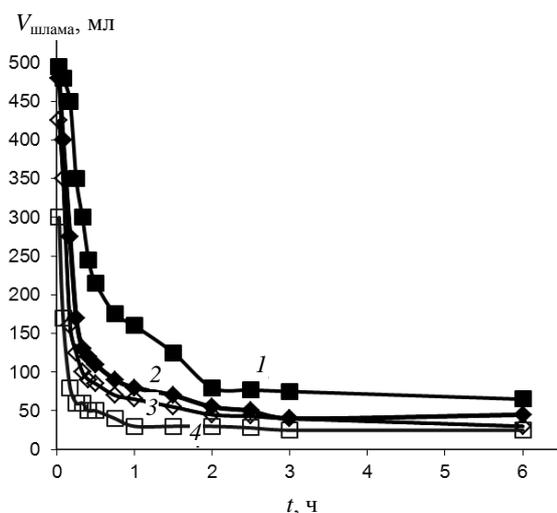


Рис. 4. Скорость осаждения шлама, образованного после ЭХО сплава ЖС-6У +TiC в различных электролитах: 1 - 15% NaCl; 2 - 15% NaNO₃+5% NaCl; 3 - 15% NaNO₃; 4 - 8% NaNO₃
 Fig. 4. Precipitation rate of slime formed after ECM of alloy ЖС-6У+TiC in various electrolytes: 1-15% NaCl; 2- 15% NaNO₃+5% NaCl; 3-15% NaNO₃; 4- 8% NaNO₃

Проводилось сравнение скорости осаждения шламов, образованных после электрохимической размерной обработки жаропрочных сплавов ЖС-6У и ЖС-6У+TiC в различных электролитах. При введении тугоплавких дисперсных соединений типа TiC меняются свойства и структура жаропрочных сплавов, что влияет и на скорость осаждения образующихся шламов. Как видно из рис. 4, во всех исследованных электролитах увеличилась скорость осаждения шламов, образованных после ЭХО сплава с введенными карбидами титана. Выявлено, что при ЭХО сплава ЖС-6У+TiC в 15% NaCl шлам осаждается почти в 2 раза быстрее, чем шлам, образованный после анодной обработки сплава ЖС-6У, что связано с дезинтеграцией карбидных фаз. Карбидные фазы типа TiC не ионизируются в процессе ЭХО, а механически вы-

падают и способствуют сосаждению мелкодисперсных частиц основных солей и гидроксидов металлов, которые входят в состав исследуемых сплавов. Выявлено, что объем шлама уменьшается в 1,5 раза, шлам светло-зеленого цвета (за счет карбидов титана) и менее коллоидный.

Таким образом, выявлено влияние природы электролита на структуру и скорость осаждения шлама. После электрохимической обработки жаропрочных сплавов в электролитах на основе нитрата натрия, полученный шлам крупноколлоидный, легко осаждается (в течение 20 мин весь шлам на дне). При анодном растворении сплавов типа ЖС в 15% NaCl образуется мелкодисперсный шлам, который медленно осаждается, что затрудняет быстрое отделение шлама от раствора. Введение тугоплавких дисперсных соединений меняет свойства и структуру жаропрочных сплавов, что влияет на структуру образующихся шламов и скорость осаждения шлама. Установлено, что объем шлама уменьшается в 1,5 раза за счет дезинтеграции карбидных фаз, которые способствуют сосаждению мелко-дисперсных частиц основных солей и гидроксидов металлов, которые входят в состав исследуемых сплавов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Румянцев Е.В., Бурков В.М., Волков В.И. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1983. Т. 26. Вып. 8. С. 960-963;
 Rumyantsev E.V., Burkov V.M., Volkov V.I. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 1983. V. 26. N 8. P. 960-963 (in Russian).
2. Амирханова Н.А., Саяпова В.В., Смирнова Е.А., Галеева Л.Ш., Черняева Е.Ю. // Цемент и его применение. 2007. № 5. С. 80-83;
 Amirkhanova N.A., Sayapova V.V., Smirnova E.A., Galeeva L.Sh., Chernyaeva E.Yu. // Tsement i ego primeneniye. 2007. N 5. P. 80-83 (in Russian).
3. Амирханова Н.А., Саяпова В.В., Смирнова Е.А., Оратовская А.А., Черняева Е.Ю. // Экология и промышленность России. 2008. № 4. С. 8-10;
 Amirkhanova N.A., Sayapova V.V., Smirnova E.A., Oratovskaya A.A., Chernyaeva E.Yu. // Ekologiya i promyshlennost Rossii. 2008. N 4. P. 8-10
4. Либов Л.Я., Влазнев Е.И., Сомонов В.И. Установки подачи электролита при электрохимической обработке. М.: Машиностроение. 1981. 120 с.;
 Libov L.Ya., Vlaznev E.I., Somonov V.I. Devices for electrolyte feed at electro-chemical treatment. M.: Mashinostroeniye. 1981. 120 p. (in Russian).
5. Саяпова В.В., Амирханова Н.А., Устюжанина С.В., Гордеев В.Ю. // Вестник СГАУ. 2012. Вып. 3(34). Ч. 1. С. 181-186;
 Sayapova V.V., Amirkhanova N.A., Ustyuzhanina S.V., Gordeev V.Yu. // Vestnik SGAU. 2012. N 3(34). Part 1. P. 181-186 (in Russian).

В.И. Павленко, В.В. Прозоров, Л.Л. Лебедев, Ю.И. Слепоконь, Н.И. Черкашина

ПОВЫШЕНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ АНТИКОРРОЗИОННОЙ ОБРАБОТКИ ЯДЕРНОГО ЭНЕРГЕТИЧЕСКОГО ОБОРУДОВАНИЯ ПУТЕМ ПАССИВАЦИИ В АЛЮМИНИЙСОДЕРЖАЩИХ РАСТВОРАХ

(Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова)

e-mail: kafnx@mail.ru, natalipv13@mail.ru

Приведены сравнительные характеристики оксидных покрытий, полученных на стали марки Ст20 различными способами пассивации, используемыми в тепловой и атомной энергетике и предлагаемым – обработка раствором, содержащим ионы алюминия, состава: 25-50 мг/кг азотной кислоты +10-50 мг/кг нитрата алюминия. По сравнению с обработкой азотистой кислотой, используемой в настоящее время для пассивации оборудования и трубопроводов конденсатно-питательного тракта атомных электростанций с канальным реактором большой мощности (РД ЭО 0236-00), упрощается технология приготовления раствора и уменьшается время его приготовления.

Ключевые слова: пассивация, скорость коррозии, оборудование АЭС

ВВЕДЕНИЕ

Наиболее эффективными композициями, которые могут быть использованы для защиты поверхности стали от коррозии являются алюминийсодержащие композиции [1, 2]. Они обладают универсальностью и высокой эффективностью. Известные способы пассивации работают в достаточно узком температурном, концентрационном и временном интервале.

Оксидные слои образуются в ходе пассивации в растворах нитратов и последующей обработке в растворе нитрита натрия. Если в растворах, не содержащих ионы алюминия, в местах коррозионных язв или на поверхностях, прошедших химическую обработку кислотами или комплексонами, из-за отсутствия центров кристаллизации, рост магнетитовой пленки затруднен и образовавшееся покрытие имеет пониженные защитные свойства, то при обработке сталей в растворе нитрата алюминия защитные свойства оксидных пленок одинаково высоки, независимо от начального физико-химического состояния поверхностей. Более того, время образования защитного покрытия после кислотного травления образцов даже уменьшается. Это обстоятельство позволило рекомендовать использовать этот способ после проведения химических очисток или дезактивации, а также для залечивания микроязв и предотвращения коррозионного растрескивания сталей, в том числе аустенитных нержавеющей. После обработки сталей растворами нитрата алюминия необходима дополнительная обработка полученных защитных покрытий раствором 10 мг/кг нитрита натрия (калия) в обессоленной воде. По-

сле такой обработки практически полное подавление коррозии оксидированных сталей при выдержке их в обессоленной воде очень высокого качества может наблюдаться и без добавок ингибиторов.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Автоклавные испытания показали, что образцы стали марки Ст-20, обработанные раствором нитрата алюминия при комнатной температуре, практически перестают корродировать в разбавленном растворе аммиака (при pH 10,0-10,5) при температурах 20-300°C.

В работе [3] показано, что наивысшими защитными свойствами в обессоленной воде обладают оксидные покрытия, образованные на сталях в нитратсодержащих растворах при величинах pH 3,0 - 4,5. Такая величина pH раствора достигается при концентрации нитрата алюминия 0,6 -0,8 г/кг и более.

Относительно высокие концентрации нитрата алюминия (0,6-0,8 г/кг – для создания pH 3-4) делают обработку большеобъемного оборудования АЭС нерациональной из-за большого количества образующихся отходов. Считается, что концентрация химических реагентов при обработке оборудования АЭС не должна превышать величину 100 мг/кг, в этом случае очистку отработавшего раствора можно осуществлять посредством ионообменных смол.

Величины pH 3-4 можно достичь при меньших концентрациях химреагентов, добавляя в раствор нитрата алюминия азотную кислоту. Приведенные эксперименты показали, что при снижении концентрации химических реагентов на поря-

док, защитные свойства оксидных пленок снижаются незначительно. Правда, при этом повышаются требования к качеству воды, на которой готовится раствор, до удельной электропроводности при 25°C не более 5,0 мкСм/см (при пассивации азотной или азотистой кислотой – не более 1,5 мкСм/см). Но поскольку в энергетике для контурного оборудования используется химически обессоленная вода повышенного качества, то в этом случае проблем не возникает. Оптимальными параметрами для обработки являются:

- концентрация: 25-50 мг/кг азотной кислоты +10-50 мг/кг нитрата алюминия;
- температура обработки 80-100°C;
- время обработки 3-5 ч.;
- время обработки ингибирующим раствором нитрита натрия не менее 10 ч при температуре 20°C.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Выбор реагентов и параметров обработки проиллюстрированы экспериментальными данными, представленными на рис. 1-4.

На рис. 1 представлена зависимость скорости коррозии стали марки Ст20 в обессоленной воде при температуре 20±2°C в течение 10 суток, предварительно обработанной в растворах с фиксированной концентрацией нитрата алюминия – 30 мг/кг, в зависимости от концентрации азотной кислоты. Точно так же определяли защитные свойства оксидных пленок после оксидирования образцов Ст20 смесью азотной кислоты и нитрата алюминия в зависимости от концентрации нитрата алюминия при фиксированной концентрации в растворе азотной кислоты 30 мг/кг (рис. 2).

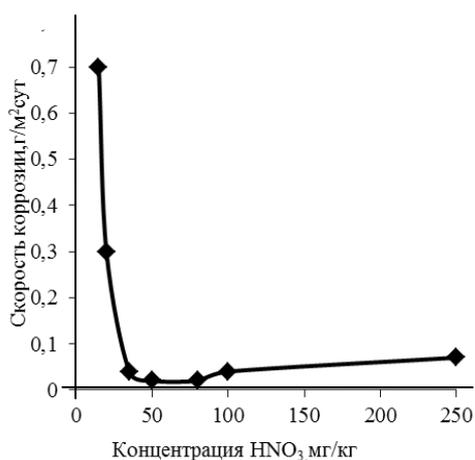


Рис. 1. Зависимость скорости коррозии стали марки Ст20 в обессоленной воде от концентрации азотной кислоты в оксидирующем растворе

Fig. 1. The dependence of the corrosion rate of steel St20 in demineralized water on the concentration of nitric acid in the oxidizing solution

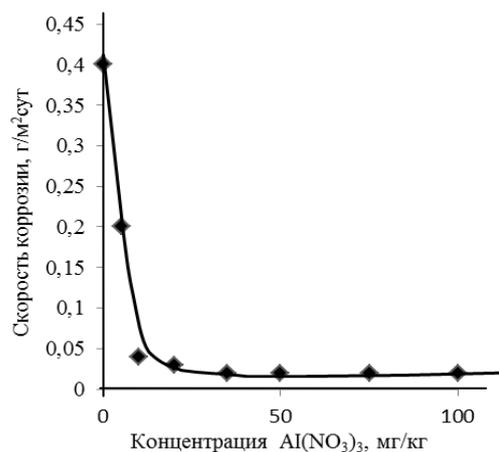


Рис. 2. Зависимость скорости коррозии Ст20 в обессоленной воде от концентрации нитрата алюминия в оксидирующем растворе

Fig. 2. The dependence of the corrosion rate of St20 steel in demineralized water on the concentration of aluminum nitrate in the oxidizing solution

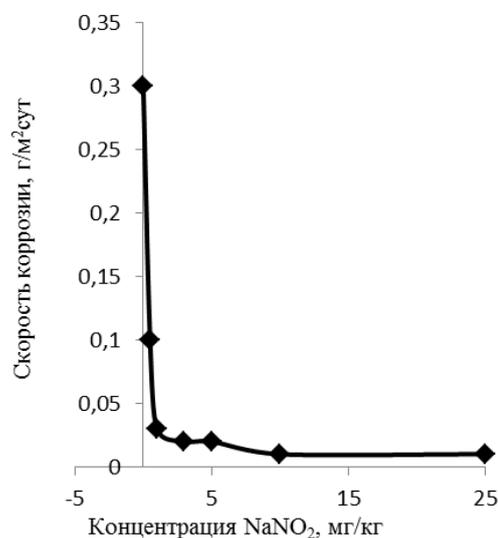


Рис. 3. Зависимость скорости коррозии Ст20 в обессоленной воде от концентрации нитрита натрия в ингибирующем растворе

Fig. 3. The dependence of the corrosion rate of St20 steel in demineralized water on the concentration of sodium nitrite in inhibiting solution

Известно, что оксидирование представляет собой целенаправленный процесс коррозии, когда на поверхности стали образуется магнетит. Роль нитрат-ионов сводится к активации роста пленки за счет увеличения процесса коррозии. После образования оксидного слоя сорбированные нитрат-ионы должны быть удалены с поверхности. Наиболее удобным способом является их замещение на ионы, обладающие ингибирующими свойствами. В качестве ингибитора выбраны нитриты, поскольку нитрит-ионы обладают наиболее высокими защитными свойствами по отношению к оксидированному металлу [4]. Из данных, приведенных на рис. 3 и 4, видно, что концентрация нитри-

та в промывочном растворе на обессоленной воде должна составлять не менее 3 мг/л, время обработки не менее 5 ч. Температура промывочного раствора особой роли не играет.

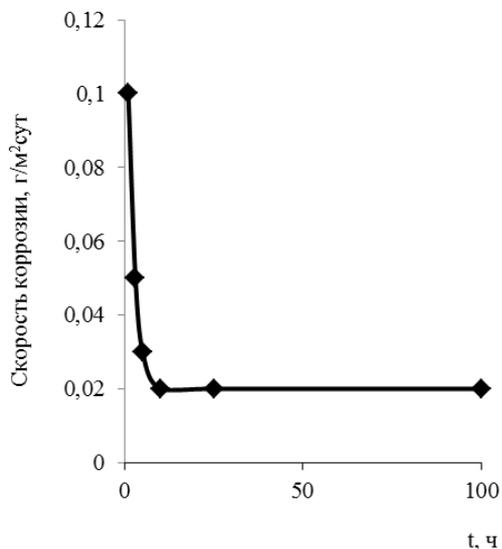


Рис. 4. Зависимость скорости коррозии Ст20 в обессоленной воде от времени обработки в ингибирующем растворе
Fig. 4. The dependence of the corrosion rate of St20 steel in demineralized water on the processing time in the inhibiting solution

Известно, что при температурах ниже 80°C оксидные пленки начинают разрушаться и терять свои защитные свойства (углеродистые и низколегированные стали при этих температурах не способны самопассивироваться). Поэтому вывод ингибитора из системы необходимо производить непосредственно перед пуском энергоустановки. При необходимости ремонтных работ или осмотра допускается дренирование раствора, сорбированных нитрит-ионов будет достаточно для подавления коррозионного процесса стали во влажной атмосфере. Но желательно, чтобы этот срок был максимально коротким.

В таблице приведены сравнительные характеристики оксидных покрытий, полученных на стали марки Ст20 различными способами. Определяли скорость коррозии при выдержке образцов в дистиллированной воде, находящейся в контакте с воздухом, за период 10 суток, а также определяли минимальную концентрацию нитрита натрия, начиная с которой наблюдалось полное подавление коррозии образцов (так называемую защитную концентрацию). Кроме того, по методике [5] определяли толщину, а по методике [6] – пористость пленок, образовавшихся при оксидировании. Для сравнения брали неоксидированные образцы.

Таблица

Коррозионные характеристики образцов стали Ст20, оксидированных различными способами

Table. Corrosion characteristics of steel St20 samples oxidized with different ways

Способ оксидирования	Скорость коррозии, г/(м²сут)	Защитная концентрация NaNO ₂ , мг/кг	Толщина пленки, мкм	Пористость, %	
				Объемная	Сквозная
1	1,42 ± 0,10	52 ± 3	пленка отсутствует		
2	0,52 ± 0,03	2,8 ± 0,2	3,2 ± 0,4	2,8 ± 0,6	2,6 ± 0,5
3	0,92 ± 0,06	9,0 ± 1,0	1,0 ± 0,2	5,0 ± 0,8	4,9
4	1,01 ± 0,05	8,1 ± 1,0	6,4 ± 1,1	5,1 ± 0,9	11,3 ± 1,0
5	1,1 ± 0,1	20 ± 2	0,05 ± 0,02	–	98
6	0,11 ± 0,01	0,1 ± 0,05	5,2 ± 0,7	1,1 ± 0,1	0,9 ± 0,1
7	0,42 ± 0,03	0,8 ± 0,1	3,3 ± 0,5	2,4 ± 0,3	2,1 ± 0,3
8	0,04 ± 0,01	0,05 ± 0,02	3,5 ± 0,5	0,6 ± 0,1	0,5 ± 0,1

Обработку образцов стали 20 производили:

- 1 – наждачной бумагой (зернистостью Р320);
- 2 – гидразин-аммиачным способом (0,4 г/кг гидразин-гидрата и аммиака до рН 10,5 при температуре 160°C в течение 16 ч.);
- 3 – паротермическим способом – паром (над слоем воды в автоклаве) при 350°C в течение 1 суток;
- 4 – комплексным способом – в растворе натриевой соли этилендиаминтетрауксусной кислоты (трилон-Б) в два этапа: первый – 0,5 г/кг трилона-Б при 150°C в течение 2 часов; второй – температуру повышали до 270°C и обработку про-

должали в течение 22 часов;

- 5 – нитритным способом – раствором 10 г/л нитрита натрия при рН 10 (доводим аммиаком) при 60°C в течение 7 ч.;
- 6 – раствором 75 мг/кг азотистой кислоты при 95°C в течение 3 ч.;
- 7 – раствором 75 мг/кг азотной кислоты при 95°C в течение 3 ч.;
- 8 – раствором 40 мг/кг азотной кислоты и 40 мг/кг нитрата алюминия при 95°C в течение 5 ч.

Во всех случаях после обработки образцы промывали раствором 10 мг/кг нитрита натрия

при $20 \pm 2^\circ\text{C}$ в течение 5 ч. Результаты исследования представлены в таблице.

ВЫВОДЫ

Из приведенных экспериментальных данных следует, что наилучшими защитными свойствами обладают оксидные покрытия, полученные в растворе смеси азотной кислоты и нитрата алюминия. Эти покрытия обладают наименьшей пористостью и для них требуются наименьшие защитные концентрации нитрита натрия, практически полностью предотвращающие коррозионный процесс пассивированных сталей в условиях останова блока на ремонт. В настоящее время для пассивации оборудования и трубопроводов конденсатно-питательного тракта атомных электростанций (АЭС) с РБМК-1000 (реактор большой мощности канальный) используют обработку азотистой кислотой (РД ЭО 0236-00). В этом случае, кроме повышенных защитных свойств оксидного покрытия, упрощается технология приготовления раствора и уменьшается время его приготовления. Способ является малоотходным, менее чувствительным к качеству воды, на которой приготовлен оксидирующий раствор, и к физико-химическому состоянию поверхности металла, и его можно рекомендовать для пассивации оборудования и трубопроводов АЭС с РБМК, вторых контуров АЭС с

водо-водяным энергетическим реактором, третьих контуров АЭС на быстрых нейтронах, теплоэнергетического оборудования и т.п.

ЛИТЕРАТУРА

1. Павленко В.И., Матюхин П.В. // Современные наукоемкие технологии. 2005. № 10. С. 85-86;
Pavlenko V.I., Matyukhin P.V. // Sovremennye naukoemkie tekhnologii. 2005. N 10. P. 85-86 (in Russian).
2. Балмасов А.В., Виноградов Е.И., Волков С.В., Рыбин С.В. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2012. Т. 55. Вып. 8. С. 115-117;
Balmasov A.V., Vinogradov E.I., Volkov S.V., Rybin S.V. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2012. V. 55. N 8. P. 115-117 (in Russian).
3. Прозоров В.В. // Защита металлов. 1987. Т. 23. № 2. С. 234-237;
Prozorov V.V. // Zashchita metallov. 1987. V. 23. N 2. P. 234-237 (in Russian).
4. Прозоров В.В. // Атомная энергия. 1985. Т. 58. № 3. С. 345-347;
Prozorov V.V. // Atomnaya.energiya 1985. V. 58. N 3. P. 345-347 (in Russian).
5. Крутиков П.Г., Немиров Н.В., Папурин Н.М., Быкова Е.М. А.С. 1075147 СССР. Б.И. 1984. № 7. С.140-142;
Krutikov P.G., Nemirov N.V., Papurin N.M., Bykova E.M. SSSR invention certificate 1075147 B.I. № 7. С.140-142 (in Russian).
6. Гусаров В.И., Слепоконе Ю.И., Прозоров В.В., Лысенко А.А. Патент РФ N 2196975. 2005.
Gusarov V.I., Slepokon Yu.I., Prozorov V.V., Lysenko A.A. RF patent N 2196975. 2005 (in Russian).

Кафедра неорганической химии

УДК 66.011

В.Д. Ворончихин

МЕТОДОЛОГИЯ СОЗДАНИЯ КАУЧУК-ОЛИГОМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИЙ. ЧАСТЬ 1. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЙ ПОДХОД

(Сибирский государственный технологический университет)
e-mail: vvd-77@mail.ru

В статье представлен первичный уровень методологии создания каучук-олигомерных композиций. Предложены схемы, демонстрирующие взаимосвязь олигомеров с ингредиентами полимерных композиционных материалов и характер влияния на основные свойства компаундов. Предложена модифицированная схема разработки технологии производства изделий полимерных материалов с учетом влияния олигомеров.

Ключевые слова: методология, олигомеры, каучук-олигомерные композиции

Любая полимерная композиция представляет собой смесь разнородных компонентов, совокупность свойств которых обеспечивает требуемый уровень технологических или технических характеристик. Каждый ингредиент полимерного материала, придавая изделию определен-

ные свойства, сам является «объектом исследования», т.к. обладает строго индивидуальными параметрами (например, дисперсностью, составом, дефектностью структуры и т.д.), изменяющимися на каждой стадии технического синтеза функциональных материалов. И в то же время, многие

свойства являются следствием коллективных взаимодействий компонентов системы [1, 2].

Первичный уровень методологии изготовления полимерных композиций широко и повсеместно используется в виде технологических схем при научных [3] и промышленно-ориентированных [4-6] исследованиях, а так же в образовательном процессе подготовки специалистов [6,7]. Существующие в настоящее время методические инструменты, определяющие теоретические зависимости «структура – свойства» и «структура – активность» тех или иных компонентов достаточно информативно представлены на разных полимерсодержащих системах [8, 9].

В то же время в представляемых методологических разработках нет отображения такого интересного с научной и практической точек зрения компонента полимерных композиций, как олигомеры. Высокая совместимость с полимерной матрицей, реакционная способность функциональных групп и малая молекулярная масса обеспечивают отнесение олигомеров к полифункциональным соединениям. Проводимые ранее работы, наиболее удачно обобщенные в монографии [10], определили свое время и во многом были не востребованы вследствие недостаточного технического уровня используемого оборудования [11, 12].

Использование олигомеров разной структуры, молекулярно-массовых характеристик и функциональности существенным образом преобразовывает структуру эластомерных композиций, вследствие чего необходимо корректировать существующие методические инструменты.

Современные полимерные композиционные материалы (ПКМ) состоят из большого числа компонентов, каждый из которых можно условно отнести к одному из четырех классов – полимеры, наполнители, структурирующие и функционально-технологические добавки (рис. 1). Каждый из этих классов значительно влияет на свойства композиционного материала, обеспечивая требуемый комплекс технологических и эксплуатационных свойств.

Однако, по словам академика В.Н. Кулезнева [13] «значительное количество ингредиентов полимерных композиций рождает системный хаос».

«Системный хаос» существует не только при оптимизации состава ПКМ или математическом моделировании процессов переработки и эксплуатации, но и в реальном промышленном производстве. Для специалистов промышленных предприятий огромный ассортимент химикатов для ПКМ – значительные проблемы по организации закупок и внедрения их в производство. Идеальный вариант – изготовление полимерных ком-

позиционных материалов из минимального количества ингредиентов. Это облегчает входной контроль сырья, контроль процесса изготовления выпускаемой продукции и ее качества.

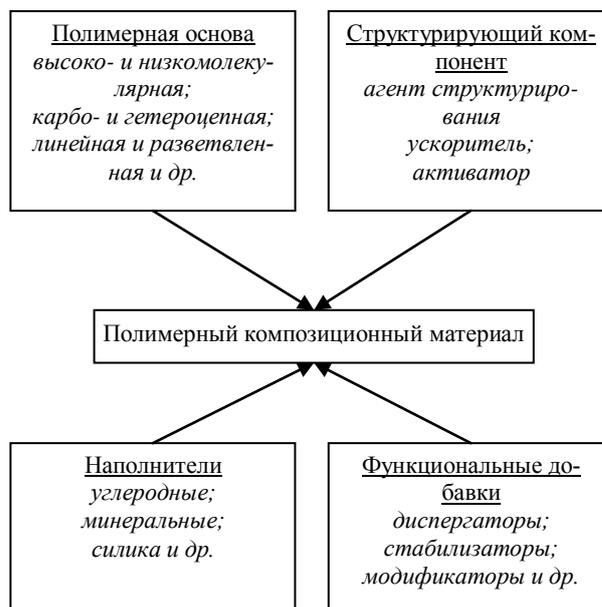


Рис. 1. Блок-схема, раскрывающая содержание «состав полимерного композиционного материала»

Fig. 1. The block diagram revealing content of «structure of polymeric composite material»

Создание каучук-олигомерных композиций – это одно из направлений решения данной проблемы, т.к. олигомеры являются компонентами полифункционального действия и способны при правильном применении значительно упростить состав ПКМ.

В последнее время промышленный синтез диеновых каучуков направлен на создание продуктов с высокой степенью регулярности структуры и узким ММР. Это объясняется экологическими требованиями к выпускаемой продукции, более высокими эксплуатационными характеристиками и т.д. [14].

В то же время, наличие в полимерной матрице низкомолекулярной (олигомерной) составляющей улучшает обрабатываемость композиции [15]. Как следствие, бимодальный характер ММР полимерной матрицы каучук-олигомерных систем обеспечит оптимальное сочетание технологических и технических свойств.

Структурирование ПКМ приводит к образованию сетчатой структуры, способной воспринимать значительные деформационные воздействия. В полимерной матрице структурирующие агенты распределяются, как правило, гетерогенно, образуя соответствующую микрофазу [16, 17].

В каучук-олигомерных композициях структурирующий агент распределяется таким образом,

что значительная часть его находится в маловязкой и полярной фазе олигомера. Скорость вулканизации, величина индукционного периода и другие параметры процесса структурирования определяются скоростью диффузии действительного агента вулканизации из микрофазы олигомера [16, 18, 19].

Возможна также дезактивация ускорителей вулканизации реакционно-способными олигомерами [18, 19] или проявление ими свойств вторично-структурирующего агента [10].

Умелое сочетание углеродных и (или) минеральных наполнителей разной структуры позволяет эксплуатировать изделия в режимах статической или динамической нагрузки значительное время. Возникающая необходимость однородного диспергирования наполнителей достигается изменением технологического режима изготовления композиции [20] или применением модифицирующих (диспергирующих) добавок, вводимых в состав смесей [17] или наносимых на поверхность дисперсных частиц [21].

Полимолекулярно-сорбированный на техническом углероде и (или) минеральных наполнителях олигомер проявляет свойства ПАВ, повышая степень диспергирования наполнителя [10, 18, 19] и увеличивая взаимодействие на границе раздела полимер – наполнитель. Повышается уровень упруго-прочностных свойств ПКМ в широком температурно-временном интервале режима статического и динамического нагружения [10].

Адсорбированные наполнителем олигомеры или продукты их взаимодействия с реакционно-активными соединениями (например, аминами) сокращают непроизводительные потери ингредиентов при изготовлении ПКМ [21].

Применение диспергирующих добавок (мягчителей и пластификаторов) улучшает распределение сыпучих ингредиентов, преобразует реологические характеристики на отдельных стадиях производства ПКМ при сохранении ими достаточного уровня упруго-прочностных свойств [17].

Фактором, определяющим применение олигомеров в качестве диспергирующих добавок является их совместимость с полимерной матрицей. При значительной разности параметра растворимости δ и параметра взаимодействия χ будет наблюдаться расслоение системы и формирование макрорегерогенной структуры, обладающей маловязкой фазой. Проведенные исследования [22] показали, что олигомеры диенового характера и основные каучуки общего и специального назначения обладают близкими значениями указанных параметров.

Кажущаяся простота блок-схемы, отражающей влияние олигомеров на свойства полимерных материалов (рис. 2) не может показать

многообразие взаимодействий при многостадийном процессе создания ПКМ.

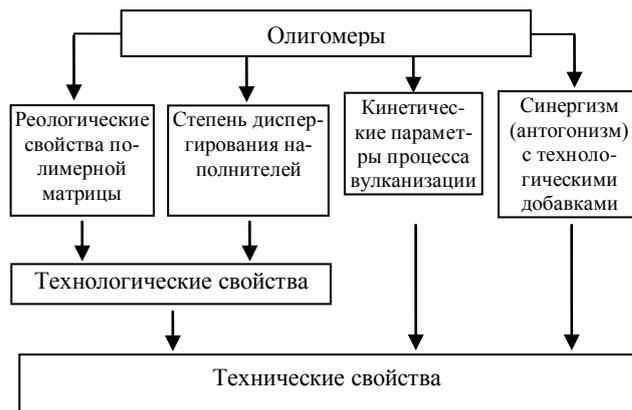


Рис. 2. Блок-схема, определяющая влияние олигомеров на свойства полимерных композиционных материалов
Fig. 2. The block diagram defining influence of oligomer on properties of polymeric composite materials

Не последнюю роль при этом играет отношение олигомеров к классу технологических добавок. Целесообразно олигомерные продукты считать отдельным классом ингредиентов ПКМ. Это обусловлено рядом причин, основными из которых являются следующие.

I – Подобие олигомеров высокомолекулярным соединениям. Пониженная молекулярная масса олигомеров не лишает их свойств высокомолекулярных аналогов в процессах адсорбции – десорбции, структурирования в процессе вулканизации, термодеструкции и иных процессах, характерных для полимеров.

II – Полярность функциональных групп и насыщенность основной цепи. Наличие функциональных групп в олигодиенах предполагает их способность вступать в химические реакции как с компонентами ПКМ (например, антиоксидантами, структурирующими агентами и т.д.), так и внутримолекулярно (например, циклизироваться).

III – Функциональное назначение. Однозначное функциональное назначение олигомеров на разных этапах создания ПКМ наиболее характерно для олигоэфиракрилатов, являющихся пластификаторами на стадии изготовления композиций и структурирующим агентом при вулканизации изделий.

Обобщая влияние олигомеров на ингредиенты ПКМ, составлена блок-схема (рис. 3) взаимовлияния компонентов в каучук-олигомерных композициях.

Марковым А.В. и Власовым С.В. [6] предложена схема, определяющая поэтапность разработки технологического процесса создания ПКМ. Недостатком этой схемы является невозможность оперативной и полноценной замены оснастки применяемого оборудования. Как следствие, ос-

новная нагрузка при обработке состава ПКМ приходится на преобразование технологического режима на имеющемся в наличии оборудовании с типовой оснасткой.

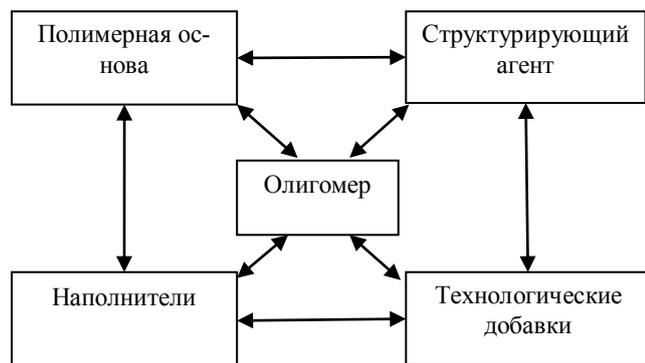


Рис. 3. Блок-схема, отражающая взаимное влияние ингредиентов в полимерном композиционном материале

Fig. 3. The block diagram reflecting mutual influence of components in polymeric composite material

Наиболее эффективно указанный этап заменяется на стадию корректировки состава полимерного композиционного материала, учитывающую взаимное влияние компонентов. Адекватность частичной трансформации схемы (рис. 4) подтверждается достаточным количеством работ, в том числе проводимых на кафедре химической технологии пластмасс и эластомеров ФГБОУ ВПО «Сибирский государственный технологический университет» [18, 19, 23-25].

Представленные схемы наглядно демонстрируют важность применения олигомеров при техническом синтезе полимерных композиционных материалов и могут быть использованы в учебном процессе в высших учебных заведениях при изучении специальных дисциплин, таких как «Структура и свойства резин» и «Основы рецептуростроения эластомерных композиций».

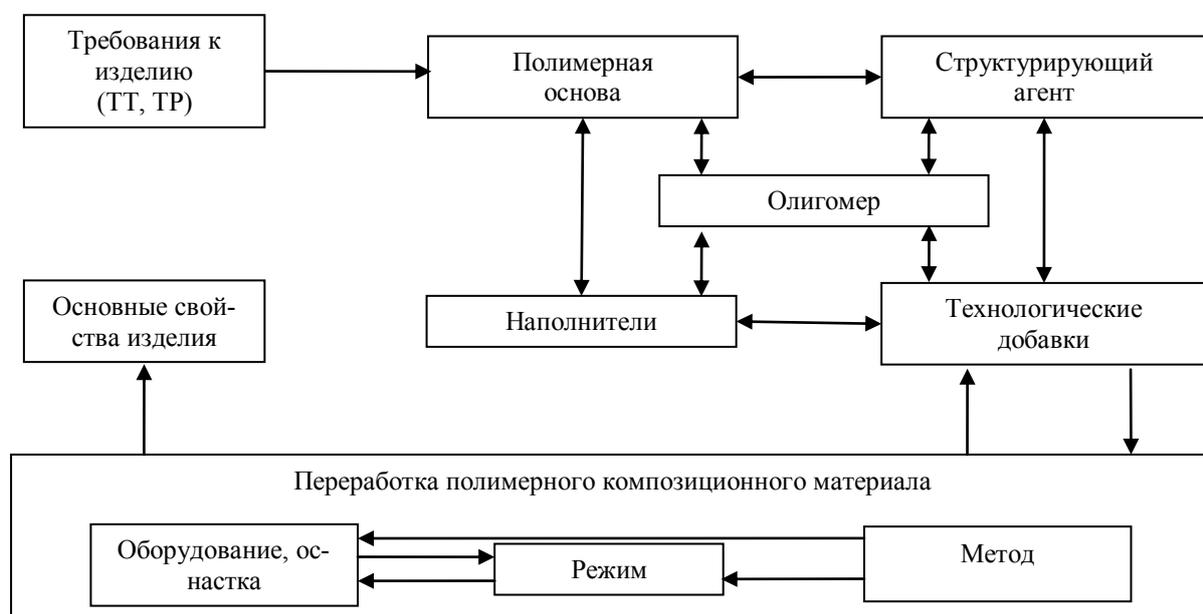


Рис. 4. Модифицированная блок-схема, отражающая последовательность этапов проектирования и корректировки технологии производства изделий из полимерных композиционных материалов

Fig. 4. The modified block-diagram reflecting sequence of design steps and updating the production technology of products from polymeric composite materials

ЛИТЕРАТУРА

1. **Третьяков Ю.Д.** // Вестник РАН. 2007. Т. 77. № 1. С. 3-10; **Tretyakov Yu.D.** // Vestnik RAN. 2007. V. 77. N 1. P. 3-10 (in Russian).
2. **Мелихов И.В., Симонов Е.Ф., Рудин В.Н., Божевольнов В.Е.** // Теор. осн. хим. техн. 2010. Т. 44. № 6. С. 611-619.; **Melikhov I.V., Simonov E.F., Rudin V.N., Bozhevovnov V.E.** // Theor. Osn. Khim. Tekhnol. 2010. V. 44. N 6. P. 611-619 (in Russian).
3. **Бетеньков Ф.Н.** Влияние карбоновых кислот на физико-механические свойства высоконаполненных вулканизатов на основе смеси 1,4-полибутадиена и 1,4-полиизопрена. Автореф ... к.т.н. Бийск: Бийский технолог. институт (филиал) АлтГТУ. 2009. 22 с.;
4. **Бетеньков Ф.Н.** Influence of carboxylic acids on physico-mechanical properties of high-filled vulcanizates on the basis of a mix of 1,4-polybutadiene and a 1,4-polyisoprene. Extended abstract of candidate dissertation for technical science. Biysk: Biysk institute of technology (branch) of the Altay state technical university. 2009. 22 p. (in Russian).
4. **Бирюков В.П., Садчикова Г.М., Сочнев А.Н., Климов А.П., Ефремов Е.С.** // Сб. тр. 17 симпозиума «Проблемы шин и резинокордных композитов». М.: НТЦ «НИИШП». 2006 г. Т. 1. С. 61-69;
4. **Biryukov V.P., Sadchikova G. M., Sochnev A.N., Klimov A.P., Efremov E.S.** // Collection of works of 17-th symposium «Problems of tires and rubber-cord composites». M.: Scientific and technological center "NIIShP". 2006. V. 1. P. 61-69 (in Russian).

5. **Бессарабов А.М., Квасюк А.В., Кочетыгов А.Л.** // Промышленное производство и использование эластомеров. 2010. № 3. С. 3-9;
Bessarabov A.M., Kvasyuk A.V., Kochetygov A.L. // Prom. Proizv. Isp. Elastomers 2010. N 3. P. 3-9 (in Russian).
6. **Марков А.В., Власов С.В.** // Полим. материалы. 2004. № 12. С. 10-12;
Markov A.V., Vlasov S.V. // Polim. Materialy. 2004. № 12. P. 10-12 (in Russian).
7. **Осошник И.А., Шутилин Ю.Ф., Карманова О.В.** Производство резиновых технических изделий. Воронеж: ВГТА. 2007. 972 с.;
Ososhnik I.A., Shutilin Yu.F., Karmanova O.V. Production of rubber technical products. Voronezh: VGTA. 2007. 972 p. (in Russian).
8. **Александрина А.Ю.** Анализ и подготовка информации об ингредиентах полимерных композиций для моделирования зависимости «структура – активность» (на примере полипропиленовых композиций). Автореф ... к.т.н. Волгоград: Волгоград. гос. технич. ун-т. 2006. 24 с.;
Alexandrina A.Yu. Analys and preparation of the information on components of polymeric compositions for dependence modeling «structure – activity» (on an example polypropylene compositions). Extended abstract of candidate dissertation for technical science. Volgograd: Volgograd state technical university. 2006. 24 p. (in Russian).
9. **Быстров С.Г.** Методология диагностики на наноразмерном уровне локального физико-химического строения поверхности и межфазных слоев полимерных композиционных материалов. Автореф ... д.т.н. Ижевск. УГУ. 2010. 32 с.;
Vystrov S.G. Diagnostic methodology at nanodimensional level of local physical and chemical structure of surface and interphase layers of polymeric composite materials. Extended abstract of doctor dissertation for technical science. Izhevsk. 2010. 32 p. (in Russian).
10. **Донцов А.А., Канаузова А.А., Литвинова Т.В.** Каучук – олигомерные композиции в производстве резиновых изделий. М.: Химия. 1986. 216 с.;
Dontsov A.A., Kanauzova A.A., Litvinova T.V. Rubber – oligomeric compositions in production of rubber products. M.: Khimiya. 1986. 216 p. (in Russian).
11. **Богданов В.В., Торнер Р.В., Красовский В.Н., Переп Э.О.** Основы технологии смешения полимеров. Л.: Химия. 1979. 192 с.;
Bogdanov V.V., Torner R.V., Krasovskiy E.O. Bases of technology of polymers mixing. L.: Khimiya. 1979. 192 p. (in Russian).
12. **Любартович С.А., Веселов И.В.** // Сб. тр. 18 симпозиума «Проблемы шин и резинокордных композитов». М.: НТЦ «НИИШП». 2007 г. Т. 2. С. 60-65;
Lyubartovich S.A., Veselov I.V. // Collection of works of 18-th symposium «Problems of tires and rubber-cord composites». M.: Scientific and technological center "NIISHP". 2007. V. 2. P. 60-65 (in Russian).
13. **Кулезнев В.Н.** // Тез. докл. 2 Всероссийской научно-технич. конф. «Каучук и резина – 2010». М.: МГАТХТ им. М.В. Ломоносова. 2010;
Kuleznev V.N. // Abstract of 2 All-Russia scientific-technical conference «Rubber and rubber – 2010». M.: Moscow state academy of thin chemical technology of M.V. Lomonosov. 2010 (in Russian).
14. **Куперман Ф.Е.** Новые каучуки для шин. Приоритетные требования. Методы оценки. М.: Альянс Пресс. 2005. 329 с.;
Kuperman F.E. New rubbers for tires. Priority requirements. Assessment methods. M.: Alyans Press. 2005. 329 p. (in Russian).
15. **Валуев В.И., Лемешева Т.А., Романовский Г.К.** // Каучук и резина. 1991. № 12. С. 4-5;
Valuev V.I., Lemesheva T.A., Romanovskiy G.K. // Kauchuk i rezina. 1991. N 12. P. 4-5 (in Russian).
16. **Донцов А.А.** Процессы структурирования эластомеров. М.: Химия. 1978. 288 с.;
Dontsov A.A. Processes of elastomers structuring. M.: Khimiya. 1978. 288 p. (in Russian).
17. **Пичугин А.М.** // Сб. тр. 18 симпозиума «Проблемы шин и резинокордных композитов». М.: НТЦ «НИИШП». 2007. Т. 1. С. 49-55;
Pitchugin A.M. // Collection of works of 18-th Symposium «Problems of tires and rubber-cord composites». M.: Scientific and technological center "NIISHP". 2007. V. 1. P. 49-55 (in Russian).
18. **Ильин И.А., Красмик Н.А., Дубков К.А., Иванов Д.П., Семиколенов С.В., Ворончихин В.Д.** // Тезисы докладов II Всероссийской конференции «Каучук и резина – 2010». Москва. 2010. С. 276-278;
Iyin I.A., Krasmik N.A., Dubkov K.A., Ivanov D.P., Semikolenov S.V., Voronchikhin V.D. // Abstract of 2 All-Russia scientific-technical conference «Rubber and rubber – 2010». M.: Moscow state academy of thin chemical technology of M.V. Lomonosov. 2010. P. 276-278 (in Russian).
19. **Ворончихин В.Д., Шабунина Н.А., Ильин И.А., Дубков К.А., Иванов Д.П., Семиколенов С.В., Кайсин А.В.** // Тез. докл. XVII Международной научно-практической конференции «Резиновая промышленность. Сырье. Материалы. Технологии». Москва. 2011. С. 79-80;
Voronchikhin V.D., Shabunina N.A., Iyin I.A., Dubkov K.A., Ivanov D.P., Semikolenov S.V., Kaysin A.V. // Abstract of XVII International scientific and practical conference «Rubber industry. Raw materials. Materials. Technologies». Moscow. 2011. P. 79-80 (in Russian).
20. **Орлов В.Ю.** Производство и использование технического углерода для резин. Ярославль: Александр Рутман. 2002. 512 с.;
Orlov V.Yu. Production and use of technical carbon for rubbers. Yaroslavl. 2002. 512 p. (in Russian).
21. **Худoley М.А.** Модификация технического углерода растительными полифенолами и их азотсодержащими производными : Дис. ... к.т.н. Красноярск: Сибирский гос. технологич. ун.-тет. 2002. 134 с.;
Khudoley M.A. Updating the technical carbon by vegetative polyphenols and their nitrogen-containing derivatives. Candidate dissertation for technical science. Krasnoyarsk. SibSTU. 2002. 134 p. (in Russian).
22. **Ворончихин В.Д., Красмик Н.А., Формов И.М.** // Материалы IV Всеросс. научно-практич. конф. «Прикладные аспекты химической технологии полимерных материалов и наносистем». Бийск. 2010. С. 40-41;
Voronchikhin V.D., Krasmik N.A., Formov I.M. // Proceedings of IV of All-Russia Scientific-practical conference «Applied aspects of chemical technology of polymeric materials and nanosystems». Biysk. 2010. P. 40-41 (in Russian).
23. **Ворончихин В.Д., Дубков К.А., Иванов Д.П., Семиколенов С.В., Ершов Д.В., Ильин И.А., Панов Г.И.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2009. Т. 52. Вып. 1. С. 94-97;
Voronchikhin V.D., Dubkov K.A., Ivanov D.P., Semikolenov S.V., Ershov D.V., Iyin I.A., Panov G.I. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2009. V. 52. N 1. P. 94-97 (in Russian).

24. Ворончихин В.Д., Дубков К.А., Иванов Д.П., Семиколонов С.В., Ершов Д.В., Ильин И.А., Панов Г.И. // Каучук и резина. 2009. № 5. С. 25-28; Voronchikhin V.D., Dubkov K.A., Ivanov D.P., Semikolenov S.V., Ershov D.V., Ilyin I.A., Panov G.I. // Kauchuk i rezina. 2011. N 1. P. 4-7 (in Russian).
25. Ворончихин В.Д., Ильин И.А., Ершов Д.В., Дубков К.А., Иванов Д.П., Семиколонов С.В. // Каучук и резина. 2011. № 1. С. 4-7; Voronchikhin V.D., Ilyin I.A., Ershov D.V., Dubkov K.A., Ivanov D.P., Semikolenov S.V. // Kauchuk i resina. 2011. N 1. P. 4-7 (in Russian).

Кафедра химической технологии пластмасс и эластомеров

УДК 547. 551. 1: (678.5 + 541. 12)

Я.О. Межуев, Ю.В. Коршак, М.И. Штильман, А.И. Пискарева, И.В. Соловьева

ОКИСЛИТЕЛЬНАЯ ДЕСТРУКЦИЯ ПОЛИПИРРОЛА КАК ПОБОЧНЫЙ ПРОЦЕСС В УСЛОВИЯХ ОКИСЛИТЕЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ПИРРОЛА

(Российский химико-технологический университет им. Д.И.Менделеева)
e-mail: valsorja@mail.ru, yukorshak@yandex.ru, shtilmanm@yandex.ru, aida_dmd@mail.ru,
solovyovasolo@gmail.com

Исследованы зависимости выхода полипиррола от соотношения пероксидисульфата аммония и пиррола в реакционной системе, а также температуры. Установлено наличие окислительной деструкции полипиррола в процессе его синтеза. Предложен механизм окислительной деструкции полипиррола.

Ключевые слова: полипиррол, деструкция, окисление, полимеризация

ВВЕДЕНИЕ

Побочное протекание ряда процессов при окислительной полимеризации пиррола отмечено рядом авторов [1-16]. Значительные успехи достигнуты в изучении электрохимического окисления полипиррола [1-3], однако окислительная деструкция полипиррола в процессе окислительной полимеризации пиррола пероксидисульфатом аммония исследована недостаточно.

Настоящая работа посвящена исследованию окислительной деструкции полипиррола в процессе его химического синтеза, а также исследованию строения образующихся продуктов методом ИК-спектроскопии.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

0,1 г ($1,5 \cdot 10^{-3}$ моль) пиррола «х.ч.» растворяют в 25 мл дважды дистиллированной воды, готовят пять таких растворов. Также готовят пять растворов, содержащих 0,342 г ($1,5 \cdot 10^{-3}$ моль); 0,428 г ($1,875 \cdot 10^{-3}$ моль); 0,513 г ($2,25 \cdot 10^{-3}$ моль); 0,599 г ($2,625 \cdot 10^{-3}$ моль); 0,684 г ($3 \cdot 10^{-3}$ моль) пероксидисульфата аммония в 25 мл дважды дистиллированной воды. Растворы попарно смешивают и выдерживают 24 часа. Затем полученные

полимерные продукты фильтруют под вакуумом водоструйного насоса и промывают тремя порциями по 25 мл 5% водного раствора карбоната натрия, затем 25 мл дважды дистиллированной воды. Полученные образцы сушат при 50°C в вакуумном сушильном шкафу с ловушкой, наполненной жидким азотом, затем взвешивают и рассчитывают выход.

Синтез полипиррола повторяют в соответствии с описанной выше методикой, однако полимерный продукт промывают 50 мл 10% раствора гидроксида калия с последующей промывкой 25 мл дважды дистиллированной воды. Полученные пять образцов сушат согласно описанной выше методике, взвешивают и рассчитывают выход.

Для исследования влияния температуры проведения синтеза, на выход полипиррола, 0,1 г ($1,5 \cdot 10^{-3}$ моль) пиррола «х.ч.» растворяют в 25 мл дважды дистиллированной воды, готовят шесть таких растворов. Также готовят шесть растворов, содержащих 0,513 г ($2,25 \cdot 10^{-3}$ моль) пероксидисульфата аммония в 25 мл дважды дистиллированной воды. Растворы попарно смешивают и выдерживают 1 час при температурах 25, 30, 35, 40, 45, 50°C в термостате. Затем полученные поли-

мерные продукты фильтруют, промывают 5% водным раствором карбоната натрия и водой, затем образцы сушат при 50°C, взвешивают и рассчитывают выход в соответствии с описанной выше методикой.

Для изучения окисления полипиррола в процессе синтеза было проведено исследование на модельной реакции. Полипиррол (1 г), полученный по описанной выше методике в полуторакратном мольном избытке пероксидисульфата аммония, измельчается в ступке и при интенсивном перемешивании диспергируется в 10% водной перекиси водорода. Реакция проводится в течение 3 часов при нагревании до 40°C. ИК спектры исходного полипиррола и продукта его окисления были получены прессованием 1 мг каждого образца со 100 мг бромидом калия.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Экспериментальная зависимость выхода полипиррола от соотношения окислитель/пиррол в исходной реакционной смеси после промывки 5% раствором карбоната натрия представлена на рис. 1.

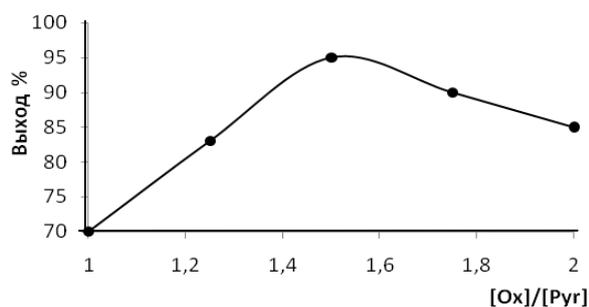


Рис. 1. Зависимость выхода полипиррола от соотношения окислитель/пиррол при температуре 25°C после промывки 5% водным раствором карбоната натрия. (Длительность полимеризации 24 часа)

Fig. 1. Dependence of polypyrrole yield on the ratio of oxidizer to pyrrole at 25°C after rinsing with 5% sodium carbonate aqueous solution. (Polymerization time is 24 hours)

Низкий выход полипиррола в области малых мольных отношений окислитель/пиррол связан с нехваткой пероксидисульфата аммония для формирования высших олигомеров пиррола и полипиррола. Наибольший выход полипиррола (95%) наблюдается при полуторакратном избытке пероксидисульфата аммония по отношению к мономеру. С другой стороны, значительный избыток окислителя приводит к серии побочных превращений с участием пероксидисульфат-иона и полипиррола [7-9].

С целью исследования этих превращений был проведен синтез полипиррола с его последующей промывкой 10% водным раствором КОН.

При этом после промывки наблюдалось снижение выхода полипиррола для всех исследованных соотношений окислитель/пиррол (рис.2), причем особенно значительно в области высоких мольных избытков окислителя. Так, при мольном избытке окислителя 1,75 по отношению к мономеру выход полипиррола составил только 20%, а при двукратном избытке окислителя полипиррол вовсе не образуется (выход менее 1%).

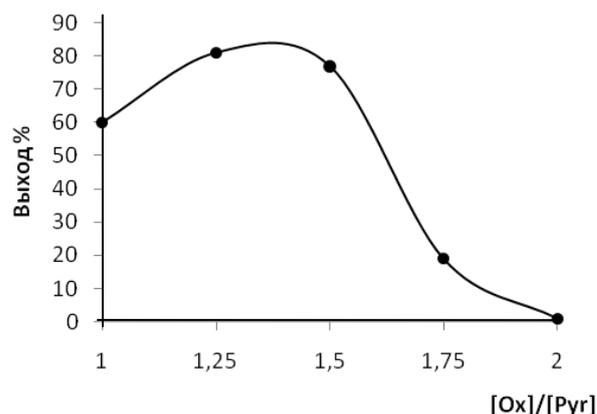


Рис. 2. Зависимость выхода полипиррола от соотношения окислитель/пиррол при температуре 25°C после промывки 10% водным раствором гидроксида калия. (Длительность полимеризации 24 часа)

Fig. 2. Dependence of polypyrrole yield on the ratio of oxidizer to pyrrole at 25°C after rinsing with 10% sodium carbonate aqueous solution. (Polymerization time is 24 hours)

Уменьшение выхода полипиррола после промывки раствором КОН свидетельствует о протекании процессов деструкции полипиррола под действием щелочи, что согласуется также и с интенсивной окраской фильтрата. Интенсивность деструкции полипиррола под действием щелочи увеличивается с ростом мольного избытка окислителя в исходном растворе (рис. 1, 2). Последнее означает, что избыток окислителя приводит к продуцированию функциональных групп в полипиррольной цепи реакционноспособных по отношению к водной щелочи.

Наличие серии побочных превращений с участием окислителя и полипиррола согласуется также с экстремальным характером зависимости выхода полипиррола от температуры проведения синтеза (рис. 3). Уменьшение выхода с ростом температуры синтеза также наблюдали при окислительной полимеризации пиррола под действием хлорида железа (III) [10].

Максимальный выход полипиррола наблюдается при температуре 35°C, тогда как дальнейшее увеличение температуры приводит к значительному снижению выхода полимерного продукта (рис. 3), что связано с интенсификацией процесса окислительной деструкции.

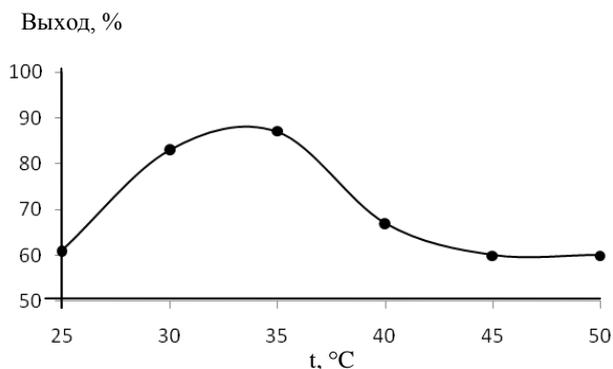


Рис. 3. Зависимость выхода полипиррола от температуры синтеза при мольном избытке пероксидисульфата аммония по отношению к пирролу равном 1,5, после промывки 5% раствором карбоната натрия. (Длительность синтеза 1 час)
 Fig. 3. Dependence of polypyrrole yield on the synthesis temperature at mole excess of ammonia peroxodisulfate with respect to pyrrole of 1.5, after rinsing with 5% sodium carbonate aqueous solution. (Synthesis time is 1 hour)

С целью выявления изменений в строении цепи полипиррола, ответственных за развитие процессов деструкции полипиррола в водном растворе гидроксида калия были исследованы ИК спектры полипиррола и продукта его окисления водным раствором перекиси водорода (рис. 4).

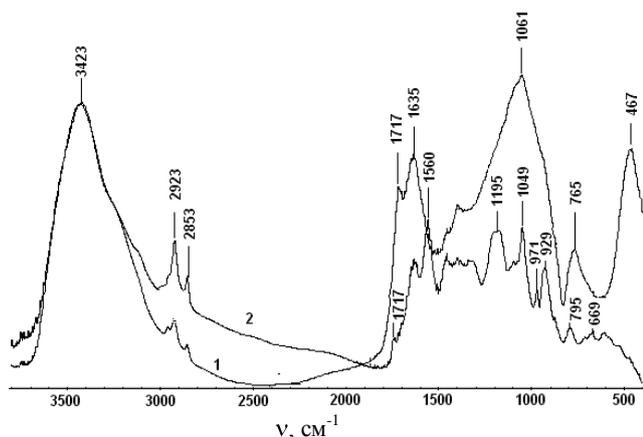


Рис. 4. ИК спектры образцов: 1-окисленного полипиррола; 2-полипиррола, полученного из таблеток бромид калия
 Fig. 4. IR spectra of samples: 1- oxidized polypyrrole; 2-polypyrrole obtained in potassium bromide tablets

В ИК спектре полипиррола наблюдается интенсивная широкая полоса в области 3423 см^{-1} относящаяся к валентным колебаниям связей N–H, участвующих в образовании водородной связи. Полосы поглощения средней интенсивности 2853 см^{-1} и 2923 см^{-1} , соответствуют валентным колебаниям C–H-связей полипиррола. Интенсивная полоса в области 1560 см^{-1} , а также последовательность трех полос средней интенсивности в области $1300 - 1500\text{ см}^{-1}$ относятся к валентным колебаниям сопряженных пиррольных колец в составе цепи полипиррола. Широкая полоса по-

глощения низкой интенсивности в области $750 - 830\text{ см}^{-1}$ с максимумом 795 см^{-1} соответствует внеплоскостным деформационным колебаниям пиррольного кольца полипиррола.

ИК спектр продукта окисления полипиррола характеризуется сохранением полос поглощения 3423 см^{-1} ; 2853 см^{-1} и 2923 см^{-1} , соответствующих валентным колебаниям N–H-связей и C–H-связей, однако относительная интенсивность двух последних полос существенно уменьшается. Последнее означает полное сохранение связей N–H и частичное расходование связей C–H при окислении полипиррола. Сохранение связи N–H в продукте окисления полипиррола также согласуется с наличием полосы поглощения 1635 см^{-1} , соответствующей ее деформационным колебаниям.

Таким образом, окислению подвергается пиррольное кольцо, причем так, что N–H-связь сохраняется, а часть связей C–H окисляется. Частичное окисление связей C–H согласуется также с изменением характера поглощения в области $750 - 830\text{ см}^{-1}$. Окисление части связей C–H сопровождается уменьшением эффекта сопряжения в полипиррольной цепи, о чем свидетельствует исчезновение полосы поглощения 1560 см^{-1} в продукте окисления полипиррола.

Наконец в спектре продукта окисления полипиррола появляется интенсивная полоса поглощения 1717 см^{-1} , характерная для валентных колебаний карбонильной группы.

Все перечисленные изменения, наблюдающиеся в спектре полипиррола, при его окислении водным раствором перекиси водорода согласуются с протеканием для части звеньев цепи процесса окисления согласно схеме 1.

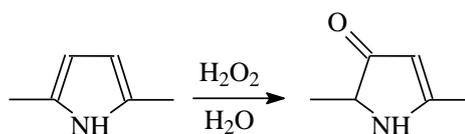


Схема 1. Окисление полипиррола по β -положению
 Scheme 1. β -Oxidation of polypyrrole

Аналогичный процесс протекает параллельно с окислительной полимеризацией пиррола под действием пероксидисульфата аммония с участием образующегося полипиррола, что согласуется с наличием полосы поглощения малой интенсивности 1717 см^{-1} в ИК спектре полимерного продукта. Общеизвестно, что карбонильная группа в ИК спектре дает полосы с высоким молярным коэффициентом поглощения, поэтому малая интенсивность поглощения в области 1717 см^{-1} свидетельствует об относительно малой concentra-

ции карбонильных групп в цепи полипиррола, полученного по стандартной методике. Наличие кислорода в цепи полипиррола согласуется также с результатами элементного анализа [11, 12], фотоэмиссионной спектроскопии [13], а также данными работы [14].

Вероятная последовательность стадий, приводящая к окислению пиррольного кольца, приведена на схеме 2.

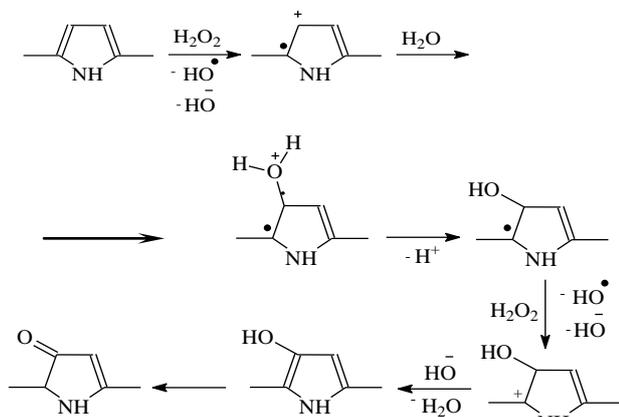


Схема 2. Механизм окисления цепи полипиррола по β -положению
Scheme 2. Mechanism of β -oxidation of polypyrrole chain

Окисление полипиррольной цепи по β -положению находится в соответствии с отмеченной выше деструкцией полипиррольной цепи при обработке 10% водным раствором KOH. Вероятный

механизм деструкции частично окисленной полипиррольной цепи в водной щелочи приведен на схеме 3 и включает сопряженное присоединение гидроксид-иона по Михаэлю с последующей фрагментацией.

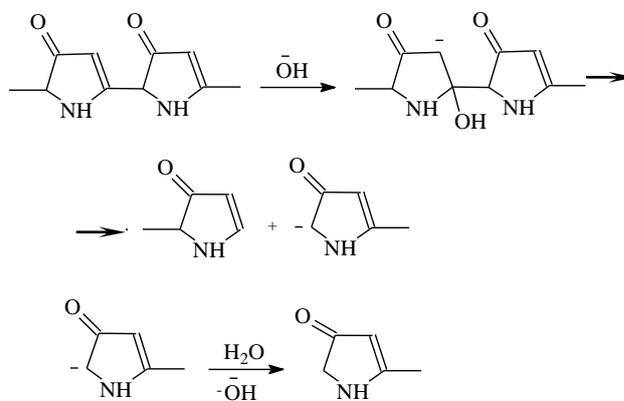


Схема 3. Основно-катализируемая деструкция окисленного полипиррола
Scheme 3. Base-catalyzed destruction of oxidized polypyrrole

Предполагаемый механизм деструкции окисленной цепи полипиррола щелочными растворами требует наличия двух непосредственно сочлененных окисленных звеньев, что, в принципе, согласуется с катастрофическим снижением выхода полипиррола, полученного в значительном избытке пероксидисульфата аммония после его обработки 10% водной щелочью.

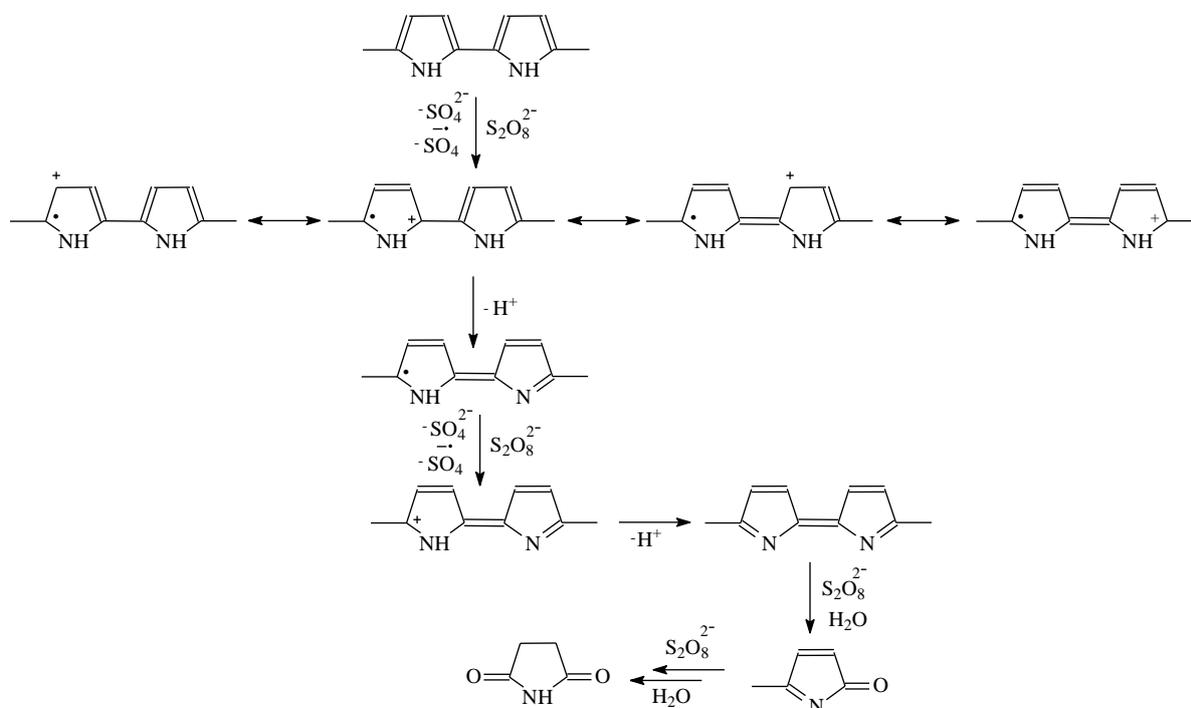


Схема 4. Механизм окислительной деструкции полипиррола
Scheme 4. Polypyrrole oxidative destruction mechanism

Рассмотренные превращения объясняют наличие некоторого количества карбонильных групп в составе полипиррольной цепи, а также деструкцию полипиррола под действием водной щелочи, однако не объясняют снижение выхода полипиррола при увеличении концентрации окислителя без дополнительной промывки щелочью. Вместе с тем известно, что полипиррол подвержен исчерпывающему окислению с образованием, преимущественно, малеимида [15]. Последний факт свидетельствует о протекании, наряду с рассмотренными выше процессами, также серии побочных превращений, приводящих к разрыву полимерной цепи. На основании данных литературы [1-3, 14-16], а также механизма окисления полипиррольной цепи, приведенного на схеме 2, в настоящей работе предложена вероятная последовательность стадий, приводящая к разрыву полипиррольной цепи (схема 4).

ВЫВОДЫ

1. Показано наличие окислительной деструкции полипиррола в условиях его синтеза по методу окислительной полимеризации.

2. Методом ИК-спектроскопии установлено, что наряду с разрывом цепи полипиррола протекает окисление некоторых его составных повторяющихся звеньев по β -положению.

3. Установлено протекание деструкции полипиррола в щелочной среде, причем в большей степени для полипиррола, полученного в значительном избытке пероксидисульфата аммония.

УНЦ «Биоматериалы»

ЛИТЕРАТУРА

1. **Ansari R.** // E-Journal of chemistry. 2006. V. 3. N 13. P. 186.
2. **Garfias-Garcia E., Romero-Romo M., Ramirez-Silva M.T., Morales J., Palomar-Pardave M.** // Int. J. Electrochem. Sci. 2010. V. 5. P. 763.
3. **Genies E.M., Bidan G., Diaz A.F.** // J. Electroanal. Chem. 1983. V. 149. P. 101.
4. **Sadki S., Schottland P., Brodie N., Sabouraud S.** // Chem. Soc. Rev. 2000. V. 29. P. 289.
5. **Kim K.J., Song H.S., Kim J.D.** // Bull. Korean Chem. Soc. 1988. V. 9. P. 248.
6. **Qiu Y.J., Reynolds J.R.** // J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem. 1992. V. 30. P. 1315.
7. **Pron A., Kucharski Z., Budrowski C., Zagorska M., Krichene S., Suwalski J., Dehe G., Lefrant S.** // J. Chem. Phys. 1985. V. 83. P. 5923.
8. **Armes S.P.** // Synth. Met. 1987. V. 20. P. 365.
9. **Machida S., Miata S., Techagumpuch A.** // Synth. Met. 1989. V. 31. P. 311.
10. **Cavallaro S., Colligiani A., Cum G.** // J. Thermal. Anal. 1992. V. 38. P. 2649.
11. **Hawkins S.L., Ratcliffe N.M.** // J. Mat. Chem. 2000. V. 10. N 9. P. 2057-2062.
12. **Satoh M., Ishikawa K, Yangeta K, Amano K., Hasegawa E.** // Synth. Met. 1997. V. 84. N 2. P. 167-168.
13. **Kang E.T., Neoh K.G., Ong Y.K., Tan K.L., Tan B.** // Macromol. 1991. V. 24. N 10. P. 2822-2828.
14. **Saunders B.R., Fleming R.J., Murray K.S.** // Chem. Mater. 1995. V. 7. N 6. P. 1082.
15. **Thieblemont J.C., Gabelle J.L., Planche M.F.** // Synth. Met. 1994. V. 66. N 3. P. 243-247.
16. **Межуев Я.О., Коршак Ю.В., Штильман М.И., Пискарева А.И.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2012. Т. 55. Вып. 10. С. 42-45;
Mezhuev Ya.O., Korshak Y.V., Shtilman M.I., Piskareva A.I. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2012. V. 55. N 10. P. 42-45 (in Russian).

С.И. Нифталиев, Р.В. Кораблин, Е.М. Горбунова, Е.А. Ковырялова

ПОЛУЧЕНИЕ МИНОРНЫХ ДЕРИВАТОВ ЛАКТОЗЫ

(Воронежская государственная технологическая академия)

e-mail: sabukhi@gmail.com; lobanova8686@gmail.com; katerina.koviryalova@gmail.com

Изучение возможности биотрансформации лактозы в ее дериваты. Получение тагатозы и фукозы из вторичного лактосодержащего сырья. Проведение идентификации и анализа углеводов.

Ключевые слова: лактоза, дериваты, тагатоза, фукоза

ВВЕДЕНИЕ

К одному из актуальных научных направлений химической технологии относится трансформация лактозы в ее производные (дериваты) – тагатозу и фукозу, которые востребованы на мировом рынке как ингредиенты для биологически активных добавок и функциональных продуктов питания. Перспективный сырьевой ресурс для получения таких углеводов – молочная сыворотка, основной компонент сухих веществ которой представлен лактозой. Тагатоза и фукоза обладают иммуностропным действием, а также замедляют образование опухолевых клеток, не увеличивают уровень сахара в крови [1]. Гидролиз лактозы в модельных системах молочного сахара и лактосодержащем сырье может быть осуществлен термическим, химическим (кислотным), безреагентным (с использованием электрохимически активных водных растворов и ионообменных смол) и ферментативным (под действием препаратов лактазы, в т.ч. иммобилизованных и биотрансформирующих культур микроорганизмов) способами [2, 3]. Из всех перечисленных способов гидролиза ферментативный наиболее эффективный и широко используется на предприятиях молочной отрасли [4]. Лактоза – это дисахарид, который гидролизуется под действием β -галактозидазы в D-глюкозу и D-галактозу (рис. 1). β -Галактозидаза (другое название лактаза, 3.2.1.23 по классификации ферментов) – фермент, гидролитически отщепляющий концевые нередуцирующие остатки β -D-галактозы в β -галактозидах [1].

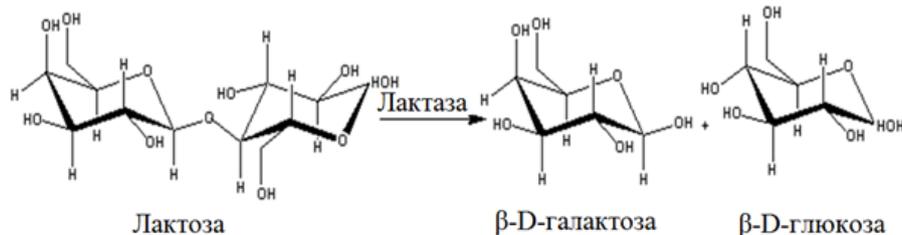


Рис. 1. Гидролиз лактозы
Fig. 1. Lactose hydrolysis

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Ферментативный гидролиз лактозы осуществляли под действием β -галактозидазы Lactozym 6500 L HP-G при pH 6,2, что соответствует рекомендуемому интервалу (6-7 ед. pH) в инструкции по применению ферментного препарата, дозировка составляет 2400-2700 LAU/дм³ (LAU – Lactase Activity Units). Степень гидролиза лактозы определяли с применением криоскопического метода, заключающегося в определении концентрации истинно растворимых веществ в растворе по его точке замерзания. Для анализа использовали криоскоп Testo 735-2.

Полученную в результате гидролиза лактозы галактозу модифицировали в тагатозу или фукозу.

Изомеризацию D-галактозы в тагатозу проводили в растворе гидроксида кальция в присутствии катализатора хлорида кальция в течение 2 ч. На начальной стадии трансформации молекулы D-галактозы под действием OH^- образуется промежуточная, неустойчивая енольная форма, переходящая в енолят-анион, который может перейти в исходную альдозу, ее эпимер по C₂ и кетозу (рис 2).

В процессе протекания реакции изомеризации галактозы в тагатозу, особую роль играют ионы Ca^{2+} , которые являются катализаторами и образуют металлоорганические комплексы с D-галактозой, повышающие выход целевого продукта реакции – тагатозы. В начальный момент реакции образуется комплекс D-галактоза·Ca, переходящий в D-тагатоза·Ca [5]. Полученный нерастворимый комплекс D-тагатоза·Ca нейтрализовали углекислым газом до значения pH 6,7, а образовавшийся карбонат кальция отделяли центрифугированием.

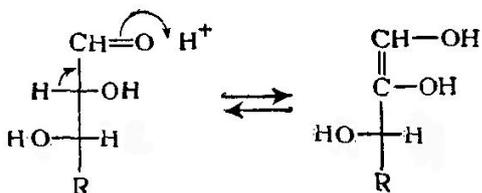
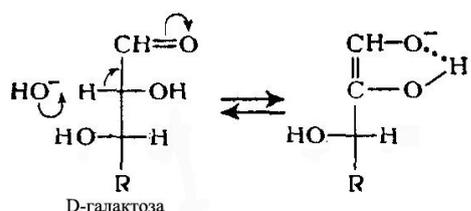
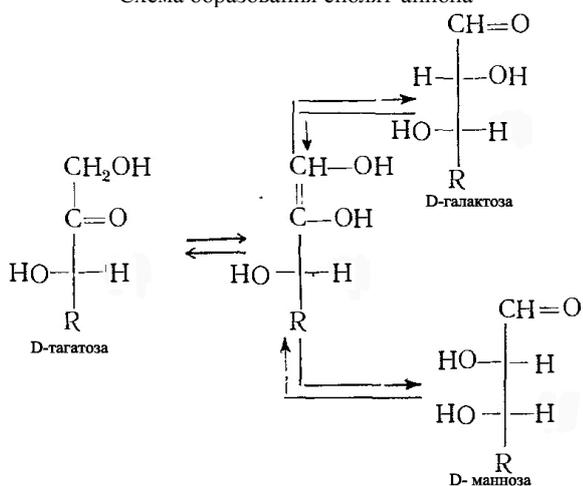


Схема образования енолят-аниона



Эпимеризация енолят-аниона

Рис. 2. Образование енолят-аниона

Fig. 2. Forming of enolate-ion

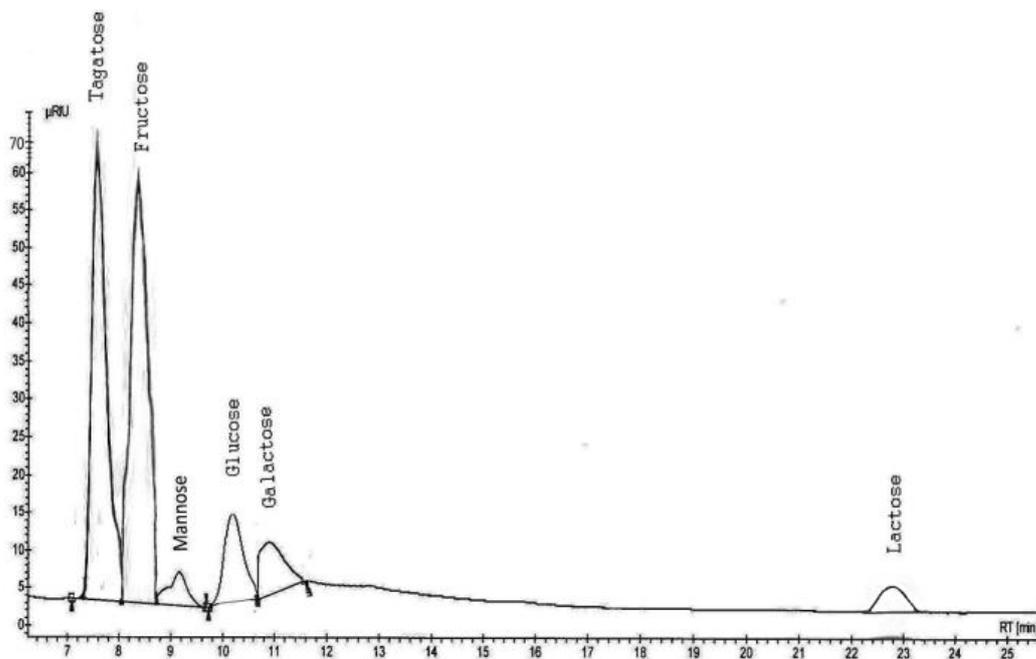


Рис. 3. Хроматограмма анализируемого тагатозосодержащего комплекса

Fig. 3. Chromatogram of tagatose-containing complex

Методом высокоэффективной жидкостной хроматографии на приборе Varian 920 LC установлен углеводный состав полученного тагатозосодержащего комплекса, условия хроматографирования представлены в табл. 1.

Таблица 1

Условия хроматографирования анализируемого комплекса из подсырной сыворотки

Table 1. Chromatography conditions of complex under study from sub-cheese whey

Хроматографическая колонка	Microsorb NH2 MV с сорбентом зернением 5 мкм
Подвижная фаза	Смесь деионизированной воды с ацетонитрилом в соотношении 20:80
Скорость подачи элюента	1,2 мл/мин
Температура	25 °С
Детектор	Рефрактометрический
Количество пробы	10 мкл
Растворитель	Вода

Промывка осуществлялась в режиме подачи элюента; режим работы детектора – изократический. Идентификацию и расчет массовой концентрации (г/дм^3) определяемого углевода в пробе выполняла система сбора и обработки данных хроматографа Galaxy Chromatograph Data System (рис. 3, табл. 2).

Результаты исследований по углеводному составу позволили установить основные компоненты исследуемого концентрата – тагатозу и фруктозу, что позволяет его отнести к вкусоформирующим подсластителям.

Таблица 2

Углеводный состав тагатозосодержащего комплекса
Table 2. Carbohydrates composition of tagatose-containing complex

Углеводы	Время, мин	Высота, мм	Концентрация, г/дм ³
Тагатоза	3,05	62	77,9
Фруктоза	3,49	54	64,2
Манноза	9,16	6	6
Глюкоза	10,18	11	10
Галактоза	10,85	10	2,5
Лактоза	23,07	6	8

В работе [6] описан способ идентификации углеводов, позволяющий определять селективно глюкозу, лактозу, галактозу, фруктозу, тагатозу и при их совместном присутствии. В качестве растворителя использовали ацетон, изопропиловый спирт, раствор молочной кислоты с концентрацией 1 моль/дм³ в объемном соотношении 2:2:1.

Для синтеза фукозы D-галактозу, полученную в результате ферментативного гидролиза лактозы, подвергали взаимодействию с тозилгидразидом в этиловом спирте, с образованием комплекса тозилгидразон-D-галактоза, который восстанавливали в присутствии натрия боргидрида до первичного спирта фуцитол. Выпавший осадок тозилгидразида отфильтровывали.

Фуцитол подвергали ферментативному превращению флавинадениндинуклеотидом (ФАД) с получением фукозы (рис. 4).

Содержание фукозы в полученном углеводном концентрате контролировали методом хроматографии в тонком слое на пластинках «Sorbfil». В качестве растворителя используют смесь бутанола-2, изопропанола, 0,5 М борной кислоты и 0,25 М изопропиламина в соотношении мольных долей 1:0,75:0,3:0,05. Продолжительность хроматографического разделения составляла 60-80 минут, после достижения растворителем границ элюирования пластину сушили при комнатной температуре до полного испарения растворителя, затем пластину обрабатывали смесью растворов дифениламина – анилина – концентрированной фосфорной кислоты в соотношении компонентов 1:1:0,5. Углеводы идентифицируют по коэффициенту смещения (R_f), рассчитывают по формуле:

$$R_f = X/X_f,$$

где X – фронт смещения идентифицируемого углевода; X_f – фронт смещения растворителя. Коэффициенты смещения углеводов в проанализированном углеводном комплексе приведены в табл. 3.

Выбранные условия хроматографирования позволяют идентифицировать глюкозу, лактозу,

галактозу, фруктозу и фукозу селективно и при их совместном присутствии, с высокой степенью воспроизводимости и точности.

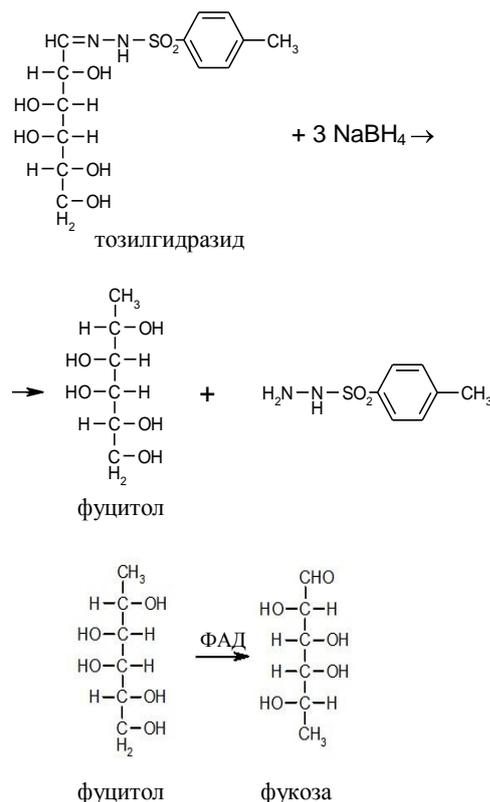
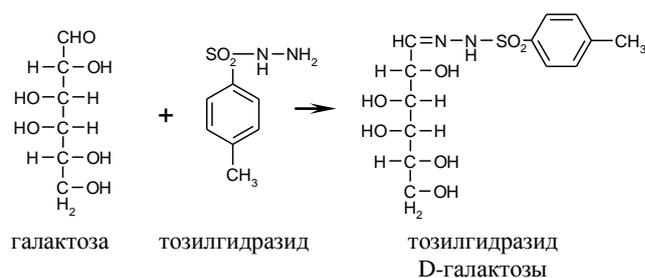


Рис. 4. Получение фукозы
Fig. 4. Fucose production

Таблица 3

Коэффициенты смещения углеводов в проанализированном углеводном комплексе
Table 3. Displacement coefficients of carbohydrates in carbohydrate complex which was analyzed

Углеводы	Коэффициент смещения R_f
Глюкоза	0,41
Лактоза	0,34
Галактоза	0,30
Фруктоза	0,46
Фукоза	0,65

ВЫВОДЫ

Изучена возможность биотрансформации лактозы в ее дериваты тагатозу и фукозу. Ферментативным гидролизом лактозы с последующей биохимической модификацией галактозы получе-

ны новые углеводные композиции, обогащенные углеводами тагатозой и фукозой. Проведены идентификация и анализ углеводов. Методом высокоэффективной жидкостной хроматографии определен углеводный состав тагатозосодержащего углеводного комплекса, установлено, что при изомеризации галактозы в тагатозу переход составляет более 90%. Качественный состав фукозосодержащего углеводного комплекса идентифицировали с применением метода хроматографии в тонком слое.

ЛИТЕРАТУРА

1. Синельников Б.М., Храмов А.Г., Евдокимов И. А., Рябцева С.А., Серов А.В. Лактоза и ее производные. СПб.: Профессия. 2007. С. 768;
Sinelnikov B.M., Khrantsov A.G., Evdokimov I.A., Ryabtseva S.A., Serov A.V. Lactose and its derivatives. SPb.: Professiya. 2007. P. 768 (in Russian).
2. Грабчак С.Л., Иванова Л.С., Кричевская Г.В. // Агротехнология Украины. 1990. № 12. С. 40-41;
3. Grabchak S.L., Ivanova L.S., Krichevskaya G.V. // Agroprom Ukrainy. 1990. N 12. С. 40-41 (in Russian).
4. Zadow J.G. // London – New York: Elsevier applied science. Chapter 10. 1992. P. 515.
5. Smart J. Lactose Intolerance // Chemical Engineering Education. 2008. V. 42. № 2. P. 456.
6. Кочетков Н.К., Бочков А.Ф., Дмитриев Б.А., Усов А.И., Чижев О.С., Шибяев В.Н. Химия углеводов. М.: Химия. 1967. С. 97;
Kochetkov N.K., Bochkov A.F., Dmitriev B.A., Usov A.I., Chizhov O.S., Shibaev V.N. Chemistry of carbohydrates. M.: Khimiya. 1967. P. 97 (in Russian).
7. Нифталиев С.И., Мельникова Е.И., Лобанова Е.М., Ширунов М.О., Грибанова Ю.С., Ватутина И.В. Патент РФ № 2396560. 2010;
Niftaliev S.I., Melnikov E.I., Lobanova E.M., Shirunov M.O., Gribanova Yu.S., Vatutina I.V. RF Patent N 2396560. 2010 (in Russian).
8. Сумина Е.Г., Штыков С.Н., Тюрина Н.В. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2001. Т. 44. Вып. 4. С. 5-8;
Sumina E.G., Shtykov S.N., Tyurina N.V. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2001. V. 44. N 4. P. 5-8 (in Russian).

Кафедра неорганической химии и химической технологии

УДК 541.64:542.954

Р.М. Кумыков*, А.К. Вологиров*, А.К. Микитаев**, **А.Л. Русанов*****

НОВЫЕ ПОЛИЭФИРФТАЛИМИДЫ НА ОСНОВЕ ПРОИЗВОДНЫХ ХЛОРАЛЯ С ФТАЛИМИДНЫМИ О-ЗАМЕСТИТЕЛЯМИ С УЛУЧШЕННОЙ ПЕРЕРАБАТЫВАЕМОСТЬЮ В ИЗДЕЛИЯ

(*Кабардино-Балкарская государственная сельскохозяйственная академия им. В.М. Кокова,

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

***Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН)

e-mail: volars1@mail.ru

Не описанные ранее растворимые полиэфирфталимиды, содержащие фталимидные о-заместители получены взаимодействием 1,1-дихлор-2,2-бис(3,4-диаминофенил)этилена с бис(эфирофталевыми ангидридами). Изучено влияние вводимых объемистых фталимидных заместителей и дихлорэтиленовых групп в полимерные цепи на растворимость, термические и прочностные свойства синтезированных полимеров.

Ключевые слова: полиэфирфталимид, полициклоконденсация, растворимость, термостойкость

В ряду полигетероариленов [1-4], интенсивно исследуемых в связи с развитием высоких технологий, основное место занимают полиэфирфталимиды (ПЭФИ), характеризующиеся высокими термическими, механическими и электроизоляционными свойствами [5,6]. Однако, как отмечалось нами ранее [7,8], полифталимиды (ПФИ), базирующиеся на наиболее доступных диаминах и диангиридах ароматических дикар-

боновых кислот, не растворяются в органических растворителях, а их температуры размягчения близки к температурам начала интенсивной деструкции, что в комплексе определяет плохую перерабатываемость этих полимеров в изделия. Улучшение плавкости и растворимости ПЭФИ без существенного влияния на термические и прочностные характеристики достигается введением в них „кардовых” группировок [9], объемистых замести-

телей типа фенильных [10], феноксидных [11,12] или аримидных [13], а также гибких „мостиковых” фрагментов [14]. Два последних подхода [13,14] представляются более эффективными применительно к синтезу ПЭФИ с повышенной растворимостью в органических растворителях и со значительной разницей между температурами размягчения и начала деструкции.

В рамках данного исследования была предпринята попытка создания ПЭФИ, содержащих комбинации объемистых заместителей и гибких „мостиковых” группировок за счет использования в качестве исходных соединений диангидридов: 1,1-дихлор-2,2-бис[4(3,4-дикарбоксифеноксифенил)этилена, 4,4'-бис(3,4-дикарбоксифеноксифенокси)бензофенона и 1,2-бис[4(3,4-дикарбоксифеноксифенил)ацетилен], а также тетрамина, содержащего гибкую „мостиковую” группу -1,1-дихлор-2,2-бис(3,4-диаминофенил)этилена.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез мономеров. Бис(эфирофталевые ангидриды) были получены согласно работе [15]. Продукты были очищены перекристаллизацией из смеси толуола и уксусного ангидрида; Т. пл. 1,1-дихлор-2,2-бис[4(3,4-дикарбоксифеноксифенил)этилена, 4,4'-бис(3,4-дикарбоксифеноксифенокси)бензофенона и 1,2- бис[4(3,4-дикарбоксифеноксифенил)ацетилен], соответственно, равны: 100-102, 228-230 и 217-218 °С.

1,1-Дихлор-2,2-бис(3,4-диаминофенил)-этилен был получен в результате постадийного процесса, отдельные стадии которого представлены в работе [16]. Целевой продукт был перекристаллизован из метанола; Т. пл. 187-189°С.

Синтез полимеров. Синтез полиэфирфталамидов с N-фталамидными *o*-заместителями на основе ароматических бис(*o*-фенилендиамина) и

бис(эфирофталевых ангидридов) был осуществлен в результате постадийного процесса, включающего взаимодействия бис(эфирофталевых ангидридов) и (или) фталевого ангидрида с тетраамином в среде ДМФА при температуре 0-25 °С в течение 2,5 ч, приводящего к образованию поли(*o*-карбоксии)амидов (ПКА) или бис(*o*-амино-*o*-карбоксии)амидов соответственно; последующую обработку поли(*o*-карбоксии)амидов фталевым ангидридом или бис(*o*-амино-*o*-карбоксии)амидов бис(эфирофталевыми ангидридами) осуществляли при 20-25 °С в течение 8 часов путем введения их в реакционную массу; а реакции химической имидизации – при кипячении реакционных растворов в течение 7 часов и молярном соотношении каталитического комплекса [(пиридин : уксусный ангидрид (1:1)] и полимера, равном 12:1.

Исследование ПЭФИ. Приведенные вязкости ПЭФИ измеряли для 0,5%-ных растворов полимеров в N-метил-2-пирролидоне (МП) при 20 °С с применением вискозиметра Оствальда.

ИК спектры ПЭФИ записывали на приборе FT-IR Bruker Vertex 70 Spektrophotometer с применением пластин KBr толщиной 5-6 мкм.

Термостойкость ПЭФИ изучали методом динамического ТГА с использованием термобаланса Sieko Robotik RTG 200. Измерения проводили на воздухе при скорости нагревания 10 град/мин. За температуру начала термодеструкции принимали температуру потери 10%-ной исходной массы ПЭФИ.

Температуру размягчения ПЭФИ измеряли на приборе Цейтлина.

Кислородный индекс ПЭФИ определяли на приборе Stanton-Recraft (Англия).

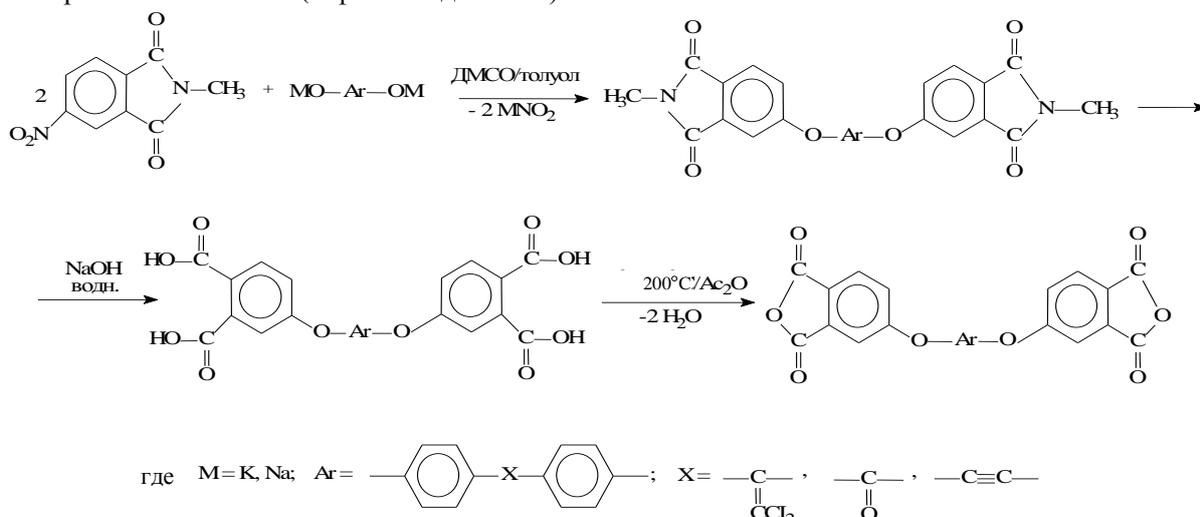


Схема 1
Scheme 1

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Бис(эфирофталевые ангидриды) были получены [15] взаимодействием двукратных мольных количеств 3-нитро-N-метилфталимида с *бис*-фенолятами – производными хлоралля в среде диполярных апротонных растворителей в соответствии со схемой 1. Так при взаимодействии *бис*-фенолятов с двумя молями N-метил-3-нитрофталимида в среде ДМСО при температуре 60°C в течение 12 часов были получены димиды, содержащие две простые эфирные связи; щелочной гидролиз этих димидов привел к получению *бис*(эфирофталевых кислот), которые далее были дегидратированы в *бис*(эфирофталевые ангидриды).

1,1-Дихлор-2,2-*бис*(3,4-диаминофенил)этилен [16] был получен в результате постадийного

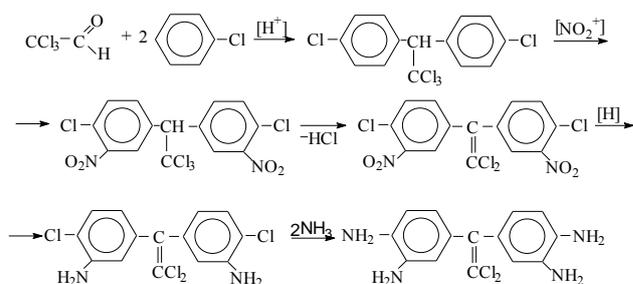


Схема 2
Scheme 2

процесса (схема 2), включающего конденсацию хлоралля с двукратным мольным количеством хлорбензола; нитрование полученного 1,1,1-трихлор-2,2-*бис*(4-хлорфенил)этана приводило к получению 1,1,1-трихлор-2,2-*бис*(3-нитрохлорфенил)этана, дегидрохлорированием которого был син-

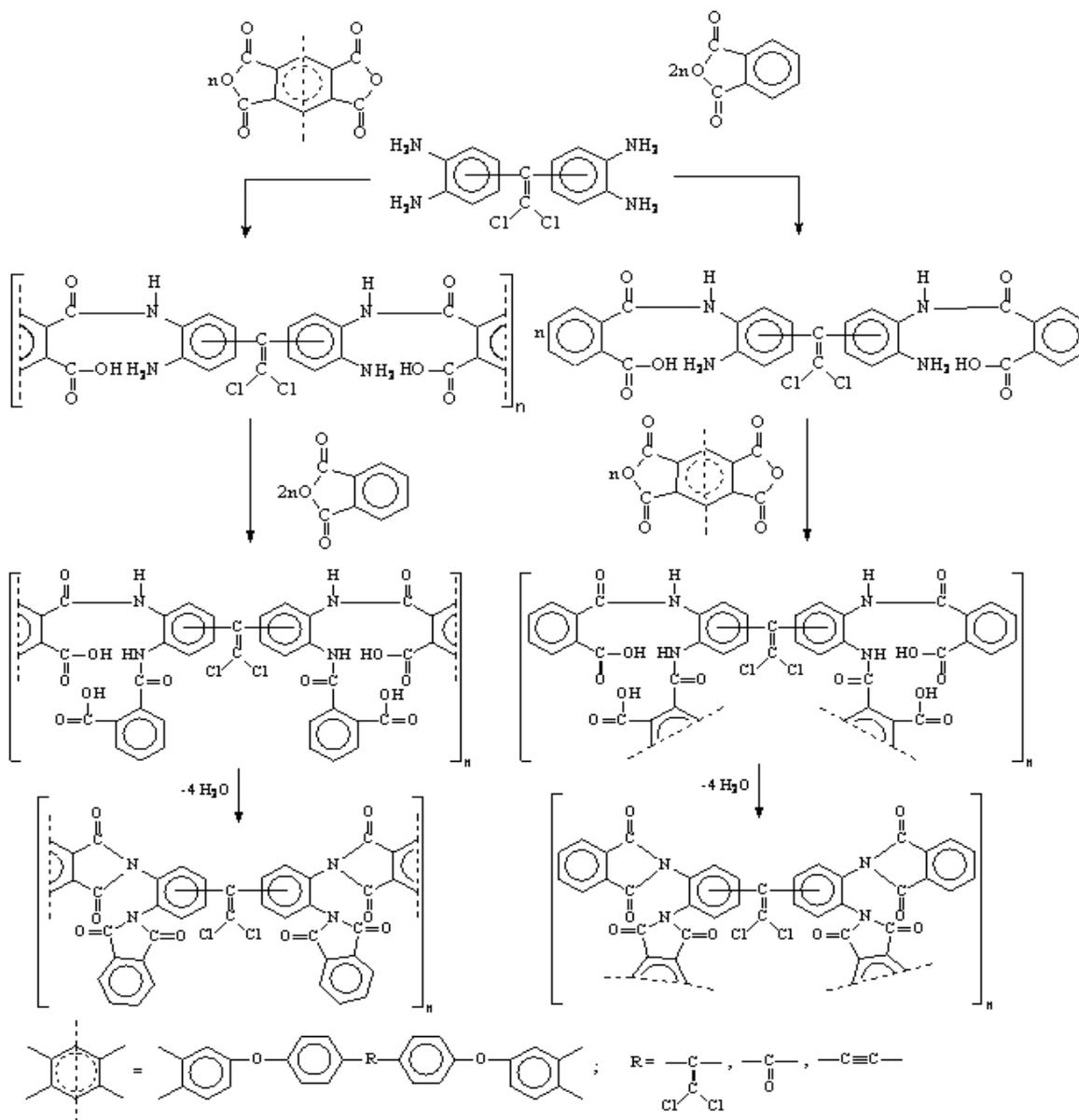


Схема 3
Scheme 3

тезирован 1,1-дихлор-2,2-бис(3-нитро-4-хлорфенил)этилен; аминирование 1,1-дихлор-2,2-бис(3-нитро-4-хлорфенил)этилена избытком аммиака приводило к получению 1,1-дихлор-2,2-бис(3-нитро-4-аминофенил)этилена, восстановлением которого далее был синтезирован 1,1-дихлор-2,2-бис(3,4-диаминофенил)этилен.

Строение всех полученных полупродуктов и мономеров было подтверждено данными элементного анализа и ИК-спектроскопии.

Синтез полиэфирфталимидов с N-фталимидными *o*-заместителями был осуществлен путем «мягкой» обработки бис(*o*-фенилендиамин) эквивалентными количествами бис(эфирофталевого ангидрида) и двукратным мольным количеством фталевого ангидрида. Реагенты вводились в реакцию в различной последовательности (схема 3).

Полученные таким образом поли(*o*-карбоксии)амиды, содержащие (*o*-карбоксии)амидные *o*-заместители, подвергались каталитической имидизации. При использовании в качестве одного из исходных соединений бис(*o*-фенилендиамин) продуктами реакций, независимо от выбранной реакционной схемы, являются полиэфирфталимиды с N-фталимидными *o*-заместителями.

При синтезе полиэфиримидов через поли(*o*-амино-*o*-карбоксии)амиды, то есть при обработке бис(*o*-фенилендиамин) сначала бис(эфирофталевыми ангидридами), наиболее проблематичным представляется получение полимеров, свободных от гель-фракции; как следствие, выбор оптимальных условий проведения процесса был осуществлен на примере изучения взаимодействия наиболее реакционноспособных мономеров [7] - 1,1-дихлор-2,2-бис[4(3,4-дикарбоксифеноксифенил)этилена и 1,1-дихлор-2,2-бис(3,4-диаминофенил)этилена. Было найдено, что эти процессы предпочтительно проводить в среде ДМФА при постоянном дефиците ацилирующего агента, то есть при постепенном прибавлении раствора диангидрида к раствору бис(*o*-фенилендиамин), температуре 0-5°C, продолжительности реакции 2,5 часа.

Обработка этих полимеров фталевым ангидридом проводилась в течение 12 часов при 25°C, а химическая имидизация осуществлялась непосредственно в реакционных растворах при температуре кипения в течение 7 часов и молярном соотношении каталитического комплекса и полимера, равном 12:1.

Следует отметить, что пониженная нуклеофильность первичных аминогрупп поли(*o*-амино-*o*-карбоксии)амидов [7] в сочетании с пониженной электрофильностью фталевого ангидрида [7] определяли необходимость проведения реакции в течение сравнительно длительного времени – 12 часов (рисунок).

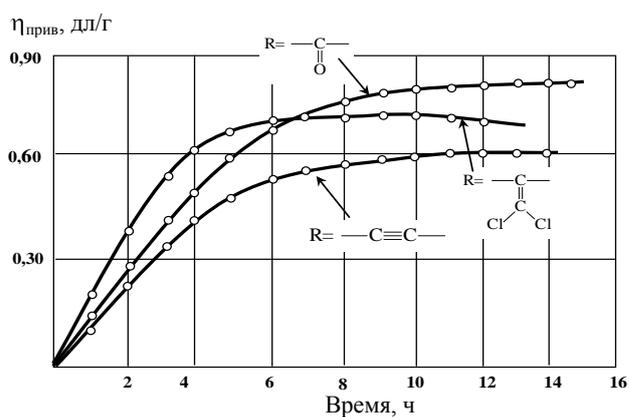


Рис. Зависимость $\eta_{\text{прив.}}$ поли(*o*-карбоксии)амидов от времени обработки поли(*o*-амино-*o*-карбоксии)амидов фталевым ангидридом

Fig. The dependence of η of poly (*o*-carboxy) amids on the treatment time of poly (*o*-amino-*o*-carboxy) amids by phthalic anhydride

Полученные полиэфирфталимиды, содержащие в основных цепях макромолекул преимущественно *m*-фениленовые фрагменты, растворимы в фенольных и амидных растворителях. Улучшенная растворимость рассматриваемых ПЭФИ по сравнению с традиционными полимерами этого класса связана, по видимому, с наличием в их макромолекулах дихлорэтиленовых групп и объемных фталимидных заместителей, способствующих, согласно работам [17, 18], уменьшению межмолекулярного взаимодействия и образованию менее плотной упаковки полимеров, а также с повышенной гибкостью рассматриваемых ПЭФИ по сравнению с традиционными, например с промышленным ПИ-ПР-20 (табл. 1).

Таблица 1

Сопоставительные характеристики пресс-изделий полиэфирфталимида (ПЭФИ) и материала ПИ-ПР-20
Table 1. Comparative characteristics of pressware of polyetherphthalimide (PEPHL) and PEPR-20 material

Характеристики	ПЭФИ	ПИ-ПР-20
Предел прочности при сжатии, 25 °С, $\sigma_{\text{сж}}$, МПа	600	550
Предел текучести, σ_{T} , МПа	260	250
Модуль упругости, E , МПа	$1 \cdot 10^3$	$1,1 \cdot 10^3$
Температура потери прочности, °С	310	310

Синтезированные ПЭФИ обладают $\eta_{\text{прив.}} = 0,70-0,82$ дл/г (0,5%-ные растворы в N-метил-2-пирролидоне при 25°C), температурами размягчения равными 280-310°C, теряющими 10% исходной массы при температурах 470- 510°C и КИ, равными 38-49 (табл. 2).

Реализация альтернативного подхода к синтезу полиэфирфталимидов с N-фталимидными *o*-заместителями, предполагает обработку бис(*n*-

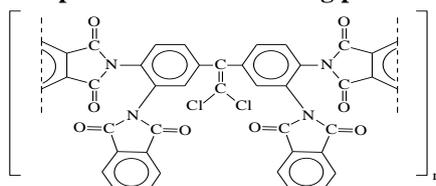
фенилендиамина) сначала двукратными мольными количествами фталевого ангидрида с образованием *бис*(*о*-амино-*о*-карбоксии)амидов, последующую обработку их эквимольными количествами *бис*(эфирофталевого ангидрида) и химическую имидизацию полученных полимеров. Такой метод не осложнен возможностью гелеобразования [7]. Синтез *бис*(*о*-амино-*о*-карбоксии)амидов проводился в ДМФА с осуществлением первой стадии при 25°C в течение 5 часов.

Реакции обработки *бис*(*о*-амино-*о*-кар-

боксии)амидов *бис*(эфирофталевыми ангидридами) проводились при 25°C в течение 8-12 часов, а реакции химической имидизации – при кипячении реакционных растворов в течение 7 часов (молярное соотношение каталитического комплекса и полимера 12:1). При использовании в качестве исходных соединений *бис*(*о*-фенилендиамина) эта реакция приводила к получению растворимых в фенольных и амидных растворителях полиэфирфталимидов с *N*-фталимидными *о*-заместителями, обладающих $\eta_{\text{прив}}=0,45-0,61$ дл/г (0,5%-ные раст-

Таблица 2

Некоторые характеристики полиэфирфталимидов, содержащих *N*-фталимидные *о*-заместители общей формулы
Table 2. Some characteristics of polyether phthalimides containing phthalimide *о*-substituents of general formula

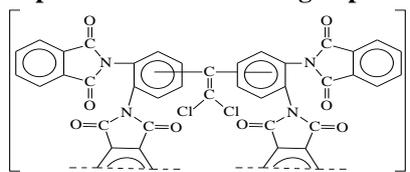


—R—	$\eta_{\text{прив}}$ дл/г N-МП, 25°C	$T_{\text{разм}}$, °C	$T_{10\%}$, °C	КИ, %	Растворимость						
					N-МП	ДМАА	ДМФА	ДМСО	ГМФА	М-крезол	ТХЭ:фенол (3:1)
	0,74	280	470	49,0	+	+	+	+	+	+	+
	0,82	310	500	38,0	+	+	+	+	+	+	+
	0,70	295	490	41,0	+	+	+	+	+	+	+

Примечание: + - растворяется
Note: + is dissolved

Таблица 3

Некоторые характеристики полиэфирфталимидов, содержащих *N*-фталимидные *о*-заместители общей формулы
Table 3. Some characteristics of polyetherphthalimides containing *N*-phthalimide *о*-substituents of general formula



	$\eta_{\text{прив}}$, дл/г N-МП, 25°C	$T_{\text{разм}}$, °C	$T_{10\%}$, °C	КИ, %
	0,51	240	470	46,8
	0,61	300	490	34,8
	0,45	270	475	36,8

воры в *N*-метил-2-пирролидоне при 25°C), температурами деструкции (на воздухе) 470-490°C, температурами размягчения 240-300°C и КИ, рав-

ными 34,8÷46,8. (табл. 3). Синтезированные таким образом полиэфирфталимиды, обогащенные *n*-фениленовыми фрагментами, характеризуются

несколько большей теплостойкостью, чем системы, получаемые через стадию образования *поли(о-амино-о-карбокси)амидов*, однако, «изомерная разноразность» [7], присущая всем полимерам этого типа, несколько выравнивает их температуры размягчения.

Строение всех синтезированных полиэфирфталимидов подтверждено данными элементного и ИК-спектрального анализов. В ИК спектрах всех синтезированных ПКА содержатся максимумы поглощения в области 3350-3450 см⁻¹, относящиеся к NH амидных связей, и такие же максимумы поглощения в области 1650-1660 см⁻¹, относящиеся к CO амидных групп [19]. В спектрах всех ПЭФИ отсутствуют максимумы поглощения в области 3350-3450 см⁻¹, но присутствуют максимумы поглощения в областях 1770-1780, 1710-1720, 1370-1380 и 720-730 см⁻¹, соответствующие различным фрагментам фталимидных циклов. В спектрах ПКА и ПЭФИ на основе дихлорэтиленсодержащего диамина и диангидрида наблюдаются максимумы поглощения в областях 840 и 960 см⁻¹, приписываемые дихлорэтиленовым группам [19, 20].

ЛИТЕРАТУРА

1. **Русанов А.Л., Тугуши Д.С., Коршак В.В.** Успехи химии полигетероариленов. Тбилиси: ТГУ. 1988. С. 18-21; **Rusanov A.L., Tugushi D.S., Korshak V.V.** Progress of polyheteroarylenes chemistry. Tbilisi: TSU. 1988. P. 18-21 (in Russian).
2. **Cassidy P.E.** Thermally Stable Polymers. New York: Marcel Dekker. 1980. P. 495.
3. **Critchley J.P., Wright W.W.** Heat-Resistant Polymers. New York 1968. V. 6A. P. 1777.
4. **Бессонов М.И., Котон М.М., Кудрявцев В.В., Лайус Л.А.** Полиимиды: класс термостойких полимеров. Л.: Наука. 1983. С. 327; **Bessonov M.I., Coton M.M., Kudryavtsev V.V., Laiyus L.A.** Polyamids: the class of thermal resistant polymers. L.: Nauka. 1983. P. 327 (in Russian).
5. **Maier G.** // Prog. Polym. Sci. 2001. V. 26. P. 3.
6. **Hergenrother R.M.** // High Perform. Polym. 2003. V. 15. N 1. P. 3.
7. **Кумыков Р.М., Микитаев А.К., Русанов А.Л.** Новые растворимые полигетероарилены на основе производных хлорала. Изд-во РХТУ им. Д.И. Менделеева. 2007. С. 1-8; **Kumykov R.M., Mikitaev A.K., Rusanov A.L.** // New soluble polyheteroarylenes on the base of chlorale derivatives RChTU by D.I. Mendeleev Publishers. 2007. P. 1-8 (in Russian).
8. **Кумыков Р.М.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2010. Т. 53. Вып. 6. С. 3-17; **Kumykov R.M.** // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2010. V. 53. N 6. P. 3-17 (in Russian).
9. **Виноградова С.В., Выгодский Я.С.** // Успехи химии. 1973. Т. 42. № 7. С. 1225; **Vinogradova S.V., Vigodskiy Ya.S.** // Uspekhi khimii. 1973. V. 42. N 7. P. 1225 (in Russian).
10. **Коршак В.В., Русанов А.Л.** // Успехи химии. 1983. Т. 52. № 5. С. 1812; **Korshak V.V., Rusanov A.L.** // Uspekhi khimii. 1983. V. 52. N 5. P. 1812 (in Russian).
11. **Rusanov A.L., Komarova L.G., Sheveleva T.S., Prigozhina M.P., Shevelev S.A., Dutov M.D., Vatsadze I.F., Serushkina O.V.** // Polym. 1996. V. 30. P. 279.
12. **Rusanov A.L., Tartakovskiy V.F., Komarova L.G., Prigozhina M.P., Shevelev S.A., Dutov M.D., Vatsadze I.F., Serushkina O.V., Bulychева E.G., Elshina L.B.** // Polymer. 2000. V. 41. P. 5021.
13. **Abadie M.J.M., Rusanov A. L.** // Practikal Guide to Polyimides Shawbury: Rapra. England. 2007. P. 11.
14. **Коршак В.В., Кнунянц И.Л., Русанов А.Л., Лившиц Б.Р.** // Успехи химии. 1987. Т. 56. № 3. С. 489; **Korshak V.V., Knunyants I.L., Rusanov A.L., Livshits B.R.** // Uspekhi khimii. 1987. V. 56. N 3. P. 489 (in Russian).
15. **Кумыков Р.М., Микитаев А.К., Русанов А.Л., Вологиров А.К.** // Пласт. массы. 2008. № 10. С. 17-20; **Kumykov R.M., Mikitaev A.K., Rusanov A.L., Vologirov A.K.** // Plast. massy 2008. N 10. P. 17-20 (in Russian).
16. **Коршак В.В., Русанов А.Л., Тугуши Д.С., Фидлер С.Х., Какауридзе Р.Г.** А.с. СССР 1987. № 3. 847.824; **Korshak V.V., Rusanov A.L., Tugushi D.S., Fidler S.H., Kakuridze R.G.** USSR invention certificate. 1987. N 3. 847.824 (in Russian).
17. **Коршак В.В., Русанов А.Л.** // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1968. № 10. С. 2518; **Korshak V.V., Rusanov A.L.** // Izv. AN USSR. Ser. Khim. 1968. N 10. P. 2518 (in Russian).
18. **Коршак В.В., Русанов А.Л., Кацарова Р.Д., Ниязи Ф.Ф., Батиров И.** // Высокомолекул. соед. 1974. Т. 16. № 4. С. 722-728; **Korshak V.V., Rusanov A.L., Katsarava R.D., Niyazi F.F., Batirov I.** // Vysokomol. Soed. 1974. T. 16. N 4. P. 722-728 (in Russian).
19. **Беломоина Н.М., Врума М., Дамасчану М.Д., Микитаев А.К., Кумыков Р.М., Русанов А.Л.** // Высокомолекул. соед. 2010. Т. 52(А). № 4. С. 1-4; **Belomoina N.M., Bruma M., Damaceanu M.D., Mikitaev A.K., Kumykov R.M., Rusanov A.L.** // Vysokomol. Soed. 2010. T. 52(A). N 4. P. 1-4 (in Russian).
20. **Белами Л.** Инфракрасные спектры сложных молекул. М.: Изд. ИЛ. 1963. С. 583; **Belamy L.** Infrared spectra of complex molecules. M.: IL. 1963. P. 583 (in Russian).

О.В. Козлова, О.И. Одинцова, Е.В. Гарасько

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ГУМИНОВЫХ СОЕДИНЕНИЙ ПРИ СОЗДАНИИ ТЕКСТИЛЬНЫХ ИЗДЕЛИЙ МЕДИЦИНСКОГО НАЗНАЧЕНИЯ

(Ивановский государственный химико-технологический университет)
e-mail: ovk-56@mail.ru

Обозначены перспективные направления и показана эффективность создания текстильных изделий медицинского назначения на основе природных биологически активных веществ. Представлены результаты изучения процессов сорбции и десорбции препарата на основе гуминовых соединений, иммобилизованного в текстильный носитель.

Ключевые слова: медицина, текстильные материалы, биологически активные вещества, гуминовые соединения

Эффективность применения текстильных материалов в медицине обусловлена такими их свойствами, как высокая сорбционная способность, эластичность, способность прилегать к поверхности сложной формы, воздухопроницаемость, легкость и другими ценными качествами.

В настоящее время совместные усилия химиков-текстильщиков, биологов и медиков сосредоточены на проблеме придания перевязочным материалам дополнительных лечебных свойств путем нанесения на текстильный материал лекарственных препаратов. С решением этой задачи расширяется область применения перевязочных материалов, их основное назначение закрывать рану от инфекции и впитывать кровь (благодаря природным свойствам) дополняется лечебным действием за счет лекарственного препарата [1].

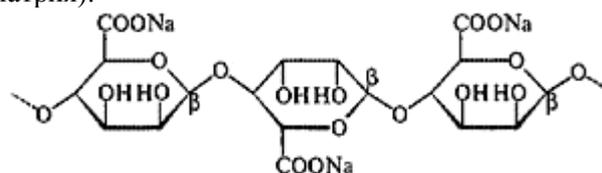
Идеальные перевязочные средства должны отвечать следующим требованиям [2]: создавать оптимальную микросреду для заживления ран, обладать высокой абсорбционной способностью, предотвращать проникновение микроорганизмов в рану, иметь достаточную проницаемость для паров воды, иметь эластичность, не обладать токсичным действием, не иметь местного раздражающего и аллергического действия, не «осыпаться» в рану, и не прилипать к поврежденной поверхности.

В настоящее время в качестве лекарственных средств, иммобилизованных в текстильную основу перевязочного средства, в основном, используют препараты, синтезированные химическим путем, такие как фурагин, хлоргексидин, метронидазол, мексидол, альгинат натрия, мочевины, димексид, 5-фторурацил и др. Данные лекарственные препараты позволяют применять текстильные материалы для лечения ран, ожогов, порезов, ссадин, трещин, трофических язв, мест-

ных ушибов, а также при оказании первой медицинской помощи как антимикробное и противовоспалительное средства. Текстильной основой для таких медицинских изделий чаще всего являются трикотажные полотна из полиэфирных и целлюлозных волокон.

Применение лекарственных средств на основе веществ природного происхождения в настоящее время становится все более актуальным. В связи с этим, во всем мире расширяются поиски природных источников сырья, обладающих ценными оздоровительными свойствами, проводится анализ путей их использования [3-13].

Например, в медицинской практике широко используются альгинаты, имеющие следующую структурную формулу (на примере альгината натрия):

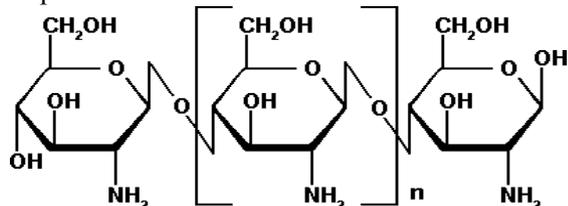


Они обладают свойством предотвращать развитие многих заболеваний – онкологических, сердечно-сосудистых, почечных, желудочно-кишечных, способны укреплять иммунную систему [11].

Широкое применение в медицине, особенно при лечении ожогов, имеет такое натуральное биологически активное вещество, как хитозан, выделяемый из панцирей морских красноногих крабов [12]. Его используют для ускорения процесса заживления ожоговых ран и предупреждения формирования грубых рубцов. Молекула хитозана имеет положительный заряд, в то время как липиды кожи – отрицательный, поэтому он прекрасно удерживается кожей на поверхности, образуя тончайшую фибриновую пленку, сохраняющую

щую влагу, и внешне напоминающую искусственную кожу [13].

Главный компонент хитозана – гиалуроно-вая кислота – является необходимой составляющей организма человека.



Кроме того, хитозан обладает выраженной адсорбционной способностью, угнетает развитие раневой инфекции, предупреждает нагноение раны, активизирует фагоцитарные клетки, очищает рану. Хитозан гидрофилен, создает подходящий микроклимат в ране, не высушивая ее, и пропускает при этом избыточную влагу. Хитозан нормализует pH раны, за счет чего производит обезболивающее действие [12].

Среди природных веществ можно также выделить огромный класс веществ, возможности которых с точки зрения химии будущего безграничны, а область их применения очень велика. Одними из таких веществ являются гуминовые соединения [3].

В работах многих авторов лечебным свойствам гуминовых веществ уделено особое внимание. Физиологическую активность гуминовых веществ некоторые авторы связывают с наличием в их молекулах карбоксильных и фенольных групп. Лечебное действие выражается в том, что гуматы оказывают противовоспалительное действие, улучшают кровообращение и микроциркуляцию, усиливают рост слоев эпидермиса, проявляют анальгезирующие и антимикробные свойства [7]. Противовоспалительные действия связаны с воздействием гуминовых веществ на протеолитические ферменты, которые способствуют расщеплению белков, играющих важную роль в подавлении воспалительных процессов. Установлен ингибирующий эффект гуминовых кислот на протеолитические ферменты, обуславливающие повреждение стенок сосудов и кожи [13]. Основой противовоспалительных свойств гуминовых кислот, по мнению ряда ученых [14], являются содержащиеся в них флавоноидные структурные элементы.

Экспериментально доказано [15], что гуминовые вещества влияют на метаболизм белков и углеводов бактерий, катализируя этот процесс. Это приводит к прямому ускоренному разрушению бактерий или вирусов. Антибактериальный механизм также связан с образованием ионных связей высокомолекулярных фрагментов белков инфекционных бактерий.

Показано, что гуминовые соединения являются антагонистами гнилостных и аэробных бактерий, находящихся на поверхности кожи. Они вступают в конкурентные взаимоотношения с микроорганизмами кожи, вытесняя в местах своего пребывания патогенную микрофлору, вызывают ее гибель и отторжение отмерших клеток рогового слоя эпидермиса, что способствует предотвращению повторного инфицирования раны.

Гуминовые кислоты являются основным действующим химическим фактором лечебных грязей и торфов, обладающих широким спектром медико-биологического действия: биостимулирующим, противовоспалительным, противовирусным, и являются источником для изготовления лечебных грязевых препаратов.

В лечебной практике применяются препараты, созданные на основе гуминовых кислот: «Гумизоль» – 0,01%-ный раствор фракций гуминовых кислот хаапсалуской морской лечебной грязи в растворе натрия хлорида [16], «Гуминат» (Guminati) – 1%-ный водный раствор на основе экологически чистого торфа [17]. Препараты серии «Томед» предназначены: «Томед-аппликат» – для аппликаций на больной участок тела, «Томед-аква» в виде концентрированного водного раствора – для наружного применения в виде ванн, спринцеваний, примочек, тампонов и т.д.

Препараты относятся к группе природных адаптогенов, позволяют нормализовать метаболические и регенераторные процессы, укрепляют иммунную систему, уменьшают побочное действие специфических лекарственных средств [18].

Обзор состояния дел в области применения гуминовых веществ в медицине позволяет сказать, что в ближайшее время фармакологию гуматов ждет безусловное признание и мощное развитие не только потому, что уже сегодня гуминовые вещества демонстрируют великолепные результаты, недоступные традиционным средствам, в борьбе с тяжелыми заболеваниями, но и потому, что гуминовые вещества являют собой кладезь множества биологически активных компонентов, открыть и исследовать которые еще только предстоит.

В ИГХТУ на кафедре ХТВМ одним из научных направлений является создание текстильных материалов медицинского назначения, в рамках которого проводятся исследования по применению торфяных гуматов для создания перевязочных средств, косметических салфеток, а также текстильных материалов для больничного, железнодорожного и армейского белья [19-22].

При создании медицинских аппликатов использован препарат на основе гумусовых ки-

слот – «Гомед-аква» и в качестве связующего носителя – альгинат натрия. Совместно с учеными ИГМА показано, что эти вещества не только не мешают проявлению индивидуального действия каждого компонента, а, напротив, взаимно усиливают положительное действие друг друга.

В основе функционирования лечебных перевязочных материалов лежат процессы набухания и растворения полимера-загустителя, десорбция его и лекарственного препарата из текстильного материала и массоперенос лекарства во внешнюю среду (рану). Знание кинетики этих процессов и факторов, на них влияющих, открывает возможности управления работой лечебного перевязочного материала.

Исследование процесса десорбции гумата изучали на салфетках, текстильная основа которых представляла собой хлопковое трикотажное полотно, выбор которого связан с его высокими гигиеническими свойствами, мягкостью и драпируемостью. Загущенный гуминовый препарат наносили на текстильную основу салфетки ракельным способом. В качестве загущающих веществ использовались как природные высокомолекулярные (альгинат натрия и крахмал), так и синтетические полимеры (поливиниловый спирт и акрилаты).

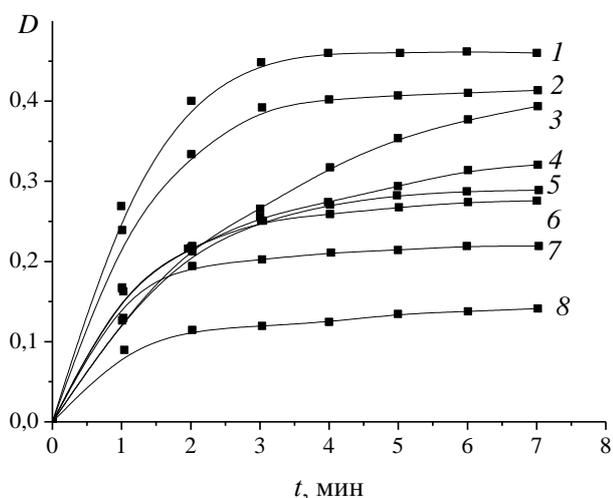


Рис. 1. Десорбция Томеда из текстильного субстрата в водные растворы при использовании различных загущающих полимеров: 1- NaКМЦ(0,8-1,0), 2-NaКМЦ(0,6-0,8), 3-альгинат натрия, 4-метилцеллюлоза, 5-крахмал, 6-ПВС, 7-галактазол, 8-сольвитоза

Fig. 1. Desorption of Tomed from textile substrate to aqueous solutions using different thickening polymers: 1 – Na- carboxymethylcellulose (0.8-1.0), 2-Na- carboxymethylcellulose (0.6-0.8), 3-sodium alginate, 4- methylcellulose, 5- starch, 6-PVA, 7- galaktazol, 8-solvitosa

Показано, что интенсивная десорбция гуминовых веществ с текстильной подложки в водные растворы при использовании практически всех названных высокомолекулярных носителей,

наблюдается в первую минуту контакта с водной средой (рис. 1) и продолжается до 4-9 мин. При использовании альгината натрия время десорбции препарата составляет 8 минут, и при этом из ткани извлекается 94 % препарата, при использовании ПВС и крахмала ускоренный массоперенос гуматов заканчивается к 7 и к 6 мин соответственно.

Одним из важных требований, предъявляемых к медицинским салфеткам (особенно при наложении их на раневые поверхности), является высокая адсорбционная способность в отношении раневого экссудата. Поэтому нами исследовано влияние природы волокнистого материала, как в отсутствие, так и в присутствии иммобилизованного в него биопрепарата, на влагопоглощение.

Как можно видеть (рис. 2), чисто льняная ткань способна поглощать почти до 14% влаги, хлопчатобумажные ткани – от 11,5 до 12,8 %, тогда как синтетическая полипропиленовая ткань не поглощает влагу вообще. В присутствии на текстильной основе композиции из альгината и гуминового препарата наблюдается прирост влагопоглощения, составляющий порядка 13% для всех материалов.

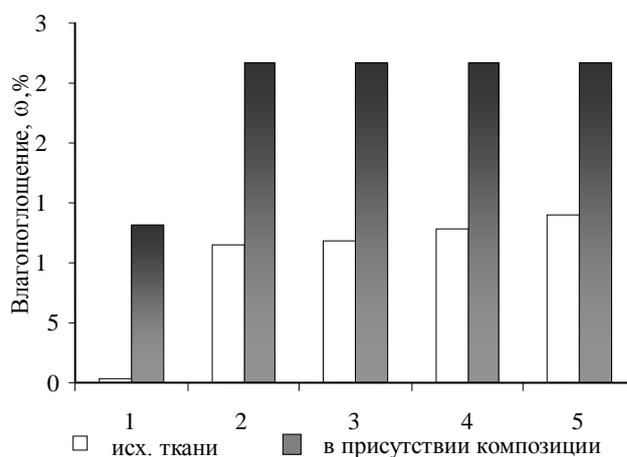


Рис. 2. Влагопоглощение текстильных материалов различной природы: 1- полипропиленовая ткань; 2- х/б трикотажное полотно; 3- х/б фланелевая ткань; 4- х/б вата; 5- чисто льняная ткань

Fig. 2. Water absorption of textile materials of different nature: 1 - polypropylene fabric, 2 - cotton jersey, 3 - cotton flannel cloth, 4 - cotton wadding, 5 - pure linen fabric

Кинетические закономерности сорбционных и десорбционных процессов в изучаемых объектах можно регулировать путем введения специальных добавок.

Большое применение в медицине и косметологии находят минеральные добавки, такие, как каолин и другие виды глин. В медицине, например, глина входит в состав некоторых лечебных мазей, противодиарейных средств. В косметике глина является основой масок и мазей. Лечебные

свойства глины и грязи широко используются в курортолечении кожных, гинекологических болезней, заболеваний опорно-двигательного аппарата.

При использовании минеральных добавок в полимерных композициях (рис. 3) появляется возможность целенаправленного изменения сорбционных свойств рассмотренных выше медико-биологических объектов. Показано [19, 20], что при добавках каолина биоконпозиция равномерней сходит с медицинской салфетки, обладает более пролонгированным воздействием. Высокая сорбционная и водоудерживающая способность минералов, присутствующих в биоконпозиции, приводит к увеличению влагопоглощения медицинского материала.

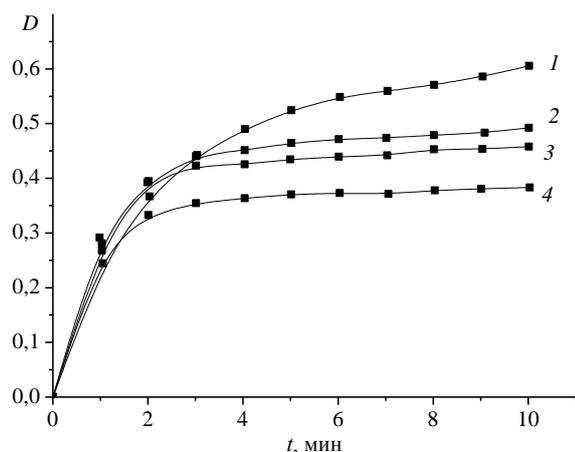


Рис. 3. Десорбция гуминового препарата из текстильного субстрата в водные растворы при использовании в композициях минеральных добавок: 1 – каолин, 2 – маршаллит, 3 – доломит, 4 – диатамит

Fig. 3. Desorption of humic preparation from textile substrate to aqueous solutions at the use in the compositions of mineral additives: 1 – kaolin, 2 – marshallite, 3 – dolomite, 4 – diatomite

Таким образом, предварительные исследования показали возможность создания текстильных материалов, включающих вещества антимикробного и лечебного действия с заранее заданными сорбционными и десорбционными свойствами, определяющих длительность их благотворного воздействия.

Работа в этом направлении продолжается. Одновременно с созданием лечебных и косметических аппликаторов в настоящее время сотрудниками лечебно-профилактических заведений и медицинской академии проведены клинические испытания по заживлению ожоговых ран с помощью полученных текстильных салфеток и отмечены их высокие антибактериальные и противомикробные свойства.

ЛИТЕРАТУРА

1. Луцевич Э.В., Иванян А.А., Толстых Г.П., Олтаржевская Н.Д. Современные раневые покрытия. М.: Медицина. 1996. 87 с.;

Lutsevich E.V., Ivanyan A.A., Tolstykh G.P., Oltarzhetskaya N.D. Modern wounding coverings. M.: Medicine. 1996, p. 87 (in Russian).

2. Шаповалов С.Г. // «ФАРМИНДЕКС-ПРАКТИК». 2005(8). С. 38-46;
Shapovalov S.G. // "FARMINDEKS-EXPERT". 2005 (8). P. 38-46 (in Russian).

3. Перминова И.В. // Химия и жизнь. 2008. № 1. С. 18-21;
Perminova I.V. // Khimiya i zhizn. 2008. N 1. P. 18-21 (in Russian).

4. Кулешов С.М. // Научный журнал. Куб ГАУ. 2007. № 26 (2). С. 4-17;
Kuleshov S.M. // Nauchnyy zhurnal. Kub. GAU. 2007. № 26 (2). P. 4-17 (in Russian).

5. Орлов Д.С. // Соросовский образовательный журнал. 1997. № 4 (17). С. 56-63;
Orlov D.S. // Sorosovskiy obrazovatelnyy zhurnal. 1997. N 4 (17). P. 56-63 (in Russian).

6. Беркович А.М., Бузлама В.С. Адаптоген стресс-корректор. Патент РФ № 2166952 от 20.05.2001;
Berkovic A.M., Buzlama V.S. Adaptogen Stress-corrector. RF patent № 2166952 from 20.05.2001 (in Russian).

7. Кирьянова В.В., Тубин Л.А. // Труды V Всероссийского съезда физиотерапевтов и курортологов и Российского научного форума "Физические факторы и здоровье человека". М.: Авиаиздат. 2002. С. 169-170;
Kiryanova V.V., Tubin L.A. // Proceedings of V All-Russia congress of physiatrists and balneologist and the Russian scientific forum "Physical factors and health of the person". M: Aviaizdat. 2002. P. 169-170 (in Russian).

8. Федько И.В., Гостищева М.В., Исмагова Р.Р. // Химия растительного сырья. 2009. № 1. С. 11-15;
Fedko I.V., Gostishcheva M.V., Ismatova R.R. // Khimiya rastitelnogo syriya. 2009. N 1. P. 11-15 (in Russian).

9. Безуглова О.С. Удобрения и стимуляторы роста. Ростов-на-Дону: Феникс. 2000. 320 с.;

10. Олтаржевская Н.Д. // Текстильная химия. 2000. № 2 (18). С. 124-129;
Oltarzhetskaya N.D. // Textilnaya khimiya. 2000. N 2 (18). P. 124-129 (in Russian).

11. Зубов Л.А., Савельева Т.А. Целебный дар моря. Архангельск: АОВК. 1997. 32 с.;

12. Жоголев К.Д., Никитин В.Ю., Буланьков Ю.И. Изучение влияния препаратов хитина и хитозана на течение раневого процесса. // Сб. трудов. Актуальные проблемы гнойно-септических инфекций. СПб. 1996. С. 36-37;
Zhogolev K.D., Nikitin V.Yu, Bulankov Yu.I. Studying the influence of preparations of chitin and chitozan on a current of wound process. // Sat works. Actual problems of purulent-septic infections. SPb. 1996. P. 36-37 (in Russian).

13. Добровольский В.В. // Природа. 2004. № 7. С. 35-39;
Dobrovolskiy V.V. // Priroda. 2004. N 7. P. 35-39 (in Russian).

14. Глубокова М.Н. Химико-фармацевтические свойства гуминовых кислот пелоидов как биологически активной субстанции для суппозиторий. Дис. ... к. фарм. н. Пятигорск. 2009. С. 141;
Glubokova M.N. Chemical and pharmaceutical properties of humic acids of peloids as a biologically active substance for suppositories. Candidate dissertation on pharmaceutical science. Pyatigorsk. 2009. P. 141 (in Russian).

15. Варшал Г.М., Велюханова Т.К., Кошечева И.Я. Гуминовые вещества в биосфере. М.: Наука. 1993. С. 97-117;

- Varshal G.M., Velyukhanova T.K., Koshcheeva I.Ya. Humic substances in biosphere. M: Nauka. 1993. P. 97-117 (in Russian).
16. Агапов А.И., Аввакумова Н.П., Коршикова Т.В. // Вопр. курортол. 1998. № 4. С. 43-45; Agarov A.I., Avvakumova N.P., Korshikova T.V. // Voprosy kurortologii. 1998. N 4. P. 43-45 (in Russian).
 17. Бамбалов Н.Н., Пунтус Ф.А. // Агрохимия. 1995. № 1. С. 65-71; Bambalov N.N., Puntus F.A. // Agrokimiya. M. 1995. N 1. P. 65-71 (in Russian).
 18. Юбицкая Н.С., Иванов Е.М. // Физиотерапия Бальнеология Реабилитация. 2009. № 1. С. 25-28; Yubitskaya N.S., Ivanov E.M. // Physioterapiya. Balneologiya. Reabilitatsiya. 2009. N 1. P. 25-28 (in Russian).
 19. Козлова О.В., Киселева А.Ю. // Тез. докл. студ. научн. конф. «Дни науки-2009». С-П. СПбГУТнД. 2009. С. 45-46; Kozlova O.V., Kiseleva A.Yu. // Abstracts of presentations of Student Sci. Conf. «Days of science-2009».S-P. SPSUTD. 2009. P. 45-46 (in Russian).
 20. Козлова О.В., Киселева А.Ю. // Тез. докл. VIII Всерос. научн. студ. конф. «Текстиль XXI века». Москва. 2010. С. 111-112; Kozlova O.V., Kiseleva A.Yu. // Abstracts of presentations of VIII All-Russian Sci. Student Conf. «Textiles of 21 century». M. 2010. P. 111-112 (in Russian).
 21. Алешина А.А., Козлова О.В., Мельников Б.Н. // Изв.вузов. Химия и хим. технология. 2007. Т. 50. Вып. 6. С. 3-8; Aleshina A.A., Kozlova O.V., Melnikov B.N. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Tekhnol. 2007. V. 50. N 6. P. 3-8 (in Russian).
 22. Меленчук Е.В., Козлова О.В., Алешина А.А. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2011. Т. 54. Вып. 1. С. 13-20; Melenchuk E.V., Kozlova O.V., Aleshina A.A. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Tekhnol. 2011. V. 54. N 1. P. 13-20 (in Russian).

УДК 541.64:678.84

А.В. Дедов, В.П. Столяров, В.Г. Назаров

МОДЕЛИРОВАНИЕ КИНЕТИКИ ЭКСТРАГИРОВАНИЯ ПЛАСТИФИКАТОРА ИЗ ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА ПРИ ЕГО ВЫСОКОМ СОДЕРЖАНИИ В ПОЛИМЕРЕ

(Московский государственный университет печати им. Ивана Федорова)
e-mail: dedovs@rambler.ru

Предложена модель для прогнозирования кинетики экстрагирования пластификатора из поливинилхлорида при высоком содержании ингредиента в полимере. Модель предназначена для прогнозирования кинетики экстрагирования начального этапа процесса, после которого происходит уменьшение скорости процесса. Рассмотрены причины изменения скорости экстрагирования после десорбции определенной доли пластификатора.

Ключевые слова: экстрагирование, пластификатор, поливинилхлорид, модель, десорбция

Комплекс физико-химических и эксплуатационных свойств поливинилхлорида (ПВХ) зависит от содержания в нем пластификатора, что определяет актуальность прогнозирования кинетики десорбции ингредиента в различных условиях практического применения полимера и изделий из него. Практическое значение имеет моделирование кинетики экстрагирования пластификатора, которое может протекать как при постоянной границе раздела полимер – экстрагент, так и в условиях встречного потока экстрагента в полимер.

Особенностью десорбции пластификаторов из ПВХ является уменьшение скорости процесса после потери определенной доли ингредиента [1, 2]. При постоянной границе раздела ПВХ – экстрагент единственной причиной уменьшения

скорости экстрагирования является стеклование полимера. Для этого случая доля пластификатора, после экстрагирования которой происходит стеклование полимера, рассчитывается известным способом [3]. В случае встречного потока экстрагента в полимер изменение скорости экстрагирования зависит не только от содержания пластификатора, но и от взаимодействия в системе: ПВХ – пластификатор – экстрагент [4]. В этом случае задачей моделирования кинетики экстрагирования является определение и учет условий контакта на границе полимер – окружающая среда [5].

Для прогнозирования кинетики экстрагирования пластификаторов из ПВХ обосновано [6] использование модели Калверта – Биллинггама [7],

разработанной для прогнозирования кинетики испарения стабилизаторов из полиолефинов. В работе [6] модель использовалась для прогнозирования кинетики экстрагирования при относительно небольшом содержании пластификатора в ПВХ, как правило, менее 35%, и только начальной стадии процесса.

Целью работы являлись оценка применимости модели Калверта – Биллингама для прогнозирования кинетики экстрагирования пластификатора при его высоком начальном содержании в ПВХ и определение условий изменения скорости процесса. Эффективность модели оценивали по результатам работы [8], в которой исследовали экстрагирование диоктилфталата (ДОФ) из ПВХ 55 % раствором этилового спирта в воде и ацетонитрилом при температуре 30, 40 и 60 °С. Использовали образцы состава 40% ПВХ и 60% ДОФ размером 20 × 50 мм и толщиной 2 мм.

Показано [8], что при значительном количестве экстрагента, масса которого в 200 раз превышала массу образца, исключая даже незначительное насыщение экстрагента выделившимся пластификатором, полное экстрагирование пластификатора не достигается. Предельная доля экстрагированного ДОФ зависит от химической природы экстрагента и его температуры.

Использование модели Калверта – Биллингама связано с определением лимитирующей стадии экстрагирования, что вытекает из эстафетного механизма процесса, а именно переноса пластификатора из объема полимера к его поверхности и последующего переноса с нее в экстрагент. Кинетика экстрагирования может, главным образом, зависеть от потока ингредиента в объеме полимера или от потока с его поверхности. При зависимости кинетики экстрагирования от потока пластификатора в объеме полимера, который оценивается коэффициентом диффузии пластификатора в полимере, наблюдается линейная зависимость в системе координат $M_t/M_0 - \tau^{0.5}$ (M_t , M_0 – количество десорбированного ингредиента за время t и его начальное содержание соответственно) [1]. Полученные из результатов работы [8] кинетические зависимости экстрагирования ДОФ в данной системе координат представлены на рис. 1, 2.

Линейный вид кинетических зависимостей десорбции в данной системе координат (рис. 1, 2) показывает, что кинетика экстрагирования ДОФ лимитируется скоростью его диффузии в ПВХ [1,2,4]. Кроме того, полученные зависимости обеспечивают определение доли экстрагированного ДОФ, после выделения которой происходит уменьшение скорости процесса (M_c/M_0 , где M_c – количество пластификатора, при экстрагировании которого происходит уменьшение скорости про-

цесса). Значения M_c/M_0 , определенные в точке изменения угла наклона начального участка кинетических зависимостей (рис. 1, 2), представлены в табл. 1. Также в табл. 1 представлены полученные по данным работы [8] значения предельной доли экстрагированного ДОФ (M_K/M_0 , где M_K – предельное количество пластификатора, экстрагированное за длительный промежуток времени).

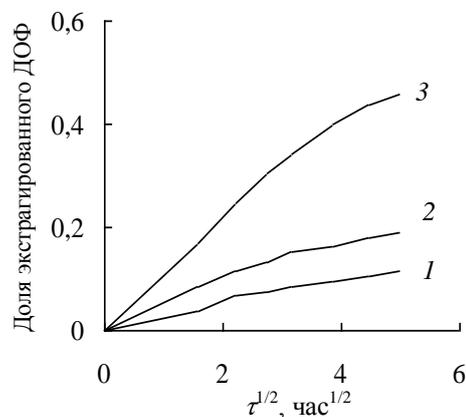


Рис. 1. Кинетические зависимости экстрагирования ДОФ 55 % водным раствором этилового спирта при температурах 30 (1), 40 (2) и 60 °С (3)

Fig. 1. Kinetic dependences of DOP extraction with 55 % water solution of ethanol at temperatures 30 (1), 40 (2) and 60 °С(3)

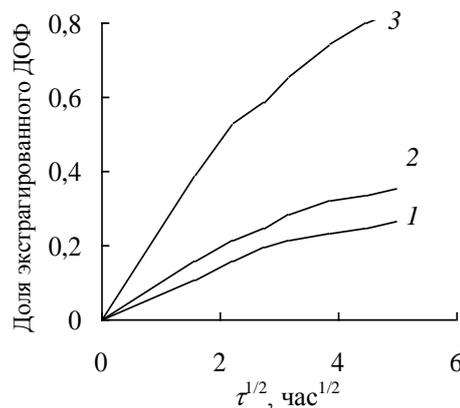


Рис. 2. Кинетические зависимости экстрагирования ДОФ ацетонитрилом при температуре 30 (1), 40 (2) и 60 °С (3)
Fig. 2. Kinetic dependences of DOP extraction with acetonitrile at temperatures 30 (1), 40 (2) and 60 °С (3)

Кроме того, экспериментальные данные показывают, что при выполнении условия $M_t/M_0 > M_c/M_0$ не происходит прекращения процесса экстрагирования, и на этой стадии десорбируется определенное количество ДОФ. Причем увеличение температуры экстрагента сближает показатели M_c/M_0 и M_K/M_0 (табл. 1). Таким образом, при высоком содержании ДОФ в ПВХ возникает задача прогнозирования кинетики экстрагирования не только при условии $M_t/M_0 < M_c/M_0$, но и после изменения скорости процесса.

Модель Калверта – Биллингама для прогнозирования кинетики десорбции ингредиентов

из полимеров с диффузионной лимитирующей стадией имеет вид [7]:

$$\tau_i = a_i(l^2/D) \quad (1)$$

где τ_i – время миграции заданного количества ингредиента, соответствующего определенному отношению M_T/M_0 ; l – параметр, связывающий толщину материала (d , см) и условия контакта со средой (при двухстороннем контакте $l=d/2$, при одностороннем – $l=d$); D – коэффициент диффузии ингредиента в полимере $\text{см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$; a_i – безразмерный коэффициент, значения которого зависят от задаваемых значений M_T/M_0 [7].

Коэффициент диффузии ДОФ в ПВХ (табл. 1) при двухстороннем контакте полимера с жидкостью рассчитывали из экспериментальных данных согласно уравнению [9]:

$$D = 0,049(d^2/\tau_{0,5}) \quad (2)$$

где $\tau_{0,5}$ – время экстрагирования 50%-ного количества ДОФ ($M_T/M_0=0,5$). Время экстрагирования при $M_T/M_0=0,5$ определяли из линейного участка кинетических зависимостей экстрагирования без учета изменения скорости процесса при экстрагировании определенного количества ДОФ. Такой подход отличается от расчета коэффициента диффузии в работе [8], основанный на использовании показателя предельной доли экстрагированного ДОФ при зна-

чительном времени протекания процесса. Данные по коэффициенту диффузии ДОФ при различной температуре экстрагента обеспечили расчет предэкспоненциального члена и энергии активации (табл. 1), что расширяет возможности модели.

Оценку эффективности применения модели Калверта – Биллингама в данных условиях экстрагирования ДОФ выполняли решением обратной задачи расчета из экспериментальных данных работы [8] значений коэффициента a_i для определенных величин отношения M_T/M_0 (табл. 2).

Экспериментальные значения коэффициента a_i по своей величине превосходят соответствующие расчетные значения. Наблюдается сходимость экспериментальных значений коэффициента a_i , полученных с использованием данных из начальных участков кинетических зависимостей экстрагирования ДОФ различными экстрагентами при разной температуре. В то же время при использовании экспериментальных результатов после уменьшения скорости экстрагирования получены значительные различия между показателями коэффициента a_i (табл. 2).

Зависимость коэффициента a_i от M_T/M_0 для начального участка кинетических зависимостей экстрагирования ДОФ из ПВХ описывается уравнением, подстановка которого в уравнение (1) приводит к получению модели:

$$\tau_i = 1,1(M_T/M_0)^2(l^2/D) \text{ при } M_T/M_0 \leq M_C/M_0 \quad (3)$$

Таблица 1

Характеристики процесса экстрагирования ДОФ из ПВХ различными экстрагентами

Table 1. Characteristics of extraction process of DOF from PVC with various extragents

Экстрагент	Температура экстрагента, °С	M_K/M_0	M_C/M_0	$10^{10}D, \text{см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$	$\lg D_0, \text{см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$	$E_a, \text{кДж/моль}$
55 % водный раствор этанола	30	0,25	0,08	0,31	6,2	96,0
	40	0,40	0,14	1,6		
	60	0,55	0,40	11,0		
ацетонитрил	30	0,5	0,20	4,3	4,1	78,7
	40	0,6	0,30	7,1		
	60	1,0	0,65	67,0		

Таблица 2

Расчетные и экспериментальные значения коэффициента a_i

Table 2. Calculated and experimental values of factor a_i

M_T/M_0	Расчетный a_i	Значения коэффициента a_i при экстрагировании 55 % водным раствором этанола при температуре, °С			Значения коэффициента a_i при экстрагировании ацетонитрилом при температуре, °С		
		30	40	60	30	40	60
0,1	0,004	0,006	0,005	0,005	0,008	0,006	0,009
0,2	0,015	0,25*	0,15*	0,022	0,031	0,031	0,049
0,3	0,038	-	-	0,10	0,14*	0,07	0,11
0,4	0,063	-	-	0,8*	-	0,20*	0,19
0,5	0,15	-	-	2,3*	-	0,52*	0,29
0,6	0,30	-	-	-	-	-	0,38
0,7	0,45	-	-	-	-	-	0,69
0,8	0,62	-	-	-	-	-	1,22*
0,9	0,87	-	-	-	-	-	1,88*

Примечание: *при $M_T/M_0 > M_C/M_0$

Note: *at $M_T/M_0 > M_C/M_0$

Таким образом, коэффициент a_i отражает зависимость коэффициента диффузии от изменения концентрации ДОФ в ПВХ в процессе экстрагирования. Такая зависимость объясняет сложность применения модели (1) для прогнозирования этапа кинетики экстрагирования после уменьшения скорости процесса. На данной стадии экстрагирования коэффициент диффузии зависит от остаточной доли ДОФ, которая определяется условиями экстрагирования и химической природой экстрагента.

Зависимость отношения M_c/M_0 от химической природы экстрагента и его температуры отражает влияние этих факторов на отношение между скоростью диффузии ДОФ в ПВХ и скоростью стеклования полимера. Проникание экстрагента в ПВХ приводит к увеличению скорости диффузии ДОФ в поверхностном слое, насыщенном экстрагентом. При относительно небольшой температуре скорость диффузии ДОФ в поверхностном слое ПВХ превосходит скорость диффузии ДОФ в объеме ПВХ. В таких условиях происходит быстрое стеклование поверхностного слоя ПВХ, что приводит к уменьшению скорости процесса десорбции ДОФ и «запиранию» в объеме значительного количества ДОФ. При увеличении температуры возрастает скорость диффузии ДОФ из объема в поверхностный слой, что увеличивает время стеклования слоя и, соответственно, долю экстрагированного ДОФ, при которой происходит уменьшение скорости процесса десорбции.

Менее ожидаемой представляется зависимость отношения M_c/M_0 от химической природы экстрагента. По сравнению с ацетонитрилом при экстрагировании ДОФ водным раствором этанола изменение скорости процесса достигается при потере относительно небольшого количества ДОФ. Такой результат отражает высокую скорость встречного потока экстрагента в ПВХ, что увеличивает скорость диффузии ДОФ в слое, насыщенном экстрагентом, по сравнению со скоростью диффузии ДОФ в объеме. Высокая скорость стеклования поверхностного слоя приводит к «запиранию» большого количества ДОФ. Даже избирательная сорбция ПВХ этанола из его раствора не объясняет различные условия изменения скорости экстрагирования водным раствором этанола и ацетонитрилом, которые имеют близкие значения характеристик, отражающих скорость диффузии и сорбции низкомолекулярных веществ в полимерных материалах, таких как параметр растворимости, молекулярная масса и мольный объем.

Кафедра инновационных технологий и управления

ВЫВОДЫ

Модель Калверта – Билленгама при корректировке расчетных коэффициентов является эффективной для прогнозирования скорости экстрагирования начального этапа процесса десорбции, который протекает до существенного уменьшения его скорости.

Эффективность применения модели Калверта – Билленгама достигается при определении коэффициента диффузии ДОФ в ПВХ из данных начального этапа процесса экстрагирования без учета уменьшения скорости экстрагирования после десорбции определенного количества ДОФ.

Коэффициент диффузии ДОФ в ПВХ в условиях экстрагирования, связанных с изменением состава полимера и скорости экстрагирования на различных этапах процесса, является условным показателем и зависит от метода определения.

Доля десорбированного ДОФ, при которой происходит изменение скорости экстрагирования при встречном потоке экстрагента в ПВХ, отличается от соответствующего показателя для процесса десорбции при постоянной границе раздела полимер – окружающая среда и зависит от температуры и химической природы экстрагента.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, проект №11-08-00744а

ЛИТЕРАТУРА

1. Chamberlin R., Harrison. A. // Polym. Age. 1972. № 9. P. 331-341.
2. Дедов А.В. // Пластические массы. 2005. № 2. С. 22-24; Dedov A.V. // Plasticheskie massy. 2005. N 2. P. 22-24 (in Russian).
3. Тагер А.А. Физикохимия полимеров. М. Химия. 1978. 544 с.; Tager A.A. Physical chemistry of polymers. M. Khimiya. 1978. 544 p. (in Russian).
4. Дедов А.В. // Химия и технология топлива и масел. 2004. № 3. С. 29-30.; Dedov A.V. // Khimiya i tekhnologiya topliva i masel. 2004. N 3. P. 29-30 (in Russian).
5. Дедов А.В., Бокова Е.С. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2006. Т. 49. Вып. 8. С. 46-49; Dedov A.V., Bokova E.S. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2006. V. 49. N 8. P. 46-49 (in Russian).
6. Дедов А.В. // ЖПХ. 2003. Т. 76. № 12. С. 2033-2037; Dedov A.V. // Zhurnal Prikl. Khimii. 2003. T. 26. N 12. С. 2033-2037 (in Russian)..
7. Calvert P., Billingham N. // J. Appl. Polym. Sci. 1979. V. 24. N 3. P. 357-370.
8. Kim J.H., Kim S.H. // Bull. Korean Chem. Soc. 2003. V. 24. N 3. P. 345-349.
9. Чалых А.Е. Диффузия в полимерных системах. М.: Химия. 1987. 312 с.; Chalykh A.E. Diffusion in polymeric systems. M.: Khimiya. 1987. 312 c (in Russian).

А.И. Балунов,* В.П. Майков**

ОПТИМАЛЬНЫЙ ОТБОР ПРОДУКТОВ В ПРОЦЕССЕ РЕКТИФИКАЦИИ.
ЭНТРОПИЙНО-ИНФОРМАЦИОННЫЙ АНАЛИЗ

* (Ярославский государственный технический университет,
** Московский государственный университет инженерной экологии)
e-mail: balunovai@ystu.ru

Проведен энтропийно-информационный анализ процесса ректификации с рассмотрением особенностей задач в проектной и поверочной постановках. Для каждой постановки сформулированы критерии выбора оптимального отбора продуктов, а также показана их системная непротиворечивость. Отмечены особенности ректификации многокомпонентных и непрерывных смесей. Приведена методика обследования и анализа эффективности работы действующих ректификационных аппаратов.

Ключевые слова: ректификация, отбор продукта, многокомпонентные и непрерывные смеси, принцип максимальной энтропии, принцип минимальной энтропии

Энтропийно-информационный анализ разделительных систем включает описание процессов на основе принципа максимальной информационной энтропии (формализм Джейнса [1]) и их оптимизацию на основе принципа минимальной энтропии (закон Эшби [2]).

Общий обзор методов энтропийно-информационного анализа с использованием максимума и минимума энтропии представлен ранее в работе [3]. В настоящей статье излагается развитие этих методов применительно к задаче выбора оптимального отбора продуктов в процессе ректификации. Без потери общности и для увеличения наглядности представления результатов анализ влияния отбора продуктов на качество разделения иллюстрируется примерами расчета модельных многокомпонентных и непрерывных смесей. Однако все полученные результаты могут быть перенесены и на реальные, близкие к идеальным системы.

Наиболее вероятное распределение компонентов в продуктовых потоках. Принцип максимальной энтропии. При энтропийно-информационном анализе процесса ректификации закон распределения компонентов в продуктовых потоках колонны принимается наиболее вероятным, отвечающим максимуму энтропии выходных потоков колонны при соблюдении ряда ограничений (формализм Джейнса). В число последних входят уравнения покомпонентного материального баланса, условия нормировки концентраций и уравнение, характерное для энтропийного метода моделирования, которое вводит свойства компонентов и предварительно задает степень разделения в колонне [3].

Расчетные зависимости для определения наиболее вероятных составов продуктовых пото-

ков колонны в проектной постановке задачи имеют вид

$$x_i^+ = z_i / \left[\sum_y + \varepsilon_x \left(\sum_n^- / x_n^+ \right) \left(\sum_i / \alpha_n \right)^{\lambda} \right], \quad i=1, 2, \dots, m, \quad (1)$$

$$x_i^- = z_i / \left[\sum_x + \varepsilon_y \left(\sum_n^+ / x_n^- \right) \left(\sum_i / \alpha_n \right)^{\lambda} \right], \quad i=1, 2, \dots, m, \quad (2)$$

$$\sum_{i=1}^m x_i^+ = 1, \quad (3)$$

где ε_y , ε_x – мольные расходы дистиллята и кубового продукта, приведенные к единице сырья (относительные расходы продуктов); z_i , x_i^+ , x_i^- – мольные концентрации i -го компонента в сырье, дистилляте и кубовом продукте; α_i – коэффициент относительной летучести i -го компонента; m – число компонентов в смеси; n – номер компонента с фиксированной концентрацией; λ – множитель Лагранжа в условной экстремальной задаче.

Распределению (1), (2) отвечает линейно-логарифмическое соотношение

$$\lambda = \ln \left[\sum_i^+ x_n^- \right] \left[\sum_i^- x_n^+ \right] \ln \left(\sum_i / \alpha_n \right)^{-\lambda},$$

справедливое для любых i и n , не равных друг другу. Поскольку это соотношение совпадает с известным уравнением Фенске–Андервуда, то в этой задаче множитель Лагранжа λ имеет физический смысл минимального числа теоретических тарелок для заданного качества разделения и характеризует разделительную способность колонны. Значение λ при проектном расчете находится в результате решения нелинейного уравнения (3) после подстановки в него x_i^+ из уравнения (1).

Следует отметить, что распределение, аналогичное (1), (2), ранее было получено в результате совместного решения уравнений покомпонентного материального баланса колонны и Фенске – Андервуда [4]. Однако в рассматриваемом подходе это распределение является следствием прин-

ципа наиболее вероятного распределения компонентов в продуктовых потоках, который можно получить на основе имеющейся достоверной, но неполной исходной информации. При этом допускается, что составы дистиллята и кубового продукта, рассчитанные для минимального числа тарелок, не зависят от флегмового числа и места ввода питания. Эта информация опускается, т.е. заданному разделению может отвечать множество конструктивных и режимных параметров, которые определяются на последующих этапах [3]. Если же эта информация (или часть ее) известна, то решение задачи можно несколько уточнить, применив итерационный алгоритм, в котором уравнения (1)–(3) используются поочередно для расчета составов выходных потоков каждой из секций колонны [5].

Для поверочного расчета уравнения (1), (2) удобно преобразовать к иному виду

$$x_i^+ = z_i / \left[y + \varepsilon_x \left(\frac{z_i}{\alpha_{zp}} \right)^\lambda \right], \quad i=1, 2, \dots, m, \quad (4)$$

$$x_i^- = z_i / \left[x + \varepsilon_y \left(\frac{z_i}{\alpha_{zp}} \right)^\lambda \right], \quad i=1, 2, \dots, m, \quad (5)$$

где α_{zp} – коэффициент относительной летучести гипотетического граничного компонента (корень уравнения (3)):

$$z_{zp} = x_{zp}^+ = x_{zp}^-.$$

Значение параметра λ в поверочном расчете задается или находится на этапе идентификации математической модели.

Приведенные зависимости для расчета наиболее вероятных составов продуктовых потоков колонны в проектной и поверочной постановках задачи используются при расчетном исследовании и анализе влияния отбора продуктов на разделительную способность колонны.

Оценка степени организованности системы. Принцип минимальной энтропии. В кибернетике степень организованности системы оценивается на основе устраненной системой неупорядоченности или количеством заблокированного разнообразия (критерий Эшби–Ферстера) [2]. В общем виде критерий оценки степени организованности системы записывается следующим образом

$$\eta = \frac{H_{\text{вх}} - H_{\text{вых}}}{H_{\text{вх}}}, \quad (6)$$

где $H_{\text{вх}}$, $H_{\text{вых}}$ – информационные энтропии, оценивающие неупорядоченность потоков на входе и выходе системы.

Поскольку разность в числителе выражения (6) есть количество информации, то критерий можно рассматривать также как информационный $\eta = I/I_{\text{max}}$, где I – количество информации.

Для двухсекционных ректификационных колонн с точностью до размерных множителей можно записать

$$H_{\text{вх}} = H_F = -F \sum_{i=1}^m z_i \ln z_i,$$

$$H_{\text{вых}} = H_D + H_W = -D \sum_{i=1}^m x_i^+ \ln x_i^+ - W \sum_{i=1}^m x_i^- \ln x_i^-,$$

где H_F , H_D , H_W – информационные энтропии сырья, дистиллята и кубового продукта; F , D , W – мольные расходы тех же потоков.

Тогда $\eta = [H_F - (H_D + H_W)]/H_F$. В общем случае число входных и выходных потоков может быть любым.

С помощью такого критерия удобно оценивать разделительную способность ректификационной колонны: чем больше разность $H_F - (H_D + H_W)$, т.е. количество информации, тем выше разделительная способность колонны, т.е. выше качество разделения. Критерий (6) нормирован на единицу. Максимально возможная разделительная способность соответствует $H_D = H_W = 0$. Тогда $I_{\text{max}} = H_F$ и $\eta=1$, что отвечает гипотетическому случаю разделения бинарной смеси на чистые продукты или разделения многокомпонентной смеси на две чистые фракции. Наоборот, когда процесс сводится к простому делению смеси на две части одинакового исходного состава, то $H_D + H_W = H_F$ и $\eta=0$.

В термодинамической интерпретации для процесса ректификации критерий (6) представляет собой отношение термодинамически минимальной работы разделения исходной, близкой к идеальной, смеси состава z_i на потоки с составами x_i^+ и x_i^- к аналогичной работе разделения той же смеси на абсолютно чистые продукты $\eta = A/A_{\text{max}}$, где

$$A = -RT \left(F \sum_{i=1}^m z_i \ln z_i - D \sum_{i=1}^m x_i^+ \ln x_i^+ - W \sum_{i=1}^m x_i^- \ln x_i^- \right);$$

$$A_{\text{max}} = -RTF \sum_{i=1}^m z_i \ln z_i;$$

R – универсальная газовая постоянная; T – термодинамическая температура.

Поскольку последнее выражение записано как критерий относительной термодинамической разделительной способности колонны, то это уменьшает ошибки, связанные с допущением об идеальности смеси, и исключает температуру T . Известно, что такой критерий не противоречит критериям, построенным на технико-экономической оценке [6].

Критерий оценки степени организованности системы применяется как целевая функция в задачах оптимизации процессов разделения [3]. Если величина H_F при этом фиксирована (состав сырья задан), то максимизация η сводится к минимизации энтропии выходных потоков, что соответствует максимуму термодинамической работы разделения A .

Таким образом, в задачах оптимизации, связанных с максимизацией организованности системы при фиксированной энтропии входных потоков, реализуется принцип минимальной энтропии.

Оптимальный отбор продуктов в задаче проектирования. При проектировании ректификационных аппаратов в качестве ограничения выбирается заданная концентрация целевого компонента в одном из продуктовых потоков колонны (x_i^+ или x_i^-). В результате расчета находятся высота колонны, составы выходных потоков, оптимальные отборы продуктов, а также другие режимные и конструктивные параметры.

Для выбора целевой функции при определении оптимального отбора продуктов исследова-

лись зависимости информационного критерия η и параметра λ от величины отбора продуктов. Поскольку параметр λ связан с числом тарелок в колонне, то его минимизация соответствует минимизации капитальных затрат, необходимых для достижения заданного качества разделения.

На рис. 1 в качестве примера показаны графические зависимости $\lambda(\varepsilon_y)$ и $\eta(\varepsilon_y)$, полученные для десятикомпонентной модельной смеси равномерно распределенного состава: $z_i = 0.1$ ($i=1, 2, \dots, 10$), $\alpha_1=10$, $\alpha_i = \alpha_{i-1}-1$ ($i=2, 3, \dots, 10$). Расчеты выполнены для различных значений заданных концентраций каждого из пяти компонентов $n=1, 3, 5, 7, 9$. Из приведенных графиков видно, что в случае обогащения в продукт с заданной концентрацией одного компонента исходной смеси, оба

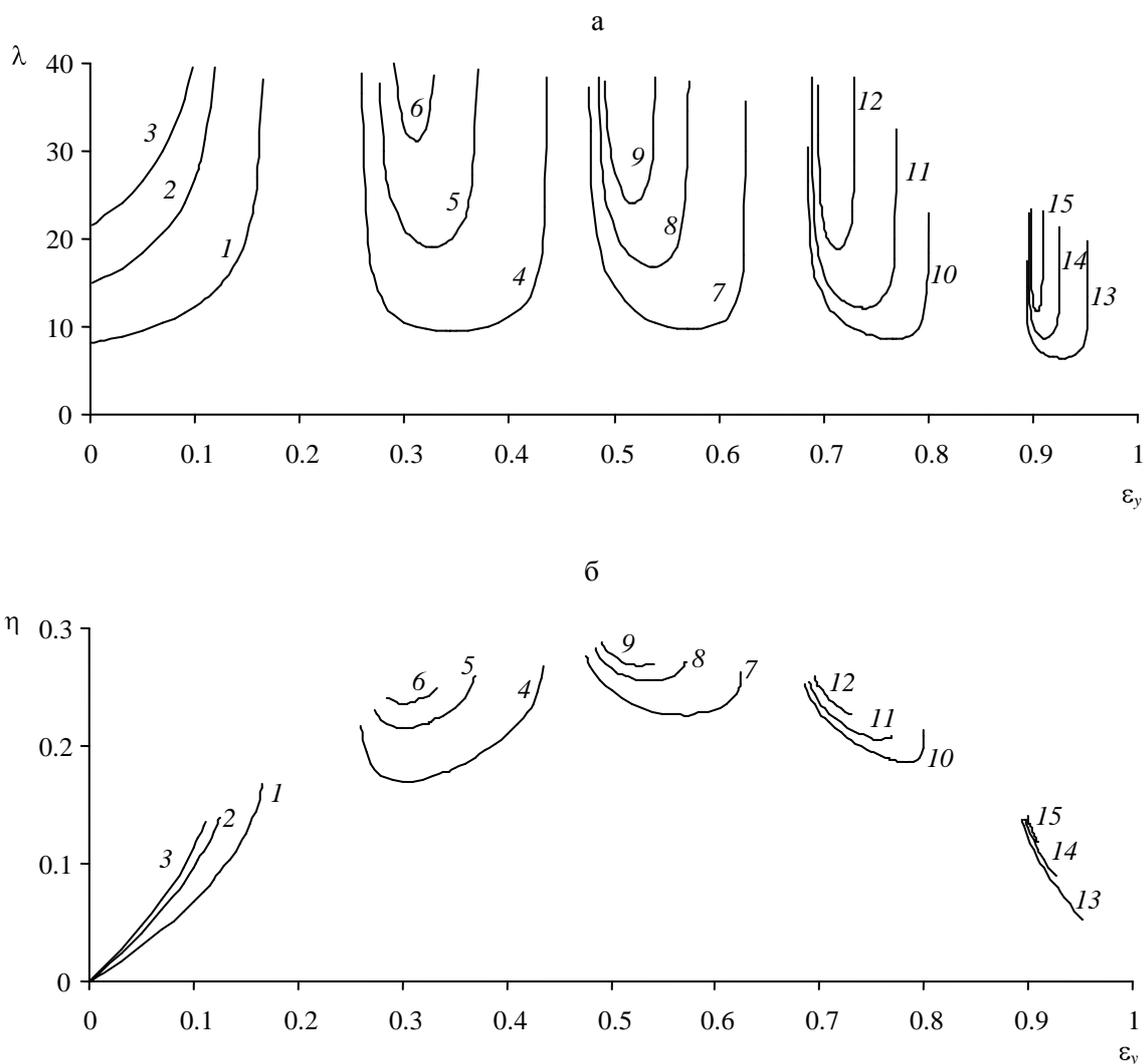


Рис. 1. Зависимости параметра λ (а) и критерия η (б) от относительного отбора дистиллята ε_y для десятикомпонентной смеси в задаче проектирования: 1 - $x_1^+=0.6$; 2 - $x_1^+=0.8$; 3 - $x_1^+=0.9$; 4 - $x_3^+=0.23$; 5 - $x_3^+=0.27$; 6 - $x_3^+=0.3$; 7 - $x_5^+=0.16$; 8 - $x_5^+=0.175$; 9 - $x_5^+=0.185$; 10 - $x_7^+=0.125$; 11 - $x_7^+=0.13$; 12 - $x_7^+=0.137$; 13 - $x_9^+=0.105$; 14 - $x_9^+=0.108$; 15 - $x_9^+=0.11$

Fig. 1. Dependence of λ parameter (a) and η criterion (б) on relative distillate sampling ε_y for ten component mixture in design problem: 1 - $x_1^+=0.6$; 2 - $x_1^+=0.8$; 3 - $x_1^+=0.9$; 4 - $x_3^+=0.23$; 5 - $x_3^+=0.27$; 6 - $x_3^+=0.3$; 7 - $x_5^+=0.16$; 8 - $x_5^+=0.175$; 9 - $x_5^+=0.185$; 10 - $x_7^+=0.125$; 11 - $x_7^+=0.13$; 12 - $x_7^+=0.137$; 13 - $x_9^+=0.105$; 14 - $x_9^+=0.108$; 15 - $x_9^+=0.11$

критерия (λ и η) монотонно возрастают при увеличении отбора этого продукта. При предельном значении отбора, вытекающем из материального баланса по компоненту с заданной концентрацией, например, $\varepsilon_y = z_1/x_1^+$, параметр $\lambda \rightarrow \infty$ (рис. 1а, кривые 1–3). Такой же характер кривых $\lambda(\varepsilon_y)$ и $\eta(\varepsilon_y)$ сохраняется при разделении бинарных смесей.

При заданных концентрациях всех остальных компонентов, зависимости λ от ε_y имеют экстремальный характер с явно выраженным минимумом в области условия максимального потенциального отбора продукта (рис. 1а, кр. 4–15). Диапазон варьирования отборов определяется условиями материального баланса колонны для предельных режимов разделения. Если заданной является концентрация последнего компонента из обогащаемых в продукт, то минимально возможное значение отбора соответствует режиму полного выделения в него всех компонентов легче (тяжелее) целевого, а максимальное – полному выделению в него целевого компонента. Например, когда задана концентрация целевого компонента в дистилляте,

$$\varepsilon_y^{\min} = \sum_{i=1}^{n-1} z_i / \left(\bar{x}_n^+ - x_n^+ \right), \quad \varepsilon_y^{\max} = z_n / x_n^+.$$

Очевидно, что при предельных значениях отборов $\lambda \rightarrow \infty$.

С увеличением четкости разделения смеси в колонне диапазон варьирования отборов сокращается, а оптимальные отборы приближаются к максимальным потенциально возможным значениям, становясь единственными при гипотетическом полном разделении. При этом $\lambda \rightarrow \infty$.

Зависимости критерия η от величины отбора продукта могут иметь как экстремальный, так и монотонный характер. Как правило, экстремальный характер они имеют, если заданная концентрация реализуется при отборах, близких к условию половинного деления смеси (рис. 1б, кр. 4–9), а монотонный – удаленных от этого условия (рис. 1б, кр. 1–3, 13–15). Также возможны случаи, когда при различных значениях заданной концентрации одного и того же компонента кривые $\eta(\varepsilon_y)$ имеют как монотонный (рис. 1б, кр. 12), так и экстремальный характер (рис. 1б, кр. 10–11).

Проведенный анализ зависимостей $\lambda(\varepsilon_y)$ и $\eta(\varepsilon_y)$ позволяет сделать следующие выводы.

1. Зависимости критерия η от величины отбора продукта далеко не всегда имеют экстремальный характер. При их монотонном характере отборы, соответствующие границам области допустимых значений, могут быть реализованы только в колонне с бесконечно большим числом тарелок ($\lambda \rightarrow \infty$). Эти обстоятельства не позволяют

использовать критерий η в качестве целевой функции при выборе оптимального отбора продукта.

2. Зависимости параметра λ от величины отбора продукта для многокомпонентных смесей наоборот всегда имеют явно выраженный экстремальный минимальный характер, что позволяет использовать λ в качестве критерия оптимальности. Исключение составляет рассмотренный случай, когда задана концентрация крайнего по летучести компонента, а также разделение бинарных смесей. В этих случаях значение оптимального отбора можно определять в результате совместного решения задач проектирования и управления, рассмотренных далее.

Оптимальный отбор продуктов в задаче управления. При управлении процессом ректификации используется поверочная модель, по которой могут быть рассчитаны оптимальные режимы работы действующих аппаратов. Ограничением при расчете является высота колонны, а определению подлежат составы выходных потоков, оптимальные отборы продуктов и другие параметры. Ранее было показано [3, 7], что в такой постановке задачи величина отбора продукта является параметром интенсивным и может быть рассчитана из условия максимальной степени организованности системы, т.е. из условия максимума критерия (6). Количество орошения в задаче управления должно быть выбрано таким, чтобы выполнялось требование на качество целевого компонента в выходных потоках.

Численный эксперимент, проведенный с использованием традиционной “потарелочной” модели процесса ректификации, показал, что при достаточно четком разделении оптимальное значение относительного отбора продукта равно суммарной концентрации обогащаемых компонентов в сырье [7]. Например, для верхнего продукта

$$\varepsilon_y^{opt} \approx \sum_{i=1}^k z_i, \quad (7)$$

где k – номер наиболее тяжелого компонента из обогащаемых в дистиллят.

Это соотношение иногда называют условием оптимальной статистики или условием максимального потенциального отбора продукта [7].

В настоящей работе справедливость условия (7) дополнительно проверялась в результате расчетного эксперимента, проведенного на основе энтропийной модели процесса ректификации, ориентированной на поверочный расчет (4), (5).

Анализ полученных результатов показал, что при четком разделении ($\lambda \gg 1$) зависимости

критерия η от относительного отбора дистиллята ε_y (кубового продукта ε_x) имеют несколько локальных экстремумов, число которых в общем случае равно числу возможных вариантов (границ) деления смеси в колонне. При этом отборы, отвечающие экстремумам критерия η , удовлетворяют условию (7) при соответствующем выборе границы деления смеси, а отбор продукта, отве-

чающий глобальному экстремуму критерия η , наиболее близок к дихотомному делению смеси. Условие (7) выполняется тем строже, чем выше степень разделения в колонне (больше значение λ). В гипотетической колонне с неограниченно большим числом тарелок это условие становится единственно возможным при заданной границе деления смеси.

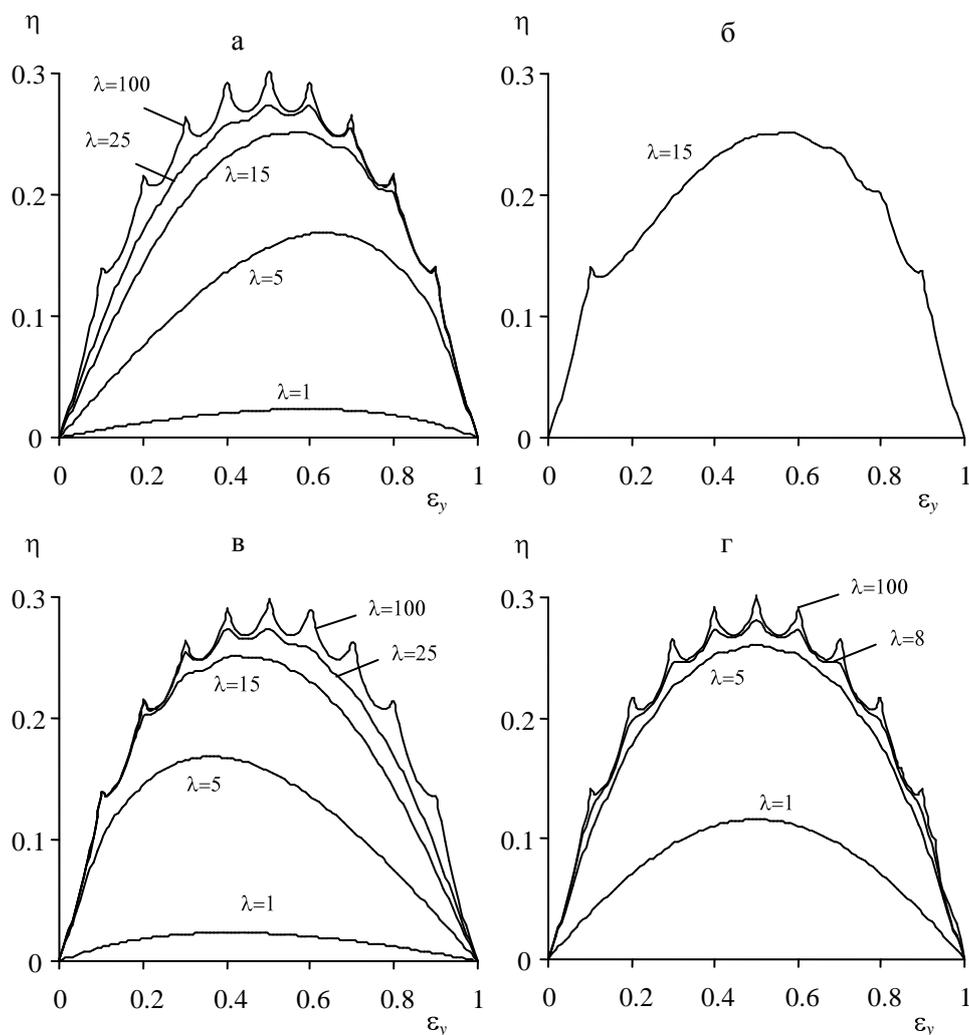


Рис. 2. Зависимости критерия η от относительного отбора дистиллята ε_y для десятикомпонентной смеси в задаче управления: а – $\alpha_1=10$, $\alpha_i=\alpha_{i-1}-1$, $i=2, 3, \dots, 10$; б – $\alpha_1=45$, $\alpha_2=9$, $\alpha_i=\alpha_{i-1}-1$, $i=3, 4, \dots, 10$; в – $\alpha_1=10$, $\alpha_2=5$, $\alpha_3=3.33$, $\alpha_4=2.5$, $\alpha_5=2$, $\alpha_6=1.67$, $\alpha_7=1.43$, $\alpha_8=1.25$, $\alpha_9=1.11$, $\alpha_{10}=1$; г – $\alpha_1=512$, $\alpha_i=\alpha_{i-1}/2$, $i=2, 3, \dots, 10$

Fig. 2. Dependence of η criterion on relative distillate sampling ε_y for ten component mixture in control problem: а – $\alpha_1=10$, $\alpha_i=\alpha_{i-1}-1$, $i=2, 3, \dots, 10$; б – $\alpha_1=45$, $\alpha_2=9$, $\alpha_i=\alpha_{i-1}-1$, $i=3, 4, \dots, 10$; в – $\alpha_1=10$, $\alpha_2=5$, $\alpha_3=3.33$, $\alpha_4=2.5$, $\alpha_5=2$, $\alpha_6=1.67$, $\alpha_7=1.43$, $\alpha_8=1.25$, $\alpha_9=1.11$, $\alpha_{10}=1$; г – $\alpha_1=512$, $\alpha_i=\alpha_{i-1}/2$, $i=2, 3, \dots, 10$

С понижением четкости разделения (уменьшением λ) кривые $\eta(\varepsilon_y)$ сглаживаются, некоторые локальные экстремумы могут исчезать, а оставшиеся смещаются в область отборов, соответствующих половинному делению смеси. При этом, в первую очередь, исчезают экстремумы, находящиеся на границе деления компонентов, имеющих наиболее близкие между собой значения коэффициентов относительных летучестей, а

также экстремумы, отвечающие отборам, наиболее удаленным от условия деления смеси пополам. Это, в частности, видно из анализа приведенных на рис. 2 кривых $\eta(\varepsilon_y)$ для рассмотренной ранее десятикомпонентной модельной смеси равномерно распределенного состава. Так, в примере на рис. 2а первоначально исчезает экстремум на границе деления компонентов 1 и 2 (для этих компонентов $\alpha_1/\alpha_2=1.111$), затем – на границе деления

компонентов 2 и 3 ($\alpha_2/\alpha_3=1.125$) и т.д. Если изменить коэффициент относительной летучести первого компонента – принять $\alpha_1=45$, то $\alpha_1/\alpha_2=5$ и локальный экстремум на границе деления компонентов 1 и 2 при $\lambda=15$ сохранится (рис. 2б). В следующем примере (рис. 2в) коэффициенты относительных летучестей компонентов выбраны так, что для них $\alpha_{m-i}/\alpha_{m-i+1}$ равно α_i/α_{i+1} , принятому в первом примере (рис. 2а). Здесь, наоборот, первоначально исчезает экстремум на границе деления компонентов 10 и 9, затем 9 и 8 и т.д. Такая специфика разделения объясняется, по-видимому, тем, что при низкой четкости разделения компоненты с близкими коэффициентами относительных летучестей попадают в продукт практически неразделенными.

При разделении смесей с постоянным отношением α_i/α_{i+1} , $i=1,2,\dots, 9$ для любых пар смежных компонентов кривые $\eta(\varepsilon_y)$ становятся симметричными (рис. 2г). В этом случае при уменьшении четкости разделения локальные экстремумы попарно исчезают с левой и правой ветви кривой, а оставшиеся смещаются в область отборов, соответствующих дихотомному делению смеси. Если в смеси с такими свойствами компонентов существует граница деления, отвечающая условию $\sum_{i=1}^k z_i = 0.5$, то соответствующий ей экстремум сохраняет свое положение при любом значении λ (рис. 1г, $k=5$).

При низкой четкости разделения для всех типов смесей зависимости η от ε_y имеют только один экстремум, который находится в области половинного деления смеси (рис. 2а, 2в, 2г, $\lambda=1, 5$).

Для бинарной ректификации при равных концентрациях компонентов в сырье ($z_1=z_2=0.5$) для всего теоретически возможного диапазона разделения ($z_1 < x_1^+ \leq 1$) оптимальное значение отбора дистиллята $\varepsilon_y^{opt} = z_1$, т.е. условие (7) выполняется строго. Для сырья другого состава отклонения от (7) возрастают с уменьшением четкости разделения смеси в колонне.

Интересно также отметить, что для бинарных смесей отбор, найденный из условия максимума критерия (6), практически равен отбору, полученному из условия равенства энтропий дистиллята и кубового продукта $H_D=H_W$ [8].

Анализ зависимости разделительной способности ректификационной колонны от величины отбора продукта позволяет сделать следующие выводы.

1. При достаточно высокой четкости разделения для каждой возможной границы деления смеси значение оптимального отбора продуктов

определяется условием оптимальной статики (7), которое соответствует одному из экстремумов критерия η .

2. Глобальная оптимальная граница разделения соответствует делению смеси пополам (принцип дихотомии). Учитывая дискретный характер смесей, глобальная граница соответствует делению, наиболее близкому к дихотомному. При любой другой границе деления разделительная способность колонны ниже максимально возможной.

3. Отличная от глобальной оптимальной граница деления смеси на одной из колонн многоколонной ректификационной установки приводит к неоптимальной структуре ректификационной системы в целом [3].

4. Отсутствие экстремума на кривой $\eta(\varepsilon_y)$ при отборе, определенном из условия (7), свидетельствует о недостаточной разделительной способности колонны для заданной границы деления смеси.

Системная задача проектирования и управления. Системность принятых критериев оптимальности проверялась в результате сопоставления отборов продуктов, найденных в задачах проектирования и управления. В проектном расчете при фиксированной концентрации целевого компонента определялся оптимальный отбор дистиллята из условия минимума λ и находилось соответствующее ему значение λ . При поверочном расчете принималось постоянным значение λ , найденное в проектном расчете, и определялся оптимальный отбор из условия максимума η .

Результаты выполненных расчетов показывают, что найденные таким образом оптимальные отборы продуктов близки, и, следовательно, принятые критерии оптимальности непротиворечивы (системны). С увеличением четкости разделения смеси в колонне близость значений оптимальных отборов в проектном и поверочном расчетах между собой и условием (7) возрастает. Это видно, в частности, из таблицы, в которой приведены результаты расчета основных параметров ректификационной колонны, разделяющей четырехкомпонентную модельную смесь: $z_1=0.2$, $z_2=0.35$, $z_3=0.3$, $z_4=0.15$, $\alpha_1=4$, $\alpha_2=3$, $\alpha_3=2$, $\alpha_4=1$ при различных значениях заданных концентраций трех компонентов $n=1, 2, 3$.

Кроме этого, полученный результат позволяет сделать вывод о идентичности двух внешне различных постановок задачи расчета ректификационной колонны: проектной – задана концентрация в одном из продуктов, требуется найти оптимальный отбор, и поверочной – задано минимальное число тарелок (мощность разделения), требу-

ется найти оптимальный отбор, при котором бы наилучшим образом реализовывалась заданная мощность разделения.

Системное решение задач проектирования и управления можно также получить, применив алгоритм их совместного решения с привлечением зависимостей (3)–(5). В этом случае в расчетной процедуре дополнительно возникают два итерационных цикла. Во внешнем цикле находится значение λ из условия обеспечения заданной концентрации целевого компонента в одном из про-

дуктов, а во внутреннем – значение оптимального отбора (ε_y или ε_x) из условия максимума η . Алгоритм отличается сложностью расчета, однако отборы продуктов, полученные на этапе проектирования, будут оптимальными и при управлении действующим аппаратом. Рассчитанные по такому алгоритму оптимальные отборы продуктов приведены в таблице. Видно, что их значения близки к отборам, найденным независимо в задачах проектирования и управления.

Таблица

Оптимальный отбор продуктов в задачах проектирования и управления
Table. Optimal product sampling in design and control problems

n	Задача проектирования $x_n^+ = \text{const}; \lambda(\varepsilon_y) \rightarrow \min$				Задача управления $\lambda = \text{const}; \eta(\varepsilon_y) \rightarrow \max$			Совместное решение задач проектирования и управления $x_n^+ = \text{const}; \eta(\varepsilon_y) \rightarrow \max$		
	x_n^+	λ_{\max}	$\varepsilon_y^{\text{opt}}$	η	x_n^+	$\varepsilon_y^{\text{opt}}$	η_{\max}	λ	$\varepsilon_y^{\text{opt}}$	η_{\max}
1	0.970	26.156	0.200*	0.332	0.956	0.205	0.334	29.767	0.204	0.347
1	0.990	33.906	0.200*	0.357	0.987	0.201	0.358	36.281	0.201	0.362
2	0.580	10.899	0.536	0.354	0.579	0.548	0.355	10.977	0.548	0.356
2	0.620	17.488	0.541	0.450	0.620	0.549	0.453	17.465	0.549	0.453
3	0.347	10.543	0.853	0.275	0.344	0.843	0.281	11.383	0.846	0.288
3	0.352	16.063	0.851	0.307	0.352	0.849	0.309	16.096	0.850	0.309

Примечание: * значение отбора получено из условия (7)
Note: * sampling value was obtained from condition (7)

Особенности ректификации непрерывных смесей. Известно, что для непрерывных смесей в качестве характеристики фракционного состава выступает кривая истинных температур кипения (ИТК) или функция распределения $e(T)$, где e – мольная доля отгона; T – температура кипения точечного микрокомпонента (микрофракции). В расчетах же используют дифференциальную функцию распределения состава – зависимость тангенса угла наклона кривой ИТК от температуры кипения $Z(T) = de(T)/dT$.

Для непрерывных смесей дифференциальные функции распределения составов продуктовых потоков колонны также можно получить как наиболее вероятные, отвечающие максимуму энтропии выходных потоков при соблюдении ограничений, аналогичных ректификации многокомпонентных смесей [9]. Окончательные расчетные зависимости после введения понятия температурной границы разделения имеют вид

$$X^+(T) = Z(T)dT / \left[\int_y + \varepsilon_x \left(\frac{Z(T)}{\alpha(T_{zp})} \right)^{\lambda} \right], \quad (8)$$

$$X^-(T) = Z(T)dT / \left[\int_x + \varepsilon_y \left(\frac{Z(T)}{\alpha(T_{zp})} \right)^{\lambda} \right], \quad (9)$$

$$\int_{T_n}^{T_k} X^+(T)dT = 1, \quad (10)$$

где $Z(T)$, $X^+(T)$, $X^-(T)$ – дифференциальные функции распределения составов сырья, дистиллята и кубо-

вого продукта; $\alpha(T)$ – функция коэффициента относительной летучести от температуры кипения микрокомпонента; T_n , T_k – температуры начала и конца кипения смеси; T_{zp} – значение температурной границы разделения смеси: $Z(T_{zp}) = X^+(T_{zp}) = X^-(T_{zp})$.

Зависимости (8)–(10) позволяют проводить расчет как в проектной, так и поверочной постановках задачи. В поверочном расчете при заданных $Z(T)$, $\alpha(T)$, ε_y , T_n , T_k и λ (параметр идентификации модели) из условия нормировки (10) определяется значение T_{zp} , а функции распределения составов $X^+(T)$ и $X^-(T)$ рассчитываются по формулам (8), (9). В проектном расчете вместо параметра λ задается концентрация целевой фракции в одном из продуктовых потоков колонны, а определяются λ , T_{zp} , $X^+(T)$ и $X^-(T)$. В этом случае в расчетной процедуре возникают два итерационных цикла – один по λ , другой по T_{zp} .

Критерий относительной оценки качества разделения (η) для ректификационных колонн, разделяющих непрерывные смеси, сохраняет свой вид (6), однако энтропии потоков рассчитывают иначе

$$H_{\text{ex}} = -F \int_{T_n}^{T_k} Z(T) \ln Z(T) dT,$$

$$H_{\text{был}} = -D \int_{T_n}^{T_k} X^+(T) \ln X^+(T) dT - W \int_{T_n}^{T_k} X^-(T) \ln X^-(T) dT$$

При отсутствии разделения $H_{\text{вх}}=H_{\text{вых}}$ и $\eta=0$. Максимально возможная разделительная способность соответствует гипотетическому полному разделению непрерывной смеси пополам. При этом $\eta=0.5$.

Поскольку коэффициент относительной летучести микрокомпонента связан с его температурой кипения, то возможна иная форма представления дифференциальных функций распределения составов с заменой температуры как аргумента распределения на коэффициент относительной летучести. В этом случае в выражениях (8)–(10) следует подставить вместо T_n , T_k , $Z(T)$, $X^+(T)$, $X^-(T)$, $\alpha(T)$, $\alpha(T_{zp})$, соответственно α_n , α_k , $Z(\alpha)$, $X^+(\alpha)$, $X^-(\alpha)$, α , α_{zp} . Здесь α_n , α_k – коэффициенты относительной летучести самого легкого и самого тяжелого микрокомпонента исходной смеси; α_{zp} – то же для микрокомпонента, лежащего на температурной границе разделения.

Расчетные зависимости (8)–(10) и их аналоги, полученные в результате замены аргумента функций распределения, использовались при анализе разделительной способности колонн в случае ректификации непрерывных смесей. На рис. 3 приведены результаты расчета, полученные для модельной смеси равномерно распределенного состава: $Z(\alpha)=0.25$, $\alpha_n=1$, $\alpha_k=5$.

Из рис. 3а видно, что в отличие от дискретных смесей для непрерывных смесей в условиях свободно выбираемой четкости разделения (поверочная постановка задачи) максимум критерия (6) всегда один и находится он в области дихотомного разделения. При этом условие дихотомии выполняется тем строже, чем выше четкость разделения в колонне. Моноэкстремальность кривых $\eta(\varepsilon_y)$ даже в условиях четкого разделения (например, при $\lambda=100$) показывает, что явление непрерывности качественно изменяет поведение системы в области, далекой от термодинамического равновесия ($\lambda=1$).

Таким образом, для непрерывных смесей условие, аналогичное (7), позволяет определить не оптимальный отбор продукта, соответствующий максимуму критерия η , а потенциально возможный, равный содержанию обогащаемой фракции в сырье

$$\varepsilon_y^{nom} = \int_{T_n}^{T_{zp}} Z(T) dT \cdot$$

Однако при фиксированной температурной границе деления смеси значение отбора продукта можно однозначно рассчитать по модели (8)–(10). Для этого достаточно включить в состав исходных данных вместо отбора одного из про-

дуктов значение температурной границы разделения (или α_{zp}), а отбор находить в результате решения нелинейного уравнения (10).

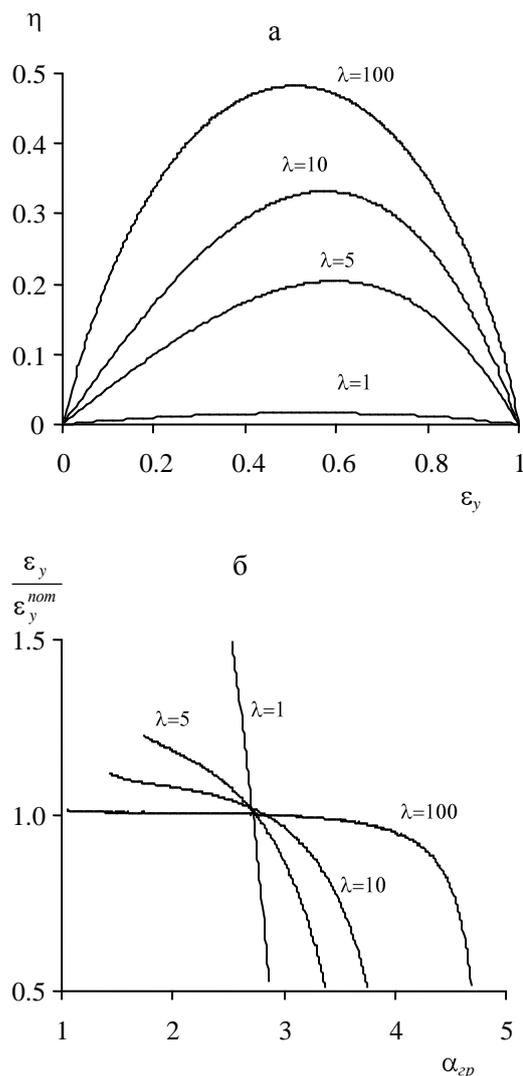


Рис. 3. Зависимости критерия η от относительного отбора дистиллята ε_y (а) и отношения $\varepsilon_y / \varepsilon_y^{nom}$ от коэффициента относительной летучести граничного компонента α_{zp} (б) для непрерывной смеси при различных значениях λ

Fig. 3. Dependence of η criterion on relative distillate sampling ε_y (а) and $\varepsilon_y / \varepsilon_y^{nom}$ ratio on relative volatility index of α_{zp} of boundary component (б) for continuous mixture at various λ values

На рис. 3б приведены зависимости отношения найденного таким образом отбора продукта (ε_y) к потенциально возможному отбору (ε_y^{nom}) от температурной границы разделения модельной смеси, заданной значением α_{zp} , при различной разделительной мощности колонн (различных λ). Видно, что для всех λ температурные границы, при которых $\varepsilon_y / \varepsilon_y^{nom} = 1$, близки и находятся в области половинного деления смеси. При любой другой границе деления $\varepsilon_y = \varepsilon_y^{nom}$ только в гипотетической колонне с неограниченно большим чис-

лом тарелок. Эта особенность процесса ректификации характерна для всех типов непрерывных смесей (включая смеси нефтяного происхождения) и диктуется, по всей вероятности, наличием упомянутого выше универсального состояния дихотомного разделения.

Анализ эффективности ректификационных аппаратов. Процесс ректификации обладает интересным свойством: на действующей колонне, т.е. при фиксированном числе тарелок, можно легко повысить концентрацию целевого компонента, если уменьшить относительный отбор соответствующего продукта. Это означает повышение качества за счет уменьшения количества. Возможен и обратный эффект, т.е. увеличение количества за счет качества. В этом отношении информационный критерий оценки степени организованности системы η , будучи комплексным, предоставляет уникальную возможность разрешить компромисс между количеством и качеством, поскольку критерий η по определению содержит как концентрации компонентов (x_i^+ , x_i^-), так и отборы продуктов (ε_y , ε_x).

Таким образом, в оптимально спроектированной колонне максимальная мощность разделения должна отвечать требуемой концентрации целевого компонента. На этом принципе может быть построена методика обследования действующих ректификационных аппаратов. Такая методика включает два этапа.

На первом этапе при фиксированном флегмовом режиме в колонне устанавливается оптимальный отбор продукта ε_y (или ε_x) без какого-либо ограничения на концентрацию целевого компонента x_n в одном из продуктов (x_n^+ или x_n^-).

На втором этапе экспериментально исследуется зависимость концентрации целевого компонента x_n от флегмового числа R . Типичные результаты такого исследования показаны на рис. 4.

В режиме 1 колонна в условиях оптимального отбора не достигает необходимой мощности разделения, т.е. в продуктивном потоке не обеспечивается требуемое значение концентрации целевого компонента. Это обстоятельство свидетельствует о том, что ректификационная колонна спроектирована не оптимально и в ней либо недостает необходимого числа массообменных тарелок, либо тарелки недостаточно эффективны с точки зрения интенсивности процесса массообмена. Если до проведения обследования колонна выходила на нужный режим с $x_n=a$, где a – величина заданной концентрации, то это достигалось только за счет того, что часть целевого компонента

переходила в другой продукт (достигалось качество за счет количества). Режим 2 соответствует некоторому избытку массообменных тарелок в колонне. В таком аппарате при необходимости можно получать продукт лучшего качества, чем $x_n=a$. Режим 3 или близкий к нему свидетельствует об оптимально спроектированной колонне.

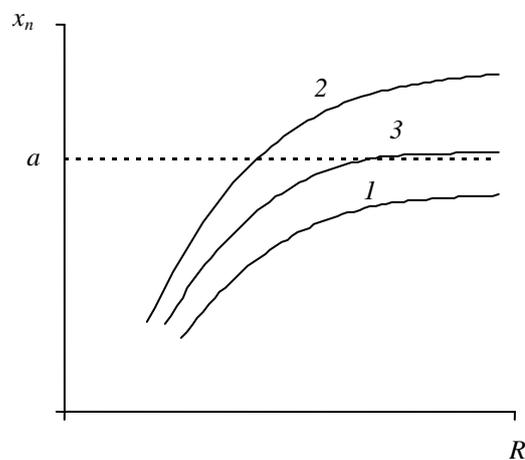


Рис. 4. Характер зависимости концентрации целевого компонента x_n от флегмового числа R для колонн с различной мощностью разделения: 1 – недостаточной; 2 – избыточной; 3 – оптимальной

Fig. 4. Dependence character of target component concentration x_n on reflux ratio R for columns with various separation capacities: 1 – insufficient; 2 – excess; 3 – optimal

Заключение. Энтропийно-информационный анализ расширяет традиционный термодинамический метод, добавляя к задачам описания процессов (принцип максимума энтропии) задачи оптимизации (принцип минимума энтропии). Применение этих двух принципов позволяет системно провести постановку и решение задачи выбора величины отборов продуктов при проектировании ректификационных аппаратов и управлении ими.

ЛИТЕРАТУРА

1. Jaynes E.T. // Physical Review. 1957. V. 106. N 4. P. 620-630.
2. Эшби У.Р. Введение в кибернетику. М.: ИЛ. 1959. 432 с.; Ashby W. R. An Introduction to Cybernetics. M.: InLit. 1959. 432 p. (in Russian).
3. Балунув А.И., Майков В.П. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2003. Т. 46. Вып. 9. С. 54-67; Balunov A.I., Maiykov V.P. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2003. V. 46. N 9. P. 54-67 (in Russian).
4. Михайловский Б.Н. // Хим. пром-ть. 1954. № 4. С. 45-49; Mikhailovskiy B.N. // Khim. Prom. 1954. N 4. P. 45-49 (in Russian).
5. Балунув А.И., Дзюба О.В., Майков В.П. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1996. Т. 39. Вып. 1-2. С. 86-89; Balunov A.I., Dzuba O.V., Maiykov V.P. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 1996. V. 39. N 1-2. P. 86-89 (in Russian).

6. **Чайченец Н.С., Майков В.П., Усюкин И.П.** // Теоретич. основы химич. технологии. 1977. Т. XI. № 4. С. 598–605; **Chaiyuchenets N.S., Maiykov V.P., Usyukin I.P.** // Theoretich. Osnovy khimich. tekhnologii. 1977. V. XI. N 4. P. 598–605 (in Russian).
7. **Гальцов А.В., Майков В.П.** // Теоретич. основы хим. технологии. 1973. Т. VII. № 2. С. 170–175; **Galtsov A.V., Maiykov V.P.** // Theoretich. Osnovy khim. tekhnologii. 1973. V. VII. N 2. P. 170–175 (in Russian).
8. **Майков В.П.** // Доклады АН СССР. 1974. Т. 215. № 6. С. 1421–1424; **Maiykov V.P.** // Doklady AN USSR. 1974. V. 215. N 6. P. 1421–1424 (in Russian).
9. **Майков В.П., Моругин К.К., Караваяев Н.М.** // Доклады АН СССР. 1978. Т. 239. № 5. С. 1157–1160; **Maiykov V.P., Morugin K.K., Karavaev N.M.** // Doklady AN USSR. 1978. V. 239. N 5. P. 1157–1160 (in Russian).

Кафедра кибернетики

УДК 574.6.663.1

О.О. Бабич, А.Ю. Просеков, Л.С. Солдатова

МОДЕЛИРОВАНИЕ НЕПРЕРЫВНОГО БИОТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО ПРОЦЕССА ПОЛУЧЕНИЯ L-ФЕНИЛАЛАНИН-АММОНИЙ-ЛИАЗЫ

(Кемеровский технологический институт пищевой промышленности)
e-mail: olich.43@mail.ru, aprozegov@rambler.ru, soldatovals1984@mail.ru

*Рассмотрены аспекты математического моделирования непрерывного биотехнологического процесса получения L-фенилаланин-аммоний-лиазы – фермента, используемого в терапии фенилкетонурии. За основу изучения кинетики процесса получения L-фенилаланин-аммоний-лиазы с использованием пигментных дрожжей *Rhodotorula rubra* Y1193 положено кинетическое соотношение Людекинга-Пайри. В результате моделирования непрерывного биотехнологического процесса получения L-фенилаланин-аммоний-лиазы охарактеризованы основные закономерности процесса, позволяющие оптимизировать концентрацию фермента в производственных условиях.*

Ключевые слова: L-фенилаланин-аммоний-лиаза, математическая модель, кинетика, штамм микроорганизмов, биомасса, субстрат, кинетическое соотношение Людекинга-Пайри

ВВЕДЕНИЕ

L-фенилаланин-аммоний-лиаза (PAL, КФ 4.3.1.5) катализирует реакцию обратимого дезаминирования L-фенилаланина до *транс*-коричной кислоты и аммиака [1]. Фермент представляет интерес как в качестве терапевтического средства для лечения фенилкетонурии, так и для производства полноценных продуктов питания, не содержащих фенилаланин [1, 2]. Кроме медицинской отрасли фермент находит применение в биотехнологии производства L-фенилаланина [3].

В настоящее время возрос интерес к биотехнологическим способам получения PAL, поскольку она может быть выделена из природных источников. Фермент обнаружен в водорослях, актиномицетах, двенадцати видах базидиомицетов, разрушающих древесину [4, 5]. Среди микроорганизмов, обладающих L-фенилаланин-аммоний-лиазной активностью, находятся некоторые штам-

мы красных дрожжей *Rhodotorula*, *Rhodospiridium* и *Sporobolomyces* и два представителя актиномицетов – продуцентов митомицина [6, 7]. У бактерий L-фенилаланин-аммоний-лиазная активность не обнаружена.

Научные исследования, направленные на биотехнологическое получение PAL, активно ведутся за рубежом [8, 9]. Известны работы по получению PAL с использованием растительного сырья: табака, петрушки, земляники, бобов, люцерны, картофеля, горчицы. Имеются сведения о наличии L-фенилаланин-аммоний-лиазной активности у тридцати двух штаммов микроорганизмов [10].

Важное значение в изучении биотехнологического способа получения PAL принадлежит кинетике процесса, описывающей соотношение для удельной скорости роста, отражающей характер синтеза. В биореакторе происходит сложный про-

цесс микробиологического синтеза, на ход которого оказывают влияние внутренние и внешние факторы: концентрация компонентов питательной среды и продуктов биосинтеза, pH, pO₂, pCO₂, температура среды, условия аэрации и перемешивания.

В основе изучения кинетики сложного биотехнологического процесса лежит модель Людекинга-Пайри [11], уравнения которой имеют вид:

$$\frac{dX}{dt} = \mu X \quad (1)$$

$$\frac{dP}{dt} = \alpha \frac{dX}{dt} + \beta X \quad (2)$$

В ряде работ [12-14] для описания кинетики процесса образования продукта в соответствии с уравнением (2) исследуют процессы биосинтеза с различными штаммами микроорганизмов и различными видами сырья, что отражается на изменении вида выражения для удельной скорости роста за счет введения коэффициентов, учитывающих особенности синтеза.

Анализ литературных источников позволяет сделать следующий вывод. В зависимости от вида штамма, используемого в исследовании, и вида субстрата проявляются различные особенности процесса, которые отражаются в кинетическом уравнении при введении каких-либо коэффициентов или изменении их численных значений [15]. Целесообразно использовать кинетическое соотношение, максимально учитывающее различные особенности процесса. Если та или иная особенность не проявляется, соответствующий коэффициент кинетического соотношения будет незначимым.

В настоящей работе проведено математическое моделирование непрерывного биотехнологического процесса получения L-фенилаланин-аммоний-лиазы.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Для моделирования непрерывного процесса биотехнологического получения PAL использовано кинетическое соотношение Людекинга – Пайри, согласно которому система уравнений математической модели для непрерывного процесса имеет вид [15]:

$$\mu_{\max} \frac{K_{ix} S X (P_{mx} - P)}{K_{sx} K_{ix} + K_{sx} + K_{ix} S + S^2} - DX = 0 \quad (3)$$

$$D(S_f - S) - q_{s \max} \frac{K_{ix} S X (P_{ms} - P)}{K_{ss} K_{is} + K_{ss} + K_{is} S + S^2} = 0 \quad (4)$$

$$\alpha \mu_{\max} \frac{K_{ix} S X (P_{mx} - P)}{K_{sx} K_{ix} + K_{sx} + K_{ix} S + S^2} +$$

$$+ q_{p \max} \frac{K_{ip} S X (P_{mp} - P)}{K_{sp} K_{ip} + K_{sp} + K_{ip} S + S^2} - DP = 0 \quad (5)$$

Для моделирования процесса необходимо решить систему уравнений (3)-(5) при различных значениях входных переменных S_f и D .

Далее необходимо ввести следующие обозначения:

$$M_x = P_{mx} - P_{ix}; \quad M_s = P_{ms} - P_{is};$$

$$M_p = P_{mp} - P_{ip} \quad (6)$$

$$N_x(S) = \mu_{\max} \frac{K_{ix} S}{K_{sx} K_{ix} + K_{sx} + K_{ix} S + S^2} = 0 \quad (7)$$

$$N_s(S) = q_{s \max} \frac{K_{ix} S}{K_{ss} K_{is} + K_{ss} + K_{is} S + S^2} = 0 \quad (8)$$

$$N_p(S) = q_{p \max} \frac{K_{ip} S}{K_{sp} K_{ip} + K_{sp} + K_{ip} S + S^2} = 0 \quad (9)$$

С учетом принятых обозначений система (3)-(5) примет вид:

$$\frac{N_x}{M_x} (P_{mx} - P) X - DX = 0 \quad (10)$$

$$D(S_f - S) - \frac{N_s}{M_s} (P_{ms} - P) X = 0 \quad (11)$$

$$\alpha DX + \frac{N_p}{M_p} (P_{mp} - P) X - DP = 0 \quad (12)$$

Из уравнения (10) следует, что:

$$\frac{N_x}{M_x} (P_{mx} - P) = D \quad (13)$$

Поскольку N_x зависит только от S , уравнение (13) позволяет установить предельное значение D процесса.

Если величина потока D имеет значение, при котором субстрат с концентрацией S_f полностью вымывается из аппарата, дальнейшее увеличение D смысла не имеет. Это условие можно выразить:

$$\frac{N_x(S_f)}{M_x} P_{mx} = D_{\text{пред}} \quad (14)$$

Отсюда условие реализуемости непрерывного процесса имеет вид:

$$D < D_{\text{пред}}, \quad (15)$$

$$\text{где } D_{\text{пред}} = \mu_{\max} \frac{K_{ix} S_f P_{mx}}{K_{sx} K_{ix} + K_{sx} + K_{ix} S_f + S^2} (P_{mx} - P_{ix}) \quad (16)$$

Затем для решения системы уравнений (10)-(12) необходимо выполнить следующие преобразования. Из (10):

$$P = P_{mx} - \frac{DM_x}{N_x} \quad (17)$$

$$\text{Из (11): } \frac{M_s D (S_f - S)}{N_s (P_{ms} - P)} = X \quad (18)$$

$$\text{Обозначив } M_p/N_p = a; \quad M_s/N_s = b; \quad M_x/N_x = c, \quad (19)$$

$$\text{получим } P = P_{mx} - cD \quad (20)$$

$$X = b \frac{D(S_f - S)}{P_{ms} - P} \quad (21)$$

$$X (Da + (P_{mp} - P)) - DP a = 0 \quad (22)$$

Алгоритм моделирования процесса получения PAL формируется на основании представленных математических закономерностей и включает следующие стадии:

- задание значения S на выходе из биореактора;
- расчет N_x, N_s, N_p по (7)– (9), M_x, M_s, M_p по (6), a, b, c по (19);
- расчет P по (20), X по (21);
- проверка правильности задания S по (22).

Таким образом, алгоритм включает процедуру поиска величины S методом нелинейной оптимизации функции одной переменной.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В настоящей работе исследовали процесс получения PAL с использованием пигментных дрожжей *Rhodotorula rubra* Y1193, которые согласно литературным данным [17] обладают L-фенилаланин-аммоний-лиазной активностью.

Для моделирования процесса получения PAL использовали кинетическое соотношение Людекинга-Пайри и следующие допущения:

1) реальный биотехнологический процесс можно представить математической моделью, определяющей характер связи между существенными переменными и управляющими воздействиями;

2) только один компонент питательной среды обуславливает скорость роста микроорганизмов (данный компонент обычно называется лимитирующим), другие компоненты питательной среды находятся в избытке по отношению к их потребности;

3) неучитываемые факторы входят в параметры модели, которые не меняются в ходе процесса;

4) из-за небольших объемов подачи лимитирующего субстрата (фенилаланина) не учитывается изменение рабочего объема биореактора.

Изучали зависимости биомассы, концентрации субстрата и концентрации продукта от концентрации субстрата в потоке для двух значений величины потока (рис. 1, 2), после чего рассчитывали продуктивность, являющуюся основной характеристикой процесса биосинтеза:

$$Q_p = DP \quad (23)$$

Кривая зависимости продуктивности процесса от концентрации субстрата в потоке (S_f) аналогична по форме кривым (3) на рис. 1 и 2. Исследовалась также зависимость продуктивности Q_p от величины потока D , результаты представлены на рис. 3.

В результате проведенного математического моделирования можно сделать следующие выводы. При значении величины потока $D = 0,50 \text{ ч}^{-1}$ кривая зависимости концентрации PAL (и продуктивности) от концентрации субстрата в потоке S_f

имеет максимум. При снижении величины потока D до $0,25 \text{ ч}^{-1}$ данная кривая постепенно выходит на плато, что свидетельствует о насыщении системы по синтезируемому продукту.

Исходя из полученных данных, появляется возможность при осуществлении технологического процесса получения PAL регулировать выход конечного продукта путем варьирования концентрации субстрата в потоке.

Результаты, представленные на рис. 2, свидетельствуют о том, что при одной и той же величине потока и разных значениях концентрации субстрата в потоке концентрация PAL (и продуктивность процесса) не изменяются. Данное обстоятельство позволяет оптимизировать концентрацию субстрата в потоке в ходе технологического процесса получения фермента.

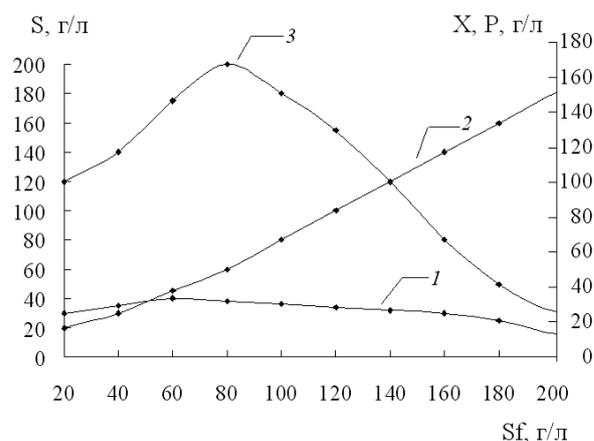


Рис. 1. Зависимости биомассы (1), концентрации субстрата (2) и концентрации продукта (3) от концентрации субстрата в потоке (S_f) при величине потока $D = 0,50 \text{ ч}^{-1}$

Fig. 1. Dependences of biomass (1), concentration of substrate (2) and concentration of product (3) on concentration of substrate in flow (S_f) at magnitude of flow $D = 0,50 \text{ h}^{-1}$

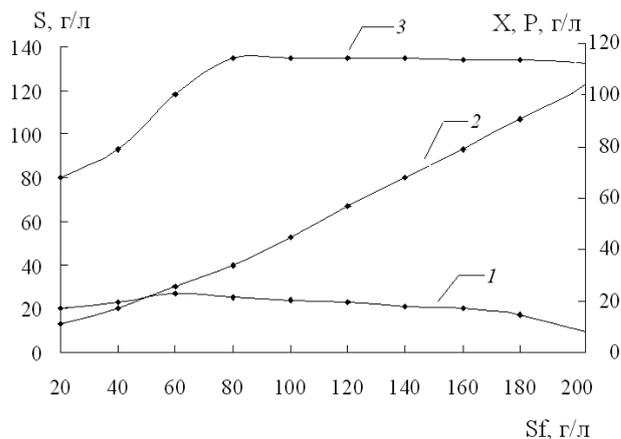


Рис. 2. Зависимости биомассы (1), концентрации субстрата (2) и концентрации продукта (3) от концентрации субстрата в потоке (S_f) при величине потока $D = 0,25 \text{ ч}^{-1}$

Fig. 2. Dependences of biomass (1), concentration of substrate (2) and concentration of product (3) on concentration of substrate in flow (S_f) at magnitude of flow $D = 0,25 \text{ h}^{-1}$

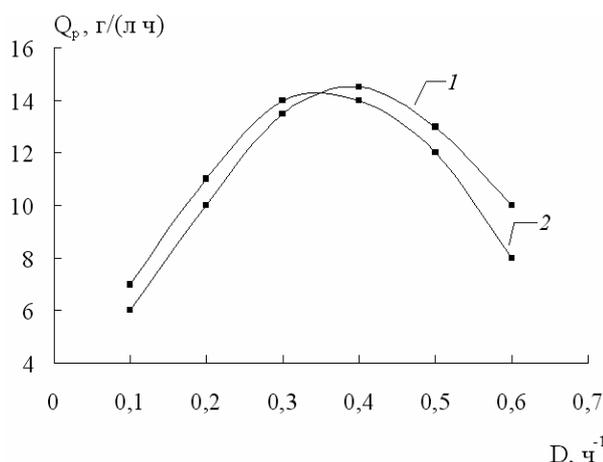


Рис. 3. Зависимости продуктивности от величины потока при различных концентрациях субстрата в поступающем потоке:

1 – $S_f=80$ г/л, 2 – $S_f=120$ г/л

Fig. 3. Dependences of efficiency on flow magnitude at various concentration of substrate in feeding flow: 1 – $S_f=80$ g/l, 2 – $S_f=120$ g/l

Из рис. 3 можно сделать вывод о том, что на кривых зависимости продуктивности процесса от величины потока также имеются экстремумы, что дает возможность регулировать технологический процесс получения PAL подбором оптимальных условий.

ВЫВОДЫ

Предложен алгоритм расчета основных параметров технологического процесса получения L-фенилаланин-аммоний-лиазы с использованием пигментных дрожжей *Rhodotorula rubra* Y1193 на основании кинетических закономерностей Людекинга-Пайри. В результате моделирования непрерывного биотехнологического процесса получения PAL охарактеризованы основные закономерности процесса, позволяющие оптимизировать концентрацию фермента в производственных условиях. Показана возможность регулирования выхода конечного продукта путем изменения параметров процесса.

ОБОЗНАЧЕНИЯ

X – концентрация биомассы, г/л

P – концентрация PAL, г/л

t – время, ч

μ – удельная скорость роста по модели Людекинга-Пайри, ч⁻¹

α – константа растущих ассоциатов по модели Людекинга-Пайри, г/г

β – константа нерастущих ассоциатов по модели Людекинга-Пайри, г/(г·ч)

μ_{max} – максимальная удельная скорость роста, ч⁻¹

K_i – константа ингибирования PAL, г/л

S – концентрация фенилаланина, г/л

P_m – максимальная концентрация PAL, г/л

K_s – константа лимитирования фенилаланина, г/л

D – скорость разбавления, ч⁻¹

S_f – концентрация фенилаланина в поступающем потоке, г/л

q_{smax} – максимальная удельная скорость утилизации фенилаланина, г/(г·ч)

P_i – предельная концентрация PAL, г/л

q_{rmax} – максимальная удельная скорость производства PAL, г/(г·ч)

Q_p – продуктивность, г/(л·ч)

ЛИТЕРАТУРА

1. Sarkissian C.N., A. Gamez // Mol. Genet. Metab. 2005. N 86. P. 22-26.
2. Sarkissian C.N., Shao Z., Blain F., Peevers R., Su H., Heft R., Chang T.M.S., Scriver C.R. // Proc. Natl. Acad. Sci. USA. 1999. N 96. P. 2339-2344.
3. Evans C.T., Hanna K., Payne C., Conrad D., Misawa M. // Enzyme Microb. Technol. 1987. N 9. P. 417-421.
4. Bezanson G.S., Desaty D., Emes A.V., Vining L.C. // Can. J. Microbiol. 1970. N 3. P. 147-151.
5. Phelan M.B., Crawford D.L., Pometto A.L. // Can. J. Microbiol. 1979. N 11. P. 1270-1276.
6. Sutherland J.B., Crawford D.L., Pometto A.L. // Appl. Environ. Microbiol. 1981. N 2. P. 442-448.
7. Bode H.B., Müller R. // Plant Physiol. 2003. V. 132. N 3. P. 1153-1161.
8. MacDonald J.M., D'Cunha G.B. // Biochem. and Cell Biol. 2007. N 3. P. 273-282.
9. Kane J.F., Fiske M.J. // J. Bacteriol. 1985. N 3. P. 963-966.
10. Mushi N., Kupletskaja M.B., Bab'eva I.P., Egorov N.S. // Microbiology. 1980. N 2. P. 269-273.
11. Luedeking R., Piret E.L. // J. Biochem. Microbiol. Technol. Eng. 1959. V. 1. P. 393.
12. Rogers P.L., Bramall L., McDonald J.J. // Can. J. Microbiol. 1978. V. 24. P. 372.
13. Venkatesh K.V., Okos M.R., Wankat P.C. // Process Biochem. 1993. V. 28. P. 231.
14. Nandasana A.D., Kumar S. // Biochem. Eng. J. 2008. V. 38. P. 277.
15. Кирсанова Т.В., Смирнов Ю.Ю., Хлебникова И.В., Хлебникова Т.Д. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2009. Т. 52. Вып. 7. С. 115-118; Kirsanova T.V., Smirnov Yu.Yu., Khlebnikova I.V., Khlebnikova T.D. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2009. V. 52. N 7. P. 115-118 (in Russian).
16. Boonmee M., Leksawadi N., Bridge W., Rogers P.L. // Biochem. Eng. J. 2003. V. 14. P. 127.
17. Orndorff S.A., Costantino N., Stewart D., Durham D.R. // Appl Environ Microbiol. 1988. N 4. P. 996-1002.

Кафедра биотехнологии

Н.Л. Овчинников, Л.Н. Овчинников, В.Е. Мизонов

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПОГЛОЩЕНИЯ ЖИДКОСТИ ПЛАВАЮЩИМ НА ЕЕ ПОВЕРХНОСТИ ПОРИСТЫМ ЦИЛИНДРОМ

(Ивановский государственный химико-технологический университет,
Ивановский государственный энергетический университет)
e-mail: mizonov46@mail.ru, ovchinnikovnl1972@newmail.ru

Предложена ячеечная математическая модель вынужденной диффузии жидкости в плавающий на ее поверхности пористый цилиндр через дугу контакта цилиндра с жидкостью. Описаны эволюции концентрации жидкости в сечении цилиндра и кинетика ее полного поглощения при различных числах Пекле.

Ключевые слова: пористый цилиндр, ячеечная модель, переходная матрица, распределение концентрации, кинетика поглощения

Задача о поглощении жидкости плавающим на ее поверхности пористым телом актуальна для ряда химико-технологических и смежных процессов. В частности, она актуальна для расчета кинетики очистки поверхности воды от нефтепродуктов цилиндрическими гранулами пористого абсорбента. Для описания этого процесса необходимо решить задачу вынужденной диффузии жидкости в круговое сечение пористого цилиндра с краевыми условиями, заданными на дуге его контакта с жидкостью, которая определяется плавучестью цилиндра. Диффузия является вынужденной, поскольку заполняющая сечение жидкость подвержена действию силы тяжести, препятствующей ее проникновению. Аналитическое решение этой задачи невозможно, а среди численных методов целесообразно отдать предпочтение ячеечной модели, имеющей инженерную наглядность и позволяющей легко учитывать нелинейные эффекты, сопровождающие процесс.

Расчетная схема процесса и его ячеечное представление показана на рис. 1. Считается, что диффузия через погруженные в жидкость торцевые части цилиндра пренебрежимо мала. Круговое сечение разбито на m колец одинаковой ширины Δr и на n секторов с одинаковым углом $\Delta\varphi = 2\pi/n$, в результате чего сформирована цепь $m \times n$ ячеек с различной по радиусу площадью сечения $A_{ij} = r_i \Delta r \Delta\varphi$, где r_i – средний радиус i -го кольца.

Матрица $\mathbf{Mm} = \{M_{ij}\}$ характеризует распределение массы жидкости по ячейкам в некоторый момент времени. Соответствующая концентрация влаги в ячейке рассчитывается как $C_{ij} = M_{ij} / A_{ij}$, а ее распределение задано матрицей $\mathbf{Cm} = \{C_{ij}\}$. Очевидно, что при равномерном распределении концентрации жидкости по сечению распределение ее массы по ячейкам не является равномерным, так как ячейки имеют разный объем. Матрицы со-

стояния \mathbf{Mm} и \mathbf{Cm} для дальнейших расчетов должны быть преобразованы в векторы-столбцы состояния \mathbf{M} и \mathbf{C} , в которых столбцы каждой матрицы расположены последовательно друг под другом и их элементам присвоена сквозная нумерация по столбцам от 1 до $m \times n$.

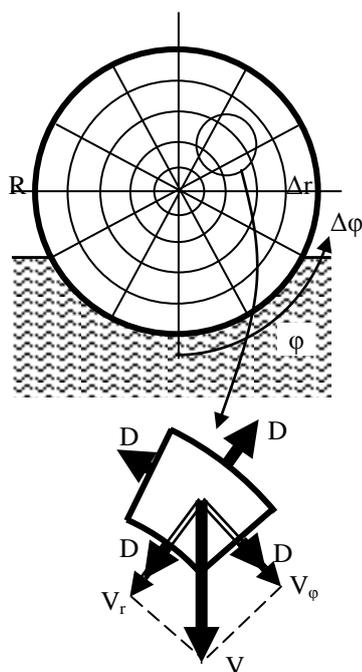


Рис. 1. Расчетная схема процесса и условия переноса жидкости в выделенной ячейке

Fig. 1. Computational scheme of process and transfer conditions of liquid in marked cell

Будем рассматривать состояние процесса через малые промежутки времени Δt . Тогда текущее дискретное время процесса определится как $t^k = (k-1)\Delta t$, где $k=1, 2, \dots$ – номер временного перехода. В течение k -го перехода жидкость перейдет из ячейки ij в окружающие ее ячейки благодаря чистой диффузии, которая считается однород-

ной и изотропной с коэффициентом диффузии D , и благодаря обусловленному силой тяжести конвективному (вынужденному) переносу, который характеризуется скоростью V и уже не является изотропным, так как в разных ячейках проекции этой скорости на радиальное и тангенциальное направление имеют разную величину и ориентацию. В частности, в верхнем полуокруге конвективный перенос направлен к центру круга, а в нижнем – к его периферии.

В течение k -го перехода содержание жидкости в ячейках изменится в соответствие с рекуррентным матричным равенством

$$\mathbf{M}^{k+1} = \mathbf{P}\mathbf{M}^k, \quad (1)$$

где \mathbf{P} – матрица переходных вероятностей, являющаяся основным оператором модели. Основные принципы ее построения изложены в [1,2]. Она имеет размер $(m \times n) \times (m \times n)$. Каждый ее столбец принадлежит к ячейке с номером ее сквозной нумерации. В этом столбце в строках с номерами ячеек, куда возможен перенос жидкости, размещены доли переносимой туда жидкости. Для показанной на рис. 1 схемы эти доли рассчитываются следующим образом:

если $\cos\varphi_j > 0$, то $e=1$, иначе $e=0$

$$P_{pij} = D \frac{\Delta t}{\Delta r^2} \left(1 + \frac{\Delta r}{2r_i} \right) + V \frac{\Delta t}{\Delta r} \cos\varphi_j e \quad (2)$$

$$P_{cij} = D \frac{\Delta t}{\Delta r^2} \left(1 - \frac{\Delta r}{2r_i} \right) + V \frac{\Delta t}{\Delta r} |\cos\varphi_j| (1-e); \quad (3)$$

если $\sin\varphi_j > 0$, то $e=1$, иначе $e=0$

$$P_{rij} = D \frac{\Delta t}{(r_i \Delta \varphi)^2} + V \frac{\Delta t}{r_i \Delta \varphi} |\sin\varphi_j| (1-e), \quad (4)$$

$$P_{bij} = D \frac{\Delta t}{(r_i \Delta \varphi)^2} + V \frac{\Delta t}{r_i \Delta \varphi} |\sin\varphi_j| e. \quad (5)$$

где для направлений переходов использованы индексы p – к периферии, c – к центру, f – по направлению φ , b – против φ .

Построенная таким образом матрица описывает эволюцию содержания жидкости в изолированном по периферии цилиндре. Для того, чтобы описать поступление жидкости в сечение, на дуге контакта необходимо поставить краевые условия. Ограничимся рассмотрением краевых условий первого рода, когда на этой дуге задана постоянная концентрация жидкости. Задание других краевых условий (например, массоотдачи от жидкости в контактирующей дуге цилиндра) не встречает никаких трудностей.

Пример эволюции распределения концентрации жидкости при ее проникновении в сечение цилиндра показан на рис. 2, где расчет выполнен для радиуса цилиндра 1 см и числа Пекле $Pe=0,25$.

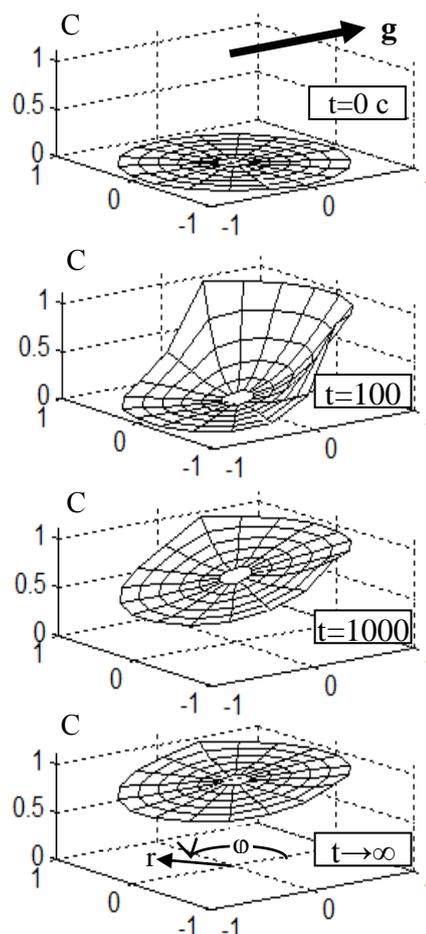


Рис. 2. Эволюция распределения концентрации жидкости при ее проникновении в цилиндр при $Pe=0,25$

Fig. 2. Evolution of liquid concentration distribution during its penetration into the cylinder at $Pe=0,25$

Направление конвективного переноса соответствует показанному на рисунке направлению ускорения силы тяжести \mathbf{g} . Значение концентрации на дуге контакта принято равным условной единице $C_0=1$.

Общая поглощенная цилиндром масса жидкости за все время процесса составит

$$M_{\Sigma} = \sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^n M_{ij}^{k \rightarrow \infty}. \quad (6)$$

При отсутствии конвективного переноса ($Pe=0$) асимптотически концентрация распределится равномерно, и все поры сечения заполнятся жидкостью с концентрацией C_0 . Поглощенная масса жидкости при этом будет максимальна $M_{\Sigma \max} = C_0 \pi R^2$. При наличии конвективного переноса асимптотическое распределение концентрации будет иметь перекосяк в сторону действия массовой силы (нижний график на рис. 2), а поглощенная масса жидкости будет тем меньше предельной, чем больше число Пекле.

На рис. 3 показана расчетная кинетика поглощения жидкости цилиндром при различных числах Пекле. Из графиков видно, что с ростом

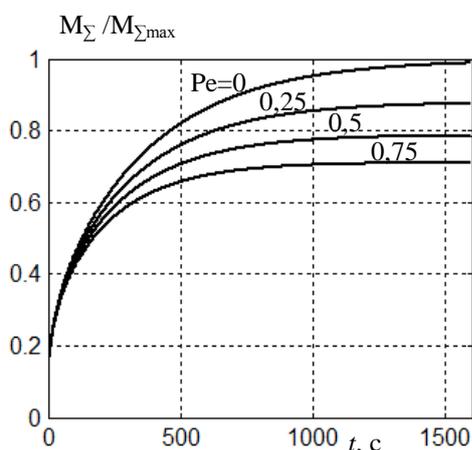


Рис. 3. Кинетика поглощения жидкости цилиндром при различных числах Пекле

Fig. 3. Kinetics of liquid absorption at various Peclet numbers

Кафедра процессов и аппаратов химической технологии,
кафедра технологии керамики и наноматериалов

числа Пекле скорость поглощения и предельная поглощаемая масса жидкости снижаются, причем довольно значительно.

Таким образом, предложенная модель полностью описывает эволюцию распределения концентрации жидкости и кинетику ее поглощения плавающим на поверхности жидкости пористым цилиндром.

ЛИТЕРАТУРА

1. Berthiaux H., Mizonov V. // Canadian Journal of Chemical Engineering. 2004. V. 85. N 6. P. 1143-1168.
2. Болотов И.А., Жуков П.В., Мизонов В.Е., Добротин С.А., Зайцев В.А. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2012. Т. 55. Вып. 1. С. 104-107;
Bolotov I.A., Zhukov P.V., Mizonov V.E., Dobrotin S.A., Zaiyzev V.A. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2012. V. 55. N 1. P. 104-107 (in Russian).

УДК 666.86

В.Е. Мизонов, Н.Н. Елин, А.В. Попельшко

ЯЧЕЕЧНАЯ МОДЕЛЬ ТЕПЛООВОГО СОСТОЯНИЯ ПОПЕРЕЧНОГО СЕЧЕНИЯ ТЕПЛОИЗОЛИРОВАННОГО ТРУБОПРОВОДА

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

Предложена ячеечная математическая модель для описания переходного теплового процесса в сечении теплоизолированного трубопровода при снижении окружающей температуры до отрицательных значений, вызывающих промерзание теплоизоляции. Показано, что удельная теплота фазового перехода значительно задерживает остывание транспортируемой жидкости. Приведены примеры расчета распределения температуры в различных сечениях трубопровода.

Ключевые слова: длинный трубопровод, поперечное сечение, тепловая изоляция, промерзание, распределение температуры

На химических предприятиях протяженность трубопроводов, транспортирующих различные жидкости, иногда исчисляется километрами, причем наиболее типична их наружная прокладка, когда трубопровод контактирует с окружающим воздухом. При его отрицательных температурах возникает проблема замерзания транспортируемой жидкости, которую решают нанесением на трубопровод теплоизоляции – материала с низкой

теплопроводностью. Приближенный расчет охлаждения жидкости при ее движении по трубопроводу может быть выполнен с помощью коэффициента термического сопротивления составной цилиндрической стенки, рассчитываемого из стационарного аналитического решения уравнения теплопроводности в цилиндрических координатах, когда стенка трубопровода и слой изоляции считаются термически тонкими. Этот подход дает

значительную погрешность при расчете переходных процессов и оказывается практически непригодным, если теплофизические свойства изоляции меняются при протекании процесса, например, из-за замерзания содержащейся в изоляции влаги. Целью настоящей работы является построение простой, но информативной модели теплового состояния сечения трубопровода, свободной от каких-либо ограничений на нестационарность и нелинейность протекающих в нем теплофизических процессов. Для этого выбрана стратегия ячеечного моделирования, хорошо зарекомендовавшая себя при описании смежных теплофизических процессов [1-3]. Ее расчетная схема и ячеечное представление выделенного элемента показаны на рис. 1.

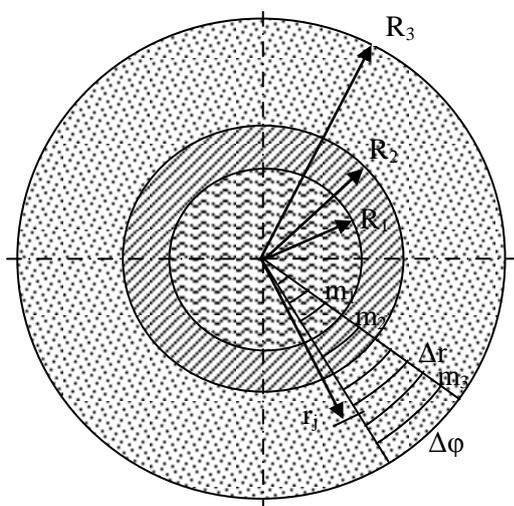


Рис. 1. Расчетная схема поперечного сечения трубопровода и ячеечное представление выделенного элемента
Fig. 1. Computational scheme of the cross section and cell presentation of the separated element

Рассматривается осесимметричная теплопроводность в составной кольцевой области с нестационарными краевыми условиями 3-го рода и возможными фазовыми переходами внутри третьего кольца, относящегося к тепловой изоляции. В рассматриваемой кольцевой области выделен сектор с углом $\Delta\varphi$ при вершине, разбитый по радиусу на m_3 ячеек постоянной радиальной протяженности $\Delta r = R_3/m_3$ со средними радиусами $r_j = \Delta r(j - 0,5)$, $j=1,2, \dots, m_3$. Спецификой сформированной цепи ячеек является переменность их объема и поверхностей взаимодействия между ячейками, что должно учитываться при составлении балансовых соотношений.

Теплофизические свойства ячеек представлены в виде векторов-столбцов размером $m_3 \times 1$, например, $\lambda = \{\lambda_j\}$ – вектор коэффициентов теплопроводности, c – вектор теплоемкостей, ρ – вектор плотностей и т.д. Аналогично представле-

ны параметры теплофизического состояния ячеек: t – вектор температур, M_w – вектор содержания влаги в ячейках, M_i – вектор содержания льда. Состояние процесса наблюдается через дискретные промежутки времени $\Delta\tau$ в моменты времени $\tau_k = (k-1)\Delta\tau$, где k – номер временного перехода, являющийся целочисленным аналогом времени. Задачей моделирования является описание эволюции векторов состояния, начиная с их заданных начальных значений. Основным кинетическим уравнением процесса является рекуррентное матричное равенство

$$t^{k+1} = P_t(t^k + \Delta t_e^k + f(t^k, t_p)), \quad (1)$$

где t^k и t^{k+1} – текущее и последующее через $\Delta\tau$ распределение температуры по ячейкам, Δt_e^k – изменение температуры, вызванное действием внешних тепловых источников, $f(t^k, t_p)$ – корректировка температуры при наличии фазового перехода (замерзания влаги) с температурой t_p , P_t – матрица теплопроводности для температуры.

Вектор изменения температуры от действия внешних тепловых источников Δt_e^k в рассматриваемом случае имеет ненулевые элементы только для ячеек с номерами m_1+1 (теплоотдача от воды к внутренней стенке трубы) и m_3 (теплоотдача от наружной поверхности изоляции к окружающему воздуху). Эти элементы рассчитываются по формулам

$$\Delta t_{e,m1+1}^k = \frac{\alpha_w R_1 \Delta\varphi (t_w^k - t_{m1+1}^k) \Delta\tau}{c_{m1+1}^k \rho_{m1+1}^k r_{m1+1}^k \Delta r \Delta\varphi}, \quad (2)$$

$$\Delta t_{e,m3}^k = \frac{\alpha_a R_3 \Delta\varphi (t_a^k - t_{m3}^k) \Delta\tau}{c_{m3}^k \rho_{m3}^k r_{m3}^k \Delta r \Delta\varphi}, \quad (3)$$

где α_w и α_a – коэффициенты теплоотдачи от жидкости к стенке трубы и от наружной поверхности изоляции к воздуху, t_w^k и t_a^k – в общем случае переменные температуры жидкости и окружающего воздуха.

Функция $f(t^k, t_p)$, учитывающая фазовые переходы, символизирует следующую операцию. Если происходит охлаждение j -й ячейки, то есть $t_j^{k+1} < t_j^k$, и оказывается, что $t_j^{k+1} < t_p$ и $M_{ij}^k < M_{w0j}$ (замерзла не вся имевшаяся в j -й ячейке влага), то принимается, что $t_j^{k+1} = t_p$, а теплота $\Delta Q_{pj}^k = c_j^k \rho_j^k (t_j^{k+1} - t_j^k) r_j \Delta r \Delta\varphi$ идет на формирование твердой фазы (льда), масса которой в конце перехода составит

$$M_{ij}^{k+1} = M_{ij}^k + \Delta Q_{pj}^k / q_p, \quad (4)$$

где q_p – удельная теплота замерзания влаги. Если окажется, что после очередного перехода $M_{ij}^k < M_{w0j}$ (замерзла вся влага), то M_{ij}^{k+1} приравнивается к M_{w0j} и фазовый переход в этой ячейке заканчивается, а дальнейшая эволюция теплоты и температуры в ней контролируется только матри-

цей теплопроводности. При нагреве ячейки, содержащей полностью или частично твердую фазу, идет противоположный процесс таяния льда, контролируемый в модели зависимостями, описанными выше.

При изменении фазового состояния влаги в ячейках их теплофизические свойства меняются, а в модели в зоне изоляции появляется окружность переменного радиуса, разделяющая зоны с замерзшей и капельной влагой. Поэтому векторы теплофизических свойств сред проверяются и корректируются на каждом временном переходе.

Матрица теплопроводности для температуры \mathbf{P}_t строится для теплоизолированного сечения. Исходной структурой для ее построения является матрица теплопроводности для теплоты \mathbf{P}_Q , которая является трехдиагональной матрицей размером $m_3 \times m_3$. На ее главной диагонали расположены доли теплоты, остающейся в ячейках в течение текущего временного перехода, под ними – доли теплоты, переходящей путем теплопроводности вправо (в сторону окружающей среды), над ними – влево (в сторону теплоносителя). Объединяя правила построения такой матрицы для кольцевой области с однородными свойствами [1] и для прямоугольной области со скачками свойств [2], можно записать следующие формулы для расчета этих долей

$$p_{j-1,j}^k = \frac{\lambda_{j-1}^k}{c_j^k \rho_j^k} \left(1 - \frac{\Delta r}{2r_j} \right) \frac{\Delta \tau}{\Delta r^2}, \quad (5)$$

$$p_{j+1,j}^k = \frac{\lambda_j^k}{c_j^k \rho_j^k} \left(1 + \frac{\Delta r}{2r_j} \right) \frac{\Delta \tau}{\Delta r^2}, \quad (6)$$

$$p_{j,j}^k = 1 - p_{j-1,j}^k - p_{j+1,j}^k, \quad (7)$$

где множители в круглых скобках учитывают разницу в поверхностях ячейки, через которые переносится теплота справа и слева, а номера индексов у коэффициента теплопроводности адекватно учитывают скачок свойств при переходе через границу зон с разной теплопроводностью. В работе [1] показано, что матрица теплопроводности для температуры является транспонированной матрицей теплопроводности для теплоты, то есть $\mathbf{P}_t = \mathbf{P}_Q^T$. Таким образом, равенства (1)-(7) с описанными выше дополнительными действиями полностью описывают нестационарную нелинейную теплопроводность в кольцевом сечении. Можно отметить, что практически без ущерба для точности расчетов сама труба может быть исключена из рассмотрения, поскольку ее теплопроводность на несколько порядков выше, чем у изоляции, а толщина ее стенки много меньше других характерных радиальных размеров.

Для перехода к расчету переходного процесса распределения температуры жидкости по длине трубы воспользуемся следующей упрощенной моделью. Пусть жидкость подается в трубу со скоростью V и смещается за один временной переход на расстояние $\Delta x = V \Delta \tau$. Тогда перемещение зафиксированного от места подачи фронта жидкости составит $x^k = V t^k$. На каждом временном переходе от жидкости массой $\rho_w \pi R^2 V \Delta \tau$ отбирается теплота, входящая в равенство (2), в результате чего температура жидкости снижается

$$t_w^{k+1} = t_w^k - \frac{\alpha_w R_1 2\pi (t_w^k - t_{m1+1}^k) \Delta \tau}{c_w \rho_w \pi R_1^2}, \quad (8)$$

где индекс w относится к свойствам жидкости. Таким образом, в описанном подходе моделируемое кольцевое сечение на каждом временном переходе перемещается вместе с жидкостью на расстояние Δx , контактируя на каждом последующем переходе с все более остывающей жидкостью.

На рис. 2, 3 приведены примеры расчетного исследования процесса. Объектом моделирования является длинный трубопровод диаметром 200 мм со слоем теплоизоляции толщиной 30 мм с влагосодержанием 0,1 кг/кг, в который подается вода с температурой $+10^\circ\text{C}$ при температуре окружающей среды $+10^\circ\text{C}$. Для того чтобы в иллюстрациях выявить все особенности процесса, принято, что окружающая температура скачком убывает до -20°C . При этом считается, что теплопроводность изоляции с полностью замерзшей влагой в 2 раза больше, чем с капельной влагой.

На рис. 2 показана эволюция распределения температуры в теплоизоляции по длине трубопровода, начиная со скачка окружающей температуры, то есть на самой первой стадии процесса. Расчет ведется до охлаждения воды до 0°C – места трубопровода, где начинается ее замерзание. Горизонтальные площадки на графике соответствуют протекающему в ячейках фазовому переходу – замерзанию содержащейся в изоляции капельной влаги. Этот переход происходит при 0°C , и пока он не завершится, температура ячейки не меняется. Выделение теплоты фазового перехода (удельной теплоты замерзания) препятствует охлаждению воды на первой стадии процесса, и нулевая температура воды достигается на значительном удалении от входа.

На рис. 3 жирными линиями показано изменение температуры воды по длине трубопровода на первой стадии процесса при различных скоростях ее движения. Увеличение скорости потока приводит к пропорциональному удалению точки с нулевой температурой.

При принятой температуре окружающего воздуха постепенно замерзает вся содержащаяся в теплоизоляции влага и фазовые переходы в ней прекращаются, а единственным результатом промерзания остается двукратное увеличение теплопроводности изоляции. На рис. 3 тонкими линиями показано изменение температуры воды по длине трубопровода при полностью замерзшей в теплоизоляции влаге. Здесь нулевая температура воды достигается на гораздо меньшем удалении от входа, причем основной вклад в это уменьшение вносит не столько увеличившаяся теплопроводность, сколько отсутствие фазовых переходов, сопровождающихся выделением теплоты.

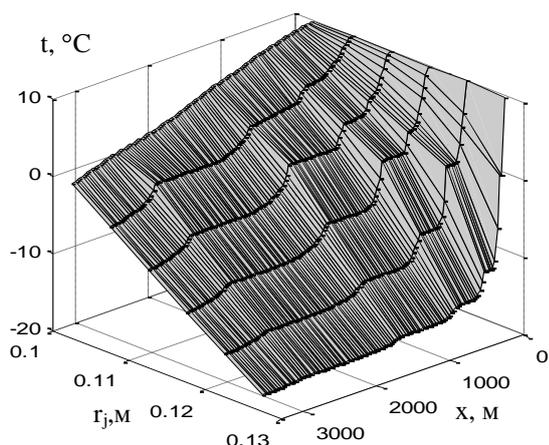


Рис. 2. Эволюция распределения температуры в теплоизоляции по длине трубопровода на первой стадии процесса
Fig. 2. Evolution of temperature distribution in heat insulation along the pipeline at the first step of process

Приведенные примеры показывают работоспособность модели, что позволяет включать ее в более детальные задачи расчета теплового состояния трубопроводов. В частности, при более высокой температуре окружающей среды в установившемся режиме промерзает не вся теплоизо-

ляция, и она становится составной цилиндрической стенкой с меняющейся по длине границей между ее зонами с разными теплофизическими свойствами. Однако анализ этого процесса выходит за рамки настоящей статьи.

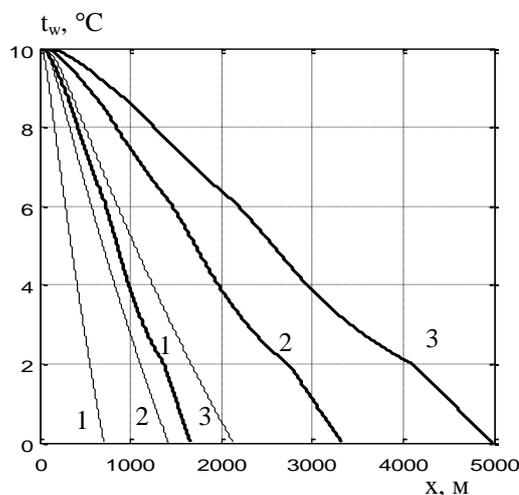


Рис. 3. Изменение температуры жидкости по длине трубопровода на первой стадии процесса (жирные линии) и при полностью замерзшей в изоляции влаге (тонкие линии):
1 – $V=0,5$ м/с; 2 – 1 м/с; 3 – 1,5 м/с

Fig. 3. Variation of liquid temperature along the pipeline at the first step of process (bold lines) and at completely frozen moisture in heat insulation (narrow lines):
1 – $V=0,5$ m/s; 2 – 1 m/s;
3 – 1,5 m/s

ЛИТЕРАТУРА

1. **Berthiaux H., Mizonov V., Zhukov V.** // Powder Technology. 157 (2005) 128-137.
2. **Mizonov V., Berthiaux H., Arlabosse P., Djerroud D.** // Granular Matter. 2008. V. 10. N 4. P. 335-340.
3. **Бобков С.П.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2009. Т. 52. Вып. 3. С. 109-114;
Bobkov S.P. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2009. V. 52. N 3. P. 109-114 (in Russian).

Кафедра прикладной математики

А.М. Горбунова, Б.Г. Сапожников

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ВНЕШНЕГО МАССООБМЕНА В СЛОЕ ДИСПЕРСНОГО МАТЕРИАЛА, ПОДВЕРЖЕННОГО ВИБРАЦИОННОМУ ВОЗДЕЙСТВИЮ

(Уральский федеральный университет)
e-mail: anessa.86@mail.ru

С помощью модельного метода, основанного на процессе испарения сферических тел размером 12-14,5 мм, изготовленных из нафталина и занимающих фиксированное положение в середине слоя, экспериментально исследован внешний массообмен в дисперсном материале, подверженном вибрационному воздействию. Для количественной характеристики процесса использовался коэффициент массоотдачи, отнесенный к разности концентраций диффундирующего вещества. Получены данные о влиянии параметров вибрации и размера частиц дисперсного материала, свидетельствующие о высокой интенсивности процесса массообмена в изученной системе.

Ключевые слова: массообмен, вибрация, дисперсный материал

Многие технологические процессы сопровождающиеся испарением с поверхности раздела в окружающую среду [1], значительно интенсифицируются, если в качестве таковой выступает подвижная дисперсная система в виде псевдооживленного [2] или виброподвижного (виброкипящего) слоя [3]. Однако данные по внешнему массообмену (массоотдаче) в псевдооживленном слое ограничены [4-6], а в виброкипящем слое практически отсутствуют.

Для экспериментального исследования массоотдачи в виброкипящем слое в качестве модельного использовался процесс испарения (сублимации) тел сферической формы диаметром $\varnothing 12 \div 14,5$ мм, изготовленных из нафталина. опыты проводились в вертикальной камере квадратного сечения 100×100 мм высотой 120 мм, которая жестко крепилась к столу вибростенда. Параметры вертикально направленной вибрации составляли: частота $f = 35 \div 55$ Гц, амплитуда $A = 0,4 \div 1,4$ мм. При этом относительное ускорение вибрации $K = A\omega^2/g$ не превышало 15, где $\omega = 2\pi f$ – угловая частота вибрации, 1/с. В качестве сыпучих материалов, инертных по отношению к парам нафталина, применялись электрокорунд узких фракций с размером частиц $d_T = 0,12, 0,25, 0,4, 0,63$ и $1,25$ мм, а также стеклянные шарики $d_T = 0,675$ мм. Высота слоя составляла $H_0 = 60$ мм. Исследуемое тело с помощью державки размещалось в середине слоя и жестко крепилось к стенкам камеры, и, следовательно, вибрировало вместе с нею с частотой и амплитудой вынужденных колебаний.

Для характеристики процесса массообмена использовался коэффициент массоотдачи β , отнесенный к разности концентраций, рассчитанный

по известному уравнению (аналогу уравнения Ньютона-Рихмана), записанному через парциальное давление паров (в данном случае нафталина):

$$\beta = \frac{\Delta M \cdot R_{\text{пн}} T_{\text{сл}}}{F \tau (P_{\text{пн,с}} - P_{\text{пн,0}})}, \text{ м/ч}, \quad (1)$$

где ΔM – изменение массы испытуемого тела за время τ , кг; $R_{\text{пн}} = 8314/\mu_{\text{пн}}$ – газовая постоянная паров нафталина, Дж/(кг·К), $\mu_{\text{пн}} = 128,17$ кг/кмоль – молекулярная масса паров нафталина; $T_{\text{сл}}$ – температура слоя, К; F – поверхность тела, м²; τ – время, в течение которого произошло изменение массы тела на величину ΔM , ч; $P_{\text{пн,с}}$, $P_{\text{пн,0}}$ – парциальные давления паров нафталина на поверхности тела и вдали от нее, Па. Последнее вследствие интенсивной самовентиляции в виброкипящем слое [7] принималось равным нулю. Для интенсификации процесса и уменьшения погрешности при определении изменения массы образца ΔM осуществлялся подогрев слоя до $t_{\text{сл}} = 60$ °С. В этом случае, согласно работе [5], в которой изменение температуры слоя лежало в пределах 3–60 °С, отличие коэффициентов массоотдачи β в интервале температур 30–60 °С не превышало ± 4 %. Кроме того, согласно этим же данным, абразивный износ в кипящем слое корунда при $t_{\text{сл}} = 60$ °С был незначительным. Это же подтвердили и опытные данные, полученные в виброкипящем слое при комнатной температуре и показавшие, что доля абразивного износа не превышает 4 % от общего изменения массы образца при $t_{\text{сл}} = 60$ °С. В целом, среднеквадратичная погрешность определения коэффициентов массоотдачи не превышала ± 8 %.

Некоторые типичные экспериментальные данные по коэффициентам массоотдачи приведе-

ны на рис. 1-3, которые позволяют выяснить влияние на внешний массообмен параметров вибрации и размера частиц сыпучего материала.

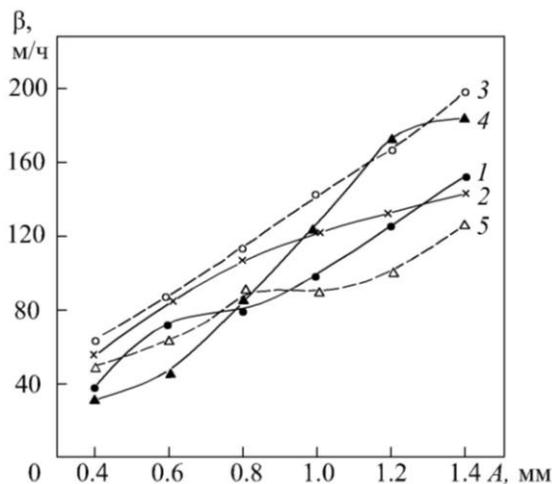


Рис. 1. Зависимость коэффициентов массоотдачи β от амплитуды вибрации A ; $f = 40$ Гц, корунд: 1 – $d_T = 0,12$ мм; 2 – $d_T = 0,40$ мм; 3 – $d_T = 0,63$ мм; 4 – $d_T = 1,25$ мм; 5 – стеклянные шарики, $\Delta d_T = 0,675$ мм

Fig. 1. Dependence of mass transfer coefficients β on vibration amplitude A ; $f = 40$ Hz, electro corundum: 1 – $d_T = 0.12$ mm; 2 – $d_T = 0.40$ mm; 3 – $d_T = 0.63$ mm; 4 – $d_T = 1.25$ mm; 5 – glass spheres, $\Delta d_T = 0.675$ mm

На рис. 1 видно, что с ростом амплитуды вибрации при прочих равных условиях коэффициенты β монотонно возрастают, что объясняется аналогичным изменением величины пульсации скорости газовых потоков, которые, в свою очередь, связаны с пульсациями давления газовой среды в виброкипящем слое [7]. В этом случае на малоинтенсивный процесс диффузии накладывается конвективный перенос массы. Кроме того, определенную положительную роль в процессе массообмена играют хаотическое движение самих частиц и их групп, турбулизирующих газовую среду вблизи вибрирующего тела и доставляющих к поверхности свежие порции газа с малой концентрацией паров нафталина, а также само вибрирующее тело.

Сравнение с данными, полученными в слое стеклянных шариков (рис. 1, кр. 3 и 5, штриховые линии), показывает, что в последнем коэффициенты β на 30÷55 % ниже, чем для электрокорунда, так как в слое с меньшей плотностью материала частиц ($\rho_T = 2500$ кг/м³ – для стекла против $\rho_T = 4000$ кг/м³ – для корунда) снижаются пульсации скорости газовых потоков и интенсивность движения самих частиц и их групп.

Установлено, что влияние частоты вибрации на массообмен более сложное (рис. 2, а), поскольку непосредственно связано с волновой природой образования виброкипящего слоя. Однако в условиях проведенных исследований ($f = 35\div 55$ Гц

и $A = 0,4\div 1,4$ мм, $H_0 = 60$ мм) при представлении опытных данных в виде зависимости коэффициентов β от скорости вибрации $A\omega$ при $d_T = \text{const}$ (рис. 2, б) можно видеть, что опытные точки удовлетворительно располагаются вдоль восходящей прямой. Это свидетельствует о том, что, в целом, рост частоты вибрации также приводит к возрастанию интенсивности массообмена. Аналогичные результаты получены для других размеров частиц.

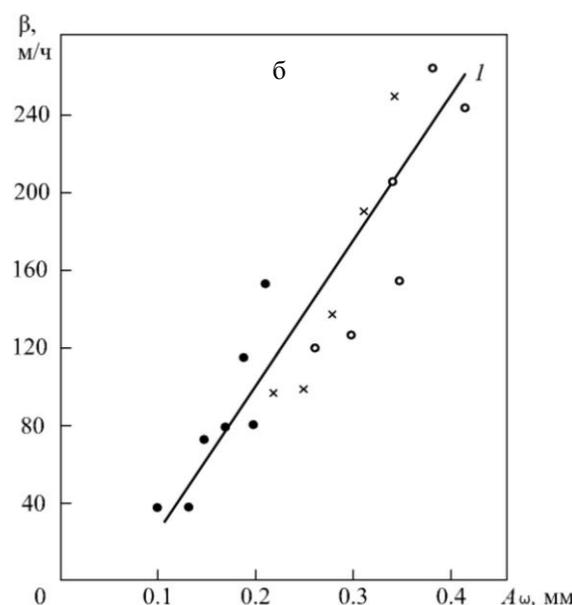
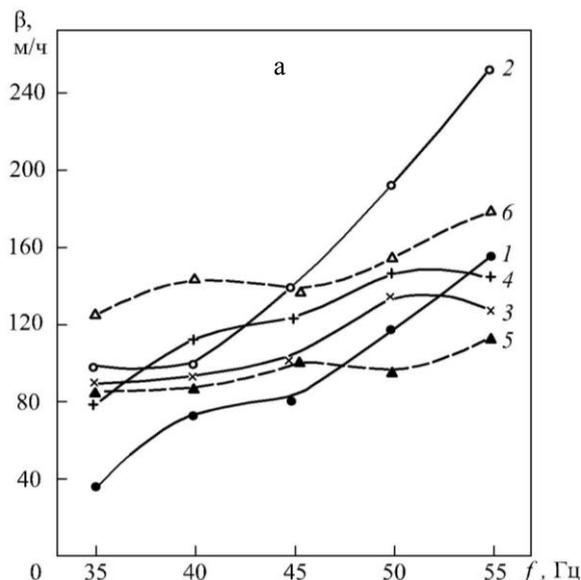


Рис. 2. Зависимость коэффициентов массоотдачи β от частоты f (а) и скорости вибрации $A\omega$ (б), шары диаметром 12÷14,5 мм; а: $d_T = 0,12$ мм: 1 – $A = 0,6$ мм; 2 – $A = 1,0$ мм; $d_T = 0,25$ мм: 3 – $A = 0,8$ мм; 4 – $A = 1,2$ мм; $d_T = 0,63$ мм: 5 – $A = 0,6$ мм; 6 – $A = 1,0$ мм; б: $d_T = 0,12$ мм, $f = 35\div 55$ Гц; ● $A = 0,6$ мм; × $A = 1,0$ мм; ○ $A = 1,2$ мм

Fig. 2. Dependence of mass transfer coefficients β on vibration frequency f (a) and vibration rate $A\omega$ (b), spheres diameter is 12÷14,5 mm; a: $d_T = 0.12$ mm: 1 – $A = 0.6$ mm; 2 – $A = 1.0$ mm; $d_T = 0.25$ mm: 3 – $A = 0.8$ mm; 4 – $A = 1.2$ mm; $d_T = 0.63$ mm: 5 – $A = 0.6$ mm; 6 – $A = 1.0$ mm; б: $d_T = 0.12$ mm, $f = 35\div 55$ Hz; ● $A = 0.6$ mm; × $A = 1.0$ mm; ○ $A = 1.2$ mm

Наконец, о влиянии размера частиц на коэффициент массоотдачи можно судить по данным, представленным в полулогарифмических координатах на рис. 3. На рисунке видно, что при $d_T \approx 0,25$ мм в условиях опытов практически на всем исследованном диапазоне амплитуд наблюдается заметный минимум, затем с ростом размера частиц следует увеличение коэффициента массоотдачи β до максимума при $d_T \approx 0,63$ мм с последующим снижением β при $d_T = 1,25$ мм.

Вместе с тем известно (например, данные [7,8]), что с увеличением размера частиц при $d_T > 0,1$ мм коэффициент теплоотдачи α монотонно уменьшается, что связано, во-первых, со снижением скорости пульсирующих газовых струй в виброкипящем слое [7], во-вторых, с увеличением контактного термического сопротивления, обусловленного воздушным зазором между поверхностью тела и первым рядом частиц, а также тонким слоем частиц вблизи поверхности [8].

Очевидно, что механизм переноса, обусловленный снижением скорости пульсирующих газовых струй, проявляется и в процессе массообмена с поверхностью тела. Следовательно, можно ожидать соответствующего уменьшения и коэффициентов массоотдачи (см. минимум на кривых 1, 2, 4 и 5 при $d_T = 0,25$ мм). Однако в дальнейшем коэффициенты β несколько возрастают, превышая их значения при $d_T = 0,12$ мм.

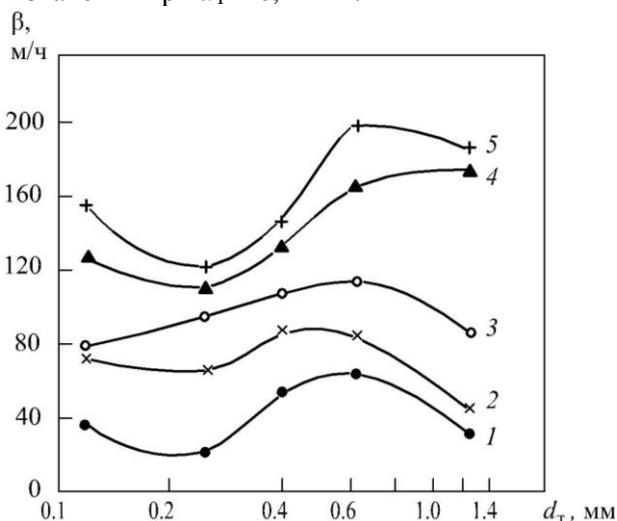


Рис. 3. Зависимость коэффициентов массоотдачи β от размера частиц d_T при $f = 40$ Гц, шары диаметром $12 \div 14$ мм:

1 – $A = 0,4$ мм; 2 – $0,6$; 3 – $0,8$; 4 – $1,2$; 5 – $1,4$

Fig. 3. Dependence of mass transfer coefficients β on particles dimension d_T under $f = 40$ Hz; spheres diameter is $12 \div 14$ mm:

1 – $A = 0.4$ mm; 2 – 0.6 ; 3 – 0.8 ; 4 – 1.2 ; 5 – 1.4

Это связано с тем, что частицы при своем движении увлекают газовую среду (эффект при-

соединенной массы), способствуя обмену вблизи поверхности тела свежих и обогащенных парами нафталина порций газа, масса которых пропорциональна размеру частиц. Но одновременно с увеличением размера частиц уменьшается их число в единице объема слоя, поэтому после некоторого увеличения коэффициентов β наблюдается их снижение (участки кривых при $d_T > 0,63$ мм).

В заключение следует отметить, что полученные значения коэффициентов массоотдачи ($\beta = 35 - 250$ м/с) свидетельствуют о высокой интенсивности внешнего массообмена в виброкипящем слое, а значит и о перспективности применения такой системы при проведении различных технологических процессов, связанных с массообменом.

Работа выполнена при поддержке конкурса на проведение научных исследований аспирантами, молодыми учеными и кандидатами наук УрФУ.

ЛИТЕРАТУРА

1. Шервуд Т., Пигфорд Р., Уилки Ч. Массопередача. М.: «Химия». 1982. 696 с.; Sherwood T., Pigford R., Wilke Ch. Mass Transfer. M.: «Khimiya». 1982. 696 p. (in Russian)
2. Псевдооживление / Под ред. В.Г. Айнштейна и А.П. Баскакова. М.: «Химия». 1991. 400 с.; Fluidisation. / Ed by V.G. Aiyshsteiny and A.P. Baskakov. M.: Khimiya. 1991. 400 p. (in Russian)
3. Членов В.А., Михайлов Н.В. Виброкипящий слой. М.: Наука. 1972. 326 с.; Chlenov V.A., Mikhaylov N.V. Vibrofluidized bed. M.: Nauka. 1972. 326 p. (in Russian)
4. Ziegler E.N., Holmes I.T. // Chem. Eng. Science. 1966. V. 21. P. 117-122.
5. Баскаков А.П., Супрун В.М. // Хим. пром-сть. 1970. № 9. С. 58-61; Baskakov A.P., Suprun V.M. // Khim. prom. 1970. N 9. P. 58-61 (in Russian)
6. Островская А.В., Королев Н.В. // ИФЖ. 1994. Т. 67 (1-2). С. 43-47; Ostrovskaya A.V., Korolev N.V. // Inzh. Phys. Zhurn. 1994. V. 67 (1-2). P. 43-47 (in Russian)
7. Сапожников Б.Г., Зеленкова Ю.О., Решетников Е.Г., Сапожников Г.Б., Ширяева Н.П. // Труды пятой Российской национальной конференции по теплообмену. В 8 томах (25-29 октября 2010 г., Москва). Т. 5. Двухфазные течения. Дисперсные потоки и пористые среды. М.: Издательский дом МЭИ. 2010. С. 214-217; Sapozhnikov B.G., Zelenkova Yu.O., Reshetnikov E.G., Sapozhnikov G.B., Shiryaeva N.P. // Proceedings of VRussia National Conf. on Heat Exchange. (25-29 October 2010, Moscow). V. 5. Two-phase flows. Disperse flows and porous environments. M.: Izdatel'skiy Dom MEI. 2010. P. 214-217 (in Russian)
8. Лайковская Е.Ю., Сыромятников Н.И. // Изв. вузов. Энергетика. 1966. № 10. С. 105-109; Laiykovskaya E.Yu., Syromyatnikov N.I. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Energetika. 1966. N 10. P. 105-109 (in Russian)

Кафедра теоретической теплотехники

Р.Г. Сафиуллин

О ГРАНИЦАХ РЕЖИМА МОНОДИСПЕРСНОГО РАСПЫЛИВАНИЯ ПОРИСТЫМИ ВРАЩАЮЩИМИСЯ РАСПЫЛИТЕЛЯМИ

(Казанский государственный архитектурно-строительный университет)
e-mail: safiullin_rinat@mail.ru

Теоретическая зависимость для скорости фильтрации через стенку пористого вращающегося распылителя (ПВР), учитывающая пористую структуру ПВР, геометрические характеристики распылителя и свойства распыливаемой жидкости, сравнивается с известными опытными данными. Исследуется верхняя граница применимости полученной зависимости. Определен диапазон предельных угловых скоростей вращения ПВР, при которых скорость натекания на поверхностные зерна соответствует «капельному» (монодисперсному) режиму распыливания.

Ключевые слова: пористый вращающийся распылитель, скорость фильтрации, монодисперсное распыливание

В последние годы интенсивно исследуются пористые вращающиеся распылители (ПВР), создающие объемный и практически монодисперсный факел распыла. Подобные конструкции могут существенно повысить эффективность полых распылительных абсорбционных и теплообменных аппаратов. Однако сегодня отсутствуют надежные методики расчета, которые позволяли бы определять размеры образующихся капель в зависимости от геометрии гранул, пор и режимных параметров работы ПВР.

Рассмотрим схему распылителя в виде вращающегося полого пористого цилиндра с наружным радиусом z_1 и внутренним радиусом z_2 (рис. 1). Цилиндр выполнен из однородных и изометричных элементов (зерен), которые равномерно уложены и закреплены с известной плотностью упаковки (пористость, извилистость поровых каналов и т.д.). Жидкость фильтруется через стенку ПВР под действием центробежной силы при вращении пористого тела вокруг оси, расположенной на расстоянии z_1 от периферии.

Скорость фильтрации определяет динамику формирования капель на зернах ПВР. Выражение для скорости фильтрационного потока на внешней поверхности ПВР было получено ранее в работе [1] с применением методов линейной теории фильтрации:

$$v_\phi = \frac{\chi \cdot \rho \omega^2}{\mu} \cdot \frac{z_1^2 - z_2^2}{2 \ln(z_1/z_2)} \cdot \frac{1}{z_1}, \quad (1)$$

где ω – угловая скорость вращения распылителя; ρ и μ – плотность и динамическая вязкость жидкости; χ – проницаемость стенок ПВР, связанная с размерами зерна d_3 и пористостью por формулой Козени [2]

$$\chi = \beta \frac{por^3}{(-por)} d_3^2,$$

где $\beta = 1-10$ – опытный коэффициент.

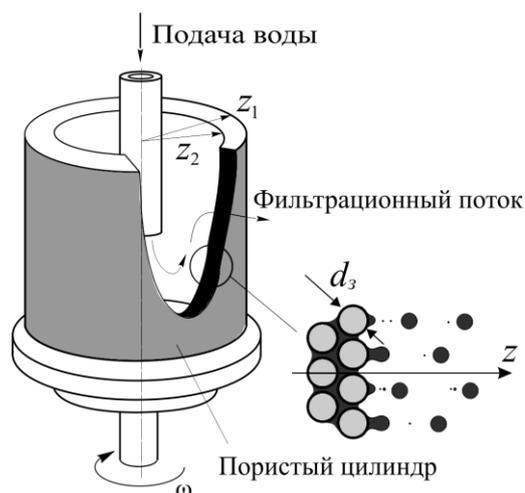


Рис. 1. Расчетная схема ПВР для определения скорости фильтрации

Fig.1. The scheme of PRS calculation for determining filtration rate

На рис. 2 представлены графики зависимости скорости фильтрации v_ϕ от параметров ω и β , полученные по выражению (1) для ПВР с диаметром зерна $d_3 = 250$ мкм, пористостью $por = 0.42$, внутренним радиусом $z_2 = 50$ мм и толщиной стенки $\delta = 5$ мм. Здесь же приведена зависимость для этого распылителя (пунктирная линия), полученная по опытным данным в работе [3] в форме уравнения Форхгеймера [4]. Она связывает перепад давлений Δp на внутренней и внешней поверхностях оболочки ПВР со скоростью фильтрации v_ϕ :

$$\frac{\Delta p}{\delta} = \alpha \mu v_\phi + \beta \rho v_\phi^2, \quad (2)$$

где $\Delta p = \rho \frac{\omega^2}{2} \left[\zeta_2 + \delta \frac{z_1^2 - z_2^2}{z_1} \right]$; $\alpha = 68.91 \cdot 10^8$ и $\beta = 16380$ – опытные коэффициенты.

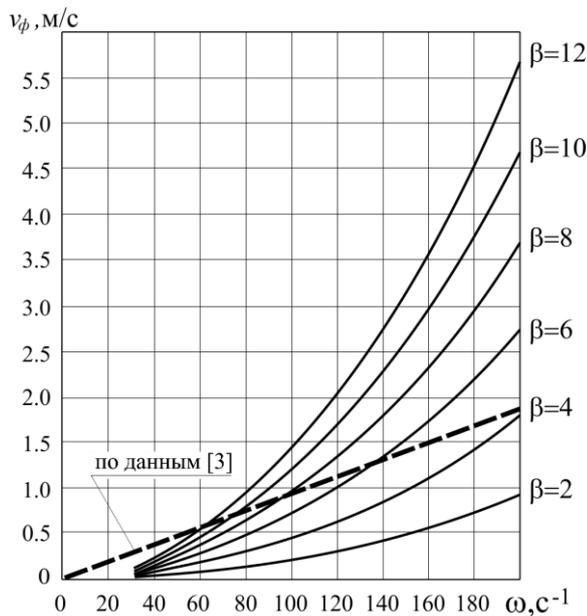


Рис. 2. Зависимости (1) и (3) в диапазоне $0 < \omega < 200 \text{ c}^{-1}$
Fig. 2. Dependences (1) and (3) in the range of $0 < \omega < 200 \text{ c}^{-1}$

Уравнение (2) в форме (3), также как и (1), позволяет определить скорость фильтрации v_ϕ при различных значениях угловой скорости вращения ω :

$$v_\phi = -\frac{\alpha\mu}{2\beta\rho} + \sqrt{\left(\frac{\alpha\mu}{2\beta\rho}\right)^2 + \frac{\omega^2 \left[\zeta_2 + \delta \frac{z_1^2 - z_2^2}{z_1} \right]}{\beta}} \quad (3)$$

По данным [3] формула (3) справедлива в диапазоне $\omega = 5\text{--}200 \text{ c}^{-1}$.

Как видно из рис. 2, значения v_ϕ по зависимостям (1) и (3) близки при $\beta < 6$. Поэтому формулу (1) можно рекомендовать для расчета скорости фильтрации при работе ПВР из материала, имеющего величину $\beta < 6$. При больших значениях β скорость истечения из пор должна определяться с учетом нелинейного характера зависимости силы трения от v_ϕ .

Необходимо отметить, что линейная теория удовлетворительно описывает процесс фильтрации при значениях числа $Re = v_\phi d_3 \rho / \mu \leq 3 \div 10$ [5]. Эти же значения Re характерны для течения воды через поры ПВР при моносферном распыливании [6].

Считая предельной величину $Re^{пред} = 10$, получаем следующее соотношение параметров, которое накладывает ограничение на скорость фильтрации v_ϕ для достижения «капельного» моносферного режима распыливания с помощью ПВР:

$$v_\phi^{пред} = \frac{Re^{пред} \mu}{d_3 \rho} = \frac{10\mu}{d_3 \rho} = \beta \frac{por^3}{\left[-por \right]} d_3^2 \frac{z_1^2 - z_2^2}{\ln \frac{z_1}{z_2}} \cdot \frac{1}{z_1} \cdot \frac{\rho}{2\mu} \omega^2 \quad (4)$$

Последнее выражение можно представить в виде

$$\beta \cdot P_1 \cdot P_2 \cdot P_3 \cdot \omega^2 \leq 1, \quad (5)$$

где параметр $P_1 = \frac{por^3}{\left[-por \right]} d_3^3$ характеризует пористую структуру ПВР; параметр $P_2 = \frac{z_1^2 - z_2^2}{\ln \left[\zeta_1 / z_2 \right]} \frac{1}{z_1}$ отражает геометрию распылителя; параметр $P_3 = \frac{\rho^2}{20\mu^2}$ характеризует свойства распыливаемой жидкости.

Полученная формула (5) дает возможность определять геометрию ПВР и диапазон угловых скоростей ω (технологический параметр работы ПВР), при которых скорости фильтрации и натекания на поверхностные зерна ПВР соответствуют «капельному» режиму каплеобразования. Так, геометрический параметр P_2 должен быть меньше предельной величины $P_2^{пред}$, определяемой из условия ламинарности течения жидкости в порах материала распылителя ($Re_{пор} \leq 10$).

$$P_2^{пред} = \frac{20 \left[-por \right] \cdot \mu^2}{\beta \cdot d_3^3 \cdot por^3 \cdot \rho^2 \cdot \omega^2} \quad (6)$$

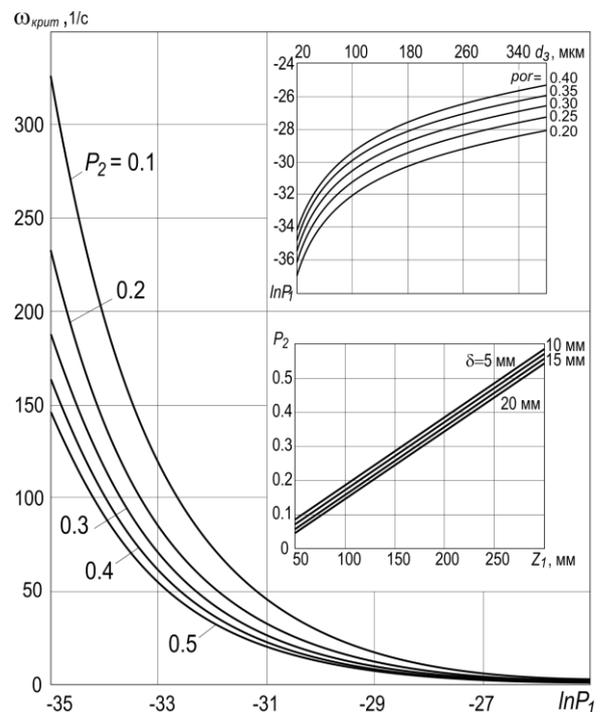


Рис. 3. К определению предельной угловой скорости $\omega_{крит}$ для работы ПВР в моносферном режиме распыливания
Fig. 3. On determination of limit angular velocity of rotation $\omega_{крит}$ for the PRS operation in monodisperse mode of spraying

Значения предельной угловой скорости $\omega_{крит}$ для ПВР разной геометрии, пористости и

зернистости при распыливании воды ($\beta = 3$) представлены на рис. 3.

Отметим, что формулы (4)÷(6) содержат параметр β (он входит в выражение для проницаемости среды). Этот коэффициент не зависит от пористости и размера зерен (т.е. от структуры пористого тела), но зависит от текстуры материала и параметров жидкости. В некотором смысле параметр β идентифицирует пористое тело и его взаимодействие с жидкостью (адгезию).

ЛИТЕРАТУРА

1. **Посохин В.Н., Салимов Н.Б., Сафиуллин Р.Г.** // Изв. вузов. Строительство. 1999. № 11. С. 130-133;
Posokhin V.N., Salimov N.B., Safiullin R.G. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Stroitelstvo. 1999. N 11. P. 130-133 (in Russian).
2. **Голубева О.В.** Курс механики сплошных сред. М.: Высш. школа. 1972. 368 с.;
Golubeva O.V. The course of continuum mechanics. M.: Vyssh. Shkola 1972. 368 p. (in Russian).
3. **Червяков В.Д.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1987. Т. 30. Вып. 9. С. 122-124;
Chervyakov V.D. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 1987. V. 30. N 9. P. 122-124 (in Russian).
4. **Форхгеймер Ф.** Гидравлика. М.-Л.: ОНТИ. 1935. 615 с.;
Forkhgeymer F. Hydraulics. M.-L.: DSTI. 1935. 615 p. (in Russian).
5. **Полубаринова-Кочина П.Я.** Теория движения грунтовых вод. М.: Наука. 1977. 664 с.;
Polubarinova-Kochina P.Ya. Theory of groundwater movement. M.: Nauka. 1977. 664 p. (in Russian).
6. **Колесник А.А., Николаев Н.А.** // ТОХТ. 1986. Т. 40. № 6. С. 485-495;
Kolesnik A.A., Nikolaev N.A. // Theor. Osnovy Khim. Tekhnologii 1986. V. 40. N 6. P. 485-495 (in Russian).

УДК 544.431.11

Ю.Г. Широков

ФЕНОМЕНОЛОГИЯ ПЕРИОДИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ ПРИ ОСАЖДЕНИИ ТРУДНОРАСТВОРИМЫХ ГИДРОКСИДОВ Fe(III), Al(III), Pb(II)

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

Представлены экспериментальные данные, характеризующие отличительные особенности в механизме образования труднорастворимых гидроксидов Fe(III), Al(III), Pb(II). Процесс нейтрализации азотнокислых солей аммиачной водой (25 °С) был проведен в тонкой пленке жидкости в отсутствие желатиноподобных веществ и фиксировался на фото под микроскопом. По результатам киносъемки была рассчитана скорость перемещения границы раздела фаз и установлен периодический характер химических процессов, выделены стадии, которые характеризуют особенности образования твердой фазы. Полученные результаты объясняют появление колец Лизеганга и могут быть использованы в разработке научных основ приготовления осажденных катализаторов.

Ключевые слова: визуальный подход, периодические реакции, кольца Лизеганга, граница раздела фаз, скорость реакции

В период 60-80-х гг. в Новосибирском институте катализа им. Г.К. Борескова была выполнена серия работ [1-7], которая позволила теоретически обосновать и оптимизировать технологию приготовления ряда промышленных катализаторов. Систематическими исследованиями были установлены закономерности образования и кристаллизации различных морфологических структур в аморфных осадках гидроксидов переходных

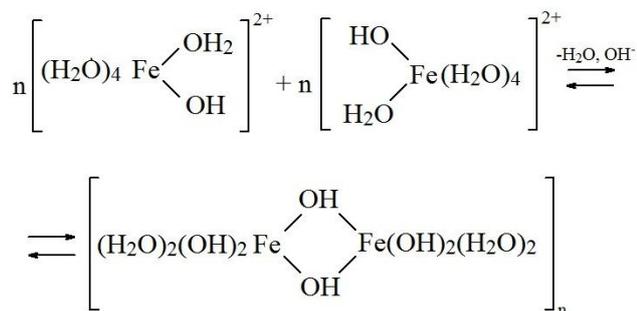
и некоторых других металлов при их старении в маточном растворе.

На основании данных комплексного использования физико-химических методов было показано, что свежесаждаемые гидрогели состоят из аморфных агрегатов и характеризуются полимерной структурой с молекулярной массой около 100 тыс. Каждая такая макромолекула составляет ядро мицеллы и обладает свойствами

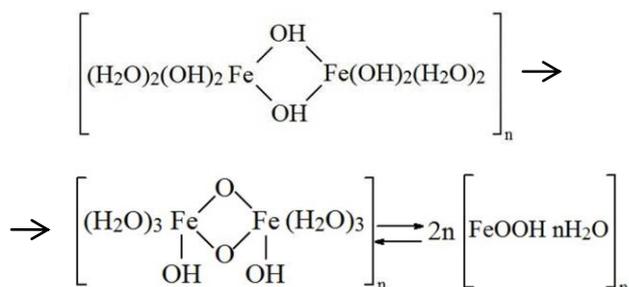
коллоидной частицы [2, 3]. Такие частицы неустойчивы и претерпевают самопроизвольную эволюцию. Авторы приводят доказательства того, что первичные частицы свежеосажденного гидроксида практически не изменяют своих размеров при изменении pH осаждения в интервале от 4,0 до 13,0, температуре осаждения от 20°C до 100°C и концентрации сливаемых растворов от разбавленных до 6 N [1-3, 5-8].

С определенной степенью приближения гидролиз может быть представлен четырьмя стадиями [2, 8].

При растворении в воде соли, например, азотнокислого железа образуется комплекс $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$. Механизм замещения воды в этом комплексе в сокращенном виде представлен ниже. Гидратированный комплекс в зависимости от концентрации OH^- образует полимерные оловые соединения. Полимер состоит из многих звеньев и может образовывать пространственную группу с молекулярной массой до нескольких тысяч. В дальнейшем полимерные группы образуют оловые переходные соединения. Ядра мицелл коллоида в растворе электролита неустойчивы и подвергаются дегидратации и оксоляции [2-8].



При достижении определенного критического состояния обезвоживания и оксоляции полимерные структуры распадаются на отдельные молекулы $\text{FeOOH} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ или $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, которые являются зачатками кристаллической структуры.



Реакция оксоляции необратима и считается медленной в представленной схеме [8].

Конечной целью результатов комплексного исследования кристаллизации труднорастворимых гидроксидов была разработка теории их кри-

сталлизации в маточном растворе, чтобы на ее основе развить научные принципы приготовления осажденных промышленных катализаторов этого класса [2-7].

Однако, используя предлагаемую в статье методику путем прямого наблюдения за эволюцией получаемого гидроксида, нами были получены данные, описывающие гидролиз солей не нарушающий состава среды. Приведенные экспериментальные результаты сопоставимы с химическими процессами в условиях массовой кристаллизации, но отличаются по кинетике, гидродинамике, массопереносу и реальному масштабу времени. В экспериментах, которые обсуждаются далее, временные наблюдения не выходят за пределы одной минуты, а скорость реакций зависит от фиксированной температуры и скорости массопереноса за счет диффузии осадителя и осаждаемого вещества. Тем не менее, количественная и качественная оценка стадийности, периодичности протекающих процессов при формировании твердой фазы может представить интерес для понимания образования гидроксосоединений при их осаждении из раствора. Представленные в статье результаты дают возможность к проникновению в механизм образования коллоидных систем на границе раздела фаз в момент взаимодействия осадителя и осаждаемого вещества, лимитируемого только диффузионным массопереносом, причем в отсутствие желатиноподобных веществ.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В данном исследовании приведены результаты кинетики образования гидроксидов $\text{Fe}(\text{III})$, $\text{Al}(\text{III})$, $\text{Pb}(\text{II})^*$ в условиях исключаящих перемешивание и разделение твердой и жидкой фазы, носящие описательный характер. Были использованы растворы из реактивных азотнокислых солей (20 % масс.), в качестве осадителя – 20 % аммиачная вода. Температура реакции 20°C. Для наблюдения за ходом реакции применен биологический микроскоп (200 \times). Ход реакции фиксировали на фото- и киноплёнку. Каплю осаждаемого раствора помещали на предметное стекло и накрывали тонким покровным стеклом. Реакционная зона представляла сплошное круглое поле с диаметром ~3 мм. Осаждаемое вещество наносилось на предметное стекло, к краю покровного стекла пипеткой подводился осадитель, который капиллярными силами затягивался в щелевое пространство между стеклами. За скоростью процесса следили по перемещению границы раздела фаз, которую рассчитывали из расхода киноплёнки на

* $\text{Pr: Fe}(\text{III})=1,1 \cdot 10^{-36}$; $\text{Al}(\text{III})=5 \cdot 10^{-33}$; $\text{Pb}(\text{II})=9,1 \cdot 10^{-16}$.

съемку реакции. Проведение реакции в тонком прозрачном слое и прямое ее фиксирование позволили наблюдать за общим характером протекания реакции и получить данные о сравнительной оценке скоростей стадий, которые в случае для гидроксида железа можно было определить по окраске образующихся химических соединений. Из снимков в статическом режиме в конце реакции можно установить общую картину последовательности химических реакций.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Общая картина образования периодических структур при образовании $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Приведенные на рис. 1 адаптированные фрагменты участков реакции характеризуют и кинетику образования труднорастворимых гидроксидов железа в реальном масштабе времени. Начальный участок реакции (условия большого пересыщения, фрагмент А) характеризует образование сплошного скоагулированного продукта реакции кольцеобразной формы темно-коричневого цвета (предположительно $\text{FeOOH}\cdot n\text{H}_2\text{O}$ или $\text{Fe}_2\text{O}_3\cdot n\text{H}_2\text{O}$ [2]). Подобные кольца в коллоидной химии получили название колец Лизеганга [12]. Вследствие коагуляции и агрегирования в нем за короткий промежуток времени образуются транспортные каналы, через которые происходит диффузия осадителя OH^- . Ширина кольца, пронизанного каналами, характеризует его как тонкопористую мембрану. Впереди кольца по ходу реакции в условиях малого пересыщения создаются условия образования золя полимерных частиц желтого цвета [2, 8, 9].

С момента, когда на границе раздела реагирующих фаз осаждаемого раствора и осадителя, в условиях большого пересыщения, образуется плотный скоагулированный осадок гидроксидов различной степени гидролиза, начинается самоорганизация процесса. Этот осадок представляет собой тонкую пористую мембрану со сквозными порами.

На границе золя полимерных частиц и раствора осаждаемого вещества ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$) в условиях большого пересыщения образуется второе кольцо Лизеганга темно-коричневого цвета ($\text{FeOOH}\cdot n\text{H}_2\text{O}$) (рис. 1, фрагмент А, 1). Между первым и вторым кольцом формируется реакционная зона, содержащая полимерные образования мицелл [2], в которую реагенты (OH^-) и (Fe^{3+}) дозируются через пористую структуру кольца Лизеганга, создающего диффузионные затруднения потоку реагентов.

Коллоидная система рис. 1 (фрагмент А, 2-2) является неравновесной и при гидролизе в ней образуются оловые соединения (фрагмент А, 3)

оранжевого цвета [2-8]. При достижении критической концентрации осадителя и осаждаемого катиона с правой и с левой стороны от (3) (рис. 1, фрагмент Б) можно наблюдать начало формирования светло-коричневого осадка оксосоединений железа, которые отчетливо проявляются на фрагменте (В, 4) в виде тонких полос светло-коричневого цвета оксосоединений железа (4), переходящих на фрагменте Г в фазу гидроксида железа (Г, 1).

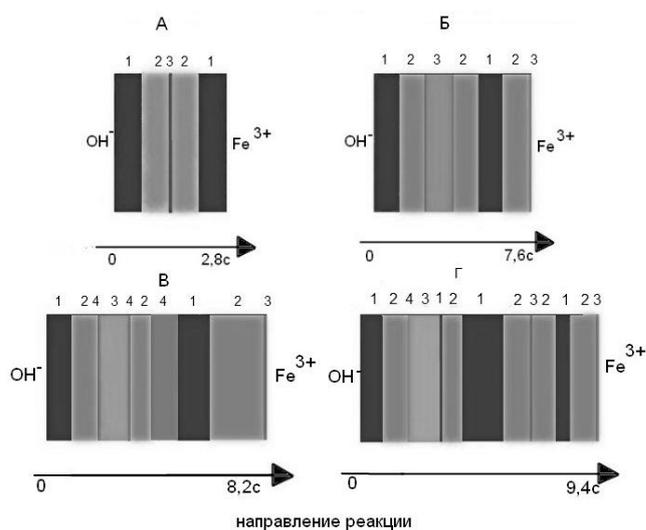


Рис. 1. Схема развития стадий образования $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Условные обозначения цвета и химического состава соединения по стадиям: 1 – темно-коричневый ($\text{FeOOH}\cdot n\text{H}_2\text{O}$); 2 – светло-желтый (полимерный золь гидроксида железа); 3 – оранжевый (оловые и оксосоединения железа); 4 – светло-коричневый (оксосоединения железа)

Fig. 1. Diagram of development of $\text{Fe}(\text{OH})_3$ formation. Notation of color and of compound chemical composition on steps: 1 – dark brown ($\text{FeOOH}\cdot n\text{H}_2\text{O}$); 2 – light yellow (polymeric sol of iron (III) hydroxide); 3 – orange (olation and oxo compounds of iron (III)); 4 – light brown (oxo compound of iron (III))

Сосуществующие рядом фазы (4) и (1) на фрагменте В объединяются в одну на фрагменте Г (1). Далее в конце процесса рис. 1 (фрагмент Г) можно наблюдать как после образования фазы, создающей диффузионный слой $\text{FeOOH}\cdot n\text{H}_2\text{O}$ (1) начинается повторение стадий химических процессов, рассмотренных выше (образование оловых (2) и оксосоединений (3) и т.д.).

Можно полагать, что в продукте колец Лизеганга из-за высокой скорости химических реакций могут также проходить химические реакции, которые из-за несовершенства измерительной техники в данном случае не фиксируются. Периодическое повторение химических реакций, связанных с полимеризацией, золеобразованием, оляцией, оксоляцией, дегидратацией, агломерацией наблюдали в течение 20 с, когда осаждаемое вещество было практически израсходовано.

Итак, появление периодических структур

становится возможным, когда в процессе гидролиза продукты реакции создают диффузионные затруднения, сформированы реакционные зоны, в которых наблюдаются последовательно протекающие реакции. Следует допустить (данные эксперимента), что фазовый состав реакционных зон изменяет свои границы без нарушения сплошности осадка.

Скорость перемещения границы раздела фаз при образовании $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Скорость перемещения границы раздела фаз, осадитель – осаждаемое вещество, рассчитанная по данным кино съемки (32 к/с), также носит периодический характер. На рис. 2 представлена зависимость изменения скорости за время реакции 25 с. Размерность скорости перемещения: $W = \text{м/с} \cdot 10^{-4}$. Можно выделить три часто повторяемые скорости. Максимальная скорость соответствует образованию полимерного золя ($3,0 \cdot 10^{-5}$ м/с, желтый цвет). Скорости продвижения границы раздела фаз при окоаляции и деполимеризации молекул соответствуют: $\sim 2 \cdot 10^{-5}$ м/с (оранжевый цвет), агрегирования $-1,0 \cdot 10^{-5}$ м/с (коричневый цвет). В определенные моменты, когда начало перехода одной стадии к другой становится равной нулю, скорость процесса связана с агрегированием и кристаллизацией $\text{FeOON} \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Используя наши данные, была составлена математическая модель процесса [10].

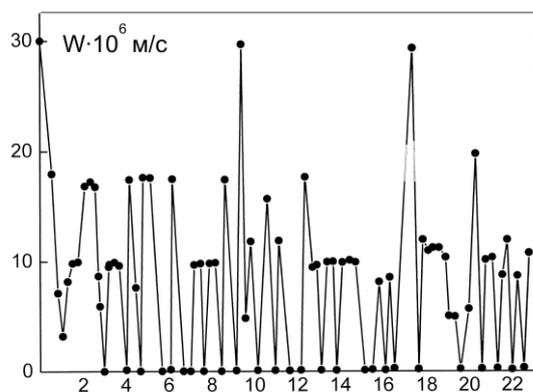


Рис. 2. Зависимость скорости продвижения фронта реакционной зоны от времени образования $\text{Fe}(\text{OH})_3$, $t = 20^\circ\text{C}$
Fig. 2. Dependence of movement rate of the front of reaction zone on the time of formation of $\text{Fe}(\text{OH})_3$, $t = 20^\circ\text{C}$

Увеличение концентрации осаждаемой соли, равно как и повышение температуры, могут существенно изменить характер протекания реакции. На рис. 3 приведена фотография осадка, когда процесс нейтрализации 20%-ого раствора азотнокислой соли закончен ($\sim 20^x$). Видны тонкие полосы плотных образований гидроксида железа, представляющих кольца Лизеганга. На рис. 4 показана форма осадка, полученного из раствора (FeNO_3) высокой концентрации ($\sim 40\%$).

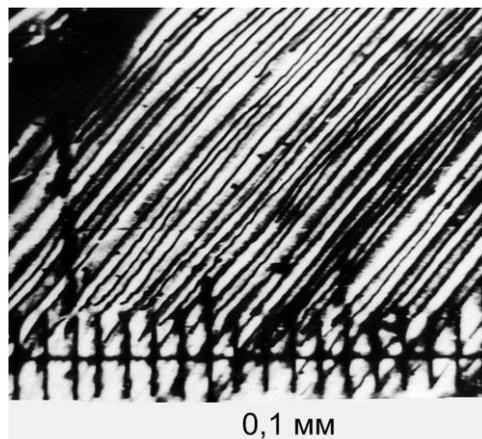


Рис. 3. Осадок $\text{Fe}(\text{OH})_3$ под микроскопом. $C_{\text{Fe}(\text{NO}_3)_3} = 20\%$, $t = 20^\circ\text{C}$. Темные полосы относятся к структурам Лизеганга
Fig. 3. Precipitate of $\text{Fe}(\text{OH})_3$ under a microscope. $C_{\text{Fe}(\text{NO}_3)_3} = 20\%$, $t = 20^\circ\text{C}$. The dark bands are Liesegang structures



Рис. 4. Осадок $\text{Fe}(\text{OH})_3$ под микроскопом. Темная часть – скоагулированный $\text{Fe}(\text{OH})_3$. $C_{\text{Fe}(\text{NO}_3)_3} = 40\%$, $t = 20^\circ\text{C}$. Светлая часть – струйный характер образования гидроксида
Fig. 4. Precipitate of $\text{Fe}(\text{OH})_3$ under a microscope $C_{\text{Fe}(\text{NO}_3)_3} = 40\%$, $t = 20^\circ\text{C}$. The dark part is coagulated $\text{Fe}(\text{OH})_3$. The bright part is jet character of hydroxide formation

Как видим, строение осадка существенно изменилось и фронтальный характер реакционной зоны под влиянием пористой структуры предварительно скоагулированного гидроксида из более концентрированного раствора сформировало струйное ламинарное течение осадителя OH^- в кислый раствор азотнокислого железа. Таким образом, фронтальное перемещение границы раздела фаз может измениться на многоканальное течение в радиальном направлении.

Особенности образования гидроксида алюминия. Гидроксид алюминия получали из раствора его азотнокислой соли (20 %) осаждением аммиачной водой. Аммиак с солями алюминия дает гидроксид алюминия, который легко образует растворы и не обнаруживает стремления к образованию растворимых комплексных соединений. В литературе нет конкретных сведений по составу осадка основных солей алюминия в зависимости от pH. Утверждается, что при гидролизе его азотнокислой соли возможно только одно

промежуточное соединение $\text{Al}_2(\text{OH})_5^+$, которое переходит в $\text{Al}(\text{OH})_3$ [11]. На фотографии (рис. 5) осажденной под микроскопом капли азотнокислой соли гидроксида алюминия, можно выделить две формы осадка: в начале и конце осаждения хорошо видны кольца Лизеганга [12]. На фоне кольцеобразных структур выделяются серповидные образования – самтоиды. После прокаливания такой системы следует ожидать и разную кристаллографическую структуру получаемого Al_2O_3 [13].



Рис. 5. Осадок $\text{Al}(\text{OH})_3$ под микроскопом. $C_{\text{Al}(\text{NO}_3)_3} = 20\%$, $t = 20^\circ\text{C}$. Концентрические окружности – структуры Лизеганга, серповидные – самтоиды

Fig. 5. Precipitate of $\text{Al}(\text{OH})_3$ under a microscope. $C_{\text{Al}(\text{NO}_3)_3} = 20\%$, $t = 20^\circ\text{C}$. Concentric circles are Liesegang structures, are sickle-like samotoids

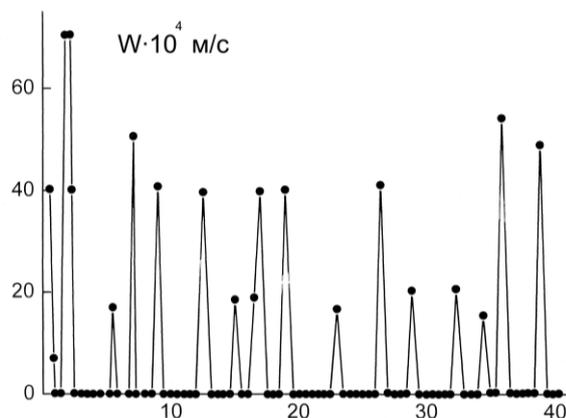


Рис. 6. Зависимость скорости продвижения фронта реакционной зоны от времени образования $\text{Al}(\text{OH})_3$, $C_{\text{Fe}(\text{NO}_3)_3} = 20\%$, $t = 20^\circ\text{C}$
Fig. 6. The dependence of movement rate of reaction front on time of $\text{Al}(\text{OH})_3$ formation, $t = 20^\circ\text{C}$

Из анализа графика (рис. 6) периодического изменения скорости движения раздела фаз можно, как и в случае образования $\text{Fe}(\text{OH})_3$, обнаружить наличие 3-х периодически повторяющихся скоростей. Самую большую скорость можно отнести к стадии полимеризации коллоида $\sim 5 \cdot 10^{-3}$ м/с. Периодически повторяющаяся скорость $\sim 4 \cdot 10^{-3}$ м/с может характеризовать дегидрирование и оксола-

цию внутри мицелл, скорость $2 \cdot 10^{-3}$ м/с – начало агрегирования, что больше, чем для соответствующих стадий образования гидроксида железа. Большие промежутки времени, когда скорость движения реакционной зоны равна нулю, связаны не только с коагуляцией частиц и образованием коагеля, но и с возможным фазовым переходом.

Особенности образования гидроксида свинца. На рис. 7 приведена фотография осадка гидроксида свинца, полученного через несколько секунд после его образования. Химические процессы стадий образования осадка в данном случае протекают с высокой скоростью и, используемая в данном случае киносъемка, динамику образования твердой фазы не могла фиксировать. Можно предполагать, что на начальной стадии из-за высокой степени пересыщения на очень короткое время все же образуется плотный слой гидроксида. В этом слое с большей скоростью, чем при образовании $\text{Fe}(\text{OH})_3$ и $\text{Al}(\text{OH})_3$, протекают процессы дегидратации и агломерации, которые, тем не менее, создают диффузионные затруднения переносу катионов и анионов, и создают условия образованию колец Лизеганга. На фотографии (рис. 7) зафиксировано широкое кольцо из агрегированных частиц $d \sim 5 \cdot 10^4$ Å $\text{Pb}(\text{OH})_2$. При внимательном рассмотрении в середине широкого кольца из агрегированных частиц $\text{Pb}(\text{OH})_2$ можно наблюдать фрагменты окружности с большей плотностью твердой фазы размером $\sim 5 \cdot 10^4$ Å.

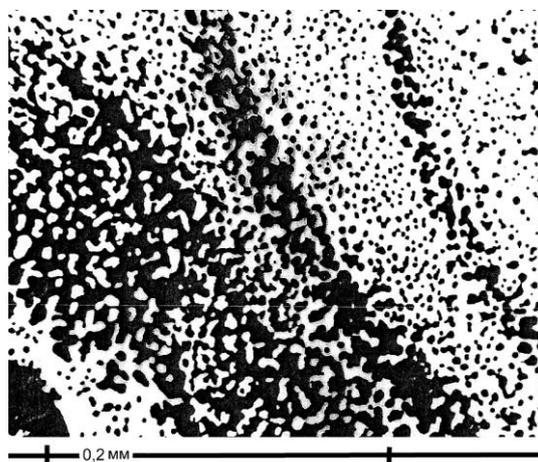


Рис. 7. Осадок $\text{Pb}(\text{OH})_2$ под микроскопом ($200\times$). $C_{\text{Pb}(\text{NO}_3)_2} = 20\%$, $t = 20^\circ\text{C}$

Fig. 7. The precipitate of $\text{Pb}(\text{OH})_2$ under a microscope ($200\times$). $C_{\text{Pb}(\text{OH})_2} = 20\%$, $t = 20^\circ\text{C}$

За широким кольцом, состоящим из агломератов гидроксида, следуют еще два узких кольца Лизеганга с радиусом частиц $\sim 5 \cdot 10^5$ Å. Пространство между кольцами заполнено агломератами гидроксида с размером $\sim 10^5$ Å. можно предположить в механизме осаждения $\text{Pb}(\text{OH})_2$

наличия нескольких стадий: образование неагрегированного продукта, агрегированного продукта с частицами $\sim 5 \cdot 10^5 \text{ \AA}$ и образование частиц с радиусом $\sim < 10^5 \text{ \AA}$.

Приведенные результаты исследования расширяют наши представления о механизме образования труднорастворимых гидроксидов. Для описания последовательности зарождения и эволюции твердой фазы используется термин «кольцо Лизеганга», относительно которого отсчитывается стадия процесса и время ее образования. Отличительным признаком появления колец Лизеганга в нашем случае является то, что они получены без использования желатиноподобных препаратов.

Скорости химических реакций, характеризующих ту или иную стадию, носят периодический характер. Установлено, что образование твердой фазы колец Лизеганга и рассчитанные скорости химических реакций стадий являются функцией химических свойств катиона соли. Периодические изменения скоростей диффузии катионов и анионов являются следствием диффузионных затруднений в пористом продукте кольца Лизеганга.

Результатом периодических изменений в системе являются диффузионные затруднения в пористом продукте кольца Лизеганга, которое во всех рассмотренных случаях выступало в качестве мембраны. Мембрана может формировать структурные потоки, например, осадителя в осаждаемое вещество, предопределяя форму осадка. Последовательность химических реакций в стадиях зависит от температуры, свойств полимерных коллоидных образований. Скорость оляции и осколяции взаимосвязаны со скоростями диффузии катиона и аниона.

Предложенная методика позволяет следить за ходом реакции не отделяя твердую фазу от жидкой, т.е. не нарушая химического равновесия.

Совершенствуя предложенную методику, можно наблюдать в динамике химические реакции, не нарушая равновесия в солевом составе.

Выражаю большую благодарность за качественное проведение эксперимента научному сотруднику Кудриной Е.Л. и студентке Золотаревой В.Н.

ЛИТЕРАТУРА

1. Рыжак И.А., Криворучко О.П., Буянов Р.А., Кефели Л.М., Останкович А.А. // Кинетика и катализ. 1969. Т. 10. Вып. 2. С. 377-385;
2. Буянов Р.А., Криворучко О.П., Рыжак И.А. // Кинетика и катализ. 1972. Вып. 2. С. 470-478; Буянов Р.А., Криворучко О.П., Рыжак И.А. // Kinetika i Katalys. 1972. V. 13. N 2. P. 470-478 (in Russian).
3. Криворучко О.П., Буянов Р.А., Золотовский Б.П., Останкович А.А. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1974. С. 1460-1466; Криворучко О.П., Буянов Р.А., Золотовский В.П., Останкович А.А. // Izv. AN USSR. 1460-1467 (in Russian).
4. Криворучко О.П., Буянов Р.А., Тараненко В.К., Золотовский Б.П. // Кинетика и катализ. 1975. Т. 16. Вып. 6. С. 1591-1595; Криворучко О.П., Буянов Р.А., Тараненко В.К., Золотовский В.П. // Kinetika i Katalis. 1975. V. 16. N 6. P. 1591-1595 (in Russian).
5. Буянов Р.А., Рыжак И.А. // Кинетика и катализ. 1973. Т. 14. Вып. 5. С. 1265-1268; Буянов Р.А., Рыжак И.А. // Kinetika i Katalis. 1973. V. 14. N 5. P. 1265-1268 (in Russian).
6. Федотов М.А., Криворучко О.П., Буянов Р.А., Золотовский Б.П. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1975. С. 1705-1710; Fedotov M.A., Krivoruchko O.P., Buyanov R.A., Zolotovskiy V.P. // Izv. AN USSR. 1975. P. 1705-1710 (in Russian).
7. Буянов Р.А., Криворучко О.П. // Кинетика и катализ. 1976. Т. 17. Вып. 3. С. 765-775; Буянов Р.А., Криворучко О.П. // Kinetika i Katalis. 1976. V. 17. N 3. P. 765-775 (in Russian).
8. Dousma Y., De Bruyn P.L. // J. Colloid and Interface Science. 1976. V. 56. N 3. P. 327-359.
9. Берестнева З.Я., Каргин В.А. // Успехи химии. 1955. Т. 24. Вып. 3. С. 249-259; Berestneva Z.Ya., Kargin V.A. // Uspekhi Khimii. 1955. V. 24. P. 249-259 (in Russian).
10. Кольцова Э.М., Третьяков Ю.Д., Гордеев П.С., Вертегел А.А. Нелинейная динамика и термодинамика необратимых процессов в химии и химической технологии. М.: Химия. 2001. С. 109, 179-181; Koltsova E.M., Tretyakov Yu.D., Gordeev P.S., Vertegel A.A. Nonlinear dynamics and thermodynamics of irreversible processes in chemistry and chemical technology. M.: Khimiya. 2001. P. 109, 179-181 (in Russian).
11. Левицкий Э.А., Максимов В.Н. // Докл. АН СССР. 1961. Т. 141. № 4. С. 865-868; Levitskiy E.A., Maximov V.N. // Dokl. AN USSR 1961. V. 141. N 4. P. 865-868 (in Russian).
12. Полежаев А.А. Структуры Лизеганга. Труды X-ой Международной конференции. Математика, компьютер, образование. Под общей редакцией Резниченко Г.Ю. Ижевск. 2003. Т. 2. С. 307-311; Polezhaev A.A. Liesegang structure. Proceedings of the X-th International Conference. Mathematics, computer, education. / Ed. Reznichenko G.Yu. Izhevsk. 2003. V 2. P. 307-311 (in Russian).
13. Кефели Л.М., Дзисько В.А., Плясова Л.М., Рыжак И.А., Винникова Т.С. // Ж. неорг. хим. 1966. Т. 11. С. 1222-1224; Kefeli L.M., Dzisko V.A., Plyasova S.M., Ryzhak I.A., Vinnikov T.S. // Zhurn. Neorg. Khimii. 1966. V. 11. P. 1222-1224 (in Russian).

НИИ термодинамики и кинетики химических процессов, кафедра технологии неорганических веществ

УДК 504.53.06. 001.8

Л.Н. Ольшанская, А.С. Халиева, О.В. Титоренко, Н.А. Ефремова

**ВЛИЯНИЕ МЕДИ И СВИНЦА НА РАЗВИТИЕ ВЫСШИХ РАСТЕНИЙ
И ФИТОРЕМЕДИАЦИЮ ПОЧВЫ**

(Энгельский технологический институт (филиал)

Саратовского государственного технического университета им. Ю.А. Гагарина)

e-mail: ecos123@mail.ru

Изучены процессы очистки почв от ионов тяжелых металлов (ИТМ) методом фиторемедиации. Рассчитанные величины эффективности очистки почв и адсорбционной емкости растений показали зависимость этих параметров от концентрации ИТМ в почве. Адсорбционная емкость растений по ионам меди оказалась ниже, чем для более токсичных ионов свинца. Установлен следующий ряд сорбируемости ИТМ растениями: салат > горчица > фасоль > тыква.

Ключевые слова: фиторемедиация, почва, тяжелые металлы, высшие растения, эффективность очистки, адсорбция

ВВЕДЕНИЕ

Для обезвреживания ядовитых веществ, попадающих в окружающую среду с отходами химических предприятий, уже давно и довольно успешно используют различные микроорганизмы. Однако они не способны удалять из почвы и воды вредные для здоровья тяжелые металлы – например, мышьяк, кадмий, медь, ртуть, селен, свинец, а также радиоактивные изотопы стронция, цезия, урана и другие радионуклиды [1]. Вместе с тем, зеленые растения эффективно извлекают из окружающей среды и концентрируют в своих тканях различные элементы. Растительную массу не составляет особого труда собрать и сжечь, а образовавшийся пепел или захоронить, или использовать как вторичное сырье. Этот метод очистки окружающей среды был назван фиторемедиацией от греческого «фитон» (растение) и латинского «ремедиум» (восстанавливать) [2]. Фиторемедиация стала эффективным и экономически выгодным методом очистки окружающей среды только после того, как обнаружили растения-гипераккумуляторы тяжелых металлов, способные накапливать в своих листьях до 5% никеля, цинка или меди в пересчете на сухой вес - то есть в десятки раз больше, чем обычные растения. Биологическое значение этого феномена еще до конца не раскрыто: можно, например, предположить, что высокое содержание

токсичных элементов защищает растения от вредителей и делает их более устойчивыми к болезням. Использовать гипераккумуляторы для очистки почвы и воды предложили еще в начале 80-х годов [3]. Однако до практики было еще далеко – во-первых, потому, что биомасса этих растений была невелика, а во-вторых, потому, что не была разработана технология их выращивания.

Известно, что химический состав растений отражает элементный состав почв. Избыточное накопление тяжелых металлов (ТМ) растениями обусловлено, прежде всего, их высокими концентрациями в почвах. Растения контактируют только с доступными формами ТМ, количество которых тесно связано с буферностью почв. Способность почв связывать и инактивировать ТМ имеет свои пределы, и когда они уже не справляются с поступающим потоком металлов, важное значение приобретает наличие у самих растений физиолого-биохимических механизмов, препятствующих их поступлению [4].

Очистка почв с помощью растений (фиторемедиация, фитомелиорация), запатентована в США. Выявлено, что растения способны адсорбировать металлы в корневой системе и затем переводить их в стебельную часть, извлекая загрязнители из почвы [5]. Растения, идеально подходящие для целей фиторемедиации, должны обладать сле-

дующими свойствами: способностью аккумулировать металлы преимущественно в надземных органах; иметь устойчивость к накапливаемому металлу; обладать быстрыми темпами роста, большой биомассой и др. [5-8].

Механизмы устойчивости растений к избытку ТМ проявляются по разным направлениям: одни виды способны накапливать высокие концентрации ТМ, но проявлять к ним толерантность; другие стремятся снизить их поступление путем использования своих барьерных функций. Для большинства растений первым барьерным уровнем являются корни, где задерживается наибольшее количество ТМ, следующий – стебли и листья, и, наконец, последний – органы и части растений, отвечающие за воспроизводительные функции (чаще всего семена и плоды, а также корне-, клубнеплоды и др.) [9, 10].

Цель настоящей работы заключалась в изучении влияния природы и концентрации ионов тяжелых металлов (ИТМ: медь, свинец) на рост и развитие растений (горчица, листовая салат, тыква, фасоль), и процессы фиторемедиации ими почвы от ИТМ.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Тестовыми культурами (фитосорбенты) служили высшие растения (ВР: (горчица – *Sinapis*, салат – *Lactuca sativum*, тыква – *Cucurbita peto*, фасоль обыкновенная – *Phaseolus vulgaris*); загрязняющими веществами – растворы сульфатов меди и свинца с разными концентрациями катионов ТМ в почве: 5, 10, 15 и 20 ПДК (для меди ПДК=3 мг/кг, для свинца ПДК=6 мг/кг почвы). Почвы брали из пахотного горизонта – это каштановые и светло-каштановые малогумусные (2 - 3%) почвы, с мощностью гумусового горизонта 36 – 48 см, механический состав – тяжелый и легкий суглинок, глина и супеси; глубина опреснения почвенного профиля 1,5 - 2,5 м, рН водной вытяжки равна 8. Подготовку почв и растений при контроле в них ИТМ проводили в соответствии с [7, 8, 11]. Готовили растворы солей поллютантов необходимой концентрации, тщательно проливали раствором почву. Семена высевали в ящики по 10 штук на 1 кг почвы на глубину 1-2 см. Повторные поливы производили через 1-2 дня, по мере подсыхания почвы. В ходе опытов контролировали содержание ИТМ в почве и фитомассе растений. Качественное и количественное содержание тяжелых металлов определяли при помощи роботизированного комплекса «Экспертиза ВА– 2D» с электродом «3 в 1» (рисунок). В основе работы прибора лежит инверсионный вольтамперометрический анализ при электрохимическом накопле-

нии определяемых элементов на поверхности рабочего электрода в виде амальгамы при заданном потенциале поляризации с последующей количественной оценкой величин их анодных токов электрорастворения, имеющих вид пиков на вольтамперограмме. Высота (площадь) пика пропорциональна концентрации катиона металла в растворе электролита. При наличии в исследуемом растворе нескольких электрохимически активных ионов с отличающимися стандартными потенциалами, вольтамперограмма представляет собой совокупность разрешенных пиков, которую можно использовать для качественного и количественного анализа.

Погрешность измерения во всех экспериментах составляла 8-12 % и определялась погрешностью приборов и погрешностью в параллельных опытах.

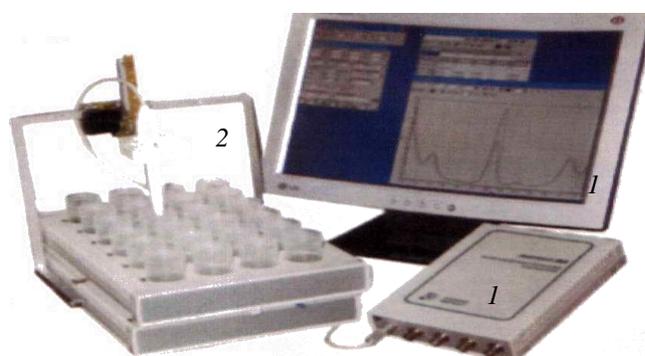


Рис. Роботизированный комплекс «Экспертиза – ВА–2D» с электродом «3 в 1»: 1 – автоматический пробоотборник – 01/3D; 2 – электрод «3 в 1»

Fig. Robotized complex “Expertiza –VA-2D” with the electrode “3 in 1”: 1 – autosampler –01/3D; 2 – electrode “3 in 1”

Все методы анализа предъявляют жесткие требования к чистоте используемой посуды и реактивов. Посуду необходимо тщательно промывать высококачественной дистиллированной водой и перед измерением несколько раз приводить в контакт с исследуемым раствором для достижения равновесного состояния. Необходимо помнить, что концентрация разбавленных растворов неустойчива: значительная часть исследуемого вещества может быть адсорбирована стенками ячейки и частицами примесей, что может привести к образованию коллоидов. При электрохимических инверсионных определениях используется метод сравнения, поэтому адсорбционный и другие эффекты, неодинаковые в анализируемом растворе сравнения, могут вызвать значительные погрешности определения.

Так же основным условием успешного анализа является чистота растворителя, в большинстве случаев – воды. Дистилляцию воды проводили в кварцевой аппаратуре с добавлением

гидроксида бария для разрушения примесей органических веществ.

Проведенные исследования по влиянию природы и концентрации ТМ на рост и развитие растений показали, что по истечении 14 суток у фитосорбентов начали проявляться признаки угнетения роста и отмирание листьев. С увеличением концентрации токсикантов эти процессы усиливались, и особенно, при загрязнении почвы свинцом. Практически во всех пробах с загрязненной почвой растения отставали в росте и развитии по сравнению с контролем. В пробах с максимальным содержанием ТМ Cu^{2+} , Pb^{2+} (20 ПДК) салат практически не рос, и в конце эксперимента (28 дней) он мало отличался от недельной рассады. Это обусловлено тем, что салат сразу реагирует на присутствие ТМ в почве [10]. Фенологические наблюдения показали, что в меньшей степени уровень загрязнения почвы ионами меди оказывает влияние на рост и развитие фасоли и тыквы, в наибольшей – на салат и горчицу. Установлено, что свинец при содержании в почве более 10 ПДК способствует уменьшению биомассы фитосорбентов в сравнении с медью. Полученный эффект может быть обусловлен тем, что медь, явля-

ясь биогенным элементом, оказывает благоприятное влияние на растения [12]. Наиболее устойчивой к воздействию тяжелых металлов оказалась фасоль. Это связано с тем, что бобовые обладают важной биологической особенностью – персистентностью, то есть способностью противостоять поступлению в наземную часть токсичных веществ, в том числе и ТМ за счет их иммобилизации в корневой системе.

Данные по фиторемедиации ионов меди и свинца из загрязненных почв растениями представлены в таблице. Величины эффективности (\mathcal{E}) очистки почв и адсорбционной емкости (A_i) растений показали, что эти параметры сильно зависят от концентрации ТМ в почве.

Эффективность очистки почвы определяли по разности концентраций ИТМ в почве до (C_n) и после извлечения (C_k): $\mathcal{E} = [(C_n - C_k) / C_n] \cdot 100 \%$

Адсорбционную емкость устанавливали по количеству поглощенного металла растениями, после их сушки и мокрого озоления (в расчете на абсолютно сухой вес (асв)). Определение концентрации металлов проводили на роботизированном комплексе.

Таблица

Результаты анализа почв по извлечению ИТМ растениями в течение 30 дней (медь – числитель, свинец – знаменатель)

Table. Analysis results of soils on extraction НМТ by the plants during 30 days (copper is a numerator, lead is a denominator)

Растение	$C_{\text{нач. ИТМ}}$ до извлечения ПДК (мг/кг)	$C_{\text{кон. ИТМ}}$ после извлечения (мг/кг)	$\mathcal{E}, \%$	Масса растений, $m_{\text{раст}}, \text{мг}$	Адсорбционная емкость $A_i \cdot 10$, мг/кг (асв)
Горчица	5 (15/30)	10,2 / 9,8	32 / 67	9,8 / 10,2	5,8 / 29,6
	10 (30/60)	10,5 / 10,1	65 / 83	11,9 / 12,6	30,0 / 59,1
	15 (45/90)	10,3 / 10,3	77 / 88	11,3 / 11,1	43,2 / 98,3
	20 (60/120)	10,0 / 10,6	83 / 91	12,9 / 12,5	63,1 / 130,6
Листовой салат	5 (15/30)	7,5 / 9,1	50 / 69	8,4 / 8,1	22,4 / 39,0
	10 (30/60)	9,9 / 9,9	67 / 83	10,1 / 9,0	42,9 / 83,1
	15 (45/90)	9,7 / 10,2	78 / 89	10,7 / 10,2	131,7 / 132,3
	20 (60/120)	8,9 / 10,6	85 / 91	10,1 / 10,0	152,5 / 204,1
Тыква	5 (15/30)	10,7 / 9,9	29 / 67	297,3 / 311,2	1,5 / 4,2
	10 (30/60)	11,0 / 10,3	63 / 82	348,5 / 350,4	5,7 / 9,9
	15 (45/90)	11,2 / 10,2	75 / 89	347,8 / 355,0	10,7 / 15,8
	20 (60/120)	11,6 / 10,4	81 / 92	419,3 / 424,0	14,6 / 19,9
Фасоль	5 (15/30)	10,5 / 9,7	30 / 67	139,7 / 142,6	1,4 / 21,2
	10 (30/60)	10,0 / 10,4	66 / 83	176,4 / 173,7	12,0 / 43,1
	15 (45/90)	10,1 / 10,6	77 / 88	158,1 / 156,6	23,1 / 76,4
	20 (60/120)	9,9 / 10,8	84 / 90	166,3 / 165,5	30,3 / 98,3

Установлено, что эффективность очистки почвы от ионов свинца для разных культур изменялась от 65-70 % (5 ПДК) до 90-92 % (20 ПДК), а эффективность очистки при одинаковой концентрации загрязнений отличалась не более чем на 10-15 %, и оказалась наивысшей для салата. С

увеличением концентрации ИТМ свинца в исследуемой почве адсорбционная емкость для горчицы и салата увеличивалась от ~ 30 мг/кг (5 ПДК) до ~ 200 мг/кг (20 ПДК). Следует отметить, что адсорбционная емкость растений по ионам меди оказалась ниже, чем для более токсичных ионов свинца

ца. Это свидетельствует об избирательности фитомелиорантов: медь, принимает участие в жизненно важных биохимических процессах в клетках растений, поэтому ее концентрация в фитомассе растением «отслеживается и контролируется».

Рассчитанные величины адсорбционной емкости мг/кг асв (абсолютно сухой вес растений) позволили предложить следующий ряд сорбируемости для ИТМ: салат > горчица > фасоль > тыква.

Разница сорбционной емкости салата по сравнению с фасолью и тыквой достигает 10 - 20 раз.

Таким образом, для очистки почвы от ИТМ рекомендуется использовать листовую салат и горчицу.

ВЫВОДЫ

Изучены процессы очистки почв от катионов меди и кадмия методом фиторемедиации с использованием различных растений биосорбентов.

Рассчитаны эффективность очистки почв от катионов ТМ и величины адсорбционной емкости растений. Показано, что эти параметры зависят от содержания катионов в почве и увеличиваются с увеличением концентрации поллютантов.

Установлено, что адсорбционная емкость растений по ионам меди оказалась ниже, чем для более токсичных ионов свинца. Это свидетельствует о селективных свойствах фитомелиорантов: учитывая, что медь, принимает участие в жизненно важных биохимических процессах в клетках растений, ее концентрация в фитомассе растением «отслеживается и контролируется».

Установлен следующий ряд по скорости сорбции и адсорбционной емкости ИТМ растениями: салат > горчица > фасоль > тыква. Для очистки почвы от ИТМ меди и свинца рекомендуется использовать листовую салат и горчицу.

Для увеличения сорбционной емкости высших растений при извлечении тяжелых металлов из почв можно рекомендовать предварительную обработку семян и (или) растений внешними физическими полями [13].

ЛИТЕРАТУРА

1. **Бричкова Г.Г., Картель Н.А.** // Вести НАН Беларуси. 2003. № 1. С. 58-63;
2. **Чупрова В.В.** Экологическое почвоведение. Красноярск: КраСГАУ. 2007. 172 с.;
Chuprova V.V. Ecological pedology. Krasnoyarsk: Krasnoyarsk State Agricultural University. 2007. 172 p. (in Russian).
3. **Душенков В., Раскин И.** // Химия и жизнь – 21 век. 1999. Т. 11-12. С. 48-49;
Dushenkov V., Raskin I. // Khimiya i zhuzn – 21 vek. 1999. V. 11-12. P. 48-49 (in Russian).
4. **Прасад М.Н.** // Физиология растений. 2003. № 5. С. 764-785;
Prasad M.N. // Physiologiya rasteniy. 2003. N 5. P. 764-785 (in Russian).
5. **Kumpiene J., Lagerkvist A., Maurice C.** // Waste Management. 2008. V. 28. P. 277-283.
6. **Барсукова В.С.** Физико-гигиенические аспекты устойчивости растений к тяжелым металлам. Новосибирск: Институт почвоведения и агрохимии. 1997. 621 с.;
Barsukova V.S. Physical and hygienic aspects of tolerance of plants to heavy metals. Novosibirsk: Institute of pedology and agrochemistry. 1997. 621 p. (in Russian).
7. **Линдиман А.В., Шведова Л.В., Тукумова Н.В., Невский А.В.** // Экология и промышленность России. 2008. Сентябрь. С. 45-47;
Lindiman A.V., Shvedova L.B., Tukumova N.V., Nevsky A.V. // Ecologiya i promyshlennost Rossii. 2008. September. P. 45-47 (in Russian).
8. **Шведова Л.В., Чеснокова Т.А., Невский А.В.** // Инженерная экология. 2004. № 6. С. 46-53;
Shvedova L.B., Chesnokova T.A., Nevsky A.V. // Engenernaya ekologiya. 2004. N 6. P. 46-53 (in Russian).
9. **Евсеева Т., Юранева И., Храмова Е.** // Физиология растений. 2003. Т. 133. С. 218-229;
Evseeva T., Yurneva I., Khramova E. // Phyziologiya rasteniy. 2003. V. 133. P. 218-229 (in Russian).
10. **Алексеев Ю.В.** Тяжелые металлы в почвах и растениях. Л.: Агропромиздат. 1987. 67 с.
Alekseev Y.V. Heavy metals in soils and plants. L.: Agropromizdat. 1987. 67 p. (in Russian).
11. Методические рекомендации по проведению полевых и лабораторных исследований почв и растений при контроле загрязнения окружающей природной среды металлами. М.: Гидрометеиздат. 1981. 251 с.;
Guidelines for conducting field and laboratory studies of soils and plants at the control of environmental pollution by metals. M.: Gidrometeoizdat. 1981. 251 p. (in Russian).
12. **Кабата-Пендиас А., Пендиас Х.М.** Микроэлементы в почвах и растениях. М.: Мир. 1989. С. 109-164;
Kabata-Pendias A., Pendias H.M. Microelements in soils and plants. M.: Mir. 1989. P. 109-164 (in Russian).
13. **Ольшанская Л.Н., Собгайда Н.А., Стоянов А.В., Кулешова М.Л.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2010. Т. 53. Вып. 9. С. 87-91;
Olshanskaya L.N., Sobgayda N.A., Stoyanov A.V., Kuleshova M.L. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2010. V. 53. N 9. P. 87-91 (in Russian).

УДК 621.382:537.525

А.Е. Петров*, С.А. Смирнов*, В.А. Титов***

ЗАСЕЛЕННОСТИ НИЖНИХ КОЛЕБАТЕЛЬНЫХ УРОВНЕЙ $N_2(X^1\Sigma_g^+)$ И ИХ ВЛИЯНИЕ НА ХАРАКТЕРИСТИКИ ЭЛЕКТРОННОГО ГАЗА В ПЛАЗМЕ АТМОСФЕРНОГО ДАВЛЕНИЯ В ВОЗДУХЕ

(*Ивановский государственный химико-технологический университет,

**Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН)

e-mail: tva@isc-ras.ru

Измерены интенсивности полос $N_2(C^3\Pi_u \rightarrow B^3\Pi_g, v'=0-4)$ в разряде атмосферного давления в воздухе. На основе этих измерений с использованием найденных значений температуры газа и напряженности электрического поля рассчитаны заселенности колебательных уровней $N_2(X^1\Sigma_g^+, v=0-4)$. Проанализировано влияние соударений 2-го рода с этими молекулами на константы скоростей процессов с участием электронов.

Ключевые слова: плазма, воздух, азот, электронное возбуждение, функция распределения электронов по энергиям, кинетика электронов

Анализ механизмов реакций, протекающих в неравновесной плазме воздуха, требует учета процессов с участием колебательно-возбужденных молекул (КВМ) азота в основном электронном состоянии $N_2(X^1\Sigma_g^+)$. Это особенно важно при моделировании процессов в плазме атмосферного давления, где более 90% энергии электронов может вкладываться в колебательные степени свободы $N_2(X)$ [1]. Реакции колебательно-возбужденных молекул азота с атомарным кислородом приводят к образованию молекул NO и сказываются на балансе атомов $O(^3P)$ в плазме смесей N_2-O_2 [2]. В работе [3] показано, что в плазме воздуха при давлении 30 – 300 Па и токах разряда 20–110 мА, которым соответствуют значения приведенной напряженности поля $E/N=(6-14)\cdot 10^{-16}$ В·см² (N – суммарная концентрация частиц), электронные соударения второго рода с КВМ N_2 существенно влияют на формирование функции распределения электронов по энергиям (ФРЭЭ) и, как следствие, на константы скоростей процессов с участием электронов. При этом степень влияния тем больше, чем выше пороговая энергия процесса и меньше величина E/N .

Целью данной работы являлось определение заселенностей нижних колебательных уровней молекул $N_2(X^1\Sigma_g^+)$, а также анализ их влияния на формирование функции распределения электронов по энергиям и константы скоростей про-

цессов с участием электронов в плазме разряда атмосферного давления в потоке воздуха.

Измерения и расчеты выполнены для тех же условий, в которых ранее были найдены значения напряженности электрического поля в плазме (E) и температура газа, а также выполнены оценки концентрации атомов кислорода в основном электронном состоянии $O(^3P)$ и исследовано модифицирование пленок полимеров [4, 5]. Схема экспериментальной установки подробно описана в работах [5, 6]. Разряд постоянного тока ($i=9-35$ мА) возбуждали в потоке воздуха при атмосферном давлении. Воздух подавали в зону разряда через полую иглу из нержавеющей стали с внутренним диаметром 470 мкм, скорость потока составляла 116 ± 11 м/с. Напряженность поля в плазме находили, измеряя зависимость напряжения горения разряда от межэлектродного расстояния. Размеры разряда определяли по фотографиям, сделанным цифровой фотокамерой.

Спектры излучения плазмы регистрировали при межэлектродном зазоре 1,2 мм с использованием малогабаритных универсальных спектрофотометров AvaSpec-2048FT-2 (решетка 600 штрихов/мм, диапазон длин волн $\lambda=200-1000$ нм) и AvaSpec-3648 (1200 штрихов/мм, $\lambda=200-480$ нм).

На рис. 1 показан фрагмент спектра, в котором присутствуют полосы излучения 2-ой положительной системы азота, отвечающие электрон-

но-колебательным переходам $N_2(C^3\Pi_u, v' \rightarrow B^3\Pi_g, v'')$, $v' \rightarrow v''$: $0 \rightarrow 2$, $1 \rightarrow 3$, $2 \rightarrow 4$, $3 \rightarrow 5$). Представление интенсивностей этих полос в координатах $\ln[(A_{01}/A_{v'v''})(I_{v'v''}/I_{01})] = f(\Delta E_{v'})$, где $A_{v'v''}$ – вероятность соответствующего перехода, A_{01} – вероятность перехода $v' \rightarrow v'' = 0-1$, $\Delta E_{v'}$ – энергия колебательного состояния, отсчитанная от уровня $v'=0$), использовали для нахождения колебательной температуры (T_v) состояния $N_2(C^3\Pi_u)$. Полученные зависимости были линейными с коэффициентом корреляции не ниже 0.98.

Вращательную температуру (T_r) $N_2(C^3\Pi_u)$ находили, моделируя распределение интенсивности излучения в интервале длин волн, который соответствует указанным выше переходам $N_2(C^3\Pi_u, v' \rightarrow B^3\Pi_g, v'')$ с использованием программного обеспечения CyberWit Diatomic 1.4.1.1 [7]. Исходными данными при моделировании были молекулярные постоянные азота, экспериментально найденная аппаратная функция спектрометра и полученные, как описано выше, значения T_v . Вращательную температуру $N_2(C^3\Pi_u)$ варьировали, добываясь минимума суммы квадратов отклонений расчетного профиля полос от измеренного. Результат расчета распределения интенсивности показан на рис. 1 пунктирной линией для одного из режимов горения разряда в сравнении с экспериментальными данными (сплошная линия). В условиях плазмы атмосферного давления вращательную температуру $N_2(C^3\Pi_u)$ можно отождествлять с температурой газа.

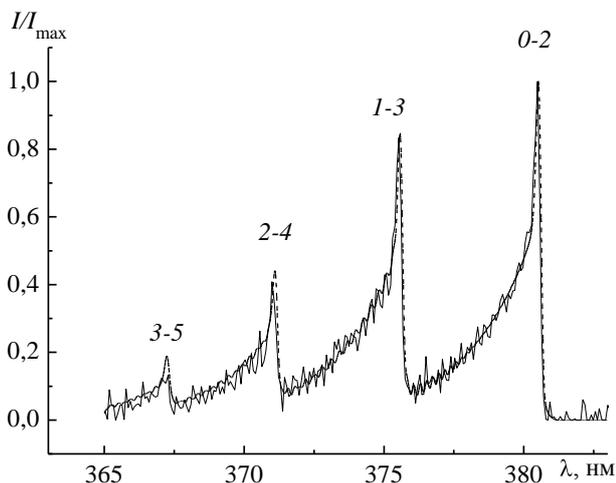


Рис. 1. Полосы излучения $N_2(C^3\Pi_u, v' \rightarrow B^3\Pi_g, v'')$, $v' \rightarrow v''$: 3–5; 2–4, 1–3, 0–2: сплошная линия – эксперимент, пунктир – расчет при $T_r = 1500$ К, $T_v = 4600$ К. Ток разряда 15 мА

Fig 1. Emission bands of $N_2(C^3\Pi_u, v' \rightarrow B^3\Pi_g, v'')$, $v' \rightarrow v''$: 3–5; 2–4, 1–3, 0–2: solid line – experiment, dash line – calculation for $T_r = 1500$ K, $T_v = 4600$ K. Discharge current 15 mA

Для нахождения заселенностей колебательных уровней основного электронного состоя-

ния $N_2(X^1\Sigma_g^+)$ использовали метод, впервые предложенный в [8] и использованный для анализа плазмы пониженного давления в воздухе [3] или в смесях N_2 – O_2 [2]. Как и в работах [2, 3, 8] предполагали, что заселение колебательных уровней $N_2(C^3\Pi_u)$ осуществляется электронным ударом с колебательных уровней основного состояния $N_2(X^1\Sigma_g^+)$. Анализ, проведенный в [4], показал, что вклад соударений метастабильных молекул $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ в заселение состояния $C^3\Pi_u$ в условиях рассматриваемых экспериментов не превышает 10%. Сопоставление частоты излучательной дезактивации с частотами тушения в соударениях с молекулами O_2 и N_2 показывает, что основным механизмом дезактивации состояния $C^3\Pi_u$ в плазме атмосферного давления является столкновительное тушение. Действительно, вероятность радиационной дезактивации $N_2(C^3\Pi_u)$ составляет $\sim 2 \cdot 10^7$ с⁻¹ [9], а константы скоростей тушения молекулами N_2 и O_2 $\sim 1 \cdot 10^{-10}$ см³·с⁻¹ [10]. При концентрации частиц $N \sim 4 \cdot 10^{18}$ см⁻³ частота тушения составляет $4 \cdot 10^8$ с⁻¹. Тогда для интенсивностей полос 2-ой положительной системы можно записать систему уравнений вида

$$A_{v'v''} n_e \sum_v k_{vv'} N_v = Z_v I_{v'v''},$$

где $A_{v'v''}$ – вероятность радиационной дезактивации соответствующего колебательного уровня $N_2(C^3\Pi_u, v')$, n_e – концентрация электронов, $k_{vv'}$ – константа скорости возбуждения уровня v' состояния $C^3\Pi_u$ с уровня v состояния $X^1\Sigma_g^+$, N_v – концентрация молекул $X^1\Sigma_g^+$ на колебательном уровне v , Z_v – частота тушения, $I_{v'v''}$ – интенсивности соответствующих полос 2-ой положительной системы N_2 . Суммирование ведется по колебательным уровням основного состояния. Решение этой системы уравнений с экспериментальными значениями интенсивностей $I_{v'v''}$ позволяет определить заселенности колебательных уровней основного электронного состояния молекул азота.

Константы скорости возбуждения рассчитывали с использованием ФРЭЭ, которую находили численным решением уравнения Больцмана в двучленном приближении с использованием экспериментальных значений приведенной напряженности поля. При расчетах учитывались столкновения электронов с молекулами N_2 , O_2 , H_2O , NO и с атомами Ag . Процедура расчетов описана в работе [11]. Сведения об учитываемых процессах и использованных сечениях соударений приведены в [1, 12–14]. Мольные доли молекул NO и H_2O в условиях наших экспериментов неизвестны. Поэтому на первом этапе ФРЭЭ находили, не учитывая столкновения электронов с моле-

кулами NO, H₂O и соударения 2-го рода с колебательно-возбужденными молекулами N₂(X¹Σ_g⁺). На втором этапе расчет проводили с учетом столкновений с КВМ азота и лишь после этого анализировали влияние столкновений с молекулами NO и H₂O, варьируя их мольные доли. Концентрацию электронов находили из плотности тока разряда $j = en_e V_{др}$, скорость дрейфа электронов ($V_{др}$) рассчитывали на основании ФРЭЭ.

Измерения и расчеты показали, что для обоих электронных состояний заселенности нижних колебательных уровней хорошо описываются распределением Больцмана. В таблице приведены значения колебательной температуры для состояний C³Π_u и X¹Σ_g⁺ в зависимости от тока разряда. Погрешности значений T_v , N₂(C³Π_u) найдены из опытов на воспроизводимость результатов. Отметим, что относительные заселенности нижних колебательных уровней C³Π_u практически "копируют" заселенности колебательных уровней основного электронного состояния. При одинаковых токах разряда полученные результаты хорошо согласуются с соответствующими данными как для разряда атмосферного давления в воздухе с металлическими электродами [15], так и для разряда с катодом из воды [1, 16].

Таблица

Колебательная температура состояний C³Π_u и X¹Σ_g⁺ молекул N₂ в разряде атмосферного давления в воздухе
Table. Vibrational temperature of N₂ C³Π_u and X¹Σ_g⁺ states in atmospheric pressure air glow discharge

i , mA	T_v (C ³ Π _u), K	T_v (X ¹ Σ _g ⁺), K
9	4200±120	4100
10	4250±130	4200
11	4390±135	4400
12	4440±125	4450
13	4460±123	4500
14	4500±130	4550
15	4590±127	4650
20	4640±132	4750
25	4690±140	4800
30	4720±134	4850
35	4770±130	4900

На рис. 2 показаны функции распределения электронов по энергиям, рассчитанные без учета и с учетом электронных соударений 2-го рода с КВМ азота для одного из режимов разряда. Расчеты показали, что соударения второго рода слабо влияют на кинетические характеристики электронов, определяемые "телом" ФРЭЭ. Так, отличие скорости дрейфа электронов не превышает 1%. Так же слабо изменяются и константы скоростей процессов с низкими пороговыми энергиями, например, возбуждения колебательных

уровней N₂(X¹Σ_g⁺). Как и в плазме пониженного давления, различие результатов расчетов тем больше, чем ниже величина E/N и выше пороговая энергия процесса. Например, различие значений константы скорости возбуждения N₂(C³Π_u) электронным ударом (пороговая энергия 11,03 эВ) в зависимости от E/N и T_v (X¹Σ_g⁺) составляет от 2,8 до 3,9 раз.

Таким образом, при анализе кинетики процессов с участием электронов в плазме атмосферного давления в воздухе необходимо принимать во внимание соударения 2-го рода с КВМ азота.

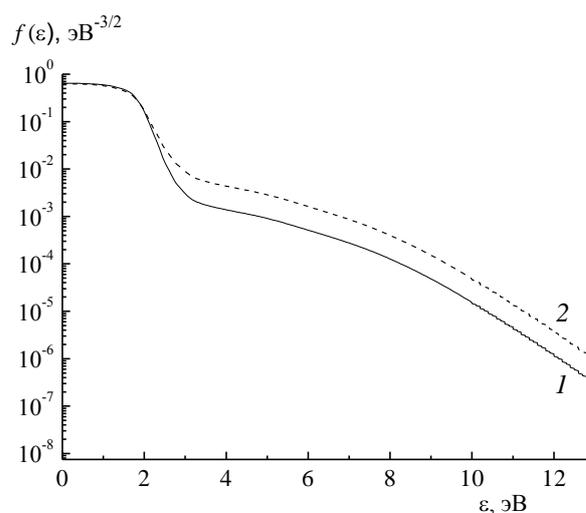


Рис. 2. ФРЭЭ, рассчитанные без учета (1) и с учетом соударений 2-го рода с колебательно-возбужденными молекулами N₂(X) (2) при токе разряда 15 мА ($E/N=4,27 \cdot 10^{-16}$ В·см²)
Fig. 2. EEDF calculated with neglecting the 2-nd kind electron collisions (1) with vibrationally excited N₂(X) molecules and taking into account these collisions (2) at discharge current of 15 mA ($E/N=4,27 \cdot 10^{-16}$ V·cm²)

Представляется важным также оценить влияние на формирование ФРЭЭ соударений электронов с молекулами NO, мольная доля которых в плазме атмосферного давления в воздухе по данным работ [17, 18] может составлять от 10⁻³ до 5·10⁻². Расчеты при варьировании мольной доли NO в указанных пределах показали, что столкновения электронов с этими молекулами слабо сказываются на константах скоростей процессов с низкими порогами (например, константа скорости возбуждения состояния O₂(a¹Δ_g) изменяется на 8%); тогда как константы скоростей высокопороговых процессов могут уменьшаться (константа скорости ионизации N₂ уменьшается на ~30%).

Воздух на входе в разряд не подвергался осушиванию, и мольная доля воды в газовой смеси определялась относительной влажностью воздуха. При температуре 300 К равновесному давлению насыщенного пара соответствует мольная

доля $H_2O \sim 2,3 \cdot 10^{-2}$. Расчеты ФРЭЭ с такой мольной долей показали, что при значениях параметра $E/N=(4,1-4,4) \cdot 10^{-16}$ В·см², наблюдаемых в наших экспериментах, соударения с молекулами воды практически не сказываются на транспортных и кинетических характеристиках электронного газа. Это не противоречит результатам анализа влияния молекул воды на свойства плазмы кислорода, проведенного в [19] при тех же значениях E/N .

ЛИТЕРАТУРА

1. Рыбкин В.В., Смирнов С.А., Титов В.А., Аржаков Д.А. // Теплофизика высоких температур. 2010. Т. 48. № 4. С. 498-503;
Rybkin V.V., Smirnov S.A., Titov V.A., Arzhakov D.A. // High Temperature. 2010. T. 48. N 4. C. 476-481.
2. Gordiets B. F., Ferreira C. M., Guerra V. L., Loureiro J. M., Nahorny J., Pagnon D., Touzeau M., Vialle M. // IEEE Transactions on Plasma Science. 1995. V. 23. N 4. P. 750 – 768.
3. Рыбкин В.В., Смирнов С.А., Титов В.А. Химия высоких энергий. 1997. Т. 31. № 5. С. 389-392;
Rybkin V.V., Smirnov S.A., Titov V.A. // High Energy Chemistry. 1997. V. 31. N 5. P. 352-355.
4. Петров А.Е., Титов В.А., Смирнов С.А. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2013. Т. 56. Вып. 2. С. 80-84;
Petrov E.A., Titov V.A., Smirnov S.A. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2013. V. 56. N 2. P. 80-84 (in Russian).
5. Петров А.Е., Шикова Т.Г., Титов В.А., Федорова А.Д. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2012. Т. 55. Вып. 4. С. 51 – 56;
Petrov A. E., Shickova T. G., Titov V. A., Fedorova A. D. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2012. V. 55. N 4. P. 51 – 56 (in Russian).
6. Петров А.Е., Калбенин Д.А., Титов В.А., Куленцан А.Л., Смирнов С.А. // Горение и плазмохимия. 2011. Т. 9. № 3. С. 160-168;
Petrov A.E., Kalbenin D.A., Titov V.A., Kulentsan A.L., Smirnov S.A. // Gorenie i plasmokhimiya. 2011. V. 9. N 3. P. 160 - 168 (in Russian).
7. Xiaofeng T. Diatomic: A spectral simulation program for diatomic molecules on Windows platforms, release 1.28 (2004). <http://www.cyber-wit.com>.
8. Новгородов М.З., Очкин В.Н., Соболев Н.Н. // Журн. техн. физики. 1970. Т. 40. Вып. 6. С. 1268-1275;
Novgorodov M.Z., Ochkin V.N., Sobolev N.N. // Zhurnal Tekhnicheskoi Fiziki. 1970. V. 40. N 6. 1268-1275 (in Russian).
9. Кузнецова Л.А., Кузьменко Н.Е., Кузяков Ю.Я., Пластинин Ю.А. Вероятности оптических переходов двухатомных молекул / Под ред. Хохлова Р.В. М.: Наука. 1980. 319 с.;
Kuznetsova L.A., Kuz'menko N.E., Kuzyakov Yu.Ya., Plastinin Yu.A. Probabilities of Optical Transitions in Diatomic Molecules / Khokhlov R.V. Ed. M.: Nauka. 1980. 319 p. (in Russian).
10. Pancheshnyi S.V., Starikovskaia S.M., Starikovskii A.Yu. // Chem. Phys. Letters. 1998. V. 294. N 6. P. 523 - 527.
11. Diany A.M., Legrand J.-C., Rybkin V.V., Smirnov S.A. // Contributions to Plasma Physics. 2005. V. 45. N 1. P. 5-21.
12. Смирнов С.А., Рыбкин В.В., Холодков И.В., Титов В.А. // Теплофизика высоких температур. 2002. Т. 40. № 3. С. 357-364.
Smirnov S.A., Rybkin V.V., Kholodkov I.V., Titov V.A. // High Temperature. 2002. V. 40. N 3. P. 323-330.
13. Рыбкин В.В., Холодков И.В., Титов В.А. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2009. Т. 52. Вып. 12. С. 3-10;
Rybkin V.V., Kholodkov I.V., Titov V.A. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2009. V. 52. N 12. P. 3-10 (in Russian).
14. Рыбкин В.В., Холодков И.В., Титов В.А. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2008. Т. 51. Вып. 3. С. 3-11;
Rybkin V.V., Kholodkov I.V., Titov V.A. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2008. V. 51. N 3. P. 3-11 (in Russian).
15. Staack D., Farouk B., Gutsol A., Fridman A. // Plasma Sources Science and Technology. 2006. V. 15. N 2. P. 118-128.
16. Titov V.A., Rybkin V.V., Smirnov S.A., Kulentsan A.N., Choi H.-S. Plasma Chemistry and Plasma Processing. 2006. V. 26. N 6. P. 543-555.
17. Dorai R., Kushner M.J // J. Phys. D: Appl. Phys. 2003. V.36. N 6. P. 666 – 685.
18. Lu XinPei // J. Appl. Phys. 2007. V.102. N 3. DOI: 10.1063/1.2764242.
19. Бобкова Е.С., Ходор Я.В., Рыбкин В.В. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2012. Т. 55. Вып. 12. С. 59 – 62;
Bobkova E.S., Hodor Ya.V., Rybkin V.V. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2012. V. 55. N 12. P. 59 – 62 (in Russian).

К 60-ЛЕТИЮ ОЛЬГИ ВАЛЕНТИНОВНЫ ЛЕФЁДОВОЙ

26 января 2013 г. исполнилось 60 лет Ольге Валентиновне Лефёдовой – доктору химических наук, профессору кафедры физической и коллоидной химии Ивановского государственного химико-технологического университета.

Окончив Ивановский химико-технологический институт по специальности "Химическая технология пластических масс" в 1975 г., Ольга Валентиновна начала свою трудовую деятельность на кафедре физической и коллоидной химии и прошла путь от старшего лаборанта до доцента.

После успешной защиты в 2002 г. докторской диссертации по теме «Селективная жидкофазная каталитическая гидрогенизация замещенных нитро- и азобензолов» она продолжила работу в должности профессора кафедры физической и коллоидной химии Ивановского государственного химико-технологического университета. В настоящее время исполняет обязанности заведующего кафедрой.

Начиная со студенческих лет, О.В. Лефёдова посвятила свою научно-исследовательскую деятельность изучению кинетических закономерностей и механизмов реакций жидкофазной каталитической гидрогенизации. По данной тематике ею опубликовано 198 научных трудов, в том числе 91 статья, получено 5 патентов и авторских свидетельств по способам получения практически важных соединений для тонкого органического синтеза, представлены доклады на многочисленных конференциях различного уровня. В настоящее время О.В. Лефёдова работает над вопросами теории и практики гетерогенно-каталитических реакций, уделяя основное внимание созданию оптимальных каталитических систем для получения ароматических соединений различного строения и свойств и разработке промышленных технологий жидкофазных каталитических процессов. Она



проводит активную работу по укреплению связей с промышленными предприятиями и академическими институтами. Результаты приводимых ею исследований востребованы промышленностью, в частности на «Сивашском анилино-кра-сочном заводе» и на предприятии «Завод им. Я.М. Свердлова». В последнее время она являлась ответственным исполнителем по ВНЦП "Развитие потенциала высшей школы" и хозяйственных работ с химическими предприятиями.

В 2007 г. О.В. Лефёдова была назначена деканом Ивановского отделения Высшего химического колледжа Российской Академии Наук, в настоящее время преобразованного в факультет фундаментальной и прикладной химии ИГХТУ. За время ее работы в должности декана были открыты новые магистерские программы, ориентированные на подготовку молодых ученых с учетом потребностей современной науки, расширился круг дополнительных квалификаций выпускников. С переходом в 2011 году на ФГОС нового поколения, факультет Ф и ПХ сохранил все лучшие традиции качественного высшего химического образования и накопленный опыт в образовательных программах бакалавриата, магистратуры и специалитета. В течение последних 5 лет Ольга Валентиновна возглавляла Ученый совет ИО ВХК РАН. Она всегда уделяет большое внимание поиску новых форм работы со студентами, привлечению к поступлению в ИГХТУ талантливых, перспективных учащихся школ г. Иванова и области.

Студенты и аспиранты знают О.В. Лефёдову как требовательного, творческого и компетентного преподавателя. Ее искреннюю заинтересованность и уважение чувствует каждый из учеников Ольги Валентиновны. Ею разработаны и преподаются студентам ВХК РАН оригинальные

курсы по специальным и элективным дисциплинам ("Химическая кинетика", "Механизмы химических реакций", "Кинетика гетерогенных и гетерогенно-каталитических реакций"), а также читается углубленный курс лекций по физической химии для аспирантов и соискателей. При ее участии подготовлено 4 электронных учебника и 10 учебно-методических пособий. Она ежегодно является председателем секции студенческой конференции ИГХТУ "Фундаментальные науки – специалисту нового века".

Под руководством О.В. Лефёдовой выполнено и защищено 4 кандидатских диссертации, более 20 квалификационных работ бакалавров и магистров, многие из которых отмечены наградами ВХО им Д.И. Менделеева, медалью Министерства образования «За лучшую научно-исследовательскую работу студентов».

На протяжении последних 10 лет Ольга Валентиновна принимает активное участие в организации и в работе семинаров и конференций по проблеме «Физическая химия поверхностных явлений и адсорбции», которые проводит ИГХТУ совместно с советом по адсорбции РАН, входит в состав Научного совета по физической химии РАН. С 2002 г. она выполняет обязанности секретаря Ивановского территориального научного центра Академии инженерных наук им. А.М.

Прохорова. Ольга Валентиновна Лефёдова является членом Ученого совета университета, Ученого совета ИО ВХК РАН и трех диссертационных советов по защите кандидатских и докторских диссертаций, ежегодно оппонирует докторские и кандидатские работы. Входит в состав экспертной комиссии ИГХТУ и комиссии по рецензированию заявок на гранты РФФИ.

Заслуги О.В. Лефёдовой в научной и педагогической деятельности отмечены Почетными грамотами Министерства образования РФ и администрации г. Иваново, нагрудным знаком Министерства образования РФ «За развитие научно-исследовательской работы студентов» и другими наградами. В канун юбилея она удостоена звания «Почетный работник высшего профессионального образования».

Как талантливый педагог и увлеченный ученый, энергичный и творческий человек, Ольга Валентиновна Лефёдова пользуется заслуженным авторитетом среди студентов, аспирантов и коллег. Преподаватели и сотрудники кафедры уважают ее за высокую работоспособность, целеустремленность, отзывчивость, жизнерадостность.

Желаем ей крепкого здоровья на долгие годы, оптимизма, сил и энергии для воплощения новых плодотворных идей и замыслов.

*Коллектив кафедры физической
и коллоидной химии ИГХТУ,
редакция журнала «Известия вузов.
Серия «Химия и химическая технология»*

СОДЕРЖАНИЕ

ХИМИЯ

(неорганическая, органическая, аналитическая, физическая,
коллоидная и высокомолекулярных соединений)

Сунагатуллина А.Ш., Шахмаев Р.Н., Зорин В.В. Синтез <i>транс</i> - и <i>цис</i> -этил-5-хлоропент-4-еноатов	3
Козловская Г.П., Козловский Е.В., Макаров В.В., Овчинников Н.Л. Определение содержания соединений ванадия в глинистом сырье и керамических изделиях	5
Зарифьянова М.З., Хуснутдинов И.Ш., Грязнов П.И., Аристов И.В., Вафина С.Д., Константинова А.В. Нефтяные сульфоксиды. Сообщение 2. Оптимизация выбора сырья для получения нефтяных сульфоксидов с применением квантово-химических расчетов.....	8
Гурбанов Г.Р. Квазитройная система Sb_2S_3 - PbS - Bi_2S_3	11
Биктагиров В.В., Ануфриенко В.Ф., Биктагирова Е.В. Взаимодействие пиридина с комплексами алкилированных ионов $Ti(III)$ в катализаторе полимеризации диеновых соединений по данным ЭПР.....	17
Шиманская Е.И., Долуда В.Ю., Сульман Э.М. Стехиометрическое окисление 2-метилнафталина с применением наноструктурированной каталитической системы	21
Гречина А.О., Потемкина О.В., Кувшинова С.А., Васильев Д.М., Бурмистров В.А., Койфман О.И. Влияние некоторых анизотропных азо- и азоксибензолов на термическую устойчивость и физико-механические свойства пленок из пластифицированного поливинилхлорида	24
Мурин Д.Б., Ефремов А.М., Светцов В.И., Пивоваренок С.А., Овцын А.А., Шабдаров С.С. Интенсивности излучения и концентрации активных частиц в плазме тлеющего разряда в смесях хлористого водорода с аргоном и гелием	29
Кобраков К.И., Родионов В.И., Ручкина А.Г., Кузнецов Д.Н., Станкевич Г.С., Золина Л.И., Ковальчукова О.В. Синтез гетарилсодержащих бисазокрасителей и исследование их взаимодействия с ионами и наноразмерными частицами металлов.....	33
Мовсум-заде Н.Ч., Александрова Г.Ю. Корреляция структуры и свойства N-содержащих гетероциклов квантово-химическими расчетами	38

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

(неорганических и органических веществ,
теоретические основы)

Железнова А.Н., Ильин А.А., Ильин А.П., Смирнов Н.Н., Комаров Ю.М. Низкотемпературное окисление меди в процессе механохимической активации в паро-аммиачно-кислородной среде.....	44
Трунова И.Г., Элькин К.М. Исследование возможности использования азеотропов галогеноводородных кислот в практических и теоретических целях	48
Ксандров Н.В., Котова Н.Н. Зависимость концентрации раствора серной кислоты, полученного при регенерации активного угля, от содержания серной кислоты на угле	51
Ткачев А.Г., Мележик А.В., Дьячкова Т.П., Блохин А.Н., Буракова Е.А., Пасько Т.В. Углеродные наноматериалы серии «Таунит»: производство и применение	55
Пантелеева В.В., Шейн А.Б. Импеданс $CoSi$ -электрода в растворе гидроксида натрия.....	59

Саяпова В.В. Исследование скорости осаждения шламов, образованных после ЭХО жаропрочных сплавов в различных электролитах.....	64
Павленко В.И., Прозоров В.В., Лебедев Л.Л., Слепоконь Ю.И., Черкашина Н.И. Повышение эффективности антикоррозионной обработки ядерного энергетического оборудования путем пассивации в алюминийсодержащих растворах	67
Ворончихин В.Д. Методология создания каучук-олигомерных композиций. Часть 1. Экспериментальный подход	70
Межуев Я.О., Коршак Ю.В., Штильман М.И., Пискарева А.И., Соловьева И.В. Окислительная деструкция полипиррола как побочный процесс в условиях окислительной полимеризации пиррола	75
Нифталиев С.И., Кораблин Р.В., Горбунова Е.М., Ковырялова Е.А. Получение минорных дериватов лактозы.....	80
Кумыков Р.М., Вологиров А.К., Микитаев А.К., Русанов А.Л. Новые полиэфирфталимиды на основе производных хлорала с фталимидными <i>o</i> -заместителями с улучшенной перерабатываемостью в изделия.....	83
Козлова О.В., Одинцова О.И., Гарасько Е.В. Использование гуминовых соединений при создании текстильных изделий медицинского назначения	89
Дедов А.В., Столяров В.П., Назаров В.Г. Моделирование кинетики экстрагирования пластификатора из поливинилхлорида при его высоком содержании в полимере.....	93
Балунов А.И., Майков В.П. Оптимальный отбор продуктов в процессе ректификации. Энтропийно-информационный анализ.....	97
Бабич О.О., Просеков А.Ю., Солдатов Л.С. Моделирование непрерывного биотехнологического процесса получения l-фенилаланин-аммоний-лиазы	106
Овчинников Н.Л., Овчинников Л.Н., Мизонов В.Е. Моделирование поглощения жидкости плавающим на ее поверхности пористым цилиндром	110
Мизонов В.Е., Елин Н.Н., Попельшко А.В. Ячеечная модель теплового состояния поперечного сечения теплоизолированного трубопровода.....	112
Горбунова А.М., Сапожников Б.Г. Экспериментальное исследование внешнего массообмена в слое дисперсного материала, подверженного вибрационному воздействию	116
Сафиуллин Р.Г. О границах режима монодисперсного распыливания пористыми вращающимися распылителями.....	119
Широков Ю.Г. Феноменология периодических реакций при осаждении труднорастворимых гидроксидов Fe(III), Al(III), Pb(II)	121

ЭКОЛОГИЧЕСКИЕ ПРОБЛЕМЫ ХИМИИ И ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ

Ольшанская Л.Н., Халиева А.С., Титоренко О.В., Ефремова Н.А. Влияние меди и свинца на развитие высших растений и фиторемедиацию почвы	127
---	-----

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

Петров А.Е., Смирнов С.А., Титов В.А. Заселенности нижних колебательных уровней $N_2(X^1\Sigma_g^+)$ и их влияние на характеристики электронного газа в плазме атмосферного давления в воздухе	131
--	-----

ПЕРСОНАЛИИ

К 60-летию Ольги Валентиновны Лефёдовой	135
--	-----

CONTENTS

CHEMISTRY

(inorganic, organic, analytical, physical, colloid
and high-molecular compounds)

Sunagatullina A.Sh., Shakhmaev R.N., Zorin V.V. Synthesis of <i>trans</i> - and <i>cis</i> - ethyl-5-chloropent-4-enoates	3
Kozlovskaya G.P., Kozlovskiy E.V., Makarov V.V., Ovchinnikov N.L., Lenivtseva E.A. Determination of vanadium compounds in raw clay materials and ceramic products.....	5
Zarifyanova M.Z., Khusnutdinov I.Sh., Gryaznov P.I., Aristov I.V., Vaphina S.D., Konstantinova A.V. Oil sulfoxides. Report 2. Optimization of choice of raw materials for oil sulfoxides obtaining using quantum-chemical calculations	8
Gurbanov G.R. Quazi-triple system Sb_2S_3 -PbS- Bi_2S_3	11
Biktagirov V.V., Anufrienko V.F., Biktagirova E.V. Interaction of pyridine with complexes of alkylated Ti(III) ions in catalyst for polymerization of diene compounds on esr data.....	17
Shimanskaya E.I., Doluda V.Yu., Sulman E.M. Stoichiometric oxidation of 2-methylnaphthalene with application of nanostructured catalytic systems	21
Grecnina A.O., Potyomkina O.V., Kuvshinova S.A., Vasiliev D.M., Burmistrov V.A., Koifman O.I. Influence of some anisotropic azo - azoxybenzenes on thermal stability and physical- mechanical properties of films from plasticized polyvinylchloride	24
Murin D.B., Efremov A.M., Svetsov V.I., Pivovaryonok S.A., Ovtsyn A.A., Shabadarov S.S. Radiation intensities and concentrations of active species in glow discharge plasma in mixtures of hydrogen chloride with argon and helium	29
Kobrakov K.B., Rodionov V.I., Ruchkina A.G., Kuznetsov D.N., Stankevich G.S., Zolina L.I., Kovalchukova O.V. Synthesis of hetero aryl containing bis azo dyes and study of their interaction with ions and nano-scale particles of metals	33
Movsum-Zade N.Ch., Aleksandrova G.Yu. Correlation of structure and property of N-containing of heterocycles by quantum-chemical calculations.....	38

CHEMICAL TECHNOLOGY

(inorganic and organic substances.
Theoretical fundamentals)

Zheleznova A.N., Ilyin A.A., Ilyin A.P., Smirnov N.N., Komarov Yu.M. Low-temperature oxidation of copper in process of mechano-chemical activation in vapor-oxygen-ammonia environment	44
Trunova I.G., Elkind K.M. Study of possibility of using azeotropes of halide acids for practical and theoretical purposes	48
Ksandrov N.V., Kotova N.N. Dependency of concentration of sulfuric acid solution obtained at active carbon regeneration on acid content on carbon	51
Tkachev A.G., Melezhik A.V., Dyachkova T.P., Blokhin A.N., Burakova E.A., Pasko T.V. Carbon nanomaterials of "Taunit" series: production and application	55
Panteleeva V.V., Shein A.B. Impedance of CoSi-electrode in sodium hydroxide solution	59

Sayapova V.V. Study of sedimentation rate of slime formed after ecdm of heat-resisting alloys in various electrolytes	64
Pavlenko V.I., Prozorov V.V., Lebedev L.L., Slepokon Yu.I., Cherkashina N.I. Increase in efficiency of anticorrosive treatment of nuclear power equipment by passivation in aluminum-containing solutions	67
Voronchikhin V.D. Methodology of creation of rubber- oligomeric compositions. Part 1. Experimental approach	70
Mezhuev Ya.O., Korshak Yu.V., Shtilman M.I., Piskareva A.I., Solovyova I.V. Oxidative destruction of polypyrrole as side process at conditions of oxidative polymerization of polypyrrole	75
Niftaliev S.I., Korablin R.V., Gorbunova E.M., Kovyryalova E.A. Lactose minor derivates production.....	80
Kumykov R.M., Vologirov A.K., Mikitaev A.K., Rusanov A.L. New polyetherphthalimids on base of chlorale derivatives with phthalimid <i>o</i> -substitutes with improvement processing to goods	83
Kozlova O.V., Odintsova O.I., Garasko E.V. Use of humic compounds at creation of textile products of medical appointment.....	89
Dedov A.V., Stolyarov V.P., Nazarov V.G. Modelling kinetics of plasticizer extraction from polyvinylchloride at its high content	93
Balunov A.I., Maiykov V.P. Optimal sampling of products during rectification. Entropic and information analysis	97
Babich O.O., Prosekov A.Yu., Soldatova L.S. Modeling continuous biotechnological process of obtaining l-phenylalanine-ammonia-lyase.....	106
Ovchinnikov N.L., Ovchinnikov L.N., Mizonov V.E. Modeling absorption of liquid by floating on its surface porous cylinder	110
Mizonov V.E., Yelin N.N., Popelyshko A.V. Cell model of heat state of cross section of heat insulated pipeline	112
Gorbunova A.M., Sapozhnikov B.G. Experimental study of external mass transfer in bed of disperse material exposed to vibration.....	116
Safiullin R.G. On limits of mode of monodisperse spraying with rotating porous sprayers	119
Shirokov Yu.G. Phenomenology of periodic reactions at deposition of insoluble hydroxides of Fe(III), Al(III), Pb(II).....	121

ECOLOGICAL PROBLEMS OF CHEMISTRY AND CHEMICAL TECHNOLOGY

Olshanskaya L.N., Khalieva A.S., Titorenko O.V., Efremova N.A. Influence of copper and lead on development of higher plants and phytoremediation of soil	127
--	-----

SHORT COMMUNICATIONS

Petrov A.E., Smirnov S.A., Titov V.A. Populations of lower vibrational levels of $N_2(X^1\Sigma_g^+)$ and their effect on characteristics of electron gas in atmospheric pressure air plasma.....	131
---	-----

PERSONALS

Sixty anniversary of Olga Valentinovna Lefyodova	135
---	-----

A B S T R A C T S

**A.Sh. SUNAGATULLINA, R.N. SHAKHMAEV, V.V. ZORIN
SYNTHESIS OF TRANS- AND CIS- ETHYL-5-CHLOROPENT-4-ENOATES**

Stereochemically pure *trans*- and *cis*- diethyl (3-chloroprop-2-en-1-yl)propanedioates were obtained using commercially available 1,3-dichloropropene [1] and the possibility of its decarboxylation was investigated. *Trans*- and *cis*- diethyl (3-chloroprop-2-en-1-yl)propanedioates at 180 °C in the presence of LiCl and H₂O in DMSO formed the corresponding ethyl-5-chloropent-4-enoates. Thus, the isomerization of double bond is not practically observed.

Key words: 1,3-dichloropropene, diethyl (3-chloroprop-2-en-1-yl)propanedioate, ethyl-5-chloropent-4-enoate, decarboxylation, vinylchlorides

**G.P. KOZLOVSKAYA, E.V. KOZLOVSKIY, V.V. MAKAROV, N.L. OVCHINNIKOV, E.A. LENIVTSEVA
DETERMINATION OF VANADIUM COMPOUNDS IN RAW CLAY MATERIALS
AND CERAMIC PRODUCTS**

The proposed method allows to determine accurately the vanadium content in the raw clay materials and ceramic samples including soluble vanadium compounds, thus to predict the appearance of green-yellow coatings on the surface of ceramic products.

Key words: raw clay materials, ceramic goods, vanadium compounds, green-yellow coatings, X-ray fluorescence analysis

**M.Z. ZARIFYANOVA, I.SH. KHUSNUTDINOV, P.I. GRYAZNOV, I.V. ARISTOV, S.D. VAPHINA,
A.V. KONSTANTINOVA****OIL SULFOXIDES. REPORT 2. OPTIMIZATION OF CHOICE OF RAW MATERIALS
FOR OIL SULFOXIDES OBTAINING USING QUANTUM-CHEMICAL CALCULATIONS**

The calculation of atomic charges in molecules of sulfoxides on the basis of quantum-chemical method B3LYP/6-31 G (d, p) involving data on their molecular weight and boiling point of sulfides that precede them, allowed to determine the optimal intervals of boiling the diesel fraction as a raw materials for obtaining oil sulfoxides as extractants of nonferrous metals.

Key words: quantum-chemical calculation, charge on the oxygen atom, extraction ability, sulfides, sulfoxides, molecular weight, boiling point

**G.R. GURBANOV
QUAZI-TRIPLE SYSTEM Sb₂S₃-PbS-Bi₂S₃**

Quasi-triple system Sb₂S₃-PbS-Bi₂S₃ was studied with the differential-thermal, X-ray and micro structural methods of analysis as well as with the micro hardness measurement. The quadruple compound PbSbBiS₄ melting congruently at 870 K was discovered. The compound PbSbBiS₄ was established to crystallize in rhombic system with lattice parameters of a=15.72, b=11.36, c=4.41 Å.

Key words: physical and chemical analyses, state equilibria, Sb₂S₃-PbS-Bi₂S₃ system, chemical transport reaction

**V.V. BIKTAGIROV, V.F. ANUFRIENKO, E.V. BIKTAGIROVA
INTERACTION OF PYRIDINE WITH COMPLEXES OF ALKYLATED Ti(III) IONS IN CATALYST
FOR POLYMERIZATION OF DIENE COMPOUNDS ON ESR DATA**

The formation of pyridinate of alkylated Ti(III) ions in TiCl₄/ oligopiperylene + TIBA catalyst was discovered by ESR spectroscopy method. Interaction of a catalyst with pyridine is accompanied by disordering of associated structure of titan and by detection of ESR spectra of isolated Ti(III) ions.

Key words: alkylated Ti(III) ions, pyridine, ESR

E.I. SHIMANSKAYA, V.Yu. DOLUDA, E.M. SULMAN
**STOICHIOMETRIC OXIDATION OF 2-METHYLNAPHTHALENE WITH APPLICATION
OF NANOSTRUCTURED CATALYTIC SYSTEMS**

The article presents the results of study of 2-methylnaphthalene non-catalytic and catalytic oxidation with use of Au-containing catalyst in acetic acid medium. The selectivity of the oxidation process in the presence of a catalyst was increased on 30% as compared with the non-catalytic process.

Key words: 2-methylnaphthalene oxidation, 2-methyl-1,4-naphthoquinone, catalytic system, selectivity, activation energy

*A.O. GRECNINA, O.V. POTYOMKINA, S.A. KUVSHINOVA, D.M. VASILIEV,
V.A. BURMISTROV, O.I. KOIFMAN*

**INFLUENCE OF SOME ANISOTROPIC AZO - AZOXYBENZENES ON THERMAL STABILITY
AND PHYSICAL- MECHANICAL PROPERTIES OF FILMS FROM PLASTICIZED
POLYVINYLCHLORIDE**

In given study the plasticized PVC film samples containing anisotropic azo - azoxybenzenes with terminal substituents were obtained. The plasticized PVC film samples modified mesogens were established to possess the thermal stability higher the same parameters for PVC film samples containing industrial stabilizer as well as good physical and mechanical properties.

Key words: anisotropic compound, polyvinylchloride, simultaneous thermal analysis, thermal stability, light-thermo ageing, physical and mechanical properties, abrasability

*D.B. MURIN, A.M. EFREMOV, V.I. SVETTSOV, S.A. PIVOVARIONOK, OVTSYN A.A.,
SHABADAROV S.S.*

**RADIATION INTENSITIES AND CONCENTRATIONS OF ACTIVE SPECIES IN GLOW
DISCHARGE PLASMA IN MIXTURES OF HYDROGEN CHLORIDE WITH ARGON AND HELIUM**

The study of influence of argon and helium on radiation intensities of lines and bands and concentrations of active species was carried out in hydrogen chloride plasma at conditions of DC glow discharge. The calculation of excitation rate constants and electron density was carried out by mathematic modeling.

Key words: plasma, radiation, intensity, excitation, concentration, hydrogen chloride

*K.B. KOBRAKOV, V.I. RODIONOV, A.G. RUCHKINA, D.N. KUZNETSOV, G.S. STANKEVICH,
L.I. ZOLINA, O.V. KOVALCHUKOVA*

**SYNTHESIS OF HETERO ARYL CONTAINING BIS AZO DYES AND STUDY OF THEIR
INTERACTION WITH IONS AND NANO-SCALE PARTICLES OF METALS**

Synthesis of new hetero aryl containing azo dyes was described. It was shown that they form in solutions complexes with ions Fe, Ag, Cu, Cr of structure 1:2, as well as polymeric structures with nano-scale particles of silver. Synthesized dyes provide a good stability of painted fabrics (cotton, wool, silk) to physical and chemical actions.

Key words: hetero aryl azo compounds, dyes, chelate groups, metal ions, nano-scale particles, coloring

N.Ch. MOVSUM-ZADE, G.Yu. ALEKSANDROVA

**CORRELATION OF STRUCTURE AND PROPERTY OF N-CONTAINING OF HETEROCYCLES
BY QUANTUM-CHEMICAL CALCULATIONS**

By means of hybrid method of density functional B3LYP with 6-31G(d) basic set, in combination with Gaussian 98 program the calculation of molecular structures of substituted nitriles and formed from them the s-triazine derivatives was carried out.

Key words: quantum-chemical calculation, molecules structure, DFT B3LYP, nitriles trimerization, heterocyclic compounds

A.N. ZHELEZNOVA, A.A. ILYIN, A.P. ILYIN, N.N. SMIRNOV, Yu.M. KOMAROV
**LOW-TEMPERATURE OXIDATION OF COPPER IN PROCESS OF MECHANO-CHEMICAL
ACTIVATION IN VAPOR-OXYGEN-AMMONIA ENVIRONMENT**

By X-ray, X-ray diffraction, thermogravimetry methods a process of mechano-chemical synthesis of copper oxide from the metal powder was studied. The kinetic aspects of oxidation depending on the time and the method of mechanical activation were investigated.

Key words: copper oxide, mechano-chemical synthesis, oxidation

I.G. TRUNOVA, K.M. ELKIND

STUDY OF POSSIBILITY OF USING AZEOTROPE OF HALIDE ACIDS FOR PRACTICAL AND THEORETICAL PURPOSES

Possibility of use of a rectification method of azeotropic solutions for regeneration of used solutions of hydrochloric acid of 0.5-1.0 concentration containing ions of heavy metals was studied. At the ratio of recycled solution to volume of residual solution of 1: (1÷5) the acid concentration in distillate was shown to correspond to concentration of the added solution. The offered method allows returning not less than 70 % of the used acid to production.

Key words: regeneration, hydration numbers, hydrochloric acid, azeotropic solutions, heavy metals, rectification, closed cycles

N.V. KSANDROV, N.N. KOTOVA

DEPENDENCY OF CONCENTRATION OF SULFURIC ACID SOLUTION OBTAINED AT ACTIVE CARBON REGENERATION ON ACID CONTENT ON CARBON

The dependence of concentration of acid solution obtained at extraction regeneration of active carbon which absorbs preliminary the SO₂ on content of sulfuric acid formed on carbon was studied.

Key words: active carbon, sulfuric acid, sulfur dioxide adsorption, active carbon regeneration

A.G. TKACHEV, A.V. MELEZHNIK, T.P. DYACHKOVA, A.N. BLOKHIN, E.A. BURAKOVA, T.V. PASKO
CARBON NANOMATERIALS OF "TAUNIT" SERIES: PRODUCTION AND APPLICATION

Improved technologies for production of carbon nanomaterials of the "Taunit" series based on the principle of catalytic pyrolysis of hydrocarbons, and creating the technology lines for the carbon nanomaterials production were proposed. Investigations of obtaining functionalized nanotubes containing surface carboxyl, hydroxyl, phosphate groups, and analysis of the best methods of introducing functional groups under the action of liquid and gaseous reactants were carried out.

Key words: carbon nanomaterials, catalytic pyrolysis, functionalization, functional groups

V.V. PANTELEEVA, A.B. SHEIN

IMPEDANCE OF CoSi-ELECTRODE IN SODIUM HYDROXIDE SOLUTION

The results of investigation of anodic behaviour of CoSi in NaOH solution at the potentials from corrosion potential up to oxygen evolution potential by polarization and impedance measurements are presented. Impedance spectra in passive field are described taking into consideration the presence of double-layer passivating oxide film on electrode surface. At the potentials from the passive field up to the beginning the O₂ evolution impedance spectra are described in accordance with the process of OH⁻ penetration into the oxide film. Equivalent electric circuits for the different fields of electrode potential were proposed.

Key words: cobalt, silicide, anodic dissolution, passivation, impedance

V.V. SAYAPOVA

STUDY OF SEDIMENTATION RATE OF SLIME FORMED AFTER ECDM OF HEAT-RESISTING ALLOYS IN VARIOUS ELECTROLYTES

The slime sedimentation rate after ECDM of heat-resisting alloys ЖС-6У and ЖС-6У+TiC was investigated in various electrolytes for development of separation methods and slime recovering. Influence of the electrolyte nature on structure received slimes and sedimentation rate was revealed: received slime is large dispersive in electrolytes on the sodium nitrate basis. It is precipitated easily. Fine (small-dispersed) slime is formed in 15 % NaCl which makes difficult the fast slime separation from a solution. Introduction of high-melting disperse compounds changes properties and structure of heat resisting alloys that influences on properties and precipitation rate of formed slimes.

Key words: electro-chemical dimension treatment, electrolyte, slim, precipitation rate

V.I. PAVLENKO, V.V. PROZOROV, L.L. LEBEDEV, Yu. I. SLEPOKON, N.I. CHERKASHINA
INCREASE IN EFFICIENCY OF ANTICORROSIVE TREATMENT OF NUCLEAR POWER EQUIPMENT BY PASSIVATION IN ALUMINUM-CONTAINING SOLUTIONS

Comparative characteristics of oxide coatings obtained on steel of St20 grade with different ways of passivation used in thermal and nuclear power engineering and proposed ones - treatment with a solution containing aluminum ions of the composition: 25-50 mg / kg of nitric acid +10-50 mg / kg of aluminum nitrate are given. In comparison with treatment with nitrous acid, currently used for the passivation of equipment and pip-

ing of the condensate-feed tract of nuclear power plants with channel reactors of high power (RD EO 0236-00), the technology of preparation of the solution is simplified and the time of solution preparation is decreased.

Key words: passivation, corrosion rate, nuclear power plant

V.D. VORONCHIKHIN

METHODOLOGY OF CREATION OF RUBBER- OLIGOMERIC COMPOSITIONS. PART 1. EXPERIMENTAL APPROACH

In article the primary level of methodology of creation of rubber-oligomeric compositions is presented. The schemes showing interrelation of oligomers with components of polymeric composite materials and nature of influence on the main properties of compounds were offered. The modified scheme of development of the production technology of products of polymeric materials taking into account the influence of oligomers was proposed.

Key words: methodology, oligomers, rubber-oligomeric compositions

Ya.O. MEZHUEV, Yu.V. KORSHAK, M.I. SHTILMAN, A.I. PISKAREVA, I.V. SOLOVYOVA **OXIDATIVE DESTRUCTION OF POLYPYRROLE AS SIDE PROCESS AT CONDITIONS OF OXIDATIVE POLYMERIZATION OF POLYPYRROLE**

The dependences of polypyrrole yield on ratio of ammonia peroxodisulfate and pyrrole in the reaction system as well as on temperature were studied. The existence of oxidative destruction of polypyrrole was established in the process of its synthesis. The new mechanism of oxidative destruction of polypyrrole was proposed.

Key words: polypyrrole, destruction, oxidation, polymerization

S.I. NIFTALIEV, R. V. KORABLIN, E.M. GORBUNOVA, E.A. KOVRYALOVA **LACTOSE MINOR DERIVATES PRODUCTION**

Possibilities of biotransformation of lactose to its derivatives were studied. The tagatose and fucose were produced from secondary lactose-containing raw materials. The identification and analysis of carbohydrates was carried out.

Key words: lactose, derivatives, tagatose, fucose

R.M. KUMYKOV, A.K. VOLOGIROV, A.K. MIKITAEV, A.L. RUSANOV **NEW POLYETHERPHthalIMIDS ON BASE OF CHLORALE DERIVATIVES WITH PHTHALIMID O- SUBSTITUTES WITH IMPROVEMENT PROCESSING TO GOODS**

For the first time, soluble polyetherphthalimids containing phthalimid o-substitutes were obtained with the interaction of 1,1-dichlor-2,2 bis(3,4-diaminophenyl) ethylene with bis(etherphthal anhydrides). The influence of introduced amount of phthalimide substitutes and dichlorethylene groups to polymer chains on solubility, thermal and strength properties of synthesized polymers was studied.

Key words: polyetherphthalimide, polycyclocondensation, solubility, thermal resistance

O.V. KOZLOVA, O.I. ODINTSOVA, E.V. GARASKO **USE OF HUMIC COMPOUNDS AT CREATION OF TEXTILE PRODUCTS OF MEDICAL APPOINTMENT**

Perspective directions are designated and efficiency of creation of textile products of medical appointment on the basis of natural biologically active substances was shown. The results of studies of sorption and desorption processes of preparation on the base of humic compounds immobilized to textile carrier were presented.

Key words: medicine, textile materials, biologically active substances, humic compounds

A.V. DEDOV, V.P. STOLYAROV, V.G. NAZAROV **MODELLING KINETICS OF PLASTICIZER EXTRACTION FROM POLYVINYLCHLORIDE AT ITS HIGH CONTENT**

The model for forecasting the plasticizer extraction kinetic from polyvinylchloride was offered at the high content of a component in polymer. The model is intended for forecasting the extraction kinetic of the process initial step after which there is a reduction of process rate. The reasons of extraction rate change after desorption of certain fraction of plasticizer were considered.

Key words: extraction, plasticizer, polyvinylchloride, model, desorption

A.I. BALUNOV, V.P. MAIYKOV

OPTIMAL SAMPLING OF PRODUCTS DURING RECTIFICATION. ENTROPIC AND INFORMATION ANALYSIS

Entropic and information analysis of rectification was carried out including consideration of task features in design and verifying statements. Selection criteria of optimal product sampling were formulated for each statement, as well as their system consistency was shown. Rectification peculiarities of multicomponent and continuous mixtures were noted. Procedure of inspection and analysis of operating efficiency of active rectification columns was given.

Key words: rectification, product sampling, multicomponent and continuous mixtures, maximum entropic principle, minimum entropic principle

O.O. BABICH, A.Yu. PROSEKOV, L.S. SOLDATOVA

MODELING CONTINUOUS BIOTECHNOLOGICAL PROCESS OF OBTAINING L-PHENYLALANINE-AMMONIA-LYASE

The aspects of mathematical modeling the continuous biotechnological process of obtaining L-phenylalanine-ammonia-lyase – the enzyme used in phenylketonuria therapy were considered. For a basis of studying the obtaining kinetics of L-phenylalanine-ammonia-lyase by pigmental yeast *Rhodotorula rubra* Y1193 the Lyudekinga-Payri's kinetic ratio was based. As a result of modeling the continuous biotechnological process of obtaining the L-phenylalanine-ammonia-lyase the main regularities of the process allowing optimizing concentration of enzyme under production conditions were characterized.

Key words: L-phenylalanine ammonia-lyase, mathematical model, kinetics of the microorganisms strain, biomass, substrate, Luedeking-Piret equation

N.L. OVCHINNIKOV, L.N. OVCHINNIKOV, V.E. MIZONOV

MODELING ABSORPTION OF LIQUID BY FLOATING ON ITS SURFACE POROUS CYLINDER

A cell mathematical model of forced diffusion of liquid into a floating on its surface porous cylinder through the contact arc was proposed. The evolution of liquid concentration in the cross section of the cylinder and its total absorption kinetics at different Peclet number was described.

Key words: porous cylinder, cell model, transition matrix, concentration distribution, absorption kinetics

V.E. MIZONOV, N.N. YELIN, A.V. POPELYSHKO

CELL MODEL OF HEAT STATE OF CROSS SECTION OF HEAT INSULATED PIPELINE

A cell mathematical model for description of the transient heat process in cross section of heat insulated pipeline at the decrease of outside temperature up to negative value that causes freeze-up of heat insulation was proposed. The specific heat of phase transformation was shown to delay the cooling the transported liquid. Some examples of calculation of temperature distribution in various cross sections were given.

Key words: long pipeline, cross section, heat insulation, freeze-up, temperature distribution

A.M. GORBUNOVA, B.G. SAPOZHNIKOV

EXPERIMENTAL STUDY OF EXTERNAL MASS TRANSFER IN BED OF DISPERSE MATERIAL EXPOSED TO VIBRATION

Using the model method based on process of evaporation of spherical bodies of 12-14.5 mm diameter which were produced from naphthalene and which occupied the fixed position in the layer centre the external mass-exchange was experimentally studied in disperse material exposed to vibration action. For quantitative characteristic of process the mass transfer coefficient divided on difference of naphthalene concentration was used. Data on effect of vibration parameters and dimension of disperse material particles were obtained. These data show the high intensive process of mass transfer in examined system.

Key words: mass-exchange, vibration, dispersive material

R.G. SAFIULLIN

ON LIMITS OF MODE OF MONODISPERSE SPRAYING WITH ROTATING POROUS SPRAYERS

The theoretical dependence for the rate of filtration through the wall of the porous rotating sprayer (PRS) which takes into account the porous structure, geometric characteristics of the PRS and properties of liquid was compared with the known experimental data. The upper limit of applicability of the obtained depen-

dence was studied. The range of the limit angular velocity of PRS's rotation in which inleakage rate onto the surface grains corresponds to the "dripping" (monodisperse) mode of spraying was obtained.

Key words: porous rotating sprayer, filtration rate, monodisperse sprayer

Yu.G. SHIROKOV

PHENOMENOLOGY OF PERIODIC REACTIONS AT DEPOSITION OF INSOLUBLE HYDROXIDES OF Fe(III), Al(III), Pb(II)

The experimental data characterizing the features of formation mechanism of sparingly soluble hydroxides Fe (III), Al (III), Pb (II) were presented. The neutralization process of nitro-acid salts with the ammonia water was carried out in the presence of gelatine-like substances and was fixed on film under microscope. The rate of interface movement was calculated on the base of photography results and periodic character of chemical processes was established. The steps characterising the peculiarities of solid phase formation were revealed. The obtained results explain the appearance of Liesegang's rings and it can be used for development of scientific bases of preparing the precipitated catalysts.

Key words: visual approach, periodic reactions, Liesegang rings, interface, reaction rate

L.N. OLSHANSKAYA, A.S. KHALIEVA, O.V. TITORENKO, N.A. EFREMOVA

INFLUENCE OF COPPER AND LEAD ON DEVELOPMENT OF HIGHER PLANTS AND PHYTOREMEDIATION OF SOIL

Processes of soil purification from heavy metal ions (HMI) were studied with the method of phytoremediation. Calculated values of soil purification efficiency and adsorption capacity of plants showed the dependence of these parameters on HMI concentrations in soil. Plants adsorption capacity on copper ions was found lower than for more toxic lead ions. The following set of HMI sorption ability was established: lettuce > mustard > haricot > pumpkin.

Key words: phytoremediation, soil, heavy metals, higher plants, purification efficiency, adsorption

A.E. PETROV, S.A. SMIRNOV, V.A. TITOV

POPULATIONS OF LOWER VIBRATIONAL LEVELS OF $N_2(X^1\Sigma_g^+)$ AND THEIR EFFECT ON CHARACTERISTICS OF ELECTRON GAS IN ATMOSPHERIC PRESSURE AIR PLASMA

Intensities of $N_2(C^3\Pi_u \rightarrow B^3\Pi_g, v=0-4)$ radiation bands were measured in atmospheric pressure direct current discharge in air. Populations of $N_2(X^1\Sigma_g^+, V=0-4)$ vibration levels were calculated using data on these intensities, gas temperature and electric field strength. Effect of the 2-nd kind electron collisions with vibrationally excited $N_2(X^1\Sigma_g^+, V=0-4)$ molecules on electron assisted processes rate constants was analyzed.

Key words: plasma, air, nitrogen, vibrational excitation, electron energy distribution function, electron kinetics

ОСНОВНЫЕ ПРАВИЛА ОФОРМЛЕНИЯ СТАТЕЙ

В журнале "Известия высших учебных заведений" серии "Химия и химическая технология" печатаются работы сотрудников высших учебных заведений РФ и РАН, а также стран СНГ и других иностранных авторов.

Основные рубрики журнала:

1. Химия неорганическая, органическая, аналитическая, физическая, коллоидная, высокомолекулярных соединений.
2. Химическая технология неорганических и органических веществ, теоретические основы.
3. Экологические проблемы химии и химической технологии.
4. Обзорные статьи.
5. Краткие сообщения.
6. Научные и методические проблемы.
7. Письма в редакцию.
8. Хроника.

Статьи, направляемые в журнал, должны удовлетворять следующим требованиям:

1. Работа должна отвечать профилю журнала, обладать несомненной новизной, относиться к вопросу проблемного значения, иметь прикладное значение и теоретическое обоснование. Вопрос об опубликовании статьи, ее отклонении решает редакционная коллегия журнала, и ее решение является окончательным.

2. Статьи должны представлять сжатое, четкое изложение полученных автором результатов, без повторения одних и тех же данных в тексте статьи, таблицах и рисунках.

3. В начале статьи (над ее названием) в верхнем правом углу необходимо проставить индекс по универсальной десятичной классификации (УДК). Статья должна начинаться с инициалов и фамилии автора (не более 6 чел.), затем дается название статьи, под которым в скобках указывается название организации, в которой была выполнена работа, и адреса электронной почты (e-mail) авторов. Перед основным текстом печатается краткая аннотация полужирным курсивом (не более 10 строк), отражающая основное содержание статьи. Затем необходимо указать ключевые слова статьи. Текст статьи должен содержать вводную часть, методику эксперимента, результаты и их обсуждение, выводы. Заканчивается статья списком цитированной литературы. Под списком литературы слева указывается наименование кафедры, рекомендовавшей статью к опубликованию, а справа - слова: "Поступила в редакцию". Рукопись должна быть подписана всеми авторами с указанием даты отправки.

4. Все представленные статьи должны быть подготовлены **14 кеглем шрифта "Times New Roman", интервал –1,5**. Объем статьи не должен превышать 10 страниц текста, включая список литературы, таблицы (**не более 4, ширина - 8,4 см**) и рисунки (**ширина – 8 см**), число которых - не более 4, включая рисунки, помеченные буквами, а, б и т.д. **Поля:** верхнее-2 см, левое-3 см, нижнее-2 см, правое-1.5 см. В раздел "Краткие сообщения" принимаются статьи объемом не более 3-х страниц текста, 1 таблицы и 2-х рисунков. В раздел "Обзорные статьи" принимается материал, объемом не более 30 страниц. В разделе "Письма в редакцию" публикуются статьи, содержащие принципиально новые результаты заявочного характера. В заголовок статьи и аннотацию не следует вводить формулы и сокращения, даже общеупотребительные. Следует избегать употребления необщепринятых сокращений. При первом упоминании сокращенного термина обязательно приводится его расшифровка в полном виде. Рукописные вставки не допускаются.

5. В редакцию представляются электронный носитель с материалами статьи и два экземпляра их распечатки. Содержание электронного носителя и распечатки должно быть идентичным. Электронный носитель должен быть вложен в отдельный конверт, на котором указываются авторы и название статьи.

К статье должны быть приложены:

- **Фамилии авторов, название статьи, аннотация, подписи под рисунками, заголовки и примечания к таблицам на русском и английском языках! (Отдельным файлом на эл. носителе и распечатаны!)**
- Разрешение высшего учебного заведения или института Академии наук РФ на опубликование.
- Документация, подтверждающая возможность открытого опубликования материала статьи.
- Рекомендация соответствующей кафедры в форме заверенной выписки из протокола заседания кафедры.
- Сведения об авторах (полностью Ф.И.О., ученая степень, звание, должность, домашний адрес, тел. служ., дом., e-mail).

Оформление литературных ссылок

ВСЕ РУССКОЯЗЫЧНЫЕ ЛИТЕРАТУРНЫЕ ИСТОЧНИКИ ДОЛЖНЫ БЫТЬ УКАЗАНЫ НА РУССКОМ И, ЧЕРЕЗ ТОЧКУ С ЗАПЯТОЙ (С НОВОЙ СТРОКИ), НА АНГЛИЙСКОМ ЯЗЫКАХ. ИЗДАНИЯ, КОТОРЫЕ НЕ ПЕРЕВОДЯТСЯ, НЕОБХОДИМО УКАЗАТЬ ТРАНСЛИТЕРАЦИЕЙ В СООТВЕТСТВИИ С ОБЩЕПРИНЯТЫМИ МЕЖДУНАРОДНЫМИ ПРАВИЛАМИ, В КОНЦЕ КАЖДОГО ТАКОГО ИСТОЧНИКА ДОЛЖНА СТОЯТЬ ПОМЕТКА (in Russian).
(см. <http://www.cas.org/expertise/cascontent/caplus/corejournals.html>).

- Для журнальной статьи должны быть указаны фамилии и инициалы **всех** авторов, сокращенное название журнала, год, номер тома, номер или выпуск и страницы.

Например: **Мартынов М.М.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2010. Т. 53. Вып. 5. С. 123-125;
Martynov M.M. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2010. V. 53. N 5. P. 123-125 (in Russian).

- Для книг должны быть указаны фамилии и инициалы **всех** авторов, название книги, место и наименование издательства, год издания, количество страниц. В английской транскрипции название книги *переводится*, все остальные выходные данные необходимо указывать транслитерацией. Например: **Мартынов М.М.** Рентгенография полимеров. Л.: Химия. 1972. 93 с.; **Martynov M.M.** Radiography of polymers. L.: Khimiya. 1972. 93 p.
- Тезисы докладов и труды конференций: Например: **Мартынов М.М.** Название доклада // Тез. докл. VII Научн. конф. (полное название). М.: Изд-во. 2006. С. 259-262. **Мартынов М.М.** Название доклада // Сб. тр. Название конференции. Т. 5. М. 2000. С. 5-7.
- Диссертации: Например: **Мартынов М.М.** Название диссертации. Дис. ... д.х.н. Иваново: Ивановский гос. химико-технологич. университет. 1999. 250 с.; **Martynov M.M.** Thesis title (*переводится*). Dissertation for doctor degree on chemical sciences. Ivanovo. ISUCT. 1999. 125 p. (in Russian).
- Авторские свидетельства и патенты: Например: **Мартынов М.М.** А.С. 652487 РФ // Б.И. 2000. № 20. С. 12-14. **Мартынов М.М.** Патент РФ № 2168541. 2005.
- Депонирование: Например: **Мартынов М.М.** Название. М. 12с. Деп. в ВИНТИ 12.05.98. № 1235.

При оформлении иностранной литературы необходимо придерживаться тех же правил, что и для русскоязычных источников.

Авторы должны, по возможности, избегать ссылок на труднодоступные издания. **Не допускаются ссылки на неопубликованные работы.**

Авторам необходимо соблюдать следующие правила:

1. Статья должна быть подготовлена на компьютере в формате **MS Word for Windows**. Набор текста начинается с левого края, абзац - 15 мм.

2. **НЕ ДОПУСКАЕТСЯ**: применение стилей при формировании текста; вносить изменения в шаблон или создавать свой для формирования текста; разрядки слов; использование пробелов перед знаками (в том числе - внутри скобок) препинания, после них ставится один пробел; применение операции "Вставить конец страницы"; формирование рисунка средствами MS Word.

3. Слова внутри абзаца разделять одним пробелом; набирать текст без принудительных переносов. Просьба: избегать перегрузки статей большим количеством формул, рисунков, графиков; для набора символов в формулах редакторов MS Equation (MS Word) использовать установки (Стили/Размеры) только по умолчанию.

4. **Графические материалы выполняются черно-белыми! Графики принимаются в редакторах MS Excel, Origin, структурные формулы в ChemWind. Другие форматы принимаются только с дистрибутивами редакторов. Фотографии принимаются в формате tif, разрешением для черно-белых 300 dpi, серых 450 dpi.**

Рисунки и формулы по ширине **не должны превышать 8 см**, при этом их шрифт должен соответствовать **10 шрифту MS Word**. У рисунков не должно быть рамки и сетки. Обозначение переменных на осях (используются только символы и через запятую и пробел – размерность) следует размещать с внешней стороны рисунка (также как цифры), а не в поле рисунка. Например: ось следует обозначать **t, мин** (а не Время, мин). Экспериментальные кривые должны быть пронумерованы курсивным шрифтом. Все пояснения необходимо дать только в подрисуночной подписи. Никакие легенды и комментарии в поле графика не допускаются. Рисунки должны быть выполнены с **толщиной линий не менее 0,75 пт**.

Вместе со статьей прислать 1 конверт и 1 почтовую открытку с марками.

Статьи, подготовленные без соблюдения указанных требований, редакцией не рассматриваются и не возвращаются

Информация об опубликованных номерах размещается на официальном сайте журнала: **CTJ.isuct.ru**