

УДК 66.011:66.023

А.В. Полянский, В.Н. Блиничев, О.В. Чагин

КРИТЕРИИ ОЦЕНКИ ЭФФЕКТИВНОСТИ РАБОТЫ РЕКТИФИКАЦИОННЫХ КОЛОНН*

(Ивановский государственный химико-технологический университет)
e-mail: frbernkastel@gmail.com

В данной статье рассматриваются вопросы эффективности работы ректификационных колонн, которая часто оценивается по величине к.п.д. тарелки или единичной высоты насадки. Приводится анализ факторов, влияющих на эффективность процесса ректификации. В статье показано, что часто используемый критерий эффективности по Мерфи в большинстве случаев с большой погрешностью оценивает к.п.д. тарелок и насадок процесса ректификации.

Ключевые слова: эффективность, ректификационная колонна, ректификация

ВВЕДЕНИЕ

Ректификация является одним из самых сложных и энергоемких тепло- и массообменных процессов в гетерогенной системе пар-жидкость.

Важнейшей характеристикой любой ректификационной колонны является эффективность разделения жидких смесей, которая определяет как качество дистиллята, так и габариты колонны (высоту). Если диаметр колонны определяется по оптимальной скорости пара в верхней и нижней частях колонны, которая зависит, в основном, только от конструктивного оформления массообменных устройств, то высота колонны (как наиболее трудно определяемый параметр) очень сильно зависит от интенсивности тепло- и массообменных процессов на каждой тарелке или в единице высоты насадки и распределения температур по высоте колонны. Естественно, что интенсивность тепло- и массообменных процессов на тарелке или в насадке также связана с оптимальной скоростью течения пара на различных высотах колонны, которая, как правило, находится экспериментальным путем для каждого типа массообменного устройства.

Существует множество численных моделей для периодической ректификации, но большинство из них направлены на идеальные процессы в теоретических тарелках. Некоторые из этих моделей принимают во внимание к.п.д., но только как настроечный параметр, полученный путем проб и ошибок, для сравнения результатов моделирования с экспериментальными данными.

Качество разделения как бинарных, так и многокомпонентных жидких смесей зависит от многих факторов: в первую очередь, от разности температур кипения компонентов и наличия азеотропных смесей; от расходов флегмы; от распределения температур по высоте колонны; от конструктивного оформления массообменных устройств, оказывающего большое влияние не только на качество разделения, но и на высоту ректификационной колонны.

Анализ конструктивного оформления массообменных устройств при проведении процесса ректификации показывает [1], что в отличие от процессов абсорбции, ректификацию в промышленных масштабах осуществляют, в основном, при использовании тарельчатых массообменных устройств и, очень редко, насадочных устройств.

Для уменьшения габаритов существующих и вновь проектируемых ректификационных колонн исследователи развитых стран мира стремятся каким-либо образом оценить эффективность работы существующих массообменных устройств, так как она очень сильно влияет на количество массообменных тарелок и, соответственно, на высоту колонны. Эффективность массообменных устройств в ректификационных колоннах, по мнению многих исследователей, целесообразно оценивать в виде к.п.д. массообменной тарелки. Естественно, что эффективность ректификационной колонны периодического действия отличается от эффективности колонны, работающей в непрерывном режиме, так как в первом случае условия ректификации непрерывно изменяются во времени работы аппарата.

* Обзорная статья

Одним из первых критериев эффективности процесса ректификации является критерий эффективности по Мерфи [2], предложенный в 20-х годах прошлого столетия и явившийся предметом обсуждения и критики как российских, так и зарубежных исследователей [3, 4].

В 1965 г Дж. Стандарт [3] наблюдал, обсуждал и критиковал как общую эффективность колонны, так и эффективности по Мерфи, Кэри и Хаузену, указывая на их ограничения. Он также определил новый термин эффективности, который являлся обобщением эффективности по Хаузену, и мог быть применен к многокомпонентным смесям с ненасыщенными фазами. Аналогично, Медина в 1978 г [4] провел количественное сравнение между эффективностью по Мерфи и эффективностью испарения, основываясь на данных, полученных при работе с тройными смесями: ацетон/метанол/этанол, ацетон/бензол/хлорбензол, бензол/толуол/м-ксилол, а также гексан/метил-циклопентан/бензол. Они пришли к заключению, что метод определения эффективности по Мерфи дает более полное представление о работе ректификационных колонн, чем метод эффективности испарения.

Существуют также неравновесные модели эффективности ректификационных тарелок, которые представляют собой зависимость от физических свойств, геометрических характеристик и рабочих условий [5]. Вследствие того, что эффективность не имеет простого объяснения и должна быть измерена, несколько исследователей, включая Р. Крайшнамурти и Р. Тэйлор [6-8], М. Пескарини [5], и А. Мелхорн [9] попытались уклониться от ее использования. Вместо этого они разработали неравновесные модели, где уравнения записываются независимо для каждой фазы и решаются совместно с уравнениями движения, которые описывают скорости тепло- и массопереноса в многокомпонентных смесях. Они показали, что неравновесная модель способна предсказать действительный к.п.д. ректификационной установки. Однако одним из допущений являлось то, что паровая фаза принималась непрерывной. Это подходит для насадочных колонн, но в случае с тарельчатыми колоннами, где паровая фаза представляется в виде пузырьков, это может привести к ошибкам в предсказаниях модели.

ЭФФЕКТИВНОСТЬ ПО МЕРФИ В ПАРОВОЙ ФАЗЕ

В 1925 г Э. Мерфи [2] определил ректификацию как отдельный случай абсорбции и описал метод для подсчета действительного числа тарелок. Конечное уравнение было получено из общего уравнения массопереноса между паровой и жидкой фазами для случая, когда сопротивление

пленки жидкости являлось незначительным в сравнении с сопротивлением пара, или когда парциальное давление являлось функцией концентрации. Уравнение, полученное Мерфи, имеет следующий вид:

$$y_j = y_j^* - M(y_j^* - y_{j-1}) \quad (1)$$

или в более знакомой форме:

$$E_i^{MV} = \frac{y_{i,j} - y_{i,j+1}}{y_{i,j}^* - y_{i,j+1}}, \quad (2)$$

где E_i^{MV} – эффективность по Мерфи для i -го компонента на j -ой тарелке; $y_{i,j}^*$ – равновесная концентрация состава пара летучего компонента, находящегося в равновесии с жидкостью, кмоль/кмоль; j – номер тарелки; i – номер компонента.

Мерфи также показал, что уравнение (2) может быть легко применено для случая, когда сопротивление пара является незначительным по отношению к сопротивлению пленки жидкости. Также может быть аналогично получено эквивалентное уравнение для жидкой фазы. Однако данный метод подсчета к.п.д. очень слабо, только через y^* , отражает реальную гидродинамику массообменного устройства и никак не отражает влияние ее конструктивного оформления.

Хотя большинство процессов ректификации в химической и нефтехимической промышленности, как правило, представляет собой работу с многокомпонентными смесями, существует весьма ограниченная информация об эффективности многокомпонентных систем, в сравнении с бинарными смесями. Недостаток данных привел к допущению о равенстве эффективности по всем компонентам. Это верно для термодинамически идеальных систем, когда на тарелке достигается полное смешение. Однако, для термодинамически неидеальных систем, состоящих из компонентов различного молекулярного состава и природы, существуют значительные различия между эффективностями различных компонентов [10].

Э. Кереш и У. Смит [11] в 1958 г были одними из первых исследователей, кто указал, что в многокомпонентных системах, отдельные компоненты могут работать при различных эффективностях. Б. Тур [12] теоретически показал, что для термодинамически неидеальных систем существуют заметные различия между бинарным и тройным массопереносом, которые возникают вследствие взаимодействий между диффундирующими молекулами. Эти взаимодействия были классифицированы следующим образом: диффузионные барьеры (массопереноса не происходит, несмотря на наличие движущей силы), осмотическая диффузия (массоперенос при отсутствии движущей силы), и реверсивная диффузия (массоперенос в направлении, противоположном движущей силе).

Дж. Босли и Т. Эдгар [13] провели обзор некоторых работ по моделированию периодической дистилляции и представили экспериментальные результаты для опытной установки, работающей со смесью этанол/вода. Они предоставили модель, которая брала в расчет гидравлику тарелок, их эффективность и тепловой баланс, а также сравнили результаты с экспериментальными данными. Расчеты показали, что эффективности не постоянны, а зависят от переменных в системе.

М.М. Дрибика [14] также, используя смесь метанол/этанол/пропанол, показал, что эффективности не только изменяются от тарелки к тарелке, но и зависят от состава смеси на данной тарелке. Это подкрепляло находки М. Бидалфа и Н. Эштона [15], чьи исследования основывались на данных из промышленных ректификационных колонн, работающих с многокомпонентными смесями. Они обнаружили, что эффективность отдельного компонента широко изменяется по всей высоте колонны. Так же, как и Дрибика, они наблюдали, что в ректификации тройных смесей эффективность по Мерфи для среднего компонента принимала странные значения (иногда выше 100%, а иногда – отрицательные значения), когда в составе наблюдался его максимум. Наблюдения высоких эффективностей по Мерфи было не ограничено только тройными смесями, что подтверждалось наблюдениями Дж.Д. Шиллинга [16], М.Дж. Локетта и С. Ахмеда [17] и М.М. Дрибики [14], но также имело место при работе с бинарными смесями [10, 18].

ФАКТОРЫ, ВЛИЯЮЩИЕ НА ЭФФЕКТИВНОСТЬ

На эффективность тарелки может оказывать влияние множество факторов, включая конструктивные факторы (тип и размеры тарелки, размер отверстий, высота переливной стенки), рабочие условия (скорости жидкости и пара) и характеристики смеси на тарелке. Факторы, которые получили внимание у исследователей [19-21], включали в себя: высоту переливной перегородки, размер отверстий на тарелке, смешивание жидкости, унос жидкости, режимы течения потоков, флегмовое число, состав и поверхностное натяжение компонентов смеси.

1. Размер отверстий на тарелке и высота переливной перегородки

Влияние размеров отверстий в ситчатых тарелках и высоты переливной стенки (в других тарелках) обычно связывается с характеристиками задержки (количества перегоняемой жидкости, остающейся в ректификационной колонне). Исследования [21] влияния размера отверстий в ситчатых тарелках на эффективность показали, что

малые размеры представляли высокие эффективности при низких скоростях пара, но при высоких скоростях размеры отверстия не давали никакого эффекта. Они предположили, что малые отверстия при низких скоростях пара мешали провалам жидкости из-за капиллярного поверхностного натяжения, чем повышали задержки жидкости в колонне и эффективность тарелки. Малые потоки выходили через малые отверстия, улучшая этим процесс массопереноса.

И наоборот, высота переливной перегородки используется для поддержания необходимой высоты (подвисяния) жидкости на тарелке и, как и ожидалось, эффективность увеличивается при увеличении высоты переливной стенки. Высокие уровни жидкости на тарелке означают, что время пребывания и время массопереноса пузырьков газа через жидкость увеличивается.

2. Флегмовое число и подвисяние жидкости

Исследуя влияние флегмового числа, Р. Л. Пигфорд [22] показал, что при наличии подвисяющей задержки флегмовое число оказывает более сильный эффект, чем в колонне с пренебрегаемой задержкой. Однако У.М. Лэнгдон и Д.Б. Кис [19], основываясь на данных, полученных при работе со смесью изопропиловый спирт/вода, пришли к заключению, что изменение флегмового числа оказывает незначительный эффект на эффективность тарелки. Другие же исследователи [23] обнаружили, что эффективность тарелки ощутимо изменяется при смене флегмового числа. Результаты С. Эллиса и М.Дж. Хардвика основывались на результатах, полученных при ректификации смеси метилциклогексан/толуол, но в своих выводах они не принимали во внимание влияние концентрации на эффективность тарелки. О влиянии подвисяния жидкости на действительную эффективность данные отсутствуют, но влияние на четкость разделения дает представление о том, какое воздействие она оказывает на дистилляционный процесс.

Дж. Чен [24] исследовал производительность упорядоченной насадки в виде сеток и ситчатой тарелки в процессе дистилляции системы метанол/вода при широком диапазоне концентраций питающей смеси. Они обнаружили, что при наличии насадки эффективность по Мерфи увеличивается в некоторых случаях до 50%. Они приписывали это увеличение эффективности следствию очень малого и более упорядоченного образования пузырей на пакетной насадке.

3. Влияние поверхностного натяжения

Ранние изучения влияния поверхностного натяжения на процесс ректификации привели к образованию классификации систем (смесей) со

гласно характеристикам их поверхностных натяжений. Классификация выглядит следующим образом:

- Положительные системы – если поверхностное натяжение флегмы увеличивается к низу колонны и характеризуется устойчивым пенообразованием на каждой тарелке.
- Отрицательные системы – если поверхностное натяжение понижается к низу колонны и пленка жидкости разрушается на струйки и капли.
- Нейтральные системы – если поверхностное натяжение остается неизменным.

Результаты Э.Дж. Фейна и Г. Савистовски [20] также подтвердили наличие влияния эффекта Марангони на размеры капель. Они показали, что подвисяние жидкости в режиме распыления не зависит от типа системы, но высокие показатели эффективности наблюдались больше для отрицательных систем, чем для положительных, при приблизительно равных физических свойствах. Это наблюдение может быть приписано только большей поверхности раздела, отсюда, соответственно, меньшие размеры капель в отрицательных системах. Это значит, что в колоннах с малым расстоянием между тарелками скорость уноса жидкости в отрицательных системах значительно выше, чем в положительных системах.

Подводя итог, Э.Дж. Фейн и Г. Савистовски [20] заключили, что для практических целей можно предположить, что эффективность тарелки (которую они выражали через число единиц переноса) обратно пропорциональна поверхностному натяжению. Они также пришли к заключению из своих результатов, что увеличенная поверхность раздела образуется в положительных системах в режиме пенообразования, и в отрицательных системах в режиме распыления.

4. Режим течения жидкости

Э. Дж. Фейн и Г. Савистовски [20] провели исследование, в котором они определяли, как работа с пенообразованием (непрерывная жидкая фаза) и распылением (непрерывная паровая фаза) оказывает влияние на эффективность как положительных, так и отрицательных систем. Они показали, что в режиме распыления эффективность понижается при повышении концентрации более летучего компонента (высокого поверхностного натяжения) для отрицательных систем, и наоборот. Они также заключили, что в условиях пенообразования положительные системы дают более высокую эффективность, чем отрицательные, что являлось следствием большей поверхности раздела (ячеичная пена в первых, и более гибкая и подвижная пена в последних).

При высоких скоростях пара (в режиме распыления) жидкая фаза становится рассеянной, дисперсной и ими было обнаружено, что отрицательные системы дают более высокие значения эффективности, чем положительные системы. Это объяснялось влиянием эффекта Марангони на устойчивость слоев жидкости и соединений, что приводило к лучшей дисперсии и, соответственно, большей поверхности раздела в отрицательных системах. Исследователи обнаружили, что производительность в режиме распыления сильно зависит от поверхностного натяжения и практически ему обратно пропорциональна.

Их выводы были подтверждены экспериментальными результатами с использованием трех различных систем: сильно положительная система гептан/толуол, сильно отрицательная система бензол/гептан и третья, азеотропная, смесь бензол/циклогексан, вследствие чего смесь являлась слабо положительной при высокой концентрации бензола и слабо отрицательной при его низкой концентрации.

5. Вязкость жидкости

П. Бэркер и М. Чоудхури [25] изучали влияние вязкости жидкости на массоперенос и эффективность тарелок. При повышении вязкости происходило снижение поверхности раздела, что приводило к снижению эффективности газовой пленки. Вязкость также может увеличивать размеры пузырей при их образовании через щели или отверстия, замедляя скорость закрытия шейки пузырька. Это изменение в размерах пузырей можно определить с помощью измерений подвисяния жидкости на тарелке. Подвисяния жидкости увеличиваются при увеличении вязкости.

Выгодный эффект от повышения вязкости жидкости – это замедление скорости роста пузырей в жидкости на тарелке, приводящее к улучшению массопереноса. Данный эффект, однако, не кажется достаточным, чтобы им можно было уравнивать снижение в площади массообмена поверхности, получаемой при работе с жидкостями с высокими значениями вязкости.

6. Влияние концентрации

Влияние концентрации на эффективность тарелок было продемонстрировано Э.Дж. Фейном и Г. Савистовски [20], где они показали зависимость состава смеси бензол/циклогексан (система с положительным поверхностным натяжением) от максимальной эффективности. Зависимость была наиболее сильной при средней высоте переливной перегородки и низкой скорости пара.

Многие исследователи, включая У.М. Лэнгдона и Д.Б. Кииса [19], изучали влияние концентрации на эффективность тарелок различных типов и

конфигураций колонны. Исследование У.М. Лэнгдона и Д.Б. Кииса [19] показало сильные колебания в эффективности по Мерфи при использовании смеси изопропиловый спирт/вода.

Дж. Шиллинг [16] получил данные эффективности при дистилляции смеси этанол/вода (концентрация этанола наблюдалась в диапазоне от 0 до 70%). Они наблюдали максимальную эффективность, когда процентное содержание спирта в смеси находилось в диапазоне от 35 до 60%, и эффективность сильно падала при более низких концентрациях спирта. При очень низких концентрациях спирта значения эффективности по Мерфи превышали 100%, что авторы посчитали ошибочным.

Влияние концентрации на эффективность тарелок также изучалось М.Дж. Локкеттом и С. Ахмедом [17] на основании экспериментальных данных, полученных на колонне диаметром 0,6 м, работающей на смеси метанол/вода. Колонна содержала четыре ситчатых тарелки. Данные (т.е. образцы жидкости и пара) отбирались при работе колонны в режиме полного возврата флегмы. Они наблюдали, что эффективность тарелки проходит через минимум, в то время как локальный к.п.д. растет вместе с концентрацией жидкого метанола. Результаты показали малое изменение эффективности в зависимости от F-фактора, находящегося за пределами рабочего интервала. Работа велась при режиме пенообразования, предполагающем низкий уровень уноса, что, соответственно, оказывало незначительный эффект на эффективность тарелки.

М.Дж. Локкетт и С. Ахмед [17] в своих исследованиях получили очень высокие эффективности при очень низких концентрациях метанола в жидкой фазе. Схожее наблюдение было сделано Дж. Шиллингом [16], который в своих исследованиях использовал смесь этанол/вода. У.М. Лэнгдон и Д.Б. Киис [19], используя смесь изопропанол/вода в колонне с четырьмя колпачковыми тарелками, также наблюдали это изменение эффективности по Мерфи в зависимости от состава. Также наблюдалось сильное снижение эффективности в зависимости концентрации, поскольку азеотроп образовывался с обеих сторон.

Результаты исследований М. Бидалфа и Н. Эштона [15] и М.М. Дрибики [14] при работе с тройными смесями бензол/толуол/м-ксилол и метанол/этанол/пропанол также показали соотношение между эффективностью тарелки и составом смеси на тарелке, даже когда локальная эффективность оставалась постоянной. Они наблюдали, что эффективность среднего компонента достигала пика в случае, когда состав компонента был

близок к максимуму, и, в некоторых случаях, эффективность по Мерфи даже превышала 100%.

Также существует несколько вариантов расчета к.п.д. через объемный коэффициент массопередачи $K_{Oy}a$ и число единиц переноса N_{Oy} .

$$1 - \eta_T = e^{-\frac{K_{Oy}a \cdot f \cdot H}{v}} = e^{-N_{Oy}}, \quad (3)$$

где f – площадь сечения аппарата, м²; H – высота зоны контакта, м.

Такой вариант представления к.п.д. также трудно использовать для расчета, поскольку необходимо знать значение коэффициента массопередачи, и в то же время такие к.п.д. учитывают расходы либо по жидкой, либо по паровой фазам.

Наиболее интересный подход к расчету к.п.д. массообменного устройства был предложен в работе В.В. Кафарова [26], значения которого не только учитывают расходы паровой и жидкой фаз на каждой тарелке, но так же и конструктивное оформление тарельчатых массообменных устройств. При этом расчетная эмпирическая зависимость к.п.д. колонны от вышеуказанных параметров получена путем обработки большого количества данных, взятых с работающих промышленных ректификационных колонн.

$$\lg \eta = 1,67 + 0,3 \cdot \lg \left(\frac{L}{V} \right) - 0,25 \cdot \lg (\mu_{ж} \cdot \alpha) + 0,3 \cdot h_L, \quad (4)$$

где L , V – нагрузка колонны по жидкости и пару, кг·мол/ч; $\mu_{ж}$ – вязкость жидкости, сП; α – относительная летучесть смеси, h_L – расстояние от верхнего обреза прорези до верхнего края сливной перегородки плюс половина высоты прорези, м.

Аналогичный подход с учетом гидродинамики и конструктивного оформления использован нами в данной работе, так как он учитывает изменение не только коэффициента массопередачи, но и поверхности контакта фаз в исследуемом высокоэффективном массообменном устройстве.

Обработка экспериментальных данных по изменению скоростей пара и расходов по высоте колонны с целью подсчета эффективности на каждой высоте аппарата позволила получить явный вид к.п.д. условной тарелки (слоя) пакетной вихревой насадки, зависящий от критериев Re по жидкости и по пару, в которых плотность орошения жидкостью изменялась в диапазоне от $0,6 \cdot 10^{-3}$ до $1,4 \cdot 10^{-3}$ м³/м²·с, а скорость пара в диапазоне от 1,2 до 3,2 м/с:

$$\eta_i = 4,5 \cdot 10^{-3} \cdot Re_{iж}^{0,5} \cdot Re_{in}^{0,72} \quad (5)$$

$$Re_{iж} = \frac{\Pi \cdot b \cdot \rho_{iж}}{\mu_{iж}} \quad (6)$$

$$Re_{in} = \frac{V_{in} \cdot b \cdot \rho_{in}}{\mu_{in}}, \quad (7)$$

где Π – плотность орошения жидкостью, м³/м²·с; b – ширина ячейки пакетной вихревой ячейки, м; $\rho_{ж}$, ρ_n – плотность жидкости и пара, кг/м³; $\mu_{ж}$, μ_n –

коэффициент динамической вязкости жидкости и пара, Па·с; v_n – скорость пара, м/с.

ВЫВОДЫ

Исследования российских и зарубежных ученых показывают, что эффективность тарелок в ректификационных колоннах существенно меняется по высоте колонны, что связано с существенно резким изменением расходов пара и плотностей орошения, которые ведут к изменению гидродинамической ситуации на каждой тарелке.

Анализ литературных источников показывает, что критерий Мерфи может быть применен для оценки эффективности ректификационных колонн только для простых смесей. Кроме этого, для его расчета необходимо знать или экспериментально определять концентрацию легколетучего компонента на каждой тарелке.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Ворошин А.В., Блиничев В.Н., Чагин О.В.** // Химпром сегодня. 2013. Т. 9. С. 23-28;
Voroshin A.V., Blinichev V.N., Chagin O.V. // Khimprom segodnya. 2013. V. 9. P. 23-28 (in Russian).
2. **Murphree E.V.** // Ind. Eng. Chem. 1925. V. 17. N 7. P. 747-750.
3. **Standart G.L.** // Chem. Eng. Sci. 1965. V. 20. N 6. P. 611-622.
4. **Medina A.G., Ashton N., McDermott C.** // Chem. Eng. Sci. 1978. V. 33. N 3. P. 331-339.
5. **Pescarini M.H., Barros A.A.C., Wolf-Maciel M.R.** // Comp. Chem. Eng. 1996. V. 20. N 1. P. 279-284.
6. **Krishnamurthy R., Taylor R.A.** // AIChE J. 1985a. V. 31. N 3. P. 449-456.
7. **Krishnamurthy R., Taylor R.A.** // AIChE J. 1985b. V. 31. N 3. P. 456-465.
8. **Krishnamurthy R., Taylor R.A.** // AIChE J. 1985c. V. 31. N 12. P. 1973-1985.
9. **Mehlhorn A., Espuna A., Bonsfills A., Gorak A., Puigjaner L.** // Comp. Chem. Eng. 1996. V. 20. S. 1. P. 575-580.
10. **Bidulph M.W.** // AIChE J. 1975. V. 21. N 2. P. 327-335.
11. **Quereshi, A.K., Smith W.** // J. Inst. Petrol. 1958. V. 44. P. 137-146.
12. **Toor B.L.** // AIChE J. 1957. V. 3. N 2. P. 198-207.
13. **Bosley J.R., Edgar T.F.** // J. Proc. Cont. 1994. V. 4. N 4. P. 195-204.
14. **Dribika, M.M., Rashed I.G., Bidulph M.W.** // Chem. Eng. Data. 1985. V. 30. N 2. P. 146-149.
15. **Bidulph M.W., Ashton N.** // Chem. Eng. J. 1977. V. 14. N 1. P. 7-15.
16. **Shilling G.D., Beyer G.H., Watson C.C.** // Chem. Eng. Prog. 1953. V. 49. N 3. P. 128-134.
17. **Lockett M.J., Ahmed I.S.** // Chem. Eng. Res. Des. 1983. V. 61. N 2. P. 110-118.
18. **Mostafa H.A.** // Trans IChemE. 1979. V. 57a. P. 55-59.
19. **Langdon W.M., Keyes D.B.** // Ind. Engr. Chern. 1943. V. 35. N 4. P. 464-469.
20. **Fane A.G., Sawistowski H.** Plate Efficiency in the Foam and Spray Regimes of Sieve plate Distillation. IChemE Symposium Series N 32. 1969. P. 8-19.
21. **Lockett M.J., Uddin M.S.** // Trans. Instn. Chem. Eng. 1980. V. 58. N 3. P. 166-174.
22. **Pigford R.L., Tepe J.B., Garrahan C.J.** // Ind. Eng. Chem. 1951. V. 43. N 11. P. 2592-2602.
23. **Ellis S.R.M., Hardwick M.J.** Effect of reflux ratio on plate efficiency. IChemE Symposium Series N 32. 1969. P. 29-37.
24. **Chen G.X., Afacan A., Xu C., Chuang K.T.** // CJChE. 1990. V. 68. N 3. P. 382-386.
25. **Barker P.E., Choudhury M.H.** // British Chem. Eng. 1959. V. 14. P. 348.
26. **Кафаров В.В.** Основы массопередачи. М.: Высш. шк. 1972. 494 с.;
Kafarov V.V. The basics of mass transfer. M.: Vysshaya shkola. 1972. 494 p. (in Russia).

УДК 543.257.2

Е.М. Рахманько*, Ю.В. Матвейчук**

ВЛИЯНИЕ СТЕРИЧЕСКОЙ ДОСТУПНОСТИ ОБМЕННОГО ЦЕНТРА ВЫСШИХ ЧЕТВЕРТИЧНЫХ АММОНИЕВЫХ СОЛЕЙ И ПРИРОДЫ ПЛАСТИФИКАТОРА НА ХАРАКТЕРИСТИКИ ЭЛЕКТРОДОВ, ОБРАТИМЫХ К ДВУХЗАРЯДНЫМ АНИОНАМ

(*Белорусский государственный университет,

**Могилевский государственный университет продовольствия)

e-mail: Yu_Matveychuk@mail.ru

Изучено влияние стерической доступности обменного центра высших четвертичных аммониевых солей и природы пластификатора на селективность и предел обнаружения для пленочных электродов, обратимых к гидрофильным двухзарядным анионам. Установлено, что коэффициенты селективности $\lg K_{ij}^{Pot}$ уменьшаются на 2,8-3,8 порядка, нижние пределы обнаружения уменьшаются на 2-3 порядка в ряду ЧАС: $ТОД \leq ТЦ < ТЛ < ТНОДА < ТБ < ТЭ < ТМ < ДЦФБТМ$; нижние пределы обнаружения уменьшаются на 0,2–0,5 порядка в ряду пластификаторов: $ДБФ > ДДФ > о-НФДЭ > 1-БН$. Оптимизирован состав мембран ионоселективных электродов.

Ключевые слова: четвертичные аммониевые соли, ионоселективные электроды, нижний предел обнаружения, коэффициент селективности, двухзарядные гидрофильные анионы

ВВЕДЕНИЕ

К настоящему времени разработано множество методик химических и физико-химических определений $C_2O_4^{2-}$, $S_2O_3^{2-}$, SO_4^{2-} и SO_3^{2-} -анионов [1], однако они зачастую оказываются многостадийными и длительными. Привлекательным в плане простоты и низкой стоимости оборудования выглядит ионометрическое определение анионов с применением ионоселективных электродов (ИСЭ).

В настоящее время разработаны $C_2O_4^{2-}$ - и SO_4^{2-} -СЭ (как на основе неорганических, так и органических электродоактивных веществ (ЭАВ) [2-5]. Используемые для изготовления этих электродов ЭАВ являются, в большинстве своем, коммерчески недоступными. Рабочие диапазоны pH некоторых $C_2O_4^{2-}$ -ИСЭ [6, 7] находятся в пределах от 2,0 до 7,8, что вызывает некоторые сомнения в корректности измерений, поскольку при pH менее 4 ионы $C_2O_4^{2-}$ не находятся в двухзарядной форме. Кроме того, практически отсутствуют разработки ИСЭ, обратимых к SO_3^{2-} и $S_2O_3^{2-}$, что является сложной задачей из-за достаточно быстрого окисления этих ионов кислородом воздуха. Для определения $S_2O_3^{2-}$ в диапазоне концентраций от $4 \cdot 10^{-7}$ до $8 \cdot 10^{-6}$ моль/л предлагается использовать иодид-СЭ [8].

В настоящей работе исследовано влияние природы анионообменника (четвертичных аммониевых солей, ЧАС) и пластификатора на селективность и нижний предел обнаружения (НПО) для электродов, обратимых к $C_2O_4^{2-}$, SO_4^{2-} -ионам и дополнительно к ионам $S_2O_3^{2-}$, SO_3^{2-} . В качестве мешающих были выбраны хлорид-ионы, которые широко распространены в водных объектах, пищевых продуктах и др.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Используемые реагенты; поливинилхлорид (ПВХ, Fluka), свежеперегнанный тетрагидрофуран «ч.д.а.» (ТГФ), пластификаторы: о-нитрофенилдециловый эфир «ч.д.а.» (о-НФДЭ), 1-бромнафталин «ч.д.а.» (1-БН), дидецилфталат (ДДФ), дибутилфталат (ДБФ, Sigma-Aldrich), $NaClO_4$ «х.ч.», $NaSCN$ «ч.д.а.», K_2SO_4 «х.ч.», Na_2SO_3 «ч.д.а.», $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ фиксанал, $Na_2C_2O_4$ фиксанал, $NaCl$ «х.ч.», гидрохинон 1 сорт, H_3PO_4 «ч.д.а.», аммиак водный «ос.ч.». Анионообменники в бромидной форме, синтезированные на кафедрах аналитической и органической химии Белгосуниверситета: R-триоктадециламмоний (ТОД), R-триметиламмоний (ТМ), R-триэтиламмоний (ТЭ), R-трибутиламмоний (ТБ), R-трицетиламмоний бромид (ТЦ), R-трилауриламмоний (ТЛ, где R-3,4,5-(трис-

додецилокси)бензил), тринонилоктадециламмоний (ТНОДА), 4(3,4-дицетоксифенил)бутилтри-метиламмоний (ДЦФБТМ).

Мембраны изготавливали по следующей методике: в стеклянном бюксе в течение 10-15 мин при постоянном перемешивании растворяли ЧАС (5 масс.%) в свежеперегнанном ТГФ, затем добавляли ПВХ (33 масс.%). Содержимое перемешивали магнитной мешалкой до полного растворения ПВХ, а затем приливали по каплям пластификатор (62 масс.%) и снова перемешивали около 2 ч для гомогенизации раствора. После этого раствор выливали на гладкую стеклянную пластинку, на которую для предотвращения растекания раствора ставили тефлоновые круглые цилиндры высотой около 2 см и диаметром 4-4,5 см. Пластинку, покрытую листом фильтровальной бумаги, оставляли в вытяжном шкафу на сутки до полного испарения ТГФ. Затем из эластичной пленки вырезали диски требуемого размера и наклеивали на торцы ПВХ трубок клеем, который представляет собой вязкий раствор ПВХ в ТГФ. Толщина пленочных мембран составляла около 0,5 мм. Внутрь SO_4^{2-} -СЭ заливали раствор, содержащий 0,01 моль/л раствор K_2SO_4 и 0,01 моль/л H_3PO_4 (для поддержания $\text{pH} \approx 3$), внутрь $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ -СЭ – раствор 0,01 моль/л $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$, который доводили до $\text{pH} \approx 5$ раствором 0,01 моль/л H_3PO_4 для преобладания доли двухзарядной формы аниона ($\text{pK}_2(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) = 4,27$ [9]). Электроды вымачивали в течение суток в 0,1 моль/л растворах соответствующих солей: K_2SO_4 (с $\text{pH} \approx 3$) – для SO_4^{2-} -СЭ, $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ (с $\text{pH} \approx 5$) – для $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ -СЭ. Электродом сравнения служил хлоридсеребряный электрод ЭВЛ-1МЗ, для измерения pH применяли стеклянный электрод ЭСЛ-43-07, потенциал растворов, находящихся в электрохимической ячейке, измеряли с помощью цифрового иономер И-160 при $19 \pm 1^\circ\text{C}$.

С SO_3^{2-} и $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ -СЭ проводились две серии параллельных экспериментов, когда в растворы Na_2SO_3 и $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ добавляли 0,1 М раствор гидрохинона для защиты растворов от окисления O_2 воздуха без добавления ингибитора окисления.

Причем в растворах $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ дополнительно поддерживали pH не менее 8 (с помощью раствора аммиака) с целью связывания CO_2 воздуха, который при растворении в воде подкисляет раствор, что способствует разложению непрочных ионов $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ до S и SO_2 (или HSO_3^-) [10].

Коэффициенты селективности (K_{ij}^{Pot}) определяли методом отдельных растворов и рассчитывали по уравнению [11]:

$$K_{i,j}^{\text{Pot}} = \frac{(E_j^0 - E_i^0) \cdot 2}{\theta},$$

где E_i^0 – потенциал в растворах основных ионов $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ и SO_4^{2-} , мВ; E_j^0 – потенциал в растворах мешающих ионов, мВ; $\theta = \frac{2,3 \cdot R \cdot T}{F}$, мВ/лгС; 2 – это заряд ионов $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ и SO_4^{2-} .

При определении K_{ij}^{Pot} и НПО было изготовлено по три ИСЭ ($\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, SO_4^{2-} и SO_3^{2-} -СЭ). Для каждого электрода все измерения выполнялись в 3-кратной повторяемости.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Данные табл. 1, 2 и рис. 1 (на примере $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ -СЭ) показывают влияние стерической доступности обменного центра ЧАС на селективность ИСЭ, обратимых к $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, SO_4^{2-} и SO_3^{2-} , в присутствии мешающих хлорид-ионов и на НПО. По мере улучшения стерической доступности обменного центра влияние однозарядных анионов закономерно снижается: при переходе от триоктадецильной ЧАС к триметильной ЧАС и, особенно, к ДЦФБТМ величины коэффициентов селективности K_{ij}^{Pot} уменьшаются на 2,8-3,8 порядка, НПО для электродов уменьшаются на 2-3 порядка в ряду ЧАС: $\text{ТОД} \leq \text{ТЦ} < \text{ТЛ} < \text{ТНОДА} < \text{ТБ} < \text{ТЭ} < \text{ТМ} < \text{ДЦФБТМ}$.

На рис. 2 представлены электродные функции исследуемых ИСЭ.

Наблюдаемые эффекты можно объяснить особенностями ионной ассоциации используемых ЧАС с двухзарядными ионами и однозарядными

Таблица 1

Зависимость $\lg K_{ij}^{\text{Pot}}$ и НПО от природы ЧАС (пластификатор ДБФ)
Table 1. Dependence of $\lg K_{ij}^{\text{Pot}}$ and LDL on the nature of QAS (plasticizer of DBP)

ЧАС	SO_4^{2-} -СЭ		$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ -СЭ		SO_3^{2-} -СЭ		$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ -СЭ	
	НПО, моль/л	$\lg K_{ij}^{\text{Pot}}$	НПО, моль/л	$\lg K_{ij}^{\text{Pot}}$	НПО, моль/л	$\lg K_{ij}^{\text{Pot}}$	НПО, моль/л	$\lg K_{ij}^{\text{Pot}}$
ДЦФБТМ	$2,0 \cdot 10^{-6}$	$2,0 \pm 0,1$	$2,5 \cdot 10^{-6}$	$2,1 \pm 0,1$	$1,0 \cdot 10^{-5}$	$3,6 \pm 0,2$	$2,4 \cdot 10^{-5}$	$3,6 \pm 0,2$
ТМ	$3,0 \cdot 10^{-6}$	$2,2 \pm 0,1$	$3,2 \cdot 10^{-6}$	$2,6 \pm 0,3$	$1,0 \cdot 10^{-5}$	$3,8 \pm 0,3$	$2,5 \cdot 10^{-5}$	$3,7 \pm 0,3$
ТЭ	$1,0 \cdot 10^{-5}$	$3,1 \pm 0,1$	$6,3 \cdot 10^{-6}$	$3,5 \pm 0,2$	$4,5 \cdot 10^{-5}$	$4,3 \pm 0,3$	$4,0 \cdot 10^{-5}$	$4,1 \pm 0,3$
ТБ	$2,5 \cdot 10^{-5}$	$3,6 \pm 0,3$	$1,0 \cdot 10^{-5}$	$3,7 \pm 0,3$	$7,9 \cdot 10^{-5}$	$5,0 \pm 0,4$	$2,2 \cdot 10^{-4}$	$5,1 \pm 0,4$
ТНОДА	$7,9 \cdot 10^{-5}$	$4,4 \pm 0,4$	$7,9 \cdot 10^{-5}$	$4,7 \pm 0,4$	$6,3 \cdot 10^{-4}$	$5,8 \pm 0,4$	$2,5 \cdot 10^{-4}$	$5,6 \pm 0,5$
ТОД	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$4,8 \pm 0,4$	$6,5 \cdot 10^{-4}$	$5,9 \pm 0,4$	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$6,5 \pm 0,5$	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$7,0 \pm 0,5$

Зависимость $\lg K_{ij}^{Pot}$ и НПО от природы ЧАС (пластификатор 1-БН)
 Table 2. Dependence of $\lg K_{ij}^{Pot}$ and LDL on the nature of QAS (plasticizer of 1-BN)

ЧАС	SO ₄ ²⁻ -СЭ		C ₂ O ₄ ²⁻ -СЭ		SO ₃ ²⁻ -СЭ		S ₂ O ₃ ²⁻ -СЭ	
	НПО, моль/л	$\lg K_{ij}^{Pot}$	НПО, моль/л	$\lg K_{ij}^{Pot}$	НПО, моль/л	$\lg K_{ij}^{Pot}$	НПО, моль/л	$\lg K_{ij}^{Pot}$
ДЦФБТМ	1,0·10 ⁻⁶	1,8±0,1	1,0·10 ⁻⁶	1,3±0,2	3,0·10 ⁻⁶	3,4±0,2	6,7·10 ⁻⁶	3,5±0,2
ТМ	1,4·10 ⁻⁶	2,4±0,1	2,0·10 ⁻⁶	1,7±0,1	3,0·10 ⁻⁶	3,6±0,2	7,1·10 ⁻⁶	3,5±0,2
ТЭ	7,1·10 ⁻⁶	3,3±0,1	4,0·10 ⁻⁶	2,5±0,1	7,1·10 ⁻⁶	4,4±0,3	2,5·10 ⁻⁵	4,0±0,3
ТБ	1,0·10 ⁻⁵	4,2±0,3	1,0·10 ⁻⁵	3,6±0,2	1,3·10 ⁻⁵	5,0±0,5	5,6·10 ⁻⁵	4,7±0,4
ТНОДА	5,0·10 ⁻⁵	4,7±0,3	6,3·10 ⁻⁵	4,5±0,2	3,0·10 ⁻⁴	6,0±0,4	2,0·10 ⁻⁴	5,6±0,5
ТОД	7,1·10 ⁻⁴	5,6±0,3	3,5·10 ⁻⁴	5,0±0,3	7,1·10 ⁻⁴	6,7±0,5	1,0·10 ⁻³	6,4±0,5

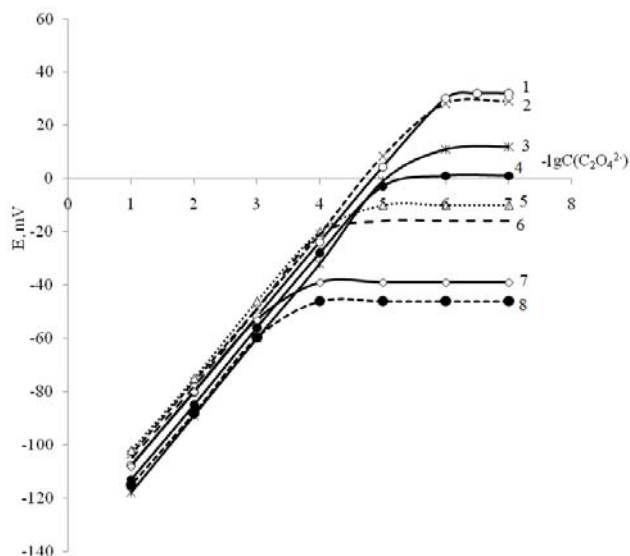


Рис. 1. Электродные функции C₂O₄²⁻-СЭ на основе ЧАС:
 1– ДЦФБТМ, 2 – ТМ, 3 – ТЭ, 4 – ТБ, 5 – ТНОДА, 6 – ТЛ,
 7 – ТЦ, 8 – ТОД

Fig. 1. Potentiometric response of the C₂O₄²⁻-ISEs based on QAS:
 1– DCFBTM, 2 – TM, 3 – TE, 4 – TB, 5 – TNODA, 6 – TL,
 7 – TC, 8 – TOD

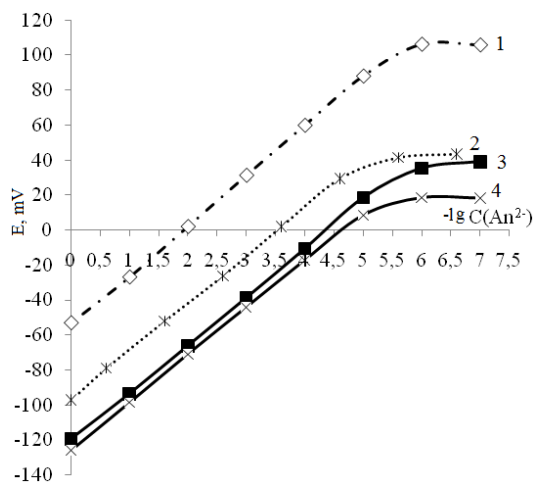


Рис. 2. Электродные функции 1-SO₄²⁻, 2-S₂O₃²⁻, 3-C₂O₄²⁻,
 4-SO₃²⁻-СЭ на основе ТМ (пластификатор 1-БН)

Fig. 2. Potentiometric responses of the 1-SO₄²⁻, 2-S₂O₃²⁻, 3-C₂O₄²⁻,
 4-SO₃²⁻-ISEs based on TM (plasticizer 1-BN)

ионами СГ. Константы ионной ассоциации k_{as} описываются уравнением Фуосса [12]:

$$\lg k_{as} = -2,598 + 247,5 \cdot \frac{|z_a \cdot z_k|}{\varepsilon \cdot a} + 3 \cdot \lg a, \quad (1)$$

где z_a , z_k – заряды ассоциирующих аниона и катиона; ε – диэлектрическая проницаемость растворителя; a – параметр ближайшего подхода ассоциирующих катионов и анионов, Å.

Согласно [12, 13] в случае контактных ионных пар, когда между ассоциированными ионами отсутствуют молекулы растворителя, величина a между катионом ЧАС и анионом находится в пределах 4–8 Å. Поэтому в растворителях с низкой ε (1-БН ($\varepsilon = 4$ –4,99), ДБФ ($\varepsilon = 6$ –6,99) [14]) определяющий вклад в величину k_{as} вносит второе слагаемое уравнения (1). Параметр a является, в первом приближении, аддитивной функцией радиусов аниона и катиона. Очевидно, что влияние стерической доступности обменного центра ЧАС на величины констант ассоциации должно зависеть от размера ассоциирующих анионов. При улучшении стерической доступности обменного центра должен уменьшаться параметр a и возрастать k_{as} с анионами малого размера. Из уравнения (1) следует, что этот эффект должен быть сильнее выражен для двухзарядных анионов, что наблюдается в действительности.

Из данных табл. 1, 2 видно, что коэффициенты селективности ($\lg K_{ij}^{Pot}$) ИСЭ, пластифицированных ДБФ, больше по сравнению с ИСЭ, мембраны которых пластифицированы 1-БН. НПО для электродов, пластифицированных 1-БН, меньше по сравнению с ИСЭ, пластифицированными ДБФ. Полученный результат согласуется с данными [15], где сообщается, что сродство гидрофильных анионов к анионообменникам увеличивается по мере снижения сольватирующей способности растворителя. Этот эффект является неожиданным, т.к. обычно константы обмена гидрофильных ионов снижаются при переходе к инертным растворителям. Это обусловлено слабой сольватацией сульфатных, оксалатных и др. участков ЧАС 1-бромнафталином, связанной с их стерической недоступностью из-за экранирования радикалами ЧАС.

На примере $C_2O_4^{2-}$ -СЭ более детально изучено влияние природы пластификатора и ЧАС на селективность и НПО для электродов (табл. 3 и 4).

Таблица 3

Зависимость НПО от природы пластификатора мембран для $C_2O_4^{2-}$ -СЭ

Table 3. Dependence of LDL on the plasticizer nature of membrane for $C_2O_4^{2-}$ -ISEs

Пластификатор	ДБФ	ДДФ	о-НФДЭ	1-БН
ЧАС	НПО, моль/л			
ДЦФБТМ	$2,8 \cdot 10^{-6}$	$2,5 \cdot 10^{-6}$	$2,0 \cdot 10^{-6}$	$1,0 \cdot 10^{-6}$
ТМ	$3,7 \cdot 10^{-6}$	$3,5 \cdot 10^{-6}$	$3,3 \cdot 10^{-6}$	$2,0 \cdot 10^{-6}$
ТЭ	—	—	—	$4,0 \cdot 10^{-6}$
ТБ	—	—	—	$1,0 \cdot 10^{-5}$
ТНОДА	$8,5 \cdot 10^{-5}$	$8,1 \cdot 10^{-5}$	$7,7 \cdot 10^{-5}$	$6,3 \cdot 10^{-5}$
ТЛ	—	—	—	$8,8 \cdot 10^{-5}$
ТЦ	—	—	—	$3,2 \cdot 10^{-4}$
ТОД	$6,0 \cdot 10^{-4}$	$6,0 \cdot 10^{-4}$	$5,6 \cdot 10^{-4}$	$3,5 \cdot 10^{-4}$

Таблица 4

Зависимость $\lg K_{ij}^{Pot}$ от природы пластификатора мембран для $C_2O_4^{2-}$ -СЭ

Table 4. Dependence of $\lg K_{ij}^{Pot}$ on the plasticizer nature of membrane for $C_2O_4^{2-}$ -ISEs

Пластификатор	ДБФ	ДДФ	о-НФДЭ	1-БН
ЧАС – ДЦФБТМ				
Ион	$\lg K_{C_2O_4^{2-}, j}^{Pot}$			
Cl^-	$2,1 \pm 0,3$	$2,0 \pm 0,3$	$1,7 \pm 0,2$	$1,3 \pm 0,2$
NO_3^-	—	—	—	$2,6 \pm 0,3$
SCN^-	—	—	—	$4,0 \pm 0,3$
ClO_4^-	—	—	—	$4,9 \pm 0,4$
ЧАС – ТМ				
Cl^-	$2,6 \pm 0,3$	$2,5 \pm 0,2$	$2,0 \pm 0,2$	$1,7 \pm 0,2$
NO_3^-	—	—	—	$3,0 \pm 0,3$
SCN^-	—	—	—	$4,4 \pm 0,4$
ClO_4^-	—	—	—	$5,4 \pm 0,4$
ЧАС – ТНОДА				
Cl^-	$5,4 \pm 0,4$	$5,3 \pm 0,3$	$4,8 \pm 0,3$	$4,5 \pm 0,3$
ClO_4^-	—	—	—	$6,0 \pm 0,5$
ЧАС – ТОД				
Cl^-	$5,9 \pm 0,3$	$5,8 \pm 0,3$	$5,5 \pm 0,3$	$5,0 \pm 0,3$
SCN^-	—	—	—	$9,0 \pm 0,4$
ClO_4^-	—	—	—	$10,3 \pm 0,5$

Из представленных результатов (табл. 3) видно, что для электродов, мембраны которых пластифицированы 1-БН, НПО наименьший.

В табл. 4 приведены результаты по изучению влияния природы пластификатора на селективность $C_2O_4^{2-}$ -СЭ. В качестве мешающих ионов выступали Cl^- , NO_3^- , SCN^- , ClO_4^- . На примере мешающих Cl^- видно, что наибольшую селективность к $C_2O_4^{2-}$ -ионам имеют ИСЭ, мембраны которых пластифицированы 1-БН.

Поскольку с изменением природы пластификатора изменяются не только константы ассо-

циации, но и сольватационные взаимодействия, интерпретация наблюдаемых эффектов является достаточно сложной задачей. 1-Бромнафталин имеет наименьшую из всех четырех пластификаторов диэлектрическую проницаемость ($\epsilon = 4,4,99$ [14]). В средах с низкой диэлектрической проницаемостью константы ионной ассоциации катионов ЧАС с однозарядными анионами существенно зависят от размеров анионов: более крупные анионы образуют менее прочные ионные ассоциаты [12]. Согласно [9] радиус Cl^- равен $1,81 \text{ \AA}$, ClO_4^- – $2,36 \text{ \AA}$.

Зависимость изменения коэффициентов селективности $C_2O_4^{2-}$ -СЭ (а также и уменьшения НПО) от природы пластификатора коррелирует с изменением основности последних в ряду: ДБФ > ДДФ > о-НФДЭ > 1-БН. Как было сказано ранее, это обусловлено слабой сольватацией оксалатных участков ЧАС пластификатором 1-БН, связанной с их стерической недоступностью из-за экранирования радикалами ЧАС.

Разработанные SO_3^{2-} -СЭ и $S_2O_3^{2-}$ -СЭ характеризуются существенно более высоким временем отклика (2-3 мин), чем $C_2O_4^{2-}$, SO_4^{2-} -СЭ (около 30 с). Наклон электродных функций для SO_3^{2-} -СЭ и $S_2O_3^{2-}$ -СЭ составляет $26,5 \pm 0,5$ мВ/декаду, для SO_4^{2-} -СЭ $27,0 \pm 0,5$ мВ/декаду, для $C_2O_4^{2-}$ -СЭ $28,0 \pm 0,5$ мВ/декаду. Время жизни SO_4^{2-} -СЭ и $C_2O_4^{2-}$ -СЭ около 6 мес, SO_3^{2-} -СЭ и $S_2O_3^{2-}$ -СЭ около 8 сут (при добавлении гидрохинона).

При работе с SO_3^{2-} -СЭ и $S_2O_3^{2-}$ -СЭ необходимо ежедневно менять внутренние растворы и растворы, в которых выдерживаются ИСЭ до и после измерений. Исходные растворы $0,1$ моль/л Na_2SO_3 и $Na_2S_2O_3$ хранили в герметично закрытых сосудах не более 5-6 сут. Несмотря на то, что работа с $S_2O_3^{2-}$, SO_3^{2-} -СЭ оказывается трудоемкой, появилась возможность проводить количественные ионометрические определения ионов $S_2O_3^{2-}$, SO_3^{2-} , чего практически не проводилось до настоящего времени.

ВЫВОДЫ

Аналитические характеристики ИСЭ, обратимых к двухзарядным анионам, сильно зависят от доступности обменного центра ЧАС: при переходе от триоктадецильной к триметильной ЧАС и, особенно, к ДЦФБТМ существенно уменьшаются НПО и увеличивается селективность электродов к потенциалопределяющим ионам. Коэффициенты селективности $\lg K_{ij}^{Pot}$ уменьшаются на $2,8-3,8$ порядка, НПО уменьшаются на 2-3 порядка в ряду ЧАС: ТОД < ТЦ < ТЛ < ТНОДА < ТБ < ТЭ < ТМ < ДЦФБТМ.

Влияние пластификатора мембран на НПО и селективность не столь велико. При использова-

нии 1-бромнафталина коэффициенты селективности и НПО для электродов в среднем на 0,2-0,8 порядка меньше, чем при использовании ДБФ и уменьшаются в ряду пластификаторов: ДБФ > ДДФ > *o*-НФДЭ > 1-БН.

Оптимальным является использование в составе мембран электродов, обратимых к гидрофильным двухзарядным ионам, ДЦФБТМ или ТМ в качестве ионообменника (ЭАВ) и 1-бромнафталина в качестве пластификатора.

Поскольку предложенные в настоящей работе ИСЭ имеют низкую селективность к основным ионам в присутствии Cl^- , то перспективным является продолжение работ, нацеленных на ее увеличение. Одной из таких возможностей является введение в состав мембран ИСЭ нейтрального переносчика (сольватирующей добавки) – гептилового или гексилового эфира *n*-трифторацетилбензойной кислоты.

ЛИТЕРАТУРА

- Musagala P., Ssekaalo H., Mbabazi J., Ntale M. // J. Toxicol. Environ. Health Sci. 2013. V. 5. N 4. P. 66–72.
- Morigi M., Scavetta E., Berrettoni M., Giorgetti M., Tonelli D. // Anal. Chim. Acta. 2001. V. 439. P. 265–272.
- Jae Ho Shin, Jae Seon Lee, Han Jin Lee, Junho Chu, Hyung-Jung Pyun, Hakhyun Nam, Geun Sig Cha // J. Electroanal. Chem. 1999. V. 468. P. 76–84.
- Kojima T., Nakagawa K., Shigetomi Ya. // Anal. Sci. 1994. V. 10. P. 939–942.
- Bobacka J., Maj-Zurawska M., Lewenstam A. // Biosens. Bioelectron. 2003. V. 18. N 2–3. P. 245–253.
- Ardakani M.M., Iranpoor F., Karimi M.A., Salavati-Niasari M. // Bull. Korean Chem. Soc. 2008. V. 29. N 2. P. 398–404.
- Ganjali M.R., Norouzi P., Faridbod F., Rezapour M., Pourjavid M.R. // J. Iran. Chem. Soc. 2007. V. 4. N 1. P. 1–29.
- Koh T., Kitami K. // Analyst. 1989. V. 114. P. 191–194.
- Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. М.: Химия. 1989. 448 с.;
- Lur'e Yu.Yu. Handbook on Analytical Chemistry. M.: Khimiya. 1989. 448 p. (in Russian).
- Некрасов Б.В. Основы общей химии. Т.1. М.: Химия. 1974. 656 с.;
- Nekrasov B.V. Basics of general chemistry. Vol.1. M.: Khimiya. 1974. 656 p. (in Russian).
- Lomako S.V., Astapovich R.I., Nozdrin-Plotnitskaya O.V., Pavlova T.E., Shi Lei, Nazarov V.A., Okaev E.B., Rakhman'ko E.M., Egorov V.V. // Anal. Chim. Acta. 2006. V. 562. P. 216–222.
- Егоров В.В., Назаров В.А., Окаев Е.Б., Павлова Т.Е. // Журн. аналит. химии. 2006. Т. 61. № 4. С. 416–422;
- Egorov V.V., Nazarov V.A., Okaev E.B., Pavlova T.E. // J. Anal. Chem. 2006. V. 61. N 4. P. 416–422 (in Russian).
- Егоров В.В., Лясковский П.Л., Тарибо М.Г., Назаров В.А., Рахманько Е.М., Станишевский Л.С., Окаев Е.Б. // Журн. аналит. химии. 2010. Т. 65. № 11. С. 1207–1216;
- Egorov V.V., Lyaskovskii P.L., Taribo M.G., Nazarov V.A., Rakhman'ko E.M., Stanishevskii L. S., Okaev E.B. // J. Anal. Chem. 2010. V. 65. N 11. P. 1207–1216 (in Russian).
- Гордон А., Форд Р. Спутник химика. М.: Мир. 1976. 541 с.;
- Gordon A.J., Ford R.A. The chemist's companion. A handbook of practical data, techniques, and references. New York-London-Sydney-Toronto: A Wiley-interscience publ. John Wiley and Sons. 1972. 541 p.
- Рахманько Е.М., Слобода Н.А., Лагунович С.А. // Журн. неорг. химии. 1990. Т. 35. № 9. С. 2409–2415;
- Rakhman'ko E.M., Sloboda N.A., Lagunovich S.A. // J. Inorg. Chem. 1990. V. 35. N 9. P. 2409–2415 (in Russian).

Ю.Е. Романенко, А.А. Меркин, О.В. Лефедова

КИНЕТИКА ГИДРИРОВАНИЯ АЦЕТОНА И ОЦЕНКА ВКЛАДА ДЕГИДРИРОВАНИЯ 2-ПРОПАНОЛА НА СКЕЛЕТНОМ НИКЕЛЕ В УСЛОВИЯХ ГИДРОГЕНИЗАЦИИ

(Ивановский государственный химико-технологический университет)

e-mail: physchem@isuct.ru

Обсужден вопрос о кинетике процесса насыщения образцов скелетного никеля водородом в водном растворе 2-пропанола азеотропного состава. Рассчитаны значения констант скоростей дегидрирования 2-пропанола и гидрирования ацетона. Предложена кинетическая модель изучаемых процессов.

Ключевые слова: скелетный никель, воспроизводство водорода на поверхности катализатора, дегидрирование 2-пропанола, гидрирование ацетона, моделирование кинетики, водные растворы 2-пропанола

ВВЕДЕНИЕ

Гидрогенизация органических соединений на скелетном никеле в водно-спиртовых средах может сопровождаться протеканием параллельного дегидрирования растворителя [1]. Согласно мнению авторов работ [2, 3], водород, образующийся при дегидрировании алифатических спиртов в условиях гидрогенизации, обладает такой же реакционной способностью, что и связанный активными центрами поверхности гетерогенного катализатора. Можно с уверенностью говорить о том, что в гидрогенизационных процессах спирты являются дополнительным источником водорода. С этой точки зрения проведение реакций гидрогенизации в алифатических спиртах, в частности, метаноле, этаноле и, особенно, в 2-пропаноле, весьма предпочтительно. Дегидрирование растворителя способствует протеканию гидрогенизации органических соединений в более мягких условиях, так как это снижает вклад диффузионного торможения по восстановителю в общую скорость реакции. Поэтому именно спирты достаточно часто используют в качестве реакционных сред, в частности при гидрогенизации замещенных нитробензолов [2, 3]. Определение констант скоростей дегидрирования растворителя представляется актуальной задачей, так как при составлении общей кинетической модели гидрогенизации замещенных нитробензолов учет данной стадии крайне важен.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве катализатора в работе использовали скелетный никель, который получали обработкой никель-алюминиевого сплава состава Ni:Al:Fe = 46,3-53,6-0,1 масс. % со средними радиусами частиц 4,5-4,8 мкм водным раствором

гидроксида натрия по стандартной методике [4]. Активный катализатор имел удельную поверхность и пористость, равные соответственно $90 \pm 2 \text{ м}^2/\text{г}$ и $0,5 \pm 0,06 \text{ см}^3/\text{см}^3 \text{ Ni}$ [4].

Активный катализатор содержал адсорбированный водород, количество которого составляло 18-20 $\text{см}^3 \text{ H}_2/\text{г}$ катализатора в зависимости от состава растворителя.

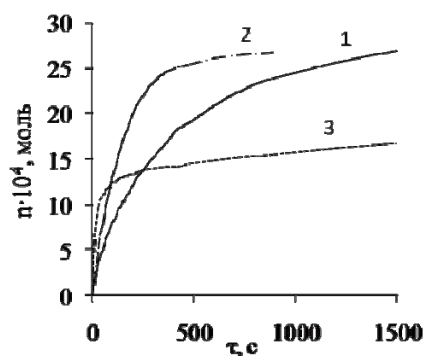
Исследования кинетических закономерностей реакций гидрогенизации на скелетном никеле проводили статическим методом в закрытом реакторе с интенсивным перемешиванием жидкой фазы при атмосферном давлении водорода и температуре $303 \pm 1 \text{ К}$ по методике [4]. В ходе эксперимента волюмометрическим методом измеряли объем поглощенного водорода во времени, который количественно отражал всю совокупность каталитических превращений.

Для оценки вклада дегидрирования 2-пропанола в общую скорость процесса и расчета соответствующей константы скорости изучалась кинетика гидрирования ацетона. Дополнительно изучалась кинетика насыщения поверхности скелетного никеля водородом для определения констант скорости адсорбции водорода в тех же условиях. Насыщение проводили после предварительного его удаления введением известного количества диэтилового эфира малеиновой кислоты (ДЭМК). ДЭМК обладает высокой растворимостью в водно-спиртовых средах различного состава и не вызывает необратимого окисления поверхности катализатора. В дальнейшем проводился сравнительный анализ значений констант скоростей процессов дегидрирования 2-пропанола и насыщения поверхности катализатора водородом.

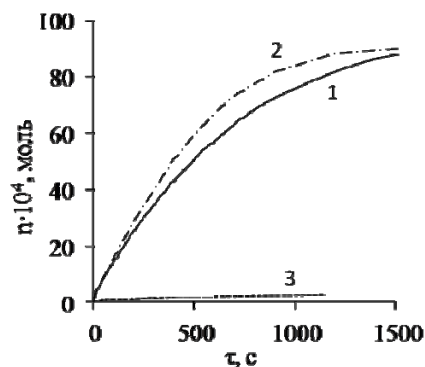
При взаимодействии известного количества ДЭМК с адсорбированным водородом с по-

верхности скелетного никеля предварительно удаляли $85 \pm 5\%$ адсорбированного водорода. Данную операцию проводили в атмосфере аргона. Затем насыщали поверхность катализатора водородом из газовой фазы с контролем его количества во времени. Исследования проводили в трех составах растворителя: в водном растворе 2-пропанола, соответствующем азеотропной смеси ($x_2 = 0,68$), в этом же растворителе, содержащем гидроксид натрия (0,02M NaOH) или уксусную кислоту (0,02M CH_3COOH).

На рис. 1 приведены зависимости, иллюстрирующие процессы насыщения поверхности катализатора и гидрирования ацетона в водных растворах 2-пропанола выше указанных составов.



а



б

Рис. 1. Кинетика гидрирования ацетона (а) и кинетика насыщения поверхности катализатора водородом (б) на скелетном никеле ($m_{\text{cat}} = 5 \text{ г}$) в водном растворе 2-пропанола с мольной долей спирта $x_2 = 0,68$ ($V = 10^{-4} \text{ м}^3$): сплошная линия – без введения добавок (1), штрих-пунктир – с добавкой 0,01 M NaOH (2), пунктир – с добавкой 0,01 M CH_3COOH (3). Условия проведения опыта: температура 303 K, давление водорода – 1 атм

Fig. 1. Kinetics of acetone hydrogenation (a) and the catalyst surface saturation with hydrogen (б) on Raney nickel ($m_{\text{cat}} = 5 \text{ g}$) in an aqueous 2-propanol with the alcohol mole fraction of $x_2 = 0,68$ ($V = 10^{-4} \text{ м}^3$): solid line – without introducing additives (1), dash-dot line – with addition of 0,01 M NaOH (2), dotted line – with addition of 0,01 M CH_3COOH (3). Experimental conditions: temperature – 303 K, hydrogen pressure – 1 bar

По оси ординат отложены значения числа моль водорода, пошедшего на насыщение поверх-

ности катализатора (а), а на рис. 1 (б) – число моль водорода, пошедшее на гидрирование ацетона для различных составов растворителя.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Обработка зависимостей, приведенных на рис. 1, в линейных координатах реакций различных порядков, показала, что насыщение поверхности катализатора водородом и гидрирование ацетона с высокими значениями величин достоверности аппроксимации – $R^2 > 0,95$ – описывались кинетическими уравнениями первого порядка. Следует отметить, что для значений констант гидрирования ацетона в водном растворе 2-пропанола, содержащем кислоту, достоверность аппроксимации была существенно ниже – $R^2 = 0,55$.

По полученным данным при 303 K рассчитаны соответствующие константы скорости, значения которых приведены в табл. 1.

Таблица 1

Сопоставление наблюдаемых констант скоростей реакций насыщения поверхности катализатора водородом и гидрирования ацетона

Table 1. Observed rate constants comparison of catalyst surface saturation with hydrogen and acetone hydrogenation

Растворитель	$k_{\text{H}_2}^0 \cdot 10^4, \text{с}^{-1}$	$k_{\text{H}_2}^{\text{H}} \cdot 10^4, \text{с}^{-1}$	$k_{\text{Ac}}^{\text{H}} \cdot 10^4, \text{с}^{-1}$
2-пропанол-вода	25 ± 5	14 ± 1	9 ± 1
2-пропанол-вода + 0,02M NaOH	42 ± 3	30 ± 2	13 ± 1
2-пропанол-вода + 0,02M CH_3COOH	55 ± 11	$0,7 \pm 0,3$	$0,4 \pm 0,3$

$k_{\text{H}_2}^0$ – константа скорости процесса насыщения поверхности катализатора водородом, отвечающая начальному участку, $k_{\text{H}_2}^{\text{H}}$ – наблюдаемая константа скорости насыщения поверхности катализатора водородом, k_{Ac}^{H} – наблюдаемая константа скорости гидрирования ацетона. Константа скорости реакции гидрирования ацетона в присутствии кислоты на начальном участке кинетической кривой отвечала значениям $2,0 \pm 0,8 \text{ с}^{-1}$

$k_{\text{H}_2}^0$ – rate constant of saturation process of catalyst surface with hydrogen corresponding to initial part, $k_{\text{H}_2}^{\text{H}}$ – observed rate constant of saturation of catalyst surface with hydrogen, k_{Ac}^{H} – observed rate constant of acetone hydration. Rate constant of reaction of acetone hydration at the presence of acid on initial part of kinetic curve corresponded to value of $2,0 \pm 0,8 \text{ с}^{-1}$

Несмотря на то, что кривые, приведенные на рис.1, описываются в рамках кинетического уравнения 1-го порядка, на приведенных зависимостях можно выделить несколько характерных участков, иллюстрирующих процесс насыщения поверхности катализатора водородом. Обработка начального участка кинетической кривой (7-10 точек, $R_2 > 0,99$) в координатах уравнения первого порядка позволяет оценить константу скорости насыщения поверхности катализатора при мини-

мальном вкладе побочных процессов, которая обозначена как $k^0_{H_2}$.

Сравнение значений константы скорости процесса насыщения поверхности катализатора водородом, полученной обработкой начального участка кинетической кривой, со средним значением константы скорости, найденной обработкой всей кинетической кривой в координатах уравнения первого порядка, показало, что порядок величины, равный разнице между значениями k^0 и k^H , формально может отвечать области изменения значений констант скорости воспроизводства водорода на поверхности катализатора или восстановления окисленных центров поверхности в отсутствие протекания параллельного процесса дегидрирования растворителя.

Не исключено, что наличие нескольких участков на кинетических кривых может быть связано также с нестационарностью процесса и с протеканием параллельного процесса обратимого окисления поверхности [5]. Известно [6-8], что адсорбированный водород на поверхности скелетного никеля присутствует в виде трех адсорбционных форм, проявляющих различную активность в гидрогенизации ненасыщенных связей, что также может отразиться на виде кинетической кривой. Вероятно, именно с указанными выше причинами не достигаются высокие значения коэффициентов корреляции и степеней аппроксимации при обработке полученных кинетических кривых.

Известно, что энергия связи слабосвязанной молекулярной формы с поверхностью катализатора существенно ниже, чем прочносвязанных атомарных форм водорода, причем скорости адсорбции слабосвязанной формы выше скоростей адсорбции прочносвязанных форм [6]. Об этом свидетельствуют и полученные результаты. Наиболее высокие значения констант процесса насыщения поверхности катализатора водородом в начальной фазе реакции характерны для растворителя с добавкой кислоты, низкие – в присутствии гидроксида натрия. Введение кислоты в растворитель способствует снижению энергии связи водорода с поверхностью и увеличению содержания молекулярных форм адсорбированного водорода. Напротив, введение гидроксида натрия или других сильных оснований приводит к резкому росту энергии связи и увеличению доли прочносвязанных атомарных форм адсорбированного водорода [7, 8].

В табл. 2 приведены значения, иллюстрирующие увеличение доли прочносвязанных атомарных форм адсорбированного водорода с повышением pH растворителя.

Таблица 2

Соотношение форм водорода в зависимости от pH [9]
Table 2. Hydrogen forms ratio depending on pH [9]

pH	5,45	6,7	7,8	10	12	13
Соотношение форм n_a / n_{p+y} , %	1,7	1	0,29	0,32	0,22	0,21

n_a – количество слабосвязанного молекулярного водорода, моль, n_{p+y} – суммарное количество атомарных прочносвязанных форм водорода, моль

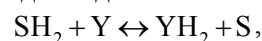
n_a – amount of light bonded molecular hydrogen, n_{p+y} – total amount of atomic strongly bonded forms of hydrogen, mole

Характер изменения полученных значений констант в зависимости от состава растворителя хорошо согласуется с изменением отношения адсорбционных форм водорода в зависимости от pH растворителя.

Наиболее высокое значение константы скорости гидрирования карбонильной группы в ацетоне характерно для водного раствора 2-пропанола с добавкой гидроксида натрия, аналогично как и в случае гидрогенизации других кислородсодержащих групп, а именно, нитро-, нитрозо-, азоксибензолов. Экспериментально доказано, что введение гидроксида натрия в водные растворы 2-пропанола приводит к увеличению наблюдаемых скоростей гидрогенизации указанных соединений [10, 11].

Кинетическое описание процесса

Взаимодействие растворителя с активными центрами поверхности катализатора, сопровождающееся дегидрированием растворителя, можно записать в виде стадии:

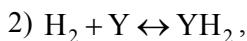
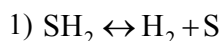


где SH_2 – 2-пропанол, адсорбированный на центре Y или диффундирующий из объема жидкой фазы, а S – ацетон – продукт дегидрирования 2-пропанола.

Равновесные концентрации ацетона и 2-пропанола рассчитывали по данным работы [1]. Расчеты показали, что концентрация 2-пропанола отвечала значению $11,85 \pm 0,01$ моль/м³ и была на четыре порядка выше равновесной концентрации ацетона – $(6,7 \pm 0,2) \cdot 10^{-4}$ моль/м³. В связи с таким различием в значениях концентраций изменение концентрации 2-пропанола будет незначительным и концентрация спирта может быть включена в концентрационную константу равновесия – K'_C . Таким образом, уравнения для расчета K_C и K'_C можно записать как:

$$K_C = \frac{a_{H_2} \cdot c_S}{c_{SH_2} \cdot (a_\infty - a_{H_2})}; \quad K'_C = K_C \cdot c_{SH_2} = \frac{a_{H_2} \cdot c_S}{a_\infty - a_{H_2}}$$

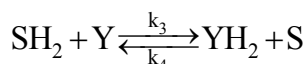
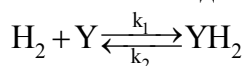
Аналогичное значение концентрационной константы равновесия также можно получить произведением констант равновесия стадий 1 и 2:



где SH_2 – растворитель, а S – продукт его дегидрирования.

Значение константы стадии 1 приведено для газовой фазы в работе [12], а для стадии 2 рассчитано с учетом растворимости и константы адсорбционного равновесия водорода [5].

Кинетическая схема, описывающая процесс насыщения поверхности катализатора как за счет водорода, поглощаемого из газовой фазы, так и образующегося при дегидрировании растворителя, может быть записана в виде:



Данной схеме будет отвечать следующий вид кинетической модели:

$$\frac{da_Y}{d\tau} = -k_1 \cdot c_{\text{H}_2} \cdot a_Y + k_2 \cdot a_{\text{H}_2} - k_3 \cdot a_Y + k_4 \cdot a_{\text{H}_2} \cdot c_S$$

$$\frac{da_{\text{H}_2}}{d\tau} = k_1 \cdot c_{\text{H}_2} \cdot a_Y - k_2 \cdot a_{\text{H}_2} + k_3 \cdot a_Y - k_4 \cdot a_{\text{H}_2} \cdot c_S$$

$$\frac{dc_S}{d\tau} = (k_3 \cdot a_Y - k_4 \cdot a_{\text{H}_2} \cdot c_S) \cdot \frac{m_{\text{cat}}}{V}$$

$$\frac{dN}{d\tau} = (k_1 \cdot c_{\text{H}_2} \cdot a_Y - k_2 \cdot a_{\text{H}_2}) \cdot \frac{m_{\text{cat}}}{V},$$

где: c_{H_2} и c_S – концентрации, соответственно, водорода и продукта дегидрирования растворителя в жидкой фазе, a_{H_2} – поверхностная концентрация водорода, a_Y – количество незанятых или занятых растворителем активных центров на одном грамме катализатора, N – величина, учитывающая поглощение водорода в ходе реакции, необходимая для сопоставления экспериментальных и расчетных значений. Концентрация 2-пропанола была включена в константу k_3 по причине малых изменений в ходе процесса.

Система дифференциальных уравнений решалась численными методами в программном пакете Microsoft Office.

Константы k_1 и k_2 получены ранее и приведены в работе [5], а константы k_4 и k_3 связаны соотношением: $k_4 = k_3/K'_C$. Таким образом, при расчетах варьировали только одну из них, а именно – k_3 . Оптимальное соответствие между экспериментальными и расчетными данными наблюдалось при значениях $k_3 = (2,6 \pm 0,1) \cdot 10^{-4} \text{ c}^{-1}$ и $k_4 = (3,4 \pm 0,1) \cdot 10^{-5} \text{ м}^3 \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{c}^{-1}$ для растворителя I, $k_3 = (3,5 \pm 0,1) \cdot 10^{-4} \text{ c}^{-1}$ и $k_4 = (4,5 \pm 0,1) \cdot 10^{-5} \text{ м}^3 \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{c}^{-1}$ для растворителя II. Соответствие расчетных значений экспериментальным данным для данных растворителей иллюстрируют зависимости на рис. 2.

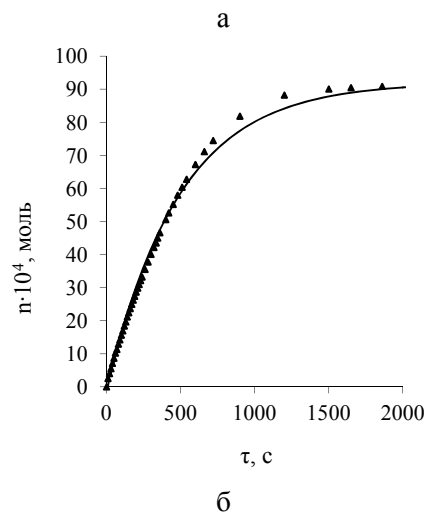
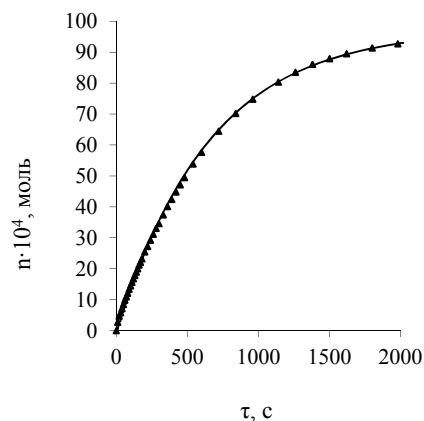


Рис. 2. Зависимости количеств поглощенного водорода от времени гидрирования ацетона на скелетном никеле ($m_{\text{cat}} = 0,5 \text{ г}$) в водном растворе 2-пропанола ($V = 10^{-4} \text{ м}^3$) с мольной долей спирта $x_2 = 0,68$ (I) (а) и с 0,02 М содержанием гидроксида натрия (II) (б); точки – эксперимент, линии – расчет
Fig. 2. Consumed hydrogen amount dependence on the time of acetone hydrogenation on Raney nickel ($m_{\text{cat}} = 0,5 \text{ g}$) in the aqueous 2-propanol ($V = 10^{-4} \text{ м}^3$) with the alcohol mole fraction of $x_2 = 0,68$ (I) (a) and with 0.02 M sodium hydroxide (II) (b) addition; points – experiment, line – calculation

Полученные значения констант использовали в аналогичных кинетических моделях при описании гидрогенизации нитробензола и промежуточных продуктов восстановления нитрогруппы на скелетном никеле в водно-спиртовых растворителях тех же составов. Как и в случае описания гидрирования ацетона на скелетном никеле это обеспечило высокие степени приближения расчетных значений экспериментальным данным.

Работа выполнена в рамках государственного задания (проект 1800).

ЛИТЕРАТУРА

- Виноградов С.В., Улитин М.В., Лефедова О.В. // ЖФХ. 1999. Т. 73. № 11. С. 1937-1942;
Vinogradov S.V., Ulitin M.V., Lefedova O.V. // Zhurn. Fizich. Khim. 1999. V. 73. N 11. P. 1937-1942 (in Russian).

2. **Gelder E.A.** The hydrogenation of nitrobenzene over metal catalysts. PhD Thesis. The University of Glasgow. 2005. 311 p.
3. **Manisha J. Vaidya, Shrikant M. Kulkarni, Raghunath V. Chaudhari** // Org. Proc. Res. Develop. 2003. V. 7. N 2. P. 202-208.
4. **Барбов А.В., Улитин М.В., Шалюхин В.Г., Гостикин В.П.** // ЖПХ. 1993. Т. 66. № 3. С. 497-505;
Barbov A.V., Ulitin M.V., Shalyukhin V.G., Gostikin V.P. // Zhurn. Prikl. Khimii. 1993. V. 66. N 3. P. 497-505 (in Russian).
5. **Меркин А.А., Романенко Ю.Е., Лефедова О.В.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2014. Т. 57. Вып. 8. С. 93-95;
Merkin A.A., Romanenko Yu.E., Lefedova O.V. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2014. V. 57. N 8. P. 93-95. (in Russian)
6. **Барбов А.В., Меркин А.А., Шепелев М.В., Улитин М.В.** // ЖФХ. 2014. Т. 88. № 12. С. 1992-1998;
Barbov A.V., Merkin A.A., Shepelev M.V., Ulitin M.V. // Zhurn. Fizich. Khimii. 2014. V. 88. N 12. P. 1992-1998. (in Russian).
7. **Барбов А.В., Шепелев М.В., Филиппов Д.В., Улитин М.В.** // ЖФХ. 2010. Т. 84. № 9. С. 1757-1763;
Barbov A.V., Shepelev M.V., Filippov D.V., Ulitin M.V. // Russ. J. Phys. Chem. A. 2010. V. 84. N 9. P. 1605-1610.
8. **Улитин М.В., Барбов А.В., Лукин М.В.** Проблемы термодинамики поверхностных явлений и адсорбции. Иваново. ИГХТУ. 2005. 147 с;
9. **Барбов А.В., Улитин М.В., Панкратьев Ю.Д., Логинов С.А.** // ЖФХ. 1997. Т. 71. № 2. С. 329-333;
Barbov A.V., Ulitin M.V., Pankratev Yu.D., Loginov S.A. // Russ. J. Phys. Chem. A. 1997. V. 71. N 2. P. 270-273.
10. **Лефедова О.В., Нгуен Тхи Тху Ха, Буданов М.А., Комаров А.А.** // ЖФХ. 2012. Т. 86. № 1. С. 37-41;
Lefedova O.V., Kha N.T.T., Budanov M.A., Komarov A.A. // Zhurn. Fizich. Khimii. A. 2012. V. 86. N 1. P. 37-41 (in Russian).
11. **Нгуен Тхи Тху Ха, Лефедова О.В., Меркин А.А.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2012. Т. 55. Вып. 10. С. 79-81;
Kha N.T.T., Lefedova O.V., Merkin A.A. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2012. V. 55. N 10. P. 79-81. (in Russian)
12. **Виноградов С.В.** Закономерности параллельного дегидрирования растворителя в условиях реакций жидкофазной гидрогенизации. Дис. ... к.х.н. Иваново: ИГХТУ. 1998. 153 с.;
Vinogradov S.V. Regularities of solvent parallel dehydrogenation under conditions of liquid phase hydrogenation. Candidate dissertation on chemical sciences. Ivanovo: ISUCT. 1998. 153 p. (in Russian).

НИИ термодинамики и кинетики химических процессов,
лаборатория адсорбционных процессов и гетерогенного катализа

С.Е. Працкова, А.Г. Тюрин

МОДЕЛИРОВАНИЕ КВАЗИБИНАРОВ СИСТЕМЫ Na^+ , Ca^{2+} // O^{2-} , F

(Челябинский государственный университет)

e-mail: se_pratskova@mail.ru, tag@csu.ru

Проведено термодинамическое моделирование фазовых равновесий системы Na^+ , Ca^{2+} // O^{2-} , F в рамках обобщенной теории «регулярных» ионных растворов. Выведены уравнения для активностей компонентов системы. Рассчитана стандартная энергия Гиббса обменной реакции. Определены значения энергетических параметров модели, построены диаграммы состояния двойных систем.

Ключевые слова: термодинамическое моделирование, фазовые диаграммы, система Na^+ , Ca^{2+} // O^{2-} , F

ВВЕДЕНИЕ

Компоненты оксидно-фторидной системы Na^+ , Ca^{2+} // O^{2-} , F входят в состав различного вида стекол [1]. Данная система характеризуется наличием пяти устойчивых квазибинаров: $\text{Na}_2\text{O} - \text{NaF}$, $\text{CaO} - \text{CaF}_2$, $\text{Na}_2\text{O} - \text{CaO}$, $\text{NaF} - \text{CaF}_2$, $\text{CaO} - \text{NaF}$. Система $\text{CaO} - \text{CaF}_2$ имеет значение в качественной металлургии. При моделировании термодинамических свойств данной системы использовались модели молекулярных, субрегулярных и совершенных ионных растворов [2]. При этом значения энтропии оказывались всегда завышенными. Фазовые диаграммы $\text{Na}_2\text{O} - \text{NaF}$, $\text{CaO} - \text{NaF}$ экспериментально не изучались ввиду летучести компонентов этих систем. Таким образом, целью работы являлось изучение системы Na^+ , Ca^{2+} // O^{2-} , F с помощью термодинамического моделирования.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Исследование проводилось в рамках обобщенной модели «регулярных» ионных растворов [3, 4]. Система $\text{Na}_2\text{O} - \text{NaF} - \text{CaO} - \text{CaF}_2$ является четверной системой с двумя катионами (Na^+ , Ca^{2+}) и двумя анионами (O^{2-} , F⁻).

Активности компонентов в рамках обобщенной модели «регулярных» ионных растворов описывали формулами:

$$RT \ln a_{\text{Na}_2\text{O}(\text{ж})} = RT \ln x_1^2 y_1 + \xi \cdot x_2 y_2 \cdot \Delta G_{11}^{22} +$$

$$+ 2 \cdot y_1 x_2^2 \cdot [2x_1 \cdot Q_{12}^{(1,1)} + (1-2x_1) \cdot Q_{12}^{(1,2)} + x_1(2-3x_1) \cdot Q_{12}^{(1,3)}] +$$

$$+ 2 \cdot y_2 x_2^2 \cdot [2x_1 \cdot Q_{12}^{(2,1)} + (1-2x_1) \cdot Q_{12}^{(2,2)} + x_1(2-3x_1) \cdot Q_{12}^{(2,3)}] +$$

$$+ x_1 y_2^2 \cdot [2y_1 \cdot Q_{12}^{(1,1)} + (1-2y_1) \cdot Q_{12}^{(1,2)} + y_1(2-3y_1) \cdot Q_{12}^{(1,3)}] +$$

$$+ x_2 y_2^2 \cdot [2y_1 \cdot Q_{12}^{(2,1)} + (1-2y_1) \cdot Q_{12}^{(2,2)} + y_1(2-3y_1) \cdot Q_{12}^{(2,3)}]. \quad (1)$$

$$RT \ln a_{\text{NaF}(\text{ж})} = RT \ln x_1 y_2 + \xi \cdot x_2 y_1 \cdot \Delta G_{12}^{21} + y_1 x_2^2 \cdot [2x_1 \cdot Q_{12}^{(1,1)} +$$

$$+ (1-2x_1) \cdot Q_{12}^{(1,2)} + x_1(2-3x_1) \cdot Q_{12}^{(1,3)}] + y_2 x_2^2 \cdot [2x_1 \cdot Q_{12}^{(2,1)} +$$

$$+ (1-2x_1) \cdot Q_{12}^{(2,2)} + x_1(2-3x_1) \cdot Q_{12}^{(2,3)}] + x_1 y_1^2 \cdot [(1-2y_2) \cdot Q_{12}^{(1,1)} +$$

$$+ 2y_2 \cdot Q_{12}^{(1,2)} + y_2(2-3y_2) \cdot Q_{12}^{(1,3)}] + x_2 y_1^2 \cdot [(1-2y_2) \cdot Q_{12}^{(2,1)} +$$

$$+ 2y_2 \cdot Q_{12}^{(2,2)} + y_2(2-3y_2) \cdot Q_{12}^{(2,3)}]; \quad (2)$$

$$RT \ln a_{\text{CaO}(\text{ж})} = RT \ln x_2 y_1 + \xi \cdot x_1 y_2 \cdot \Delta G_{21}^{12} + y_1 x_1^2 \cdot [(1-2x_2) \times$$

$$\times Q_{12}^{(1,1)} + 2x_2 \cdot Q_{12}^{(1,2)} + x_2(2-3x_2) \cdot Q_{12}^{(1,3)}] + y_2 x_1^2 \cdot [(1-2x_2) \cdot Q_{12}^{(2,1)} +$$

$$+ 2x_2 \cdot Q_{12}^{(2,2)} + x_2(2-3x_2) \cdot Q_{12}^{(2,3)}] + x_1 y_2^2 \cdot [2y_1 \cdot Q_{12}^{(1,1)} + (1-2y_1) \times$$

$$\times Q_{12}^{(1,2)} + y_1(2-3y_1) \cdot Q_{12}^{(1,3)}] + x_2 y_2^2 \cdot [2y_1 \cdot Q_{12}^{(2,1)} + (1-2y_1) \cdot Q_{12}^{(2,2)} +$$

$$+ y_1(2-3y_1) \cdot Q_{12}^{(2,3)}]; \quad (3)$$

$$RT \ln a_{\text{CaF}_2(\text{ж})} = RT \ln x_2 y_2^2 + \xi \cdot x_1 y_1 \cdot \Delta G_{22}^{11} + y_1 x_1^2 \cdot [(1-2x_2) \times$$

$$\times Q_{12}^{(1,1)} + 2x_2 \cdot Q_{12}^{(1,2)} + x_2(2-3x_2) \cdot Q_{12}^{(1,3)}] + y_2 x_1^2 \cdot [(1-2x_2) \cdot Q_{12}^{(2,1)} +$$

$$+ 2x_2 \cdot Q_{12}^{(2,2)} + x_2(2-3x_2) \cdot Q_{12}^{(2,3)}] + 2 \cdot \{x_1 y_1^2 \cdot [(1-2y_2) \cdot Q_{12}^{(1,1)} +$$

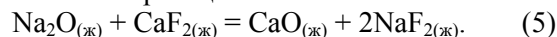
$$+ 2y_2 \cdot Q_{12}^{(1,2)} + y_2(2-3y_2) \cdot Q_{12}^{(1,3)}] + x_2 y_1^2 \cdot [(1-2y_2) \cdot Q_{12}^{(2,1)} +$$

$$+ 2y_2 \cdot Q_{12}^{(2,2)} + y_2(2-3y_2) \cdot Q_{12}^{(2,3)}]\}, \quad (4)$$

где x_1 – катионная доля натрия (Na^+), x_2 – катионная доля кальция (Ca^{2+}), y_1 – анионная доля кислорода (O^{2-}), y_2 – анионная доля фтора (F⁻);

$$\xi = \frac{(2y_1 + y_2)}{(x_1 + 2x_2)}.$$

$\Delta_r G_T^0 = \Delta G_{11}^{22} = \Delta G_{22}^{11} = -\Delta G_{12}^{21} = -\Delta G_{21}^{12}$ – энергия Гиббса обменной реакции:



Стандартная энергия Гиббса реакции (5) описывается уравнением:

$$\Delta_r G_T^0 = \Delta_f G_{\text{CaO}(\text{ж})}^0 + 2\Delta_f G_{\text{NaF}(\text{ж})}^0 - \Delta_f G_{\text{Na}_2\text{O}(\text{ж})}^0 -$$

$$- \Delta_f G_{\text{CaF}_2(\text{ж})}^0 = \Delta_r H_T^0 - T\Delta_r S_T^0, \quad \text{Дж}, \quad (6)$$

где $\Delta_r H_T^0$ – стандартная энтальпия реакции, Дж; $\Delta_r S_T^0$ – стандартная энтропия реакции, Дж/К.

Для расчетов $\Delta_r G_T^0$ использовали термодинамические параметры, характеризующие процессы плавления оксидов и фторидов натрия и кальция: $\Delta H_{\text{пл}}(\text{Na}_2\text{O}) = 36$ кДж/моль, $T_{\text{пл}}(\text{Na}_2\text{O}) = 1405$ К; $\Delta H_{\text{пл}}(\text{NaF}) = 30$ кДж/моль, $T_{\text{пл}}(\text{NaF}) = 1269$ К; $\Delta H_{\text{пл}}(\text{CaO}) = 52$ кДж/моль, $T_{\text{пл}}(\text{CaO}) = 2900$ К; $\Delta H_{\text{пл}}(\text{CaF}_2) = 30$ кДж/моль, $T_{\text{пл}}(\text{CaF}_2) = 1691$ К [5, 6], значения приведенного термодинамического потенциала $\Phi^0(T)$ (табл. 1) и стандартных энтальпий веществ $\Delta_f H_0^0$ при абсолютном нуле (табл. 2) [7].

Таблица 1

Приведенные потенциалы Гиббса веществ и их агрегатные состояния при разных температурах
 Table 1. The reduced Gibbs potentials of the substances and their physical state at different temperatures

T, K	Na ₂ O		CaF ₂		NaF		CaO	
	Ф, Дж моль · К	Фаза	Ф, Дж моль · К	Фаза	Ф, Дж моль · К	Фаза	Ф, Дж моль · К	Фаза
1200	114,861	Т	107,949	Т	78,038	Т	63,564	Т
1300	121,314		113,811		82,734		67,118	
1400	127,617		119,449		88,471		70,464	
1500	135,18		124,998		93,777		73,625	
1600	142,294	Ж	130,385	Ж	98,712	Ж	76,621	Т
1700	148,939		135,684		103,325		79,468	
1800	155,172		141,652		107,654		82,18	
1900	161,042		147,282		111,733		84,771	
2000	166,589	Ж	152,609	Ж	115,588	Ж	87,251	Т
2100	171,845		157,665		119,263		89,629	
2200	176,84		162,475		122,718		91,914	
2300	181,598		167,063		126,029		94,113	
2400	186,141	Ж	171,448	Ж	129,191	Ж	96,233	Т
2500	190,487		175,647		132,217		98,268	
2600	194,653		179,676		135,118		100,256	
2700	198,653		183,547		137,905		102,17	
2800	202,499	Ж	187,272	Ж	140,585	Ж	104,024	Т
2900	206,204		190,863		143,166		105,822	
3000	209,776		194,328		145,656			

Таблица 2

Энтальпии образования веществ

Table 2. The formation enthalpies of substances

Вещество	Na ₂ O	CaF ₂	NaF	CaO
$\Delta H_f^0(0\text{ K}),$ Дж/моль	-409709	-1225085	-574210	-631769

$$\Delta_r G_T^0 = -T \cdot \Delta_r \Phi_T^0 + \Delta_r H_0^0 \quad (7)$$

Здесь $\Delta_r \Phi_T^0 = \sum_i \nu_i \Phi_i^0(T)$ – приведенный термодинамический потенциал реакции, $\Delta_r H_T^0 = \sum_i \nu_i \Delta_f H_{0,i}^0$ – тепловой эффект реакции при абсолютном нуле.

Результаты расчетов составили $\Delta_r G_T^0 = -(117 \pm 2) \cdot 10^3 + (4,9 \pm 0,6) \cdot T$, Дж.

Зависимость энергий связей от состава раствора и температуры дополнительно характеризуется значениями энергетических параметров Q . Оценка этих энергетических параметров проводилась путем обработки экспериментальных данных [8-10] по диаграммам состояния с учетом теплот и температур плавления оксидов, фторидов натрия и кальция.

Значения параметров получились следующие:

$$Q_{(1,1)}^{12} = 367300 - 365 \cdot T, \text{ Дж/моль};$$

$$Q_{(1,2)}^{12} = 222600 - 365 \cdot T, \text{ Дж/моль};$$

$Q_{(1,3)}^{12} = -758200 + 563 \cdot T$, Дж/моль – энергетические параметры подсистемы Na₂O – NaF;

$$Q_{12}^{(1,1)} = 923300 - 1231 \cdot T + 0,322 \cdot T^2, \text{ Дж/моль};$$

$Q_{12}^{(1,2)} = -654800 + 1006 \cdot T - 0,376 \cdot T^2$, Дж/моль;

$Q_{12}^{(1,3)} = -2291300 + 2283 \cdot T - 0,406 \cdot T^2$, Дж/моль – энергетические параметры подсистемы Na₂O – CaO;

$$Q_{12}^{(2,1)} = 510000 - 463,9 \cdot T, \text{ Дж/моль};$$

$$Q_{12}^{(2,2)} = 574900 - 447,4 \cdot T, \text{ Дж/моль};$$

$Q_{12}^{(2,3)} = -866600 + 609,1 \cdot T$, Дж/моль – энергетические параметры подсистемы NaF – CaF₂;

$$Q_{(2,1)}^{12} = -2222100 + 1826 \cdot T - 0,309 \cdot T^2, \text{ Дж/моль};$$

$$Q_{(2,2)}^{12} = 3468100 - 4660 \cdot T + 1,563 \cdot T^2, \text{ Дж/моль};$$

$Q_{(2,3)}^{12} = 6455400 - 5303 \cdot T + 0,833 \cdot T^2$, Дж/моль – энергетические параметры подсистемы CaO – CaF₂.

На рис. 1-4 представлены экспериментальные и расчетные диаграммы состояния бинарных систем Na₂O – NaF, CaO – CaF₂, Na₂O – CaO, NaF – CaF₂ и реального квазибинара NaF – CaO.

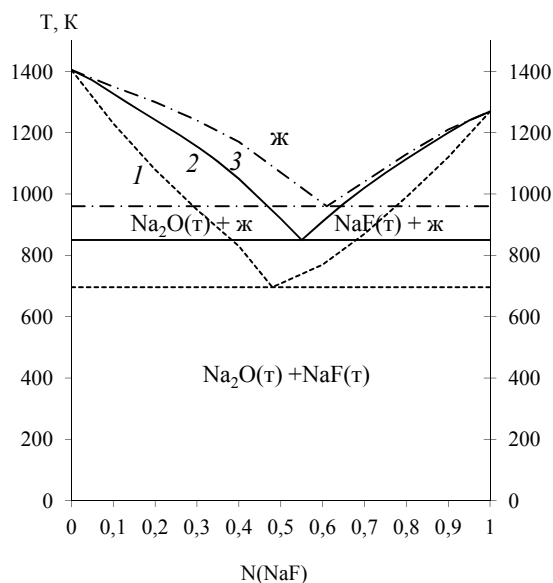


Рис. 1. Фазовая диаграмма системы Na₂O – NaF: 1 - расчетная диаграмма по методу Шреддера-Ле Шателье (идеальное приближение), 2 - расчетная диаграмма с использованием энергетических параметров, зависящих от концентрации и температуры, 3 - расчетная диаграмма с использованием энергетических параметров, зависящих только от концентрации [11]
 Fig. 1. Phase diagram of Na₂O – NaF system: 1 - calculated by the method of Shredder - Le Chatelier (ideal approach), 2 - calculated diagram using energy parameters depending on the concentration and temperature, 3 - calculated diagram using energy parameter, depending on the concentration [11]

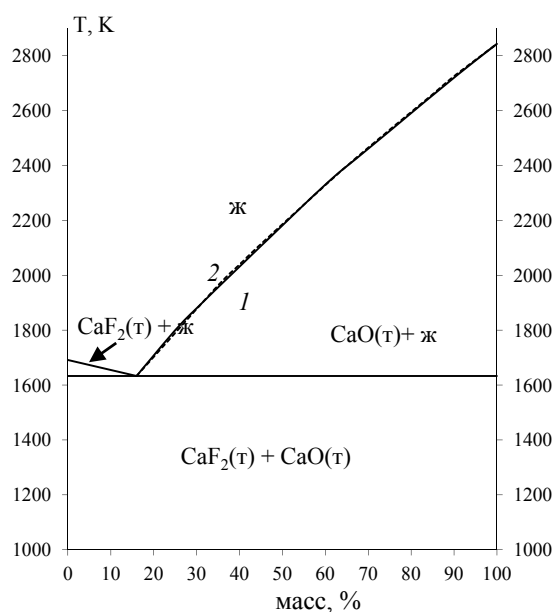


Рис. 2. Фазовые диаграммы состояния CaO – CaF₂: 1 – экспериментальная [8], 2 – расчетная
Fig. 2. Phase diagram of CaO – CaF₂ system: 1 – experimental [8], 2 – calculated

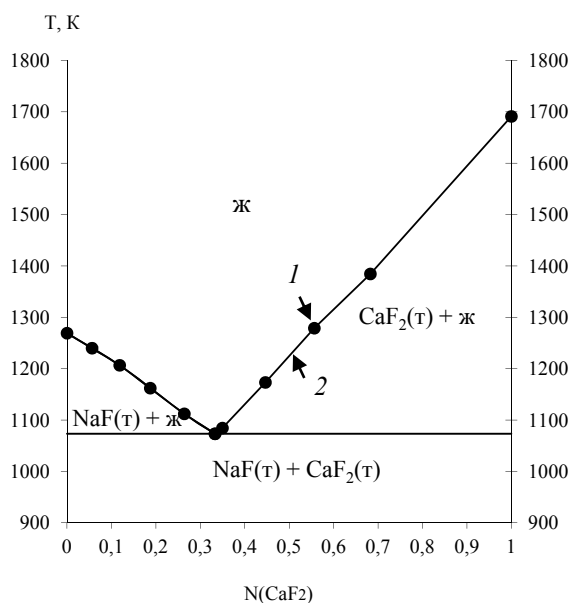


Рис. 3. Диаграмма состояния системы NaF – CaF₂: 1 – экспериментальная [10], 2 – расчетная
Fig. 3. Phase diagram of NaF – CaF₂ system: 1 – experimental [10], 2 – calculated

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Экспериментальные данные по системе Na₂O – NaF отсутствуют из-за высокой летучести компонентов. Расчетные варианты диаграммы данной системы представлены на рис. 1. Как следует из полученных данных, состав эвтектики изменяется в пределах 0,45-0,6 мол. доли NaF, а температура различается в пределах 250 °С.

Система CaO – CaF₂ имеет значение для анализа процессов, протекающих в основных

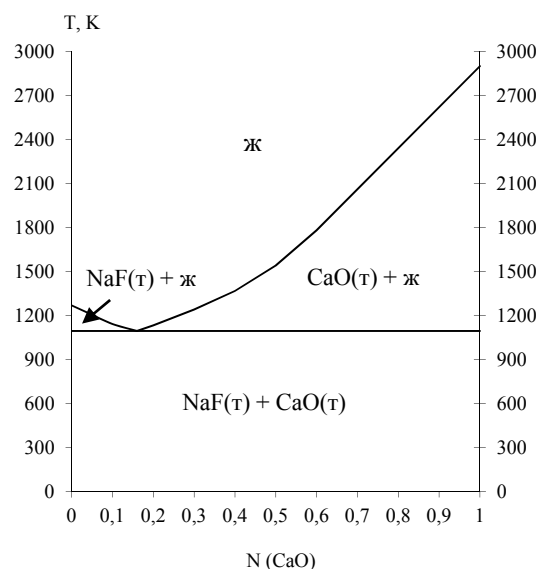


Рис. 4. Расчетная диаграмма состояния системы NaF – CaO
Fig. 4. Calculated phase diagram of NaF – CaO system

шлаках и цементных клинкерах, при условиях добавок плавикового шпата. Диаграмма состояния системы CaO – CaF₂ – это система с простой эвтектикой при 1362 °С и 82,7 мас. % CaF₂ [12]. Практически те же данные получены при использовании метод плавления конусов и термического анализа: эвтектика состава 76,5 мол.% (81,9% по массе) CaO плавится при 1360 °С [8]. Как показывают расчеты, эвтектике соответствует состав – 16 мас.% CaO при 1633 K (рис. 2).

Подсистема NaF – CaF₂ – простая эвтектическая система с эвтектикой при 1073,2 K и 48,148 масс.% CaF₂ [10]. Расчетная диаграмма состояния по теории «регулярных» ионных растворов хорошо согласуется с экспериментальной (рис. 3.).

Система Na₂O – CaO специально не изучалась. В 1953 г. Мори отмечал, что имеются данные о наличии соединения состава Na₂CaO₂, но они не были приведены в его работах. При плавлении оксида натрия в тиглях из оксида кальция не обнаружено химическое взаимодействие этих веществ. Поэтому принято, что система Na₂O – CaO простая эвтектическая. Расчет по методу Шредера – ле Шателье дает для нее эвтектику при содержании 10,5% CaO и 89,5% Na₂O и температуре плавления около 1380 K [9]. Расчетная эвтектика составляет 0,061 мол. долей CaO при 1380 K.

Расчетная диаграмма состояния системы NaF – CaO простая эвтектическая. Координаты точки эвтектики: 0,16 мол. долей CaO и T = 1094 K. Соответствующая экспериментальная диаграмма отсутствует в литературе.

Таким образом, показана применимость обобщенной теории «регулярных» ионных растворов для аналитического описания термодина-

мических свойств оксидно-фторидных расплавов натрия и кальция. Рассчитаны энергетические параметры теории. Оценена энергия Гиббса обменной реакции.

Проведено термодинамическое моделирование двойных сечений диаграммы состояния исследуемой четверной взаимной системы.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Белоцветов А.В.** Химическая технология. М.: Просвещение. 1971. 359 с.;
Belotsvetov A.V. Chemical technology. M.: Prosveshchenie. 1971. 359 p. (in Russian).
2. **Королёв Н.В.** Термодинамические свойства и фазовые равновесия в системе $\text{CaF}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaO}$. Дис. ... к.х.н. М.: МГУ. 1990. 272 с.;
Korolev N.V. Thermodynamic properties and phase equilibria in $\text{CaF}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaO}$ system. Candidate dissertation for chemical science. M.: MGU. 1990. 272 p. (in Russian)
3. **Тюрин А.Г.** // Металлы. 1993. № 2. С. 48-56;
Turin A.G. // Metally 1993. N 2. P. 48-56 (in Russian).
4. **Тюрин А.Г., Працкова С.Е.** // Вестн. ЮУрГУ. Химия. 2013. Т. 5. № 1. С. 23-27;
Turin A.G., Pratskova S.E. // Vestn. SUSU. Khimiya. 2013. V. 5. N 1. P. 23-27 (in Russian).
5. **Глушко В.П.** Термодинамические свойства индивидуальных веществ. М.: Наука. 1981. Т. 3. Кн. 1. 472 с.;
Glushko V.P. Thermodynamic properties of individual substances. M.: Nauka. 1981. V. 3. B. 1. 472 p. (in Russian).
6. **Некрасов Б.В.** Основы общей химии. М.: Химия. 1973. Т. 2. 688 с.;
Nekrasov B.V. Basics of general chemistry. M.: Khimiya. 1973. V. 2. 688 p. (in Russian).
7. **Глушко В.П.** Термодинамические свойства индивидуальных веществ. М.: Наука. 1981. Т. 3. Кн. 2. 400 с.;
Glushko V.P. Thermodynamic properties of individual substances. M.: Nauka. 1981. V. 3. B. 2. 400 p. (in Russian).
8. **Жмойдин Г.И., Чаттерджи А.К.** Шлаки для рафинирования металла. Динамика свойств системы $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaF}_2$. М.: Metallurgiya. 1986. 296 с.;
Zhmoyidin G.I., Chatterjee A.K. Slags for metal refining. Dynamic of properties of $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaF}_2$ system of. M.: Metallurgiya. 1986. 296 p. (in Russian).
9. **Бережной А.С.** Многокомпонентные щелочные оксидные системы. Киев: Наукова Думка. 1988. 200 с.;
Berezhnoi A.S. Multi-alkali oxide system. Kiev: Naukova Dumka. 1988. 200 p. (in Russian).
10. **Кемпбел Дж.** Современная общая химия. М.: Мир. 1975. Т. 3. 446 с.;
Campbell J. Modern general chemistry. M.: Mir. 1975. V. 3. 446 p. (in Russian).
11. **Тюрин А.Г., Анненкова М.В., Працкова С.Е.** Триангуляция системы $\text{NaF} - \text{Na}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{AlF}_3$ и фазовые равновесия с участием оксидно-фторидных расплавов // Сб. тр. 9 Рос. семинара «Компьютерное моделирование физико-химических свойств стекол и расплавов». Курган. Курган. гос. ун-т. 2008. С. 40-42;
Tyurin A.G., Annenkova M.V., Pratskova S.E. Triangulation of $\text{NaF} - \text{Na}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{AlF}_3$ system and phase equilibria with participation of oxide-fluoride melts. // Proceedings of 9 Russia seminar "Computer modeling of physical-chemical properties of glasses and melts". Kurgan. Kurgan State University. 2008. P. 40-42 (in Russian).
12. **Истомин С.А., Денисов В.М., Денисова Л.Т., Пастухов Э.А., Белоусова Н.В.** Фазовый состав и термодинамические свойства оксидно-фторидных систем. Екатеринбург: РИО УрО РАН. 2013. 184 с.;
Istomin S.A., Denisov V.M., Denisova L.T., Pastukhov E.A., Belousova N.V. Phase composition and thermodynamic properties of oxide-fluoride systems. Ekaterinburg: RIO UrO RAN. 2013. 184 p. (in Russian).

Кафедра аналитической и физической химии

Л.Г. Аниканова, Н.В. Дворецкий, З.Г. Малышева

КАТИОННАЯ ПРОВОДИМОСТЬ В СМЕШАННЫХ ПОЛИФЕРРИТАХ

(Ярославский государственный технический университет)

e-mail: anikanova@mail.ru

Установлено влияние химического состава на катионную проводимость смешанных β'' -полиферритов щелочных металлов. Катионная проводимость определяется подвижностью иона щелочного металла в межблочном пространстве, которая в свою очередь зависит от соотношения радиуса катиона и ширины межблочного пространства. Для всех образцов с увеличением величины z в формуле $Me_{2-z}Ad_zFe_{11}O_{17}$, где Me – базовый щелочной металл (K, Rb), Ad – вводимый щелочной металл, ион которого имеет больший радиус (Cs, Rb), проводимость возрастает до определенной величины, и при этом и том же $z = 0,28$ выходит на плато, что обусловлено особенностями структуры полиферритов.

Ключевые слова: полиферрит, катионная проводимость, твердый электролит

Твердые электролиты представляют собой класс твердофазных материалов с целым набором характеристик, которые определяют широкие перспективы их использования в различных отраслях науки и промышленности. Актуальность разработки теоретических положений управляемого синтеза и регулирования эксплуатационных параметров указанных материалов отражена в ряде публикаций [1-3].

Полиферритные системы, обладающие рядом с другими типами твердых электролитов регулируемой катионной подвижностью, характеризуются высокой термостабильностью и широким диапазоном варьирования электронной проводимости [4].

Использование полиферритных твердых электролитов в качестве катализаторов ставит новые задачи. При эксплуатации катализаторов, содержащих два или более щелочных металла, происходит ускоренная потеря щелочного промотора по сравнению с катализатором, промотированным одним щелочным металлом. В связи с этим весьма актуальной представляется задача выяснения влияния полищелочного эффекта [5] на устойчивость основного активного компонента данного класса катализаторов – полиферрита. Решение указанной проблемы предоставит новые возможности для выяснения физико-химических закономерностей ионного транспорта в подобных материалах. Это открывает большие перспективы для количественного описания процессов твердофазного массопереноса в процессе эксплуатации катализаторов данного вида. Кроме того, данные по катионной проводимости смешанных полиферритов необходимы для прогнозирования коррозионной стойкости и срока службы катализатора,

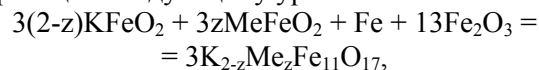
научно-обоснованного выбора соотношения щелочных промоторов [6, 7].

Цель работы – выяснение влияния элементного и количественного состава полиферритов типа β'' -глинозема на его катионную проводимость.

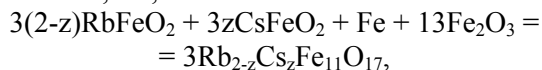
МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Моноферриты щелочных металлов готовили прокаливанием порошкообразных смесей $M_2CO_3 + \alpha-Fe_2O_3$ ($M = K, Rb, Cs$) в муфельной печи при температуре 970 К в течение 5 ч. Использовали K_2CO_3 «х.ч.», Rb_2CO_3 «х.ч.», Cs_2CO_3 «х.ч.», металлическое железо, полученное разложением карбонила «о.с.ч.», и гематит, полученный термическим разложением алкоголята железа (массовая доля основного вещества не менее 99,98%).

Для синтеза смешанных полиферритов типа β'' -глинозема к полученным моноферритам добавляли металлическое железо, гематит. Исходные компоненты брали в соотношении, удовлетворяющем следующему уравнению:



где Me – Cs, Rb , а также



где z – коэффициент, определяющий долю ионов щелочного металла с большим радиусом в бинарном смешанном полиферрите.

С целью предотвращения контакта образцов с влагой воздуха смеси перетирали в агатовой ступке под слоем абсолютного диэтилового эфира в лабораторном боксе, заполненном осушенным азотом. Не вынося из бокса, полученные смеси формовали в таблетки диаметром 10 мм (давление 100 кгс/см²). Таблетки помещали в тигель, засы-

пали сверху порошком того же состава, что и таблетки, и прокаливали при температуре 970 К в муфельной печи в атмосфере азота в течение 6 ч. Использование засыпки позволяет минимизировать градиент концентраций щелочных металлов по таблетке в процессе термообработки, и в результате получить образцы с однородным по всему объему составом, что важно для достоверности проводимых далее измерений.

После прокалики образцы переносили в герметичный бокс и охлаждали в токе инертного газа. Рентгенофазовый анализ подтвердил, что таблетированные образцы представляют собой однофазный полиферрит типа β'' -глинозема. По данным атомно-абсорбционной спектроскопии потерь щелочных металлов не наблюдалось.

Рентгенофазовый анализ проводили на приборе ДРОН-УМ1; излучение $\text{CoK}\alpha$ ($\lambda = 0,17902$ нм). Дифрактограммы записывали при комнатной температуре.

Измерения удельной катионной проводимости полиферритов (σ) осуществляли при температуре 573 К на установке комплексного импеданса по методике Кеннеди, подробно описанной и усовершенствованной японскими исследователями [3, 8]. Использовали серебряные электроды, нанесенные термическим методом.

Электропроводность измерялась на переменном токе с частотой 7 МГц. Применение указанной частоты обусловлено тем, что при частотах, превышающих 6,3 МГц, нивелируется влияние сопротивления межблочных границ в поликристаллическом материале [8].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Полиферриты калия, рубидия и цезия типа β'' -глинозема изоморфны [9]. Ранее было показано, что при наличии двух щелочных металлов в ферритной системе не происходит образование индивидуальных β'' -полиферритов, а получаются смешанные полиферриты с равномерным распределением ионов щелочных металлов [9], т.е. соединения данного типа образуют твердые растворы замещения с неограниченным соотношением ионов щелочных металлов.

Соединения со структурой β'' -глинозема относятся к числу двумерных проводников: ионы щелочных металлов имеют возможность свободно двигаться вдоль плоскостей проводимости, но не могут проникать сквозь плотноупакованные шпильные блоки.

По нашему мнению, подвижность иона в межблочном пространстве определяется соотношением радиуса катиона и ширины межблочного пространства. Исследуемые нами смешанные по-

лиферриты содержат одновременно катионы двух щелочных металлов разного размера. Катион большего размера задает ширину межблочного пространства и обеспечивает высокую подвижность катиона меньшего размера.

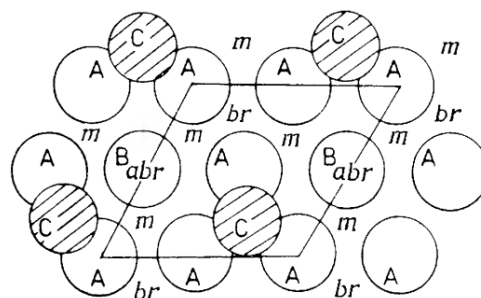


Рис. 1. Плоскость проводимости в β'' -полиферритах щелочных металлов [10]

Fig. 1. Conductivity plane in β'' -polyferrites of alkali metals [10]

На рис. 1 представлен слой плотноупакованных ионов кислорода O^{2-} (A и B), расположенный ниже плоскости проводимости. Заштрихованные ионы O^{2-} , обозначенные как C, принадлежат следующему слою (их называют мостиковыми или связующими ионами); они лежат в плоскости проводимости. Как видно, в этом слое занята лишь 1/4 кислородных позиций, т.е. на каждый C-ион кислорода приходится три незанятых узла, обозначенных символом m. В β'' -полиферритах плоскость проводимости не является плоскостью зеркального отражения, а кислородные слои, лежащие выше и ниже нее, сдвинуты относительно друг друга.

Ионы щелочных металлов в полиферритах типа β'' -глинозема могут занимать позиции трех различных типов: межкислородные позиции (m); позиции Биверса – Росса (br); позиции анти-Биверса – Росса (abr). Структурные исследования показывают [10], что ионы щелочных металлов находятся преимущественно в позициях br и m, но любое их перемещение осуществляется через позиции abr. В позициях br, имеющих, как и m, большой размер, ион щелочного металла окружен тремя кислородными ионами A из нижнего слоя, тремя из верхнего слоя и тремя (типа C) из плоскости проводимости. Позиции abr имеют гораздо меньший размер, чем позиции br и m, из-за близкого расположения двух ионов кислорода, принадлежащих верхней и нижней плоскостям.

Мигрируя на большие расстояния, ион щелочного металла обязан проходить через позиции br, abr и m. Энергия активации проводимости представляет собой сумму энергетических барьеров, преодолеваемых ионом при переходе из одной br-позиции в соседнюю [10].

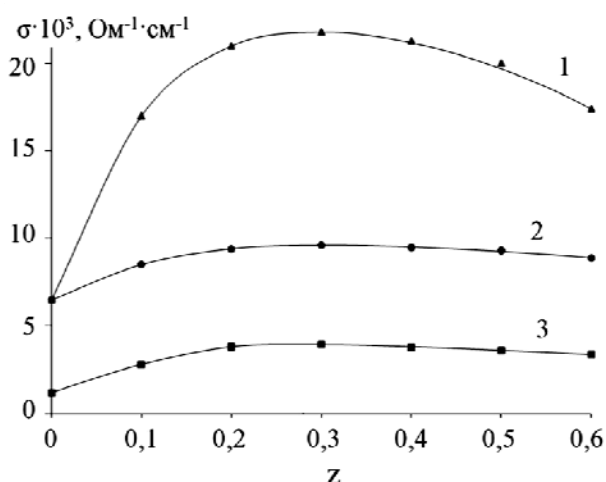


Рис. 2. Катионная проводимость смешанных полифerrитов состава: 1- $K_{2-z}Cs_xFe_{11}O_{17}$, 2 - $K_{2-z}Rb_xFe_{11}O_{17}$, 3 - $Rb_{2-z}Cs_xFe_{11}O_{17}$ ($T = 573\text{ K}$)

Fig. 2. Cation conductivity of mixed polyferrites of composition: 1- $K_{2-z}Cs_xFe_{11}O_{17}$, 2 - $K_{2-z}Rb_xFe_{11}O_{17}$, 3 - $Rb_{2-z}Cs_xFe_{11}O_{17}$ ($T = 573\text{ K}$)

Принимая во внимание наличие в структуре полифerrита ионов различного размера, а именно K^+ и Cs^+ , Rb^+ и учитывая размер каналов, доступных для передвижения ионов щелочных металлов, можно предположить, что большие ионы Cs^+ , Rb^+ будут прочно закреплены в регулярных позициях кристаллической решетки смешанного полифerrита, в то время, как ионы калия, меньшего размера, будут свободно преодолевать участки bg , abg и m .

На всех кривых зависимости удельной катионной проводимости σ смешанных полифerrитов щелочных металлов (рис. 2) от коэффициента z в формуле соединения можно выделить два участка. На первом происходит рост проводимости, на втором катионная проводимость остается постоянной. Рост катионной проводимости для всех исследуемых образцов происходит до одной и той же величины $z = 0,28$.

Небольшие количества крупного катиона щелочного металла ($z < 0,28$) приводят к увеличению размеров пустот в проводящем слое и облегчению миграции ионов щелочных металлов меньшего размера. Постепенное увеличение содержания крупных катионов приводит к плавному росту электропроводности. При таком соотношении щелочных металлов в β'' -полифerrите электропроводность, по-видимому, обеспечивается катионами только одного типа.

Высокое содержание крупных катионов щелочных металлов не поддерживает рост электропроводности. По-видимому, рост доли указанных ионов выше $z = 0,28$ уже не сказывается на ширине плоскости проводимости, которая достиг-

ла максимума. При этом концентрация ионов щелочных металлов меньшего размера, обеспечивающих перенос заряда, убывает с ростом z . Вероятно, при больших значениях z будет происходить падение электропроводности из-за недостатка меньших по размеру ионов щелочных металлов, переносящих заряд в смешанных β'' -полифerrитах.

Сравнение катионной проводимости смешанных полифerrитов щелочных металлов показало, что наибольший рост катионной проводимости наблюдается у калий-цезиевого полифerrита (рис. 2). По нашему мнению, это связано с наибольшей разницей радиусов катионов щелочных металлов (таблица)

Таблица

Радиусы ионов щелочных металлов по Полингу [11]
Table. Ion radii of alkali metals according to Pauling [11]

Радиус (K^+), нм	Радиус (Rb^+), нм	Радиус(Cs^+), нм
0,133	0,148	0,169

Меньшая относительная разница радиусов ионов щелочных металлов приводит к меньшему росту электропроводности (рис. 2).

Итак, выход катионной проводимости на максимальное значение для всех образцов происходит при значении коэффициента $z = 0,28$. По-видимому, данное значение z является своего рода характеристикой структуры твердого электролита. Оно показывает, какое количество катиона щелочного металла позволяет задавать ширину межблочного пространства. Данная величина зависит от типа кристаллической структуры твердого электролита. Учитывая равномерность распределения щелочного металла по структуре смешанного полифerrита типа β'' -глинозема, можно рассчитать, что для обеспечения высокой катионной проводимости достаточно введения крупного катиона щелочного металла согласно формуле

$Me_{1,72}Ad_{0,28}Fe_{11}O_{17}$, где Me – исходный щелочной металл, Ad – вводимый щелочной металл, ион которого имеет больший радиус.

Следует отметить, что полученные данные согласуются с ранее проведенными исследованиями [9].

ВЫВОДЫ

Установлено, что смешанные полифerrиты типа β'' -глинозема проявляют более высокую катионную проводимость, чем соответствующие индивидуальные полифerrиты.

Определено влияние размерного фактора на катионную проводимость смешанных β'' -полифerrитов. Для рассмотренных систем увеличение

разницы в размерах ионов щелочных металлов приводит к более значительному росту катионной проводимости.

Для всех образцов с увеличением доли более крупного иона щелочного металла (z) катионная проводимость возрастает до определенной величины, и при одном и том же z в интервале значений $z = 0,28$ выходит на плато, что обусловлено особенностями структуры полиферритов.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Dudley G.J., Steele B.S.H.** // J.Solid State Chem. 1977. V. 21. P. 1-12.
2. **Howe A.T., Dudley G.J.** // J.Solid State Chem. 1979. V. 30. N 2. P. 157-170.
3. **Kennedy J.H., Kimura N., Stuber S.M.** // J. Electrochem. Soc. 1982. V. 129. N 8. P. 1968-1973.
4. **Смирнов Н.Б., Бурмакин Е.И., Шехтман Г.Ш.** // Электрохимия. 1996. Т. 32. № 5. С. 558-561;
Smirnov N.B., Burmakin E.I., Shekhtman G.Sh. // Elektrokhimiya. 1996. V. 32. N 5. P. 558-561 (in Russian).
5. **Бурмакин Е.И., Смирнов Н.Б., Есина Н.О., Шехтман Г.Ш.** // Электрохимия. 1993. Т. 29. № 8. С. 1034-1036;
Burmakin E.I., Smirnov N.B., Yesina N.O., Shekhtman G.Sh. // Elektrokhimiya. 1993. V. 29. N 8. P. 1034-1036 (in Russian).
6. **Дворецкий Н.В., Аниканова Л.Г., Малышева З.Г.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2010. Т. 53. Вып. 1. С. 76-79;
Dvoretskii N.V., Anikanova L.G., Malysheva Z.G. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2010. V. 53. N 1. P. 76-79 (in Russian).
7. **Дворецкий Н.В., Аниканова Л.Г.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2011. Т. 54. Вып. 8. С. 52-54;
Dvoretskii N.V., Anikanova L.G. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2011. V. 54. N 8. P. 52-54 (in Russian).
8. **Nariki S., Ito S., Uchinokura K.** // J.Ceram.Soc.Japan. 1988. V. 96. P. 186-192.
9. **Anikanova L.G., Dvoretskii N.V.** // Catalysis in Industry. 2013. V. 5. N 1. P. 74-79.
10. **Вест А.** Химия твёрдого тела. Теория и приложения. Часть 2. М.: Мир. 1988. 336 с.;
West A. Solid state chemistry and its applications. Part 2. М.: Мир. 1988. 336 p. (in Russian).
11. **Рипан Р., Четяну И.** Неорганическая химия. Т. 1. М.: Мир. 1971. 560 с.;
Ripan R., Cetyanu I. Inorganic chemistry. V. 1. М.: Мир. 1971. 560 p. (in Russian).

УДК 543.867:661.183

Д.Л. Котова*, Т.А. Крысанова*, До Тхи Лонг**, С.Ю. Васильева*

ВЗАИМОВЛИЯНИЕ ФЕНИЛАЛАНИНА И ГИСТИДИНА НА РАВНОВЕСНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ СОРБЦИИ АМИНОКИСЛОТ НА КЛИНОПТИЛОЛИТЕ

(*Воронежский государственный университет,

**Хошиминский промышленный университет, Вьетнам)

e-mail: kris_SL_TN@mail.ru

Представлены параметры равновесной сорбции фенилаланина и гистидина на клиноптилолите из водных растворов, содержащих индивидуальные аминокислоты и в их совместном присутствии. Определен вклад обменной и необменной составляющих в сорбционную емкость клиноптилолита. Установлено, что межфазное распределение аминокислот определяется соотношением C_{His}/C_{Phe} и проявляется в равновесных характеристиках сорбции. Максимальная степень извлечения гистидина достигается при соотношении C_{His}/C_{Phe} равном 1:3.

Ключевые слова: клиноптилолит, сорбция, аминокислоты

ВВЕДЕНИЕ

На сегодняшний день ряд теоретических и экспериментальных данных [1-3] указывает на возможность использования наноразмерных природных и синтетических неорганических сорбентов для разделения и концентрирования амино-

кислот. Следует отметить, что селективность сорбции аминокислот в значительной степени определяется проницаемостью сорбента, соотношением параметров гидрофильно-гидрофобности сорбента и сорбата, значением pH раствора [2, 4-6]. Перспективность применения одного из пред-

ставителей наноструктурированных алюмосиликатов – клиноптилолита в качестве матрицы для закрепления лекарственных препаратов и витаминов обусловлена его микромезопористой структурой, высокими сорбционными свойствами, возможностью изменять текстурные характеристики и гидрофильно-гидрофобный баланс на поверхности сорбента без нарушения кристаллической структуры [7, 8]. Результаты исследования закономерностей сорбции аминокислот на полимерных ионообменниках указывают, что взаимное влияние компонентов на избирательность сорбента довольно велико [8, 9]. В данной работе приведены результаты исследования взаимовлияния фенилаланина и гистидина, имеющих близкий молекулярный размер, но значительно различающихся полярностью бокового радикала, на равновесные характеристики сорбции на клиноптилолите.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали фенилаланин (Phe) и гистидин (His) фирмы «Reanal» классификации «ч.д.а.». В качестве сорбента выбран клиноптилолитовый туф Люльинского месторождения, рекомендованный в качестве энтеросорбента «Климонт». Химическая формула клиноптилолита имеет вид $Me_x^+[(AlO_2)_x(SiO_2)_{y-x}]^{x-} \cdot zH_2O$, где Me – внекаркасные катионы (K^+ , Na^+ , Ca^{2+} и Mg^{2+}). Обменная емкость, определенная по ионам аммония (ГОСТ 20255), составила 1,90 ммоль/г [10].

Равновесие сорбции фенилаланина и гистидина из водных растворов, содержащих индивидуальные аминокислоты в виде цвиттер-ионов $Phe^{\pm}$ (pH 5.8 ± 0.2) и $His^{\pm}$ (pH 7.4 ± 0.2) и их смеси, на клиноптилолите (фракция 0,02-0,06 мм) исследовали в статических условиях методом переменных концентраций с последующим анализом равновесных фаз при температуре 295 ± 2 К. Концентрацию гистидина в бинарном растворе варьировали в диапазоне 1,0-20,0 ммоль/дм³ при постоянной концентрации фенилаланина 3,0 ммоль/дм³. Методом потенциометрии измеряли pH исходного и равновесного растворов. Значение pH бинарного раствора изменялось от 6,4 до 7,4 в зависимости от соотношения C_{His}/C_{Phe} . Время установления равновесия в системе составило 8 ч.

Концентрацию аминокислот в растворе определяли на спектрофотометре СФ-16 при длине волны $\lambda_{Phe} = 257$ нм и $\lambda_{His} = 210$ нм ($S_r = 0,014$). Для оценки содержания аминокислот в бинарном растворе применяли аддитивный закон светопоглощения. Равновесный раствор анализировали на содержание ионов K^+ , Na^+ (методом пламенной фотометрии, $S_r = 0,07$), Ca^{2+} и Mg^{2+} (методом комплексонометрии ($S_r(Ca^{2+}) = 0,03$ и $S_r(Mg^{2+}) = 0,04$).

ИК спектры регистрировали на ИК-спектрометре «Bruker Equinox 55» с Фурье-преобразованием в режиме диффузионного отражения (DRIFT) в диапазоне волновых чисел 400-4000 см⁻¹ (ошибка 1-3%). Для расшифровки спектров использовали [11-13].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Изотермы сорбции биполярных ионов фенилаланина и гистидина из индивидуальных и бинарных растворов аминокислот на нативном клиноптилолите приведены на рис. 1.

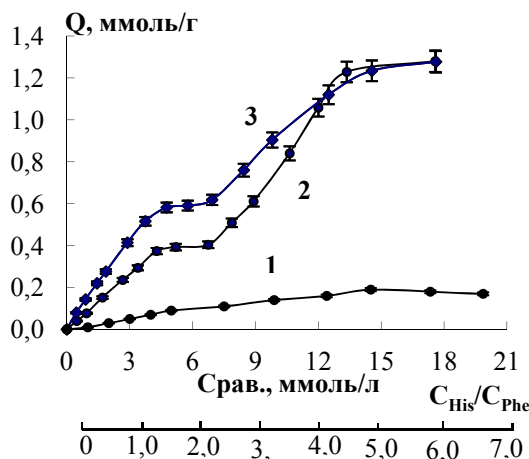


Рис. 1. Изотермы сорбции аминокислот на нативном клиноптилолите из индивидуальных растворов: 1 - $Phe^{\pm}$, 2 - $His^{\pm}$ и бинарного раствора: 3 - $His^{\pm}$

Fig. 1. Sorption isotherms of the individual amino acids 1 - $Phe^{\pm}$, 2 - $His^{\pm}$ and binary solution: 3 - $His^{\pm}$

Для аминокислот различие в полярности бокового радикала проявляется в виде изотермы сорбции и величине максимального сорбционного параметра. Малая сорбционная емкость (0,19 ммоль/г) и отсутствие обменных катионов в равновесном растворе позволяют предположить, что закрепление фенилаланина на клиноптилолите протекает за счет ван-дер-ваальсовых взаимодействий [14]. Низкое сродство сорбента к фенилаланину обусловлено гидрофобностью бокового радикала аминокислоты [4-6]. Присутствие фенилаланина в структуре сорбента проявляется наличием на ИК спектре максимумов поглощения при 3060 и 1492 см⁻¹, отвечающих колебаниям C-H и C=C групп в ароматическом кольце указанной аминокислоты.

Изотерма сорбции $His^{\pm}$ на клиноптилолите отвечает 4 типу [15], что связано с изменением механизма взаимодействия в системе с ростом концентрации раствора аминокислоты. Сорбция $His^{\pm}$ из растворов со значением $C < 6,5$ ммоль/дм³ сопровождается переходом в равновесный раствор внекаркасных катионов (Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ и Na^+), эквивалентных количеству сорбированного гисти-

дина. Закрепление аминокислоты на клиноптилолите протекает в результате электростатического взаимодействия NH_3^+ -группы гистидина с отрицательно заряженным алюмокремнекислородным каркасом сорбента.

Сорбция гистидина на клиноптилолите проявляется в появлении полос поглощения, характерных для симметричных и асимметричных колебаний COO^- - группы аминокислоты (соответственно при 1410 и 1620 cm^{-1}). Максимумы полос поглощения при 1555 и 1500 cm^{-1} отвечают валентным колебаниям имидазольного кольца. Деформационным его колебаниям соответствует максимум при 530 cm^{-1} . Электростатическое взаимодействие в системе отражается смещением полос поглощения, отвечающих колебаниям Si-O-Al связи для клиноптилолита (1040 $\rightarrow$ 1015 cm^{-1}) и NH_3^+ - группы гистидина (3485 $\rightarrow$ 3465 cm^{-1}) в низкочастотную область спектра. Низкая обменная емкость (0,41 ммоль/г) по сравнению с емкостью, установленной по ионам аммония (1,90 ммоль/г) [10], вероятно, обусловлена недоступностью большей части заряженных центров матрицы сорбента, а также кулоновским отталкиванием диссоциированной карбоксильной группы аминокислоты отрицательно заряженным каркасом сорбента.

При концентрации $\text{His}^\pm$ в растворе более 6,5 ммоль/дм³ отмечается возрастание сорбционного эффекта. Используя экспериментальные данные, определено количество гистидина, сорбированного в результате эквивалентного обмена и необменного поглощения во всем исследуемом интервале концентраций. По мере концентрирования раствора $\text{His}^\pm$ ($C > 6,5$ ммоль/дм³) уменьшается количество аминокислоты, участвующей в ионном обмене, до 0,25 ммоль/дм³ и увеличивается необменная составляющая сорбции. Необменное поглощение гистидина может быть обусловлено образованием ассоциатов аминокислоты. Формируя монослой, ионы гистидина образуют новые сорбционные центры. При этом аминокислота не только создает стерические препятствия, но частично экранирует ионогенные центры матрицы сорбента.

Сорбция гистидина в виде ассоциатов за счет образования водородной связи отмечается смещением максимумов поглощения, характеризующих колебания имидазольного кольца (1580 $\rightarrow$ 1555 cm^{-1}) и N-H - группы (3445 $\rightarrow$ 3420 cm^{-1}) аминокислоты в низкочастотную область спектра. Появление полосы поглощения при 3090 cm^{-1} свидетельствует о формировании ассоциатов аминокислоты в результате диполь-дипольного взаимодействия ($\text{NH}_3^+ \dots \text{COO}^-$).

Получена изотерма сорбции гистидина из бинарного раствора (рис. 1). Установлено, что из многокомпонентного раствора фенилаланин не сорбируется. Влияние $\text{Phe}^\pm$ проявляется в возрастании в 1,5 раза количества гистидина, участвующего в эквивалентном обмене, по сравнению с сорбцией из раствора, содержащего индивидуальную гетероциклическую аминокислоту. Возрастание ионообменной составляющей сорбции для гистидина в присутствии $\text{Phe}^\pm$ при соотношении $C_{\text{His}}/C_{\text{Phe}} < 2$ обусловлено увеличением кислотности бинарного раствора (изменение значения pH от 7,4 до 6,4), что приводит к появлению в растворе катионов гистидина. Протонирование карбоксильной группы гистидина исключает эффект кулоновского отталкивания аминокислоты отрицательно заряженными функциональными центрами сорбента.

Определено, что при соотношении $C_{\text{His}}/C_{\text{Phe}} > 3$ присутствие фенилаланина в растворе незначительно влияет на величину сорбции гистидина. Уменьшение сродства клиноптилолита к $\text{His}^\pm$ с ростом его концентрации, возможно, связано с образованием в растворе ассоциатов гистидина с фенилаланином за счет гидрофобных сил, диполь-дипольного взаимодействия цвиттер-ионных групп и образования водородных связей [8, 16].

Рассчитаны равновесный коэффициент распределения и степень извлечения гистидина при сорбции из бинарного раствора и раствора, содержащего гетероциклическую аминокислоту. Межфазное распределение гистидина определяется соотношением $C_{\text{His}}/C_{\text{Phe}}$ (рис. 2).

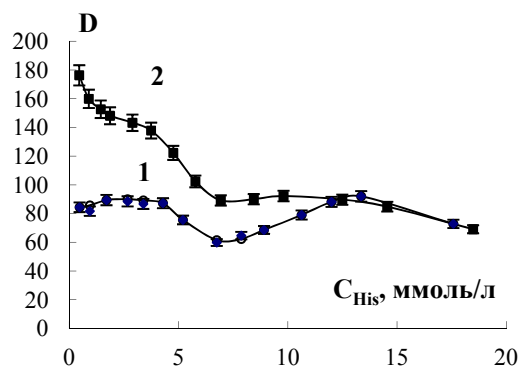


Рис. 2. Зависимость коэффициента распределения гистидина при сорбции из раствора, содержащего индивидуальную аминокислоту (1) и смесь аминокислот (2)
Fig. 2. The dependence of the histidine distribution under sorption from a solution containing the individual amino acid (1) and amino acids mixture (2)

Установлено, что при сорбции $\text{His}^\pm$ из бинарного раствора значение коэффициента распределения для гистидина снижается по мере увели-

чения соотношения $C_{\text{His}}/C_{\text{Phe}}$. Проявляется влияние стерического фактора. Максимальная степень извлечения гистидина из раствора, содержащего смесь аминокислот, достигается при молярном соотношении $C_{\text{His}}/C_{\text{Phe}} = 1:3$ и по мере возрастания концентрации гистидина в растворе уменьшается (рис. 3).

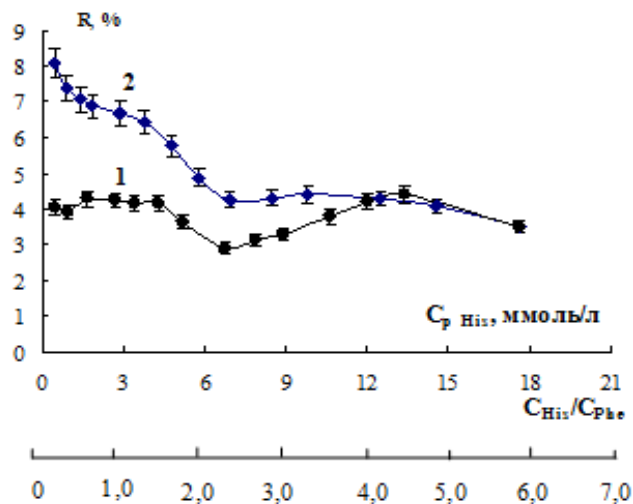


Рис. 3. Зависимость степени извлечения гистидина из раствора, содержащего индивидуальную аминокислоту (1) и смесь аминокислот (2)

Fig. 3. The dependence of the extraction degree of histidine from solution containing individual amino acid (1) and amino acids mixture (2)

Таким образом, установлено, что из раствора, содержащего биполярные ионы фенилаланина и гистидина, ароматическая аминокислота не сорбируется. Показано, что межфазное распределение гетероциклической аминокислоты определяется соотношением $C_{\text{His}}/C_{\text{Phe}}$ и проявляется в равновесных характеристиках сорбции. Отмечено, что наибольшая степень извлечения гистидина из бинарного раствора достигается при молярном соотношении $C_{\text{His}}/C_{\text{Phe}} = 1:3$. Большая селективность клиноптилолита по отношению к $\text{His}^{\pm}$ позволяет предположить возможность применения его для разделения аминокислот.

Кафедра аналитической химии

ЛИТЕРАТУРА

1. Vinu A., Hossain K.Z., Satish Kumar G. // Carbon. 2006. V. 44. P. 530–536.
2. Titus E., Kalkar A.K., Gaikar V.G. // Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects. 2003. V. 223. P. 55–61.
3. Qiang Gao, Wujun Xu, Yao Xu, Dong Wu // J. Phys. Chem. B 2008. V. 112. P. 2261–2267.
4. Cristine E.A. // Astrobiology. 2011. V. 11. N 5. P. 409–418.
5. Krohn J. E., Tsapatsis M. // Langmuir. 2005. V. 21. P. 8743–8750.
6. Munsch S., Hartmann M., Ernst S. // Chem. Commun. (Camb). 2001. V. 19. 1978–1979.
7. Котова Д.Л., Васильева С.Ю., Крысанова Т.А., Ресснер Ф., Бородин Е.В., До Тхи Лонг // Рос. Нанотехнол. 2014. V. 9. № 9–10. С. 25–29;
Kotova D.L., Vasilyeva S.Yu., Krysanova T.A., Ressen F., Borodina E.V., Do Thi Long // Rossiyskie nanotekhnologii. 2014. V. 9. N 9–10. P. 25–29 (in Russian).
8. Демин А.А., Чернова И.А., Шатаева Л.К. Ионобменная сорбция биологически активных веществ. Изд-во СПб ун-та. 2008. С. 151;
Demin A.A., Chernova I.A., Shataeva L.K. Ion-exchange sorption of biological active substances. Izd-vo SPb Universiteta. 2008. P. 151 (in Russian).
9. Котова Д.Л., Рожнова О.И., Ющенко В.И. // Журн. физ. химии. 2003. Т. 77. № 1. С. 1–4;
Kotova D.L., Rozhnova O.I., Yushchenko V.I. // Zhurn. Fizich. Khimii. 2003. T. 77. N 1. P. 1–4 (in Russian).
10. Котова Д.Л., До Тхи Лонг, Крысанова Т.А., Болотова М.С., Васильева С.Ю. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2012. Т. 55. Вып. 4. С. 100–103;
Kotova D.L., Do Tkhi Long, Krysanova T.A., Bolotova M.S., Vasilyeva S.Yu. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2012. V. 55. N 4. P. 100–103 (in Russian).
11. Наканиси К. Инфракрасная спектроскопия и строение органических соединений. М.: Мир. 1987. 188 с.;
Nakanisi K. IR spectroscopy and structure of organic compounds. M.: Mir. 1987. 188 p. (in Russian).
12. Garcia Basabe Y., Rodriguez & Iznaga I., de Menorval L. & C. // Micropor. Mesopor. Mater. 2010. V. 135. P. 187.
13. Литтл Л. ИК спектры адсорбционных молекул. М.: Мир. 1969. 514 с.;
Littl L. IR spectra of adsorbed molecules. M.: Mir. 1969. 514 p. (in Russian).
14. Котова Д.Л., До Тхи Лонг, Крысанова Т.А. // Журн. физ. химии. 2011. Т. 85. № 12. С. 2365–2369;
Kotova D.L., Do Tkhi Long, Krysanova T.A. // Zhurn. Fizich. Khimii. 2011. V. 85. N 12. P. 2365–2369 (in Russian).
15. Sing K.S.W., Everentt D.H. // Pure & Appl. Chem. 1985. V. 57. N 4. P. 603.
16. Котова Д.Л., Бейлина Д.С., Крысанова Т.А. // Журн. физ. химии. 2004. Т. 78. № 3. С. 458–461;
Kotova D.L., Beylina D.S., Krysanova T.A. // Zhurn. Fizich. Khimii. 2004. V. 78. N 3. P. 458–461 (in Russian).

Р.Ш. Валиев, Л.Н. Ольшанская

НЕКОТОРЫЕ ФИЗИОЛОГИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ФИТОЭКСТРАКЦИИ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ

(Энгельсский технологический институт (филиал)
Саратовского государственного технического университета им. Ю.А. Гагарина)
e-mail: ecos123@mail.ru

Описаны механизмы поступления ионов в клетки, и известные из литературных источников белки-переносчики тяжелых металлов. Приводится классификация тяжелых металлов по их биологической роли в биосфере, даны некоторые сведения о функциях металлов в клетках организмов.

Ключевые слова: фитоэкстракция, тяжелые металлы, растительная клетка, хелаторы, шапероны

Фитоэкстракция – естественный процесс извлечения и накопления опасных загрязнений в организме растений. Процесс этот эффективен, требует минимум затрат, безопасен для окружающей среды. Поэтому он вызывает значительный интерес в качестве способа очистки, прежде всего, загрязненных почв и вод от побочных результатов хозяйственной деятельности человека. Особенно эффективно растения извлекают из окружающей среды тяжелые металлы [1]. В последнее время получено много данных, раскрывающих детали процессов метаболизма тяжелых металлов в растениях, краткому обзору которых и посвящена данная статья.

Строение растительной клетки. Для понимания процессов поглощения и накопления тяжелых металлов растениями необходимо рассмотреть основные структуры растительной клетки.

Растительная клетка состоит из протоплазмы (живого содержимого), которая включает в себя цитоплазму и ядро, и особой внеклеточной структуры, которая является продуктом жизнедеятельности протоплазмы, – клеточной стенки. Протоплазма отграничена от окружающей среды особой биологической мембраной – плазмалеммой, клеточной мембраной. Цитоплазма, в свою очередь, подразделяется на гиалоплазму («жидкую» часть) и органоиды – мембранные или белковые образования, постоянно присутствующие в клетке.

Кроме этого, в клетках периодически могут образовываться включения – отложения веществ, которые временно выведены из обмена либо являются его продуктами. В частности, в цитоплазме растений откладываются кристаллы некоторых солей (главным образом оксалата кальция) [3].

Плазматическая мембрана (плазмалемма) осуществляет функции транспорта веществ в клетку и из нее, рецепцию внешних сигналов и многие другие. Она состоит из двойного слоя фос-

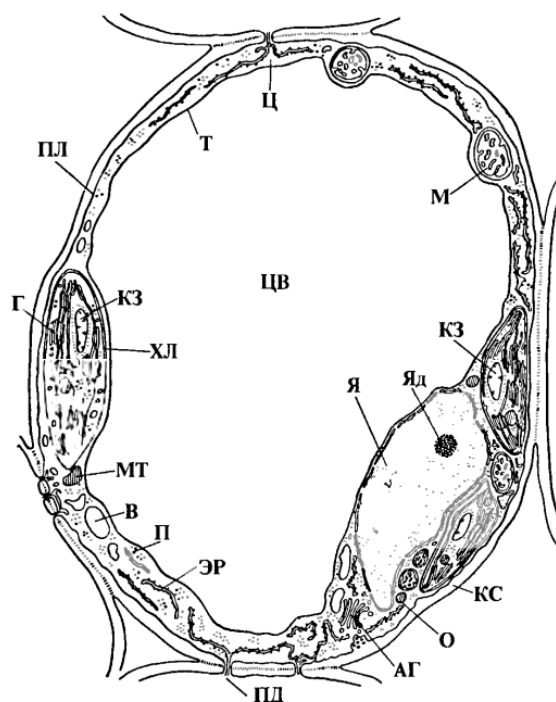


Рис. 1. Схема строения растительной клетки мезофила листа липы *Tiliacordata* [2]) М – митохондрия, ЦВ – центральная вакуоль, Ц – цитоплазма, Т – тонопласт, ПЛ – плазмалемма, Г – граны, КЗ – крахмальное зерно, ХЛ – хлоропласт, МТ – микротело, В – цитоплазматическая вакуоль, П – полисома, ЭР – эндоплазматический ретикулум, ПД – плазмодесма, АГ – аппарат Гольджи, О – олеосома, КС – клеточная стенка, Я – ядро, Яд – ядрышко

Fig. 1. Schematic structure of the mesophyll cell of leaf linden *Tiliacordata* [2] М - mitochondria, ЦВ - the central vacuole, Ц - cytoplasm, Т - tonoplast, ПЛ - plasmalemma, Г - grana, КЗ - starch grain, ХЛ - chloroplast, МТ - microbody, В - cytoplasmic vacuoles, П - polysomes, ЭР - endoplasmic reticulum, ПД - plasmodesmata, АГ - Golgi apparatus, О - oleosoma, КС - the cell wall, Я - nucleus, Яд - nucleolus

фолипидов, в который погружены, либо ассоциированы с его поверхностью различные белки. Среди этих белков есть ионные каналы и переносчики, транспортирующие вещества по градиентам их концентраций без использования энергии и

белки-ферменты – АТФазы, которые переносят вещества через мембрану против градиентов концентрации с использованием клеточной энергии, а также много других белков, выполняющих различные функции. Ядро клетки отделено от цитоплазмы двухслойной мембраной, в нем содержится генетическая информация, которая определяет практически все признаки, присущие клетке. Гиалоплазма – среда для протекания множества биохимических реакций. Органоиды – сложно устроенные структуры, состоящие либо из биологической мембраны, которая принимает часто очень сложные формы, с интегрированными в нее различными белковыми молекулами, либо из макромолекулярных белковых комплексов. Каждый органоид выполняет определенные функции в клетке, разные органоиды представлены в клетке в разном количестве. Митохондрии – мембранные органоиды, в которых идут процессы клеточного дыхания, происходит синтез молекул аденозинтрифосфорной кислоты (АТФ) – важнейшего вещества в энергетическом обмене. В хлоропластах синтезируются органические вещества из углекислого газа и воды под действием солнечного света в присутствии белков-катализаторов – ферментов. В аппарате Гольджи протекают процессы синтеза и модификации широкого спектра веществ, в частности, здесь синтезируются компоненты мембран. Рибосомы, нуклеопротеидные органоиды, синтезируют в клетке белки. Иногда отдельные рибосомы объединяются в группы – полисомы. Мембранные вакуоли служат местом хранения для органических и минеральных веществ, в том числе и токсичных. Их мембрана (тонопласт) имеет разную проницаемость для разных ионов и соединений и поэтому участвует в регуляции осмотических процессов и биохимическом круговороте веществ в клетке. Важной особенностью растительных клеток является наличие плазматических перемишек между клетками – плазмодесмы, по которым проходит транспорт различных веществ из клетки в клетку. Протоплазмы растительных клеток, соединенные плазмодесмами, образуют непрерывную структуру – симпласт (от греч. *syn* вместе и *plastos* вылепленный, образованный). В противоположность симпласту совокупность клеточных стенок и межклетников образует апопласт (от *apo*... и греч. *plastos* – вылепленный). По апопласту происходит транспорт воды и растворенных в ней минеральных веществ.

Клеточные стенки. Для того чтобы проникнуть в клетку, ионы тяжелых металлов, как впрочем и любые другие вещества, должны пройти через клеточную стенку. Эта экстраклеточная структура легко проницаема для ионов из-за на-

личия пор, диаметр которых на порядок больше (3-4 нм), чем гидратированных ионов (диаметр K^+ – 0,54 нм, Cd^{2+} – 0,46 нм, Zn^{2+} – 0,42 нм, Cu^{2+} – 0,38 нм), но клеточные стенки обладают сложной структурой и химизмом, которые оказывают влияние на метаболизм тяжелых металлов [4].

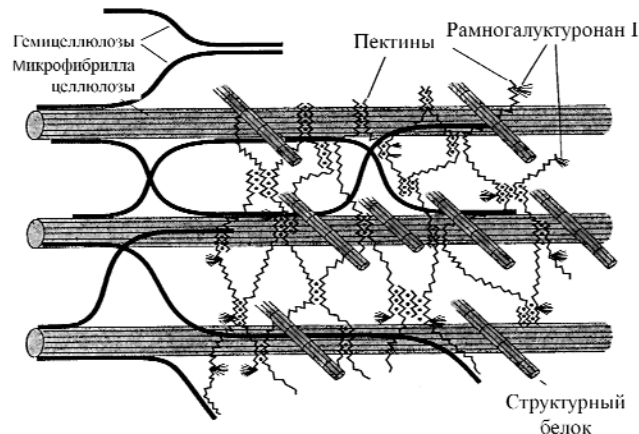


Рис. 2. Основные структурные элементы клеточной стенки растений [2]

Fig. 2. The main structural elements of a plant cell wall [2]

Клеточные стенки растений (рис. 2) состоят из микрофибрилл целлюлозы, погруженных в аморфный матрикс, который состоит из линейных, слабоветвленных молекул гемицеллюлоз, пектиновых веществ и небольшого количества структурных белков. Гибкие полисахаридные молекулы гемицеллюлоз (гликанов) связываются с поверхностью микрофибрилл и сшивают их в сеть. Также гемицеллюлозы предотвращают трение при движении целлюлозных волокон.

Клеточные стенки сильно обводнены [2]. Микрофибриллы целлюлозы играют роль силовых элементов, обеспечивая прочность стенки на разрыв. Кроме того, микрофибриллы имеют особое кристаллическое строение, а потому относительно устойчивы к действию гидролитических ферментов. Это свойство делает целлюлозу очень стабильным материалом.

Пектины – сложная смесь разветвленных сильно гидратированных полисахаридов, обогащенных полигалактуроновой кислотой [4]. Функции, которые выполняют пектины в клеточной стенке, разнообразны: они определяют размеры пор клеточной стенки, обеспечивают ее поверхностный заряд, который, в свою очередь, обуславливает ее pH и ионный баланс и многие другие [2].

Присутствуют в клеточной стенке и белки, гликозилированные в разной степени. Они отвечают за процессы межклеточного узнавания, взаимодействие с патогенами. Некоторые белки клеточной стенки обладают ферментативной активностью [2].

Благодаря наличию фиксированных отрицательно заряженных групп перечисленных выше веществ (прежде всего – карбоксильных групп полигалактуроновой кислоты пектинов) клеточная стенка обладает катионно-обменной способностью [4]. Эти группы влияют на поступление и накопление ионов в апопласте. Многие тяжелые металлы, например, медь, способны накапливаться именно в клеточной стенке [5]. Депонирование здесь ионов тяжелых металлов является одним из механизмов защиты растений от чрезмерного их поступления в клетку.

Пройдя клеточную стенку, молекулы, ионы веществ оказываются перед клеточной мембраной, плазмалеммой. Вода и растворенные в ней кислород, углекислый газ и некоторые другие неполярные или слабо полярные вещества, способны напрямую диффундировать через клеточную мембрану. Транспорт ионов, крупных полярных молекул через плазмалемму обеспечивается, преимущественно, посредством специальных интегральных белков. Эти белки обычно делят на две группы: белковые каналы, формирующие в мембране сквозные гидрофильные каналы или поры, по которым и происходит транспорт, и белки-переносчики, способные связываться с частицами переносимого вещества с одной стороны мембраны и переносить их через бислой на другую сторону. Впрочем, иногда каналы ведут себя как переносчики и наоборот [4]. Кроме того, на мембране генерируется электрический потенциал, энергия которого также принимает участие в транспорте. Перенос частиц вещества может протекать как по градиенту его электрохимического потенциала, так и против него. В первом случае от клетки не требуются затраты энергии, процесс протекает пассивно и представляет собой диффузию. Если вещество переносится против градиента, то это активный транспорт, клетка вынуждена затратить для его осуществления метаболическую энергию. Чаще всего это энергия, запасенная в химических связях молекул АТФ, либо пирофосфата.

Ионы из-за плохой растворимости в липидах переносятся через мембрану с помощью белков-переносчиков, либо каналов. Однако в липидном бислое плазмалеммы могут возникать дефекты – липидные поры, которые служат «воротами» для жиронерастворимых веществ. Причины возникновения таких пор разнообразны: механическое повреждение, тепловые флуктуации поверхности бислоя, электрический пробой, замораживание, действие поверхностно-активных веществ, осмотическое давление, перекисное окисление липидов. Размеры пор могут достигать нескольких нанометров, но, в противоположность белко-

вым каналам, диаметр пор непостоянен, как и время их жизни. Тем не менее, в стрессовых условиях поры могут значительно повысить проницаемость мембраны для ионов [7].

Электрический потенциал, возникающий на плазмалемме, складывается из диффузионного потенциала, пассивной компоненты и потенциала, генерируемого особым трансмембранным белком – H^+ -АТФазой, активной компоненты, или электрогенного потенциала. Диффузионный потенциал определяется неравномерным распределением по обе стороны от плазмалеммы в основном трех ионов: K^+ , Na^+ и Cl^- . Активная составляющая трансмембранного потенциала растительной клетки формируется работой H^+ -АТФазы, протонного насоса, которая, гидролизую молекулы АТФ, переносит против градиента концентрации протоны на внешнюю сторону мембраны. В результате диффузии ионов натрия, калия и хлора, а также функционирования протонного насоса мембрана заряжается отрицательно с цитоплазматической стороны и положительно с внешней, то есть генерируется электрический потенциал, который у некоторых растительных клеток может достигать порядка -260 мВ. При этом вклад электрогенного потенциала в суммарную величину мембранного потенциала растительной клетки составляет более половины [6].

Мембранный потенциал играет важную роль в транспорте веществ в клетку и из нее. Отрицательный заряд на внутренней стороне мембраны способствует диффузии катионов по градиенту их химического потенциала, а в некоторых случаях способен обеспечить движение ионов и против него. Величина потенциала регулирует активность электрогенного насоса (H^+ -АТФазы), которая, удаляя из цитозоля метаболически продуцируемый H^+ , стабилизирует pH цитозоля и обеспечивает движущую силу для активного поступления ионов. Кроме того, состояние некоторых ионных каналов находится в зависимости от трансмембранного потенциала [4].

Тяжелые металлы в растениях. Тяжелые металлы – это металлы с атомным весом более 50 а.е., способные образовывать поливалентные катионы. Химически тяжелые металлы весьма активны. Многие из них, в частности, обладают высоким сродством к сульфгидрильным группам белков и небольших биологически активных молекул. Поэтому тяжелые металлы играют важную роль в метаболизме; они выступают либо в роли кофакторов для ферментов или необходимых составных частей других сложных белков, либо, наоборот, ингибируют работу белков-катализаторов. Некоторые тяжелые металлы, например, железо, необходимы живым организмам в относительно

высоких концентрациях. Другие (медь, цинк, никель, кобальт, молибден) требуются организмам в низких концентрациях, а в высоких вызывают различные патологические изменения, вплоть до гибели. Эти металлы входят в группу микроэлементов. Ртуть, свинец, кадмий, уран токсичны для организмов даже в низких концентрациях и не участвуют в нормальных биологических реакциях. Для таких металлов, как стронций, лантан и некоторых других не установлено токсичного действия и какой-либо физиологической роли [8]. Тяжелые металлы в норме присутствуют в окружающей среде в виде различных соединений, но хозяйственная деятельность человека часто приводит к значительным повышением содержания различных металлов в почве и воде.

Для нормальной жизнедеятельности растениям необходимы: медь, никель, цинк, железо, марганец, кобальт [9]. Медь входит в состав ферментов, осуществляющих окислительно-восстановительные реакции (аскорбатоксидазы, супероксиддисмутазы, цитохромоксидазы и др.). Примерно 50% меди, находящейся в хлоропластах, интегрировано в белок пластоцианин, осуществляющий перенос электронов между фотосистемами II и I. Кроме того, медь входит в состав рецепторов этилена [2, 4].

Негативное влияние меди связано с ее высокой реакционной способностью в окислительно-восстановительных реакциях. Например, она разрушает тиоловые группы белков, вызывая утрату их вторичной структуры. Поэтому медь в клетках находится только в связанном состоянии с особыми белками-шаперонами, которые транспортируют металл к медь-зависимым ферментам, участвующим в формировании правильной формы таких биокатализаторов [4, 8, 10]. Кроме того, показано, что медь может индуцировать такие же стрессовые ответы, что и ультрафиолетовое излучение у *Lemnagibba*, то есть повышать содержание активных форм кислорода и индуцировать синтез тех же флавоноидов, что и ультрафиолет [11].

Цинк, из-за своей способности образовывать тетраэдрические комплексы, участвует в стабилизации структуры многих ферментов и регуляторных белков. Марганец играет роль кофактора для таких ферментов, как Mn-супероксиддисмутазы, пируваткарбоксилазы, Mn-каталазы и других, участвует в реакциях фотосинтеза. Другие эссенциальные металлы также входят в состав разных биокатализаторов.

Транспорт ионов тяжелых металлов. Транспорт ионов тяжелых металлов в фитомассу растений через плазмалемму, тонопласт, мембраны аппарата Гольджи, митохондрий и хлоропла-

стов осуществляется посредством специальных белков-переносчиков, АТФаз, а также особой группы транспортных белков – ABC-транспортеров (от англ. ATP-bindingcassette). Переносчики принадлежат к COPT, ZIP, NPRAM и CDF семействам, АТФазы, транспортирующие тяжелые металлы против их электрохимических градиентов, относятся к P_{1В}-АТФазам. Кроме того, в транспорте ионов тяжелых металлов принимают участие различные хелатирующие агенты, фитосидерофилы, которые продуцируются растениями во внешнюю среду и ферменты плазмалеммы – редуктазы, которые восстанавливают некоторые окисленные формы металлов (Fe^{+3} , Cu^{+2}), что делает возможным взаимодействие восстановленных ионов со специфическими переносчиками [4, 5].

СОРТ-транспортеры. У разных организмов (дрожжей, млекопитающих, растений) выявлены небольшие интегральные белки, консервативные по строению, известные как CRT семейство транспортеров меди (рис. 3), обладающие высокой афинностью к Cu^{+} . Непосредственно у растений выделяют СОРТ-белки, отвечающие за перенос меди через различные мембраны. Эти белки состоят из трансмембранных доменов, которые образуют в мембране сквозную пору, и экстра- и интраклеточных участков, обогащенных метионином и цистеином. Ионы меди взаимодействуют с экстраклеточным участком переносчика, образуя связи с остатками метионина. Предполагается, что это вызывает конформационные изменения структуры белка, и захваченный ион переносится через пору в мембране. Пройдя мембрану, ион меди оказывается связанным с интраклеточным доменом белка, который обогащен цистеином. Установлено, что такой процесс транспорта не требует затрат энергии и может быть ингибирован добавлением в среду изоэлектрических ионов Ag^{+} , но не дивалентными ионами [5].

ZIP (ZRT, IRT-like Protein) – семейство транспортеров, ответственных за поступление в клетки Fe^{+2} и Zn^{+2} [12]. Белки IRT 1 из этого семейства также участвуют в доставке в клетки Mn^{+2} и Cd^{+2} [4]. ZIP-белки имеют 8 трансмембранных доменов с N- и C-концами на внешней стороне плазматической мембраны, металл-связывающий домен, богатый гистидином.

NRAMP (Natural Resistance-Associated Macrophage Protein). Белки этой группы не только регулируют бактерицидные свойства макрофагов животных, но также вовлечены в транспорт тяжелых металлов. В геноме арабидопсиса обнаружено 6 генов гомологичных генам NRAMP. Имеются данные, что с помощью этих белков происходит поглощение Mn^{+2} , Fe^{+2} и, вероятно, Cd^{+2} [13].

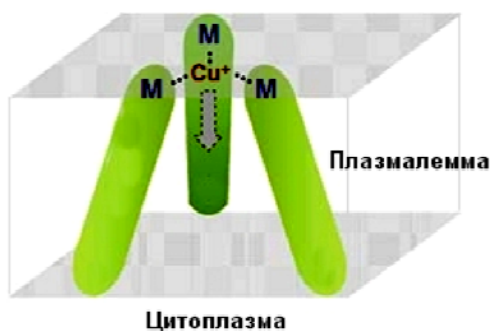


Рис. 3. Пространственная структура трансмембранных доменов человеческого Ctr. Остатки метионина из различных мономеров образуют связи с катионом Cu^+ во время его движения к цитоплазме [5]

Fig. 3. The spatial structure of transmembrane domains of the human Ctr. Residuum of methionine from different monomers forms the bonds with Cu^+ cation during its movement towards the cytoplasm [5]

Белки семейства CDF (Cation Diffusion Facilitator) выполняют функцию переносчиков преимущественно ионов Zn^{+2} , Cd^{+2} и Co^{+2} [14]. Члены этой группы имеют 6 трансмембранных доменов, особую N-концевую последовательность и С-терминальный катион-связывающий домен.

АТФазы Р-типа. Они образуют большое семейство транспортеров, обнаруженных у различных видов растений [2, 4] и вовлечены в мембранный транспорт целого ряда микроэлементов, а также потенциально токсичных для растительной клетки металлов. АТФазы Р-типа функционируют как насосы, перекачивающие тяжелые металлы через клеточные мембраны против градиентов концентрации с использованием энергии АТФ. Остатки гистидина и цистеина на С-конце обладают высокой металл-связывающей способностью. Разные группы таких АТФаз отвечают за транспорт разных тяжелых металлов. Например, белки HMA1 и HMA5 (HeavyMetalATPases) транспортируют медь [15].

АВС-транспортеры. Это семейство АТФ-связывающих мембранных белков обнаружено у представителей всех видов живых организмов. Они характеризуются наличием главных структурных особенностей: высокогидрофобного трансмембранного домена, содержащего 4 или 6 трансмембранных участков, и периферического (цитозольного) АТФ-связывающего домена. Большинство АВС-белков являются АТФ-зависимыми насосами, транспортирующими широкий ряд субстратов, в том числе ионы металлов. Есть данные, доказывающие роль АВС-транспортеров в переносе ионов Cd внутрь вакуоли в форме хелатов [4].

Характерно, что практически все переносчики тяжелых металлов имеют в своем составе серосодержащие аминокислоты (цистеин, метио-

нин) и/или цистеин, которые способны образовывать с ионами металлов координационные связи [5, 4, 11].

Хелаторы и шапероны. Как правило, тяжелые металлы не находятся в цитоплазме клеток в свободном состоянии, а лишь в форме хелатов [9, 11]. У растений хелатирующими агентами для тяжелых металлов являются: фитохелатины, металлотионеины, карбоновые и аминокислоты.

Фитохелатины — это небольшие, энзиматически синтезируемые пептиды, обогащенные цистеином. Присутствуют в клетках разных видов. Биосинтез фитохелатинов стимулируется многими металлами, включая: кадмий, ртуть, серебро, медь, никель, золото, свинец и цинк. Но именно Cd^{+2} является сильнейшим стимулятором [16]. В растениях фитохелатины являются главными хелаторами тяжелых металлов.

Металлотионеины — небольшие, широко распространенные белки, синтезируемые, в противоположность фитохелатам, на рибосомах. Они участвуют в детоксикации меди, депонировании цинка в цитоплазме. В зависимости от вида растения разные металлы по-разному влияют на синтез металлотионеинов [11, 16].

Ведутся работы по созданию трансгенных растений, обладающих высокой устойчивостью к тяжелым металлам и повышенной способностью к их накоплению. Первые успешные эксперименты в этом направлении были сделаны в 1989 г [16]. Были внедрены гены человеческого металлотионеина в табак и рапс. Такие растения обладали способностью переносить высокие концентрации кадмия в среде (до 100, а в некоторых случаях и до 200 мкМ). Гены разных организмов, отвечающих за синтез фитохелатинов, также были перенесены в геномы некоторых растений [17].

Карбоновые и аминокислоты также выступают в роли потенциальных лигандов для ионов тяжелых металлов из-за наличия атомов O, N и S. Лимонная кислота, предположительно, выступает в роли лиганда для Cd^{+2} , образует комплексы с Ni^{+2} у растений гипераккумуляторов никеля, а также участвует в накоплении ионов цинка и формировании устойчивости к ним. С никотином связывается Fe^{+2} и другие двухвалентные ионы [2, 4, 10].

Перечисленные выше соединения отвечают за обезвреживание и накопление тяжелых металлов. За внутриклеточный транспорт ионов к металл-зависимым белкам (ферментам, прежде всего) отвечают особые белки, называемые шаперонами. Хорошо изученными являются шапероны, переносящие медь. Такие белки выделены из разных организмов и обладают гомологией друг к

другу. Шаперон растения арабидопсис ССН «забирает» ионы меди от СОРТ-переносчика и транспортирует его к различным медь-зависимым ферментам. Ион меди, связанный с этим шапероном, не представляет опасности для других органических молекул в клетке [5, 11]. Показано, что такие шапероны способны взаимодействовать с АТФазой НМА5, которая удаляет избыток ионов меди из клеток того же арабидопсиса [5].

Таким образом, можно в общих чертах представить процессы поглощения ионов тяжелых металлов растениями.

На первом этапе ионы тяжелых металлов взаимодействуют с компонентами клеточной стенки. Клеточная стенка способна аккумулировать некоторые тяжелые металлы (медь, кадмий, свинец) в значительных количествах. Часть ионов с током воды переносится по апопласту на некоторые расстояния в растении. Такие металлы, как железо, вероятно, медь, восстанавливаются специальными ферментами оксидазами, локализованными на плазмалемме, и в восстановленном виде транспортируются белками-переносчиками. Транспорт происходит в соответствии с электрохимическими градиентами. Далее эссенциальные тяжелые металлы при участии особых белков-шаперонов доставляются к металл-зависимым биокатализаторам. Причем не только внутри одной клетки, но в граничные по плазмодесмам. Избыток необходимых металлов, а также металлы токсичные выводятся из метаболизма путем связывания их с различными хелаторами: металло-тионеинами, фитохелатинами, карбоновыми и аминокислотами. Меньшая часть таких комплексов остается в цитоплазме, большая – транспортируется в вакуоли с помощью АВС-переносчиков и АТФаз. Некоторые металлы клетка способна выкачивать обратно во внешнюю среду.

Однако, специфические механизмы поглощения тяжелых металлов, благодаря которым отличается способность разных видов или даже сортов одного вида накапливать их, до сих пор не выявлены. Плохо изучены механизмы транспорта отдельных металлов, а также влияния различных

факторов внешней среды на эти процессы. Это, конечно, требует дальнейшего изучения.

ЛИТЕРАТУРА

1. Галиулин Р.В., Галиуллина Р.А. // Вестн. РАН. 2008. Т. 78. № 3. С. 247–249;
Galiulin R.V., Galiulina R.A. // Vestnik Ross. Akademii Nauk. 2008. V. 78. N 3. P. 247–249 (in Russian).
2. Медведев С.С. Физиология растений: учебник. СПб.: Изд-во СПб ун-та. 2004. 336 с.;
Medvedev S.S. Phytophysiology. Textbook. SPb: SPb Un-t. 2004. 336 p. (in Russian).
3. Биология. Большой энциклопедический словарь / Гл. ред. М.С. Гиляров. М.: Больш. Рос. энциклоп. 2001. 864 с.;
Biology. Large encyclopaedic dictionary. Ed. M.S. Gilyarov. M.: Large Russian encyclopaedia. 2001. 864 p. (in Russian).
4. Алехина Н.Д., Балнокин Ю.В., Гавриленко В.Ф. Физиология растений. М.: ИЦ Академия. 2005. 640 с.;
Alekhina N.D., Balnokin Yu.V., Gavrilenko V.F. Phytophysiology. M.: ITs Akademiya. 2005. 640 p. (in Russian).
5. Peñarrubia L., Andrés-Colás N., Moreno J., Puig S. // J. Biol. Inorg. Chem. 2010. V. 15. P. 29–36.
6. Ченцов Ю.С. Введение в клеточную биологию. М.: ИКЦ Академкнига. 2004. 495 с.;
Chentsov Yu.C. Introduction to cell biology. M.: IKTs Akademkniga. 2004. 495 p. (in Russian).
7. Опритов В.А., Пятагин С.С., Ревитин В.Г. Биоэлектрогенез у высших растений. М.: Наука. 1991. 216 с.;
Opritov V.A., Pyatagin S.S., Revitin V.G. Bioelectrogenesis at higher plants. M.: Nauka. 1991. 216 p. (in Russian).
8. Биофизика. / Под ред. проф. В.Ф. Антонова. М.: Гуманит. ИЦВИАДОС. 2003. 288 с.;
Biophysics. Ed. V.F. Antonov. M.: Dumanit. ITsLADOS. 2003. 288 p. (in Russian).
9. Foulkes E.C. // Proceedings of the Society for Experimental Biology and Medicine. 2000. V. 223. P. 234–240.
10. Clemens S. // Planta. 2001. V. 212. P. 475–86.
11. Dučić T., Polle A. // Brazil. J. Plant Physiology. 2005. V. 17. P. 103–112.
12. Maser P. // Plant Physiology. 2001. V. 126. P. 1646–1667.
13. Thomine S. // Proceed. Nat. Acad. Sciences. 2000. V. 97. P. 4991–4997.
14. Paulsen I.T., Saier M.H. // J. Membrane Biology. 1997. V. 156. P. 99–103.
15. Argüello J.M. // J. Membrane Biology. 2003. V. 195. P. 93–108.
16. Mejáre M., Bülow L. // Trends in Biotechnology. 2001. V. 19. N 2. P. 113–119.
17. Howden R. // Plant Physiology. 1995. V. 107. P. 1059–1066.
18. Pilon M., Abdel-Ghany S.E., Cohu C.M., Gogolin K.A., Ye H. // Current Opinion in Plant Biology. 2006. V. 9. P. 256–263.

Н.Ф. Косенко, Н.В. Филатова, Ю.В. Пимков

КИНЕТИКА ТВЕРДОФАЗНОГО СИНТЕЗА МУЛЛИТА
ИЗ АКТИВИРОВАННЫХ ПРЕКУРСОРОВ

(Ивановский государственный химико-технологический университет)

e-mail: zyanata@mail.ru

Изучена кинетика твердофазного синтеза муллита $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ из гидроксида алюминия и метакремниевой кислоты. Гидратированные оксиды, полученные в активной форме в результате механической активации или совместного осаждения (прекурсоры), подвергали высокотемпературной обработке. Скорость реакции описана кинетическим уравнением первого порядка. Определены величины эффективных констант скорости и энергии активации. Подтверждено положительное влияние ввода затравочных кристаллов муллита на процесс накопления продукта.

Ключевые слова: муллит, твердофазный синтез, кинетика, прекурсоры, механоактивация, совместное осаждение, затравки кристаллов

ВВЕДЕНИЕ

Муллит $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ является неорганическим веществом, имеющим огромное значение в технологии высокотемпературных и химически стойких материалов [1, 2]. Для ускорения процесса муллитообразования и снижения его энергоемкости предложены различные способы: механическая активация [3-6], золь-гель синтез [7, 8], совместное осаждение [9, 10], допирование [11-15] и др. Имеется значительное число работ, посвященных исследованию кинетики и механизма реакции образования муллита [7, 8, 12, 14, 16-25]. Однако, учитывая большие различия в методах синтеза, сопоставление приведенных кинетических характеристик практически невозможно. Муллит получали из геля [7, 8]; из дифазного прекурсора, состоящего из кремнийорганического полимера, наполненного промышленными наночастицами $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ [18]; исходя из каолина [16, 17]; в присутствии добавок топаза [12]; с минерализаторами (B_2O_3 и AlF_3) и с добавкой каолинита [14]; из промышленных отходов [23]; в наноразмерных пленочных структурах на поверхности $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, полученных методом молекулярного наслаивания [24, 25]. Вследствие этого полученные кинетические параметры варьируются в широких пределах. Так, энергия активации кристаллизации муллита в работе [23] определена равной 431 кДж/моль [23], а в исследовании [18] – (677±60) кДж/моль.

Сунг [20], изучавший муллитообразование в условиях высоких температур (от 1600 до 1800 °С) использовал модель диффузии ионов Al^{3+} и Si^{4+} и получил константу скорости реакции образования муллита как функцию среднего коэффициента диффузии ионов Si^{4+} . Значение энергии активации

диффузии ионов Si^{4+} была установлена в пределах от 730 до 780 кДж/моль.

В настоящей работе предпринята попытка получить и сопоставить кинетические параметры процесса муллитообразования из активированных прекурсоров, исходя из гидроксида алюминия и метакремниевой кислоты.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали гидроксид алюминия $\text{Al}(\text{OH})_3$ «ч.д.а.», имеющий состав, мас. %: $\text{Al}(\text{OH})_3$ 99,0-99,5; SiO_2 0,25-0,1; Na_2O 0,5-0,3; прочие оксиды (TiO_2 , Fe_2O_3 , CaO) 0,1-0,05; метакремниевую кислоту H_2SiO_3 «ч.д.а.».

Механическую активацию (МА) смеси $\text{Al}(\text{OH})_3$ и H_2SiO_3 осуществляли в планетарной мельнице типа АГО-2 с водяным охлаждением в течение 10 мин. Шары и вещество загружали в барабан в соотношении 8:1. Компоненты предварительно смешивали, исходя из соотношения $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{SiO}_2 = 3:2$ (как в муллите).

В качестве затравки кристаллизации использовали муллит белый спеченный фирмы Cermatco (UK) состава, мас. %: SiO_2 23,50; Al_2O_3 76,0; TiO_2 0,05; CaO 0,05; Fe_2O_3 0,05; MgO 0,03; K_2O 0,10; Na_2O 0,16; фракция до 0,125 мм.

Муллитобразующую суспензию (МОС) получали совместным осаждением гидратных форм оксидов алюминия и кремния из раствора хлорида алюминия $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и метасиликата натрия $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ карбамидом $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$. Растворы солей смешивали в такой пропорции, чтобы обеспечить соотношение $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{SiO}_2 = 3:2$. Осадок отделяли центрифугированием и высушивали.

Неактивированную и механически обработанную смесь, а также высушенную МОС затем

подвергали высокотемпературному обжигу (800-1400 °С) в течение 10-240 мин.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Кинетика твердофазного синтеза (ТФС) из $\text{Al}(\text{OH})_3$ и H_2SiO_3 была изучена в следующих условиях:

- без предварительной МА;
- после МА в планетарной мельнице (ПМ) в течение 10 мин;
- то же с вводом 0,1% муллита в качестве затравки.

Для сравнения были получены кинетические параметры по образованию муллита из МОС.

Данные по накоплению муллита были обработаны по уравнению первого порядка, что было предложено для этой реакции еще Августини-ком [26]:

$$K_T = \frac{1}{\phi} \ln \frac{a}{a-x}, \quad (1)$$

где K_T – эффективная константа скорости, с^{-1} ; τ – время, с; a – начальное содержание Al_2O_3 в смеси, %; x – количество Al_2O_3 , вступившее в реакцию, %.

Содержание оксида алюминия в исходной смеси составляет:

$$a = 3M(\text{Al}_2\text{O}_3) \cdot 100 / 6M(\text{Al}(\text{OH})_3) = 49,00\%. \quad (2)$$

Теоретически возможное количество муллита, которое может образоваться в смеси, равно:

$$m_{\text{м, теор}} = a \cdot M(3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2) / 3M(\text{Al}_2\text{O}_3) = 68,25\%. \quad (3)$$

За выход муллита ($m_{\text{м}}$) был принят остаток, не растворимый в 20% плавиковой кислоте.

Содержание Al_2O_3 в образовавшемся муллите (x) рассчитывали как:

$$x = m_{\text{м}} \cdot m_{\text{м, теор}} \cdot 3M(\text{Al}_2\text{O}_3) / 100 \cdot M(3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2). \quad (4)$$

Обработка экспериментальных данных показала возможность применения указанной кинетической модели.

Рассчитанные величины констант скорости и энергии активации сведены в таблице. Величины E_a определяли графически в координатах уравнения Аррениуса (рисунок).

Полученные результаты свидетельствуют о большой зависимости скорости изучаемого процесса от условий его проведения.

Величина энергии активации для твердофазного синтеза без МА (350 ± 40 кДж/моль) близка к аналогичному значению для спекания корундового порошка на алюмоборфосфатном связующем – 410 ± 20 кДж/моль [27, 28]. В связи с этим можно предположить, что скорость реакции муллитообразования также определяется диффузией ионов Al^{3+} . В работе [20] установлено, что взаим-

ная диффузия Al^{3+} и Si^{4+} возможна в условиях более высоких температур (1600-1800 °С), причем энергия активации диффузии ионов кремния существенно выше значения, определенного нами, – 730-780 кДж/моль.

Таблица

Кинетические параметры реакции муллитообразования

Table. Kinetics parameters of reaction of mullite-forming

Условия проведения реакции	t, °С	Эффективная константа скорости K_T , $\text{с}^{-1} \cdot 10^5$	Энергия активации E_a , кДж/моль
ТФС без МА	1100	$0,23 \pm 0,00$	350 ± 40
	1200	$0,81 \pm 0,02$	
	1300	$8,2 \pm 0,2$	
	1400	50 ± 6	
ТФС после МА в ПМ	1000	$0,086 \pm 0,002$	280 ± 10
	1100	$0,65 \pm 0,03$	
	1200	$4,1 \pm 0,6$	
	1300	13 ± 0	
ТФС после МА в ПМ с вводом 0,1% затравки	900	$0,44 \pm 0,01$	150 ± 10
	1000	$1,3 \pm 0,1$	
	1100	$3,2 \pm 0,1$	
	1200	$7,2 \pm 0,2$	
ТФС из высушенной МОС	1300	24 ± 1	110 ± 10
	800	$0,74 \pm 0,02$	
	900	$0,85 \pm 0,04$	
	1000	$5,7 \pm 0,1$	
	1100	11 ± 1	
	1200	20 ± 1	
	1300	32 ± 4	

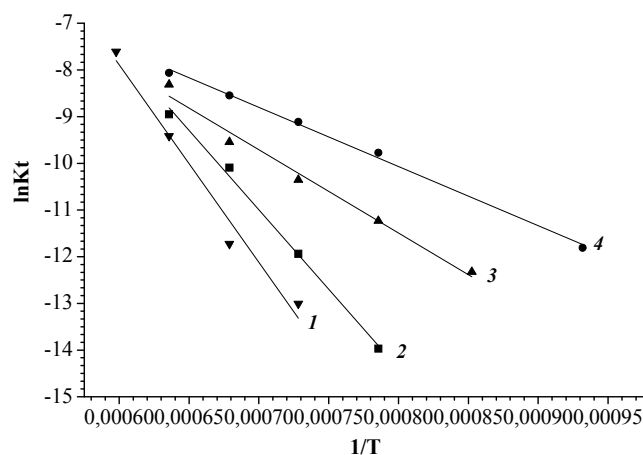


Рис. Зависимости в координатах уравнения Аррениуса для реакции муллитообразования в условиях обжига: смеси без МА (1); смеси после МА в ПМ (2); смеси после МА в ПМ в присутствии затравки (3); высушенной МОС (4)

Fig. Dependences in Arrhenius equation coordinates for mullite-forming reaction at burning conditions: mixture with no mechanical activation (1); mixture after the mechanical activation in the planetary mill (2); mixture after the mechanical activation in the planetary mill in the presence of mullite seed crystals (3); dried mullite-forming suspension (4)

МА, как и ожидалось, значительно ускоряет взаимодействие оксидных компонентов за счет интенсификации диффузионных процессов в результате накопления дефектов в кристаллической решетке. Еще к большему снижению энергетических затрат приводит МА с вводом затравки. Следовательно, присутствие частиц муллита в качестве затравок кристаллизации не только повышает выход образовавшегося продукта, как это было отмечено ранее [29, 30], но и способствует ускоренному образованию новой фазы.

Наибольшая скорость образования муллита наблюдается в высушенной муллитообразующей суспензии. Это объясняется, по-видимому, тем, что реагенты в смеси тонкодисперсных гидратированных частиц оксидов алюминия и кремния, осажденных совместно, присутствуют в основном в аморфном состоянии, а значит, имеют максимальную реакционную способность.

ЛИТЕРАТУРА

- Sarkar S., Sen A., Datta P., Maitra S., Bandyopadhyay N. // *Interceram* N. 3. 2006. V. 55. P. 162, 164, 166, 168, 170, 172.
- Schneider H., Okada K., Pask J. *Mullite and Mullite Ceramics*. Chichester: J. Wiley & Sons Ltd. 1994. 241 p.
- Фундаментальные основы механической активации, механосинтеза и механохимических технологий / Ред. Е.Г. Аввакумов. Новосибирск: Изд-во СО РАН. 2009. 343 с.;
The basic foundations of a mechanical activation, a mechanical synthesis and mechanochemical technologies / Ed. E.G. Avvakumov. Novosibirsk: Izd-vo SO RAN. 2009. 343 p.
- Temuujin J., MacKenzie K.J.D., Schmucker M., Schneider H., McManus J., Wimperis S. // *J. Eur. Ceram. Soc.* 2000. V. 20. N 4. P. 413-421.
- Карагедов Г.Р., Любушко Г.И. // *Химия в интересах устойчив. развития*. 1998. Т. 6. № 2-3. С.161-163;
Karagedov G.R., Lyubushko G.I. // *Khimiya v interesakh ustoich. razvitiya*. 1998. V. 6. N 2-3. P. 161-163 (in Russian).
- Kong L.B., Zhang T.S., Chen Y.Z., Ma J., Boey F., Huang H. // *Report 3 Asian Meeting on Electroceramics*. Singapore. 7-11 Dec. 2003. *Ceram. Int.* 2004. V. 30. N 7. P.1313-1317.
- Li D.X., Thomson W.J. // *J. Mater. Res.* 1990. V. 5. N 9. P. 1963-1969.
- Li D.X., Thomson W.J. // *J. Am. Ceram. Soc.* 1990. V. 73. N 4. P. 964-969.
- Bagchi B., Das S., Bhattacharya A. // *J. Am. Ceram. Soc.* 2009. V. 92. N 3. P. 748-751.
- Косенко Н.Ф., Пимков Ю.В., Филатова Н.Ф. // *Изв. вузов. Химия и хим. технол.* 2015. Т. 58. Вып. 12. С. 32-34;
Kosenko N.F., Pimkov Yu.V., Filatova N.V. // *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2015. T. 58. N 12. P. 32-34 (in Russian)
- Bagchi B., Das S., Bhattacharya A., Basu R., Nandy P. // *J. Amer. Ceram. Soc.* 2009. V. 92. N 3. P. 748-751.
- Вакалова Т.В., Иванченков А.В., Погребенков В.М. // *Новые огнеупоры*. 2004. № 10. С. 83-90;
Vakalova T.V., Ivanchenkov A.V., Pogrebenkov V.M. // *Novye огнеупоры*. 2004. N 10. P. 83-90 (in Russian).
- Вакалова Т.В., Иванченков А.В., Алексеев Е.В., Погребенков В.М. // *Новые огнеупоры*. 2004. № 9. С. 41-47;
Vakalova T.V., Ivanchenkov A.V., Alekseev E.V., Pogrebenkov V.M. // *Novye огнеупоры*. 2004. N 9. P. 41-47 (in Russian).
- Гончаров Ю.И. // *Стекло и керамика*. 2001. № 12. С. 23-26, 43;
Goncharov Yu.I. // *Steklo i keramika*. 2001. N 12. P. 23-26, 43 (in Russian).
- Kim H.S., Nicholson P.S. // *J. Amer. Chem. Soc.* 2002. V. 85. N 7. P. 1730-1734.
- Chen Y.-F., Wang M.-Ch., Hon M.-H. // *Scr. mater.* 2004. V. 51. N 3. P.231-235.
- Oyamada R. // *Denki kagaku*. 1981. V. 49. N 5. P. 286-292.
- Griggio F., Bernardo E., Colombo P., Messing G.L. // *J. Amer. Ceram. Soc.* 2008. V. 91. N 8. P. 2529-2533.
- Holm J.L. // *J. Mat. Sci. Lett.* 2002. V. 21. P. 1551-1553.
- Sung Y.-M. // *Acta Mater.* 2000. V. 48. N 9. P. 2157-2162.
- Балашов Д.В. // *Сб. науч. тр. Ставроп. гос. техн. ун-та. Сер. физ.-хим.* 2001. № 5. С. 33-39;
Balashov D.V. // *Sb. nauch. tr. Stavrop. gos. tekhn. un-ta. Ser. fiz.-khim.* 2001. N 5. P. 33-39 (in Russian).
- Игнатова Т.С. // *Изв. АН СССР. Неорган. материалы*. 1981. Т. 17. № 7. С. 1263-1266;
Ignatova T.S. // *Izv. AN SSSR. Neorgan. materialy*. 1981. T. 17. N 7. P. 1263-1266 (in Russian).
- Vieira S.C., Ramos A.S., Vieira M.T. // *Ceram. Int.* 2007. V. 33. N 1. P. 59-66.
- Смирнова Ж.Н. // *ЖОХ*. 1995. Т. 65. Вып. 2. С. 199-204;
Smirnova Zh.N. // *Zhurn. Obshcheiy khimii*. 1995. V. 65. N 2. P. 199-204 (in Russian).
- Гусаров В.В. // *Докл. АН СССР*. 1997. Т. 357. № 2. С. 203-205;
Gusarov V.V. // *Dokl. AN USSR*. 1997. V. 357. N 2. P. 203-205 (in Russian).
- Дегтярева Э.В. // *Науч. труды УкрНИИ огнеупоров*. 1968. Вып. 9. С. 62-81;
Degtyaryova E.V. // *Nauch. Trudy UkrNII ogneuporov*. 1968. N 9. P. 62-81 (in Russian).
- Косенко Н.Ф., Филатова Н.В., Денисова О.П. // *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2004. Т. 47. Вып. 7. С. 113-116;
Kosenko N.F., Filatova N.V., Denisova O.P. // *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2004. V. 47. N 7. P. 113-116 (in Russian).
- Косенко Н.Ф., Филатова Н.В., Грехнев А.Ю. // *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2006. Т. 49. Вып. 4. С. 56-58;
Kosenko N.F., Filatova N.V., Grekhnev A.Yu. // *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2006. T. 49. N 4. P. 56-58 (in Russian).
- Kim D.H., Shim K.B., Kim I.S. // *101st Annual Meeting and Exposition "Setting the Pace for the Next Century"*. Indianapolis. Indiana. Apr. 25-28. 1999. P. 379.
- Sacks M.D., Lin Y.-J., Scheffle G.W., Wang K., Bozkurt N. // *J Am. Ceram. Soc.* 1995. 78(11). P. 2897-2906.

УДК 661.8

Н.П. Шабельская, С.И. Сулима, Е.В. Сулима, А.И. Власенко

ИЗУЧЕНИЕ ОСОБЕННОСТЕЙ СИНТЕЗА НАНОРАЗМЕРНОГО ФЕРРИТА ЦИНКА

(Южно-Российский государственный технический университет
(Новочеркасский политехнический институт))
e-mail: nina_shabelskaya@mail.ru

В работе изучен процесс образования нанокристаллического феррита цинка. Полученные образцы охарактеризованы с помощью методов РФА, ВЕТ, сканирующей электронной микроскопии. Синтезированные материалы имеют развитую поверхность, средний размер кристаллитов, определенный по уравнению Дебая-Шеррера, составляет 3 нм.

Ключевые слова: шпинели, ферриты, уравнение Дебая-Шеррера

ВВЕДЕНИЕ

Оксидные системы со структурой шпинели на основе ферритов переходных элементов с общей формулой MFe_2O_4 (М – двухвалентный катион) являются одним из примеров материалов с полифункциональными свойствами. Большинство ферритов-шпинелей на основе феррита цинка $ZnFe_2O_4$ относятся к магнитомягким материалам [1], также известно их применение как диэлектриков [2], сенсоров, катализаторов [3-5]. Несмотря на многолетние исследования оксидных ферритных систем, интерес к таким объектам не ослабевает и в наши дни.

В последние годы все чаще внимание исследователей обращено к изучению возможностей синтеза наноразмерных материалов со структурой шпинели [6, 7]. Нанокристаллические материалы обладают рядом преимуществ по сравнению с хорошо окристаллизованными поликристаллическими образцами. Особенно важным данное обстоятельство выступает в процессах, связанных с реакциями на поверхности веществ – адсорбционными, каталитическими – в которых решающим фактором эффективности процесса является количество активных центров на единицу массы образца. В этой связи особое внимание уделяется получению образцов с развитой поверхностью. К традиционным методам получения шпинелей относятся керамический (из оксидов соответствующих металлов) [2, 8], разложение гидроксидов и солей [8]. Для получения мелкокристаллических

образцов используют различные методы, в частности – разложения органического компонента реакционной смеси, в качестве которого могут выступать глицин [6], лимонная кислота [9], мочевины [10] и другие. Целью настоящего исследования являлось изучение возможности синтеза наноразмерного феррита цинка и характеристика его морфологических особенностей.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходными веществами для получения образцов служили растворы с концентрацией 1,0 моль/л, приготовленные из $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ квалификации «х.ч.». Смесь растворов в соотношении нитрат железа (III) : нитрат цинка (II) = 2 : 1 помещали в реакционный сосуд из нержавеющей стали, добавляли 15 мл 25%-ного водного раствора аммиака, затем смешивали с 25 мл раствора лимонной кислоты концентрации 6,25 моль/л, выпаривали до образования сухого остатка и подвергали термообработке до полного разложения органической составляющей.

Фазовый состав изучали на дифрактометре ARL X'TRA, использовали $Cu-K\alpha$ излучение. Уточнение структуры фаз, входящих в образцы, проводили по рефлексам 220, 311, 222, 422, 333, 440. Фотографии образцов были получены на сканирующем электронном микроскопе. Определение площади поверхности проводили методом BET на аппарате ChemiSorb 2750 в ЦКП «Нанотехнологии» НИИ Нанотехнологий и новых материалов Южно-Российского государственного

го политехнического университета (НПИ) им. М.И. Платова.

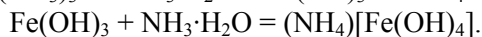
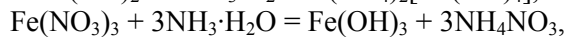
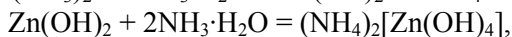
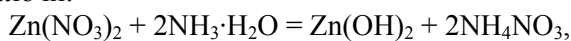
Расчет среднего размера кристаллов D , нм, проводили по уравнению Дебая-Шеррера [3] по линии 311:

$$D = 0,9 \cdot \lambda / (B \cdot \cos \theta),$$

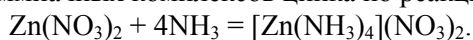
где $\lambda = 1,5406$ нм – длина волны, B – полная ширина пика на уровне половины интенсивности, θ – угол дифракции.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

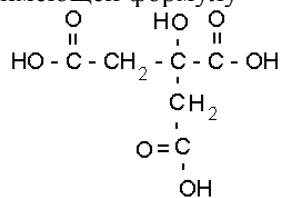
В ходе приготовления образцов при смешивании растворов исходных солей с раствором аммиака сначала наблюдали образование аморфного осадка бурого цвета, затем его растворение. По-видимому, в системе протекают реакции образования гидроксидов и их растворение в избытке щелочи:



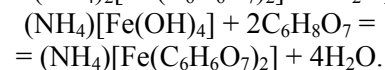
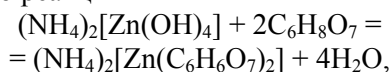
В рассматриваемых условиях возможно также протекание процессов формирования нанодисперсных порошков оксидов железа и феррита цинка [11], которые в дальнейшем могут выступать в качестве зародыша образования целевого продукта, и аммиачных комплексов цинка по реакции



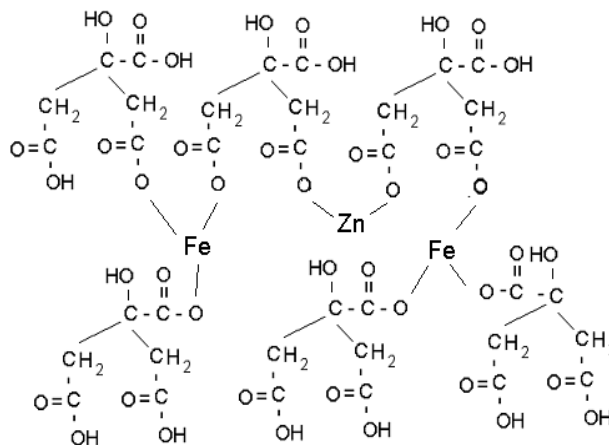
При введении в систему раствора лимонной кислоты, имеющей формулу



возможно образование комплексных соединений (подобно отмеченным в [9] для хром-содержащих систем) по реакциям

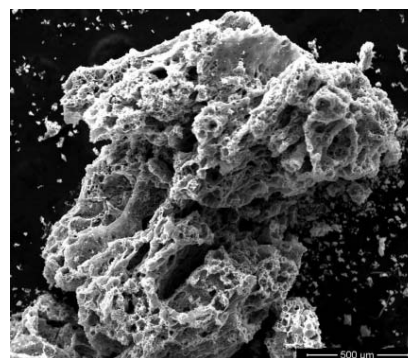
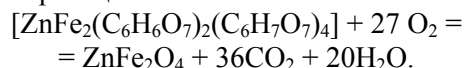


Изучение морфологии поверхности полученных материалов (рис. 1) позволяет сделать вывод, что, поскольку образцы имеют пористую каркасную структуру, в их формировании принимали участие прекурсоры аналогичной формы. Подобное явление было отмечено, например, при образовании нановискеров Fe_2O_3 и Co_3O_4 в [12]. В этой связи можно предположить, что формирование феррита цинка протекает через стадию образования хелатных комплексов переходных элементов, имеющих разветвленную структуру,

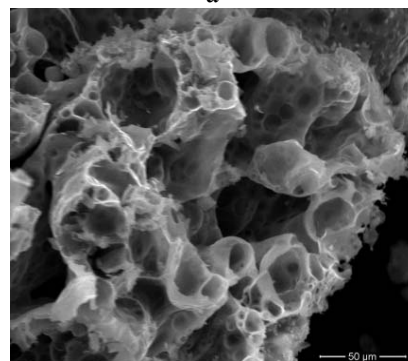


в соответствии с возможным уравнением реакции $(\text{NH}_4)_2[\text{Zn}(\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_7)_2] + 2(\text{NH}_4)[\text{Fe}(\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_7)_2] = [\text{ZnFe}_2(\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_7)_2(\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_7)_4] + 4\text{NH}_3.$

При дальнейшей термообработке прекурсоры разлагаются с интенсивным выделением газообразных веществ и формированием конечного продукта реакции



а



б

Рис. 1. Микрофотография образца феррита цинка (II). Увеличение: а) $\times 150$; б) $\times 1274$

Fig. 1. Microphoto of sample of zinc ferrite. Magnification: а) $\times 150$; б) $\times 1274$

Подтверждением предложенного механизма реакции может являться указанная в [9] возможность использования прекурсоров – комплексных солей переходных элементов – в синтезе оксидных соединений.

По имеющимся сведениям [13], протеканию процесса способствует экзотермическая реакция разложения нитрата аммония, образующегося при взаимодействии растворов солей с водным раствором аммиака.

Процесс завершается образованием желтой пористой массы. При дальнейшем нагревании формируется кристаллический порошок кирпично-коричневого цвета ячеистой структуры с пора-

ми большого диаметра (рис. 1). Площадь удельной поверхности, измеренная методом BET, составляет $453 \text{ м}^2/\text{г}$.

Согласно результатам рентгенофазового анализа (рис. 2) образец представляет собой феррит цинка (II) со структурой кубической шпинели (Franklinite, PDF Number 010-70-6490). Параметр элементарной ячейки $a = 0,84440 \text{ нм}$.

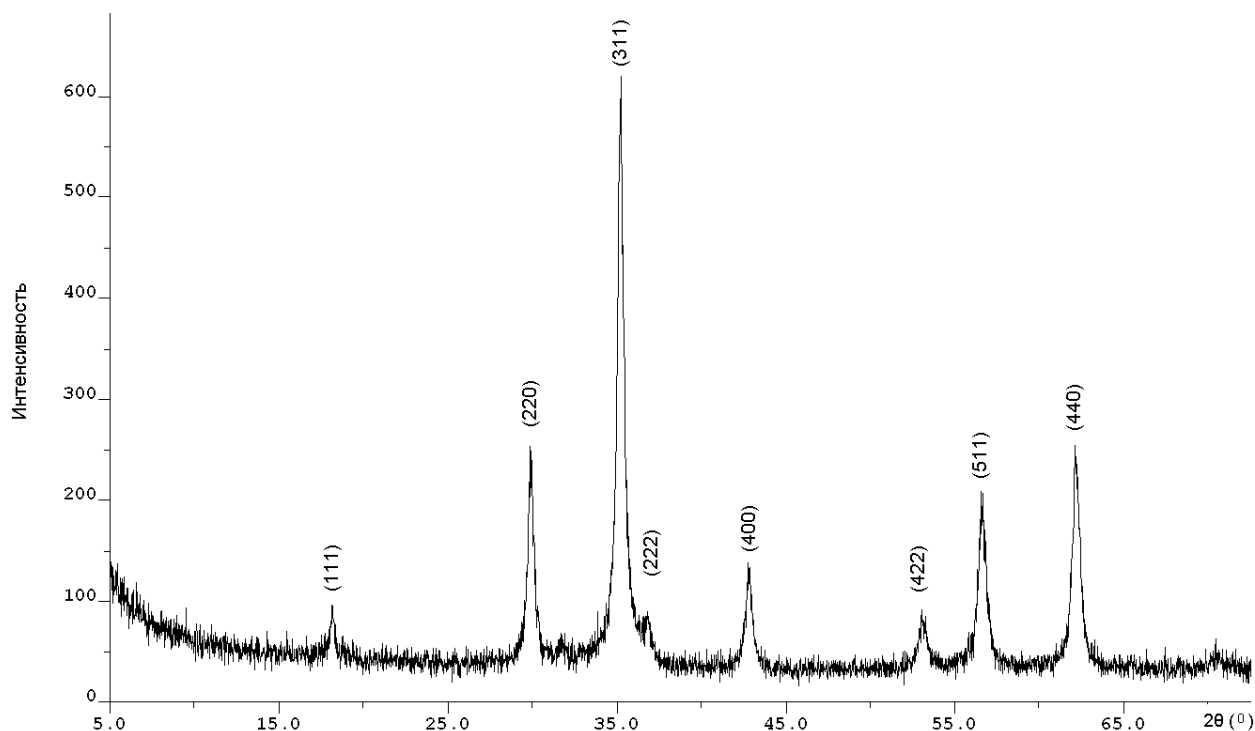


Рис. 2. Рентгенограмма образца феррита цинка (II)
Fig. 2. X-ray pattern of sample of zinc ferrite (II)

Расчет среднего размера кристаллитов по уравнению Дебая-Шеррера по наиболее интенсивной линии дает результат $D = 3,0 \text{ нм}$.

Таким образом, проведен синтез нанокристаллического феррита цинка. В отличие от широко используемого в современной технологии наноразмерных керамических материалов метода Печини [7], предложенная методика не требует использования опасного для здоровья этиленгликоля.

ВЫВОДЫ

Изучен процесс образования наноразмерного феррита цинка. Предложен механизм образования структуры образцов, включающий стадию формирования комплексных соединений и их последующего разрушения при нагревании. Обсуждена возможность получения гомогенной смеси, приводящей к формированию каркасной структуры феррита цинка. Определен по формуле Дебая-Шеррера средний размер кристаллитов образующегося феррита цинка, который составил

3 нм. Полученные образцы имеют сильно развитую поверхность и могут представлять интерес в качестве катализаторов, адсорбентов.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Chen N., Mu G., Pan X., Gan K., Gu M.** // Mat. Scien. Eng. B. 2007. V. 139. P. 256–260.
2. **Ajmal M., Maqsood A.** // Mat. Scien. Eng. B. 2007. V. 139. P. 164–170.
3. **Jang. J.S., Hong S.J., Lee J.S.** // J. Korean Phys. Soc. 2009. V. 54. N 1. P. 204–208.
4. **Гордина Н.Е., Ильин А.А., Ильин А.П., Орлова М.В., Смирнов Н.Н.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2010. Т. 53. Вып. 5. С. 86–90;
Gordina N.E., Ilin A.A., Ilin A.P., Orlova M.V., Smirnov N.N. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2010. V. 53. N 5. P. 86–90 (in Russian).
5. **Дубова И.А., Ильин А.А., Ильин А.П., Румянцев Р.Н.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2012. Т. 55. Вып. 10. С. 62–64;
Dubova I.A., Ilin A.A., Ilin A.P., Rumyanzev R.N. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2012. V. 55. N 10. P. 62–64 (in Russian).
6. **Priyadharsini P., Pradeep A., Chandrasekaran G.** // J. Magnetism Magnetic Mat. 2009. V. 321. P. 1898–1903.

7. Mouallem-Bahout M., Bertrand S., Pena O. // J. Sol. St. Chem. 2005. V. 178. P. 1080-1086.
8. Gaikwad R.S., Chae S.-youn, Mane R.S., Cai-Gangri, Han Sung-Hwan, Joo Oh-Shim // Internat. J. Hyd. Energy. 2010. V. 35. P. 6549-6553.
9. Gabriel C., Raptopoulou C.P., Drouza C., Lalioti N., Sali-foglou A. // Polyhedron. 2009. V. 28. P. 3209–3220.
10. Jiang W., Cao Z., Gu R., Ye X., Jiang C., Gong X. // Smart Mater. Struct. 2009. V. 18. P. 125013 (4pp).
11. Gopalan E.V., Al-Omari I.A., Malini K.A., Joy P.A., Kumar D.S., Yoshida Y., Anantharaman M.R. // J. Mag-netism Magnetic Mat. 2009. V. 321. P. 1092–1099.
12. Красильников В.Н., Гырдазова О.И., Базуев Г.В. // Журн. неорг. хим. 2008. Т. 53. № 12. С. 1984-1991; Krasil'nikov V.N., Gyrdasova O.I., Bazuev G.V. // Russ. J. Inorg. Chem. 2008. V. 53. N 12. P. 1854-1861.
13. Багамадова А.М., Мамедов В.В., Асваров А.Ш., Ома-ев А.К., Махмудов С.Ш. // Ж. технич. физ. 2012. Т. 82. Вып. 4. С. 156-158; Bagamadova A.M., Mamedov V.V., Asvarov A.Sh., Omaev A.K., Makhmudov S.Sh. // Zhurn. Tekh. Fiziki. 2012. V. 82. N 4. P. 156-158 (in Russian).

Кафедра общей и неорганической химии

УДК 661.721: 66.095

Л.Н. Морозов, Ю.Л. Павлов, Е.С. Тимошин, О.Ю. Алекперов

ОКИСЛИТЕЛЬНАЯ РЕАКТИВАЦИЯ МЕДЬСОДЕРЖАЩЕГО КАТАЛИЗАТОРА СИНТЕЗА МЕТАНОЛА

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

Исследовано изменение фазового состава и каталитических свойств медьсодер-жащего катализатора для синтеза метанола, дезактивированного в условиях промыш-ленной эксплуатации, при его окислительно-восстановительной обработке. Показана возможность и подобраны условия проведения процесса частичной реактивации ката-лизатора с увеличением времени его пробега.

Ключевые слова: синтез метанола, дезактивация, реактивация катализатора

Современные низкотемпературные катализаторы для синтеза метанола основаны на композиции оксидных соединений меди, цинка, алюминия и хрома. Для таких катализаторов как медный, так и цинковый компонент выполняют определенную роль в собственно химических превращениях реагентов при образовании метанола. Оксид цинка, наряду с функцией диспергатора оксида меди, является своего рода буфером для накопления активного водорода для последующего гидрирования оксидов углерода. При этом эффект присутствия оксида цинка проявляется даже при пространственном разделении медного и цинкового компонентов в катализаторе за счет эффекта спилловера водорода [1-3]. Важнейшим условием является возможность обратимых фазовых переходов медного компонента при его восстановлении-реокислении, что определяет высокую активность катализатора [4]. Поэтому только увеличение дисперсности меди еще не приводит к большому эффекту в плане увеличения активности катализатора по метанолу.

Ранее [5], для более простой реакции – окисления монооксида углерода, был обнаружен

эффект повышения активности медьсодержащих катализаторов при их восстановительно-окислительной обработке, что объяснялось увеличением дисперсности и дефектности медного компонента. Поскольку в промышленных агрегатах синтеза метанола имеют место операции окислительной пассивации катализаторов при остановках с последующим выводом реактора на нормальный технологический режим, можно ожидать изменения их каталитических свойств. Присутствие кислорода в синтез-газе приводит к снижению активности катализатора в промышленных условиях его эксплуатации. При концентрации кислорода выше 1 об.% начинается заметное агрегирование кристаллитов, в том числе оксида цинка, за счет тепловыделения по экзотермической реакции горения компонентов синтез-газа [6]. Поэтому изучение изменения свойств катализатора при операциях, связанных с применением кислорода, имеет практический интерес.

При испытаниях катализаторов в лабораторных условиях при атмосферном давлении с помощью хроматографического анализа фиксируется только основной продукт – метанол, количе-

ство которого, в общем, отражает изменение активности катализатора при дезактивации и окислительно-восстановительных обработках. Следует заметить, что активность катализатора, дезактивированного в промышленной колонне синтеза, ~ в 3 раза ниже свежего, что существенно отличается от показателей работы катализатора в промышленных условиях. Как было показано модельными расчетами [7], при работе в составе рецикловой схемы производительность колонны синтеза становится менее чувствительной к изменению активности катализатора. При постоянной концентрации метанола на входе в колонну его концентрация на выходе и производительность аппарата растут с увеличением активности катализатора (характеризуется величиной предэкспоненты константы скорости реакции). Однако параметрическая чувствительность колонны в отношении активности катализатора оказывается существенно ниже, когда она работает в составе рецикловой схемы. Это обусловливается изменением состава циркуляционного газа, т.к. уменьшение степени переработки водорода и оксидов углерода, как результат меньшей каталитической активности, компенсируется увеличением скорости реакции за счет их более высокой концентрации, и снижение производительности аппарата оказывается не столь значительным. Таким образом, изменение внутреннего параметра объекта – активности катализатора вызывает изменение внешнего параметра для колонны – состава циркуляционного газа, что поддерживает приемлемый режим работы всей схемы.

По результатам лабораторных исследований было установлено, что при определенных режимах окисления (температура и концентрация кислорода в смеси) возможно частичное восстановление активности катализатора, дезактивированного как в условиях лабораторных исследований, так и при промышленной эксплуатации. В температурном диапазоне 100-300 °С лучшие результаты были получены при реокислении катализатора при 175 °С газом с низкой (~1 об.%) концентрацией кислорода (табл. 1).

Фазовый состав и дисперсность соединений меди и цинка оценивали по данным рентгенографии, где снимали рентгенограммы исходного катализатора в окисленном состоянии и после восстановления водородом. Восстановление проводили газовой смесью ~20 об.% водорода в аргоне при ступенчатом подъеме температур от 150 до 250 °С, после этого катализатор охлаждали в токе инертного газа. Свежий катализатор характеризуется ярко выраженными рефлексами оксида меди и слабо выраженными рефлексами оксида цинка. Острый рефлекс при $2\theta \approx 26$ гр. относится к угле-

роду, поскольку графит (1-2%) добавляется при таблетировании катализаторной массы (рисунок). После восстановления фаза оксида меди исчезает и появляются характерные рефлексы металлической меди, оценочный размер кристаллита которой составляет ~80 Å; также более четко проявляется рефлекс оксида цинка, который совпадает с таковым для оксида меди, $2\theta \approx 36$ гр. На рентгенограмме отработанного катализатора идентифицируются рефлексы, соответствующие фазам оксидов меди (I и II) и цинка. Данные рефлексы более четко очерчены, что говорит о существенно меньшей дисперсности этих соединений по сравнению со свежим катализатором. При восстановлении отработанного катализатора медный компонент также проявляется в виде металла, средний размер кристаллита составляет ~150 Å, что в два раза выше, чем в свежем катализаторе. Термообработка дезактивированного катализатора на воздухе при температуре 300 °С в течение 3 ч приводит к более глубокому окислению медного компонента от Cu_2O к CuO . Восстановление прокаленного таким образом катализатора качественно не изменяет его фазовый состав по сравнению с начальной картиной: медный компонент фиксируется в виде фазы низкодисперсного металла, размеры кристаллитов оксида цинка также существенно больше, чем в свежем катализаторе.

Таблица 1

Лабораторные испытания катализатора при атмосферном давлении

Table 1. Laboratory tests of the catalyst at atmospheric pressure

№ п/п	Способ обработки катализатора	Производительность при 275 °С, мкмоль/с·г	Активность по отношению к свежему катализатору, %	Степень реактивации катализатора, %
1	Свежий катализатор	0,0365	100,0	-
2	Дезактивирован в лабораторных условиях	0,0234	64,1	100,0
3	Реокислен 175 °С, воздух	0,0296	81,1	126,5
4	Отработанный из промышленной колонны синтеза	0,0105	28,8	100,0
5	Реокислен 175 °С, 1% O_2/N_2	0,0162	44,4	154,3
6	Реокислен 175 °С, воздух	0,0120	32,9	114,3

Опытно-промышленные испытания по окислительно-восстановительной регенерации катали-

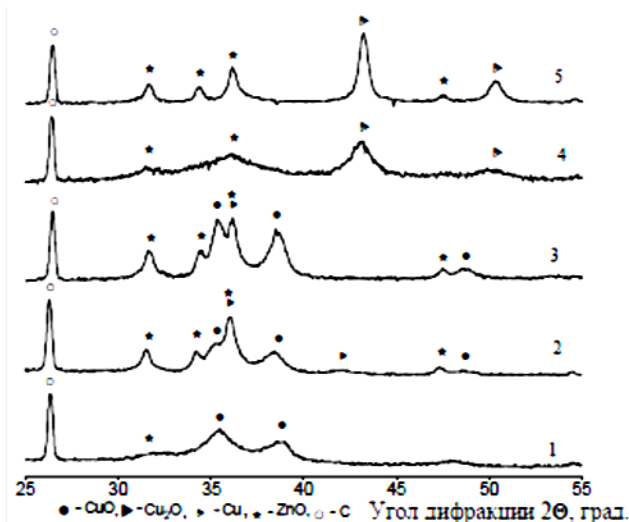


Рис. Рентгенограммы метанольного катализатора $\text{CuO} \cdot \text{ZnO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ (44 мас.% Cu), прошедшего окислительно-восстановительную обработку: 1 – свежий катализатор, 2 – отработанный катализатор, 3 – отработанный катализатор прокален на воздухе при 300 °C, 4 – свежий катализатор восстановлен водородом при 250 °C, 5 – отработанный катализатор восстановлен водородом при 250 °C

Fig. X-ray pattern of methanol catalyst $\text{CuO} \cdot \text{ZnO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ (Cu mass 44%) after redox treatment: 1 – fresh catalyst, 2 – spent catalyst, 3 – spent catalyst after annealing in air at 300 °C, 4 – fresh catalyst reduced with hydrogen at 300 °C, 5 – spent catalyst reduced with hydrogen at 250 °C

затора синтеза были реализованы в производстве метанола в колонне с объемом загрузки ~5 т. Окисление катализатора проводили азото-воздушной смесью с начальной концентрацией кислорода ~0,3 об.% при температуре ~130 °C и давлении в системе 0,35 МПа. Постепенно концентрацию кислорода увеличили до 2,5 об.%, при этом температура в слое поднималась до 190-210 °C; в конце процесса концентрация кислорода составила ~8,0%, а температура не превышала 240 °C. Окислительная операция продолжалась в течение 60 ч. Затем, после охлаждения катализатора до 130 °C и его продувки азотом (содержание кислорода менее 0.3 об.%), начинали подачу водорода в

систему. Начальная температура восстановления ~135 °C, концентрация водорода в газовой смеси ~2,5 об.%, давление в системе 1,1 МПа. В первый час восстановления температура поднялась до ~150 °C, конечная температура не превышала 190 °C при концентрации водорода ~8 об.%. Продолжительность восстановления составила 25 ч. Далее агрегат был переведен в продуцирующий режим синтеза метанола.

В промышленной колонне синтеза эксплуатацию катализатора начинают при возможно более низкой температуре, так, чтобы снизить интенсивность процесса спекания активного медного компонента. В данном случае температура на входе в первый слой свежего катализатора составляла 216 °C, а на выходе из последнего слоя – 249 °C. При длительной эксплуатации (~3 лет) катализатор постепенно дезактивируется, и, чтобы поддерживать расчетную производительность агрегата, температуру повышают. В данном случае температура на входе в первый слой составила 245 °C, а на выходе из последнего слоя – 286 °C. Селективность катализатора при этом также ухудшается, суммарное содержание побочных продуктов увеличилось в 3-4 раза. Среди побочных веществ растет доля более тяжелых кислородсодержащих продуктов (алифатические спирты) и уменьшается доля относительно коротких углеводородов (табл. 2).

После проведения операции окисления-восстановления катализатора наблюдается некоторое улучшение его каталитических свойств как в отношении производительности по целевому продукту, так и селективности; хотя температурный режим в слое остается на высоком уровне. Следует заметить, что после реактивации в продуктах существенно уменьшается доля парафиновых углеводородов. Через относительно непродолжительное время эксплуатации селективность снижается до уровня дезактивированного катализатора.

Таблица 2

Параметры эксплуатации катализатора в промышленной колонне синтеза

Table 2. Parameters of catalyst operation in an industrial column of synthesis

№ п/п	Время и режим эксплуатации катализатора	Температура в слое, вход/выход, °C	Съем метанола, $\frac{\text{т метанола}}{\text{т нм}^3 \text{СГ}}$	Образование побочных продуктов			
				Содержание примесей, ppm	Метил-формиат, мас.доля	Спирты C_2 -, мас.доля	Угле-водороды, мас.доля
1	Свежий катализатор (80 сут эксплуатации)	216/249	0,421	235	0,29	0,45	0,09
2	Длительная эксплуатация (перед реактивацией)	245/286	0,403	870	0,17	0,53	0,09
3	После реокисления	243/271	0,433	640	0,20	0,54	0,06
4	Реокисленный (45 сут эксплуатации)	243/282	0,418	911	-	-	-

Согласно результатам исследований [9], маршруты образования метанола и более высоких спиртов имеют общие стадии, поэтому изменения селективности по мере дезактивации катализатора по целевому и побочным продуктам оказываются взаимосвязанными. Существенного изменения дисперсности оксидных соединений меди и цинка после проведения окислительно-восстановительной обработки катализатора не наблюдается, однако это не исключает формирование их более дефектной и химически активной структуры. Вместе с этим, при данной окислительной обработке происходит удаление с поверхности катализатора различных углеводородных частиц и поверхностных соединений, некоторые из которых являются интермедиатами при образовании наблюдаемых продуктов. Как правило, дезактивация катализатора вызвана сразу несколькими причинами, в числе которых спекание мелких кристаллитов и блокировка активной поверхности углеводородами [10]. В этой связи относительно кратковременный положительный эффект от окислительно-восстановительной операции может быть обусловлен «очисткой» поверхности катализатора от нежелательных углеводородов и повышением активности меди за счет увеличения ее дефектности.

Влияние размеров кристаллитов активного компонента на селективность катализатора может быть обусловлено изменением концентраций различных поверхностных интермедиатов при изменении степени окисления поверхности меди. Согласно результатам исследования активности ряда медьсодержащих катализаторов с широким диапазоном дисперсности медного компонента, размер кристаллитов оксида меди определяет степень окисления меди в каталитических реакциях с участием реагентов, содержащих кислород [10]. Наблюдаемый эффект может быть интерпретирован в рамках теории взаимодействия катализатора и компонентов реакционной среды [11], согласно которой сопряжение стадий каталитической реакции и химической реакции формирования твердого тела, где скорость диффузионного переноса активного кислорода в объеме твердого тела зависит от его дисперсности, определяет концентрацию активных центров для катализа. Поэтому соотношение поверхностных метиленовых и кислородсодержащих частиц изменяется с увеличением размеров кристаллитов меди, что и выражается в ухудшении селективности катализатора по метанолу.

ВЫВОДЫ

1. Дезактивация медьсодержащего катализатора в условиях промышленного синтеза метанола обуславливается расслоением фазы твердых растворов и укрупнением кристаллитов оксидов меди и цинка.

2. Наряду с уменьшением производительности по метанолу дезактивация катализатора сопровождается увеличением количества более длинных кислородсодержащих и парафиновых углеводородов.

3. Путем проведения операции реокисления-восстановления дезактивированного катализатора удастся на некоторое время частично восстановить его начальные каталитические свойства – производительность и селективность по целевому продукту.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Khassin A.A., Minyukova T.P., Yurieva T.M.** // *Mendeleev Commun.* 2014. V. 24. P. 67-74.
2. **Burch R., Golunski S.E., Spencer M.S.** // *J. Soc. Faraday Trans.* 1990. V. 86. N 15. P. 2683-2691.
3. **Морозов Л.Н., Костров В.В., Кириллов И.П.** // Вопросы кинетики и катализа. Иваново. ИГХТУ. 1980. С. 115-119; **Morozov L.N., Kostrov V.V., Kirillov I.P.** The problems of Kinetic and Catalysis: collection of articles. Ivanovo. ISUCT. 1980. P. 115-119 (in Russian).
4. **Юрьева Т.М., Плясова Л.М., Кригер Т.А., Макарова О.В.** // Кинетика и катализ. 1995. Т. 36. № 5. С. 769-773; **Yurieva T.M., Plyasova L.M., Kriger T.A., Makarova O.V.** // *Kinetika i Kataliz.* 1995. V. 36. N 5. P. 769-773 (in Russian).
5. **Морозов Л.Н., Новиков Е.Н., Костров В.В.** // Вопросы кинетики и катализа. Иваново. ИГХТУ. 1984. С. 14-18; **Morozov L.N., Novikov Ye.N., Kostrov V.V.** // The problems of Kinetics and Catalysis: collection of articles. Ivanovo. ISUCT. 1984. P. 14-18 (in Russian).
6. **Атрошенко В.И., Слабун И.А., Рыжак И.А., Гавря Н.А., Горюшко О.Н.** // Вест. Харьк. политех. ин-та. 1978. № 147. С. 12-16; **Athroschenko V.I., Slabun I.A., Ryzhak I.A., Gavrya N.A., Goroshko O.N.** // *Vest. Kharkov politekh. In-ta.* 1978. N 147. P. 12-16 (in Russian).
7. **Морозов Л.Н., Румянцев С.В., Буров А.В., Колосовский А.Л.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2012. Т. 55. Вып. 11. С. 93-97; **Morozov L.N., Rumyantsev S.V., Burov A.V., Kolosovskiy A.L.** // *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2012. V. 55. N 11. P. 93-97 (in Russian).
8. **Elliott D.J.** // *J. Catalysis.* 1988. V. 111. N 3. P. 445-449.
9. **Хьюз Р.** Дезактивация катализаторов. М.: Химия. 1989. 280 с.; **Hughes R.** Deactivation of Catalysts. M.: Khimiya. 1989. 280 p. (in Russian).
10. **Inui T., Suehiro M.** // *Mem. Fac. Eng. Kyoto Univ.* 1988. V. 50. N 1. P. 24-34.
11. **Розовский А.Я.** Катализатор и реакционная среда. М.: Наука. 1988. 304 с.; **Rozovskiy A.Ya.** Catalyst and Reaction Medium. M.: Nauka. 1988. 304 p. (in Russian).

М.А. Матюшин, Т.Ф. Юдина, Т.В. Ершова

РАЗРАБОТКА СПОСОБА НЕПОСРЕДСТВЕННОГО СЕРЕБРЕНИЯ ТИТАНА

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

Показана применимость метода активирования диэлектриков к решению проблемы предварительной подготовки титана перед осаждением металлических покрытий. Подчеркнуты его преимущества перед используемыми в промышленности способами. Установлены оптимальный состав модифицирующего раствора и режим работы.

Ключевые слова: титан, химическое серебрение

В настоящее время титан является одним из самых перспективных конструкционных материалов. Однако сфера его применения в промышленности ограничивается низкой электропроводностью. Компенсировать этот недостаток возможно путем нанесения на титан серебряного покрытия. Существующие технологии нанесения покрытий на титан представляют собой многооперационные схемы. Это связано, прежде всего, с наличием на поверхности титана оксида, препятствующего хорошему сцеплению покрытий с основой. Детали, поступающие на серебрение, предварительно травят и осветляют в растворах концентрированных кислот (H_2SO_4 , HNO_3 , HF) с целью полного удаления окисной пленки. Далее формируют защитную пленку, препятствующую повторному образованию оксида – гидрид или фторид титана, либо подслоя контактно осажденного металла. Затем, в большинстве случаев, осаждают никель, медь и только потом проводят серебрение. Коррозия в жестких условиях эксплуатации при нарушении сплошности может привести к отслоению всего покрытия за счет растворения подслоя металла, имеющего более электроотрицательный потенциал.

Принципиально новым в нашем подходе к решению проблемы предварительной подготовки поверхности титана перед осаждением металлических покрытий является применение к окислам титана некоторых приемов активирования диэлектриков перед их металлизацией: насыщения раствором восстановителем поверхностного слоя диэлектрика, который затем восстанавливает металл с образованием центров кристаллизации [1].

С целью исключения растворов концентрированных кислот при подготовке поверхности титана разработан модифицирующий состав, предполагающий разрыхление травильным агентом поверхностных окислов титана и внедрение в образующиеся поры восстановителя. В результате его адсорбции поверхность приобретает катали-

тические свойства по отношению к реакции восстановления серебра в момент погружения образца в электролит серебрения. В качестве последнего использован триэтаноламиновый раствор, в который сразу после погружения образца вводили основной восстановитель – формалин.

В качестве травильного агента использовали фторид-ионы, известные своим коррозионным воздействием на пассивные пленки на металлах.

Оптимальный восстановитель для раствора модифицирования выбирали из следующего ряда соединений, используемых в практике химического серебрения: метол ($(C_7H_{10}NO_2)SO_4$), гидрохинон ($C_6H_4(OH)_2$), сегнетова соль ($KNaC_4H_4O_6 \cdot 4H_2O$). В этот ряд был включен и гипофосфит натрия ($Na_2HPO_3 \cdot H_2O$), который как восстановитель не применяется при химическом серебрении вследствие невысоких кинетических характеристик, хотя с позиций термодинамики является наиболее сильным из большинства водородсодержащих восстановителей. Так, гипофосфит натрия на стадии сенсibilизирования в некоторых случаях без дополнительного активирования способен инициировать серебрение, золочение, меднение, никелирование [2]. Необходимую концентрацию восстановителя выбирали опытным путем в диапазоне 0–15 г/л, ориентируясь при этом на внешний вид и сцепление покрытия с основой. Содержание восстановителя в количестве 10 г/л обеспечило требуемое сочетание указанных параметров.

Таким образом, исследуемые растворы модифицирования поверхности титана имели следующий состав:

Восстановитель	10 г/л
HF	4 мл/л

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Исследования проводили на технически чистом титане марки ВТ1-0 из прокатного листа толщиной 0,3 мм. Определение потенциалов электродов в исследуемых растворах проводили с ис-

пользованием электронного потенциометра марки Щ-4313. Поляризационные кривые снимали на потенциостате марки ПИ-50-1 в потенциостатическом режиме. Требуемую температуру поддерживали при помощи термостата марки UTU-2/77. Толщину покрытия определяли аналитическим и гравиметрическим методами.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В присутствии всех исследуемых восстановителей титан активируется довольно значительно – соответствующие хронопотенциометрические кривые смещаются в отрицательную область потенциалов до значения $-0,8$ В (рис. 1). Потенциалы титана, модифицированного в растворе с гипофосфитом натрия (рис. 1, кр. 4) наиболее отрицательны.

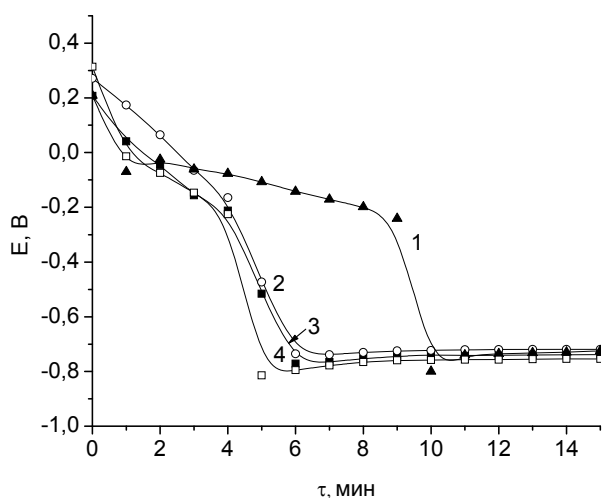


Рис. 1. Хронопотенциометрические кривые титанового электрода в растворах подготовки с HF и различными восстановителями: 1 – $\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 2 – $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$, 3 – $(\text{C}_7\text{H}_{10}\text{NO}_2)\text{SO}_4$, 4 – $\text{Na}_2\text{HPO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$

Fig. 1. The chronopotentiometric curves of the titanium electrode in the preparation solutions with HF and different reduce agents: 1 – $\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 2 – $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$, 3 – $(\text{C}_7\text{H}_{10}\text{NO}_2)\text{SO}_4$, 4 – $\text{Na}_2\text{HPO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$

На рис. 2 приведены хронопотенциометрические кривые титановых электродов в триэтаноламиновом растворе серебрения, а также аналогичная кривая для серебряного электрода.

Скорость химического серебрения в триэтаноламиновом электролите титана, модифицированного в растворах с различными восстановителями, рассчитанная по данным атомно-абсорбционной спектроскопии (применен аналитический метод определения осажденного серебра), уменьшается в ряду: $\text{Na}_2\text{HPO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2 \rightarrow (\text{C}_7\text{H}_{10}\text{NO}_2)\text{SO}_4$. Потенциал титана, обработанного в растворе с гипофосфитом натрия, уже через 10 мин серебрения становится практически равным потенциалу серебряного электрода

в том же растворе. По мере расхождения хронопотенциометрических кривых титана, модифицированного в каждом из растворов (рис. 2, кр. 2-5), и соответствующей кривой серебряного электрода (рис. 2, кр. 1) уменьшается и скорость серебрения (табл. 1).

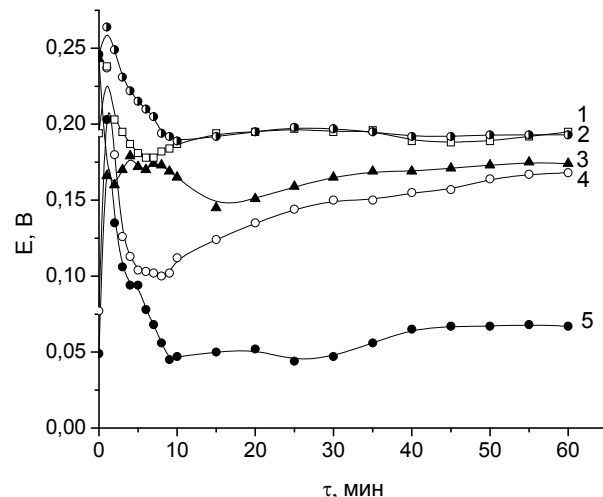


Рис. 2. Хронопотенциометрические кривые серебряного (1) и титанового электродов (2–5) в триэтаноламиновом растворе серебрения с основным восстановителем – формалином – после соответствующих обработок в течение 10 мин в растворах подготовки, содержащих восстановители:

2 – $\text{Na}_2\text{HPO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 3 – $\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 4 – $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$, 5 – $(\text{C}_7\text{H}_{10}\text{NO}_2)\text{SO}_4$

Fig. 2. The chronopotentiometric curves of silver electrode (1) and the titanium electrode (2–5) in the triethanolamine silvering solution with the main reduce agent – formalin – after 10 min of treatment in the preparation solutions containing reducer agents: 2 – $\text{Na}_2\text{HPO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 3 – $\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 4 – $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$, 5 – $(\text{C}_7\text{H}_{10}\text{NO}_2)\text{SO}_4$

Таблица 1

Зависимость скорости осаждения серебряных покрытий в триэтаноламиновом растворе от восстановителя в растворе модифицирования
Table 1. The dependence of the silvering rate in triethanolamine solution on the reduce agent in a solution of modification

Восстановитель	Скорость серебрения, мкм/ч
$\text{Na}_2\text{HPO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	1,5
$\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	1,2
$\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$	0,5
$(\text{C}_7\text{H}_{10}\text{NO}_2)\text{SO}_4$	0,3

В дальнейшем в качестве восстановителя в растворе модифицирования титана перед осаждением покрытий использовали гипофосфит натрия. При этом ион H_2PO_2^- адсорбируется на поверхности титана, что подтверждено качественной реакцией с молибдатом аммония [3], а при обработке в водном растворе AgNO_3 на модифицированной поверхности площадью 1 см^2 наблюдалось выделение такого количества металлического серебра, для восстановления которого по реакции

$2\text{H}_2\text{PO}_2^- + 2\text{Ag}^+ + 4\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{H}_3\text{PO}_4 + 2\text{Ag} + 3\text{H}_2$
потребуется $8 \cdot 10^{-5}$ г-ионов H_2PO_2^- .

Ионы F^- вводили в раствор модифицирования в виде NaF или HF. Установлено, что необходимым условием для получения качественных покрытий является определенная кислотность среды. В результате сравнения двух растворов – на основе NaF (pH 6,4) и HF (pH 2,7) с одинаковым количеством ионов F^- – покрытия наибольшей толщины и прочности сцепления получены при использовании раствора, содержащего HF.

При увеличении концентрации ионов F^- в растворе модифицирования поверхность титана становится более активной, потенциалы титана смещаются в отрицательную область значений, и хронопотенциометрическая кривая приближается к аналогичной кривой в растворе травления (рис. 3).

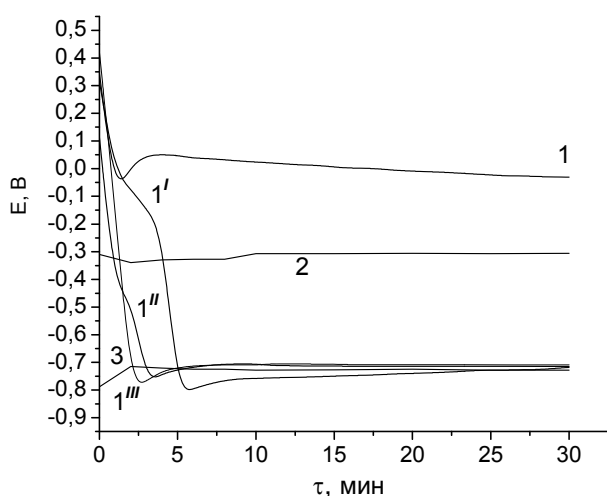


Рис. 3. Хронопотенциометрические кривые титановых электродов в растворе модификации поверхности при разной концентрации HF и неизменной концентрации $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$: 1 – 2 мл/л HF (pH 3,9), 1' – 4 мл/л HF (pH 2,7), 1'' – 5 мл/л HF (pH 2,6), 1''' – 6 мл HF /pH 2,5), 2 – В растворе H_2SO_4 (1,84 г/см³), 3 – В растворе травления с HNO_3 (20 г/л) и HF (200 г/л)
Fig. 3. The chronopotentiometric curves of the titanium electrodes in the preparation solutions with different HF concentration and unchanged $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ concentration: 1 – 2 ml/l HF (pH 3,9), 1' – 4 ml/l HF (pH 2,7), 1'' – 5 ml/l HF (pH 2,6), 1''' – 6 mlHF /pH 2,5), 2 – In H_2SO_4 solution (1,84 g/cm³), 3 – In etching solution with HNO_3 (20 g/l) and HF (200 g/l)

Согласно данным, представленным на рис. 3, поверхность титана после обработки в растворе с концентрацией HF 4 мл/л наиболее активна, поскольку соответствующая зависимость расположена отрицательнее остальных. Очевидно, на более активной поверхности скорость серебрения должна быть выше. Для подтверждения этого факта получены поляризационные кривые $i = f(E)$ в триэтаноламиновом растворе химического серебрения для титана, модифицированного в течение 10 мин в растворах подготовки с различным содержанием плавиковой кислоты при постоян-

ном количестве $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (рис. 4). Этот метод получил название электрохимического моделирования. Он заключается в графическом определении скорости каталитического процесса i_M в условиях равенства катодной и анодной плотностей тока $|i_K| = |i_A|$ (точка пересечения поляризационных кривых) [4].

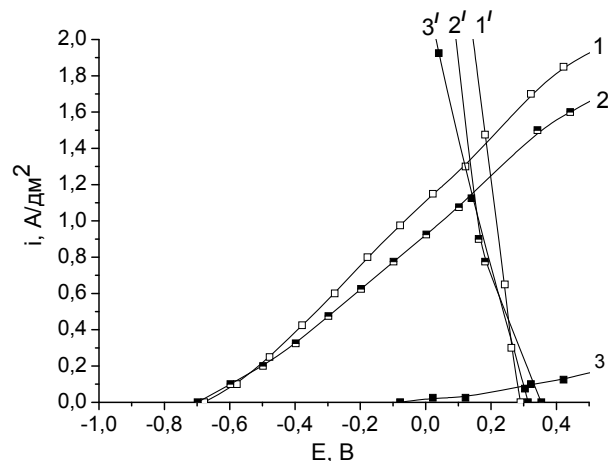


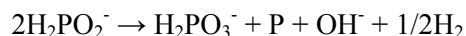
Рис. 4. Сопряжение процессов анодного окисления восстановителя в растворе ТЭА+ CH_2O (1, 2, 3) и катодного восстановления серебра в растворе $\text{AgNO}_3 + \text{ТЭА}$ (1', 2', 3') на поверхности титанового электрода, модифицированного в растворах подготовки с различной концентрацией HF и неизменной концентрацией $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (10 г/л): 1 – 4 мл/л HF, 2 – 6 мл/л HF, 3 – 2 мл/л HF

Fig. 4. The conjugation of the anode oxidation process of the reducing agent in TEA+ CH_2O solution (1, 2, 3) and the cathode reduction process of silvering in $\text{AgNO}_3 + \text{TEA}$ solution (1', 2', 3') on the titanium electrode surface, modified in preparation solutions with different HF concentration and unchanged $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ concentration (10 g/l): 1 – 4 ml/l HF, 2 – 6 ml/l HF, 3 – 2 ml/l HF

Согласно полученным данным (рис. 4), скорость серебрения (i_M) изменяется следующим образом: 0,1 А/дм² (2 мл/л HF) → 1,4 А/дм² (4 мл/л HF) → 1,2 А/дм² (6 мл/л HF). Результаты электрохимического моделирования (рис. 4) подтверждаются гравиметрическими данными, при которых наибольшая скорость серебрения титана – 1,5 мкм/ч – была достигнута в случае его модифицирования в растворе с концентрацией HF 4 мл/л.

Повышение температуры модифицирования (рис. 5) и увеличение концентрации ионов F^- (рис. 3) ускоряет процесс активирования титана.

Замедление процесса в области потенциалов 0,0 – -0,3В (рис. 3, 5) на хронопотенциометрических кривых обусловлено, очевидно, насыщением поверхности фосфидами вследствие протекания реакции диспропорционирования гипофосфита:



Таким образом, в указанной области потенциалов гипофосфит, внедренный в поверхностный

слой титана на стадии модифицирования, диспропорционирует до фосфора и фосфида с последующим образованием металлофосфидов. Этот вывод согласуется с данными авторов [5-7], разработавших электрохимическую модель процесса химического никелирования с гипофосфитом натрия.

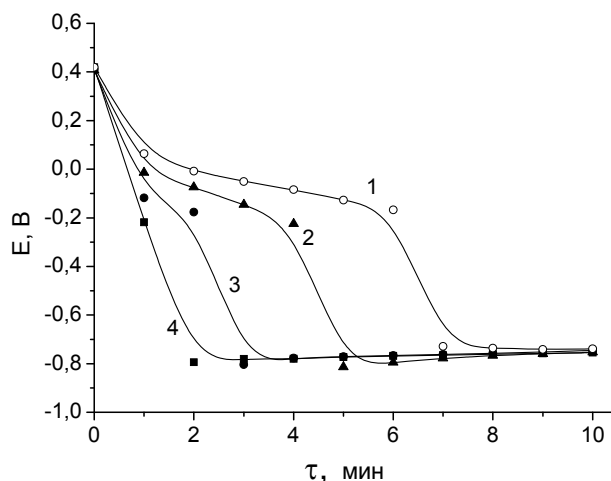


Рис. 5. Хронопотенциметрические кривые титановых электродов в растворе модифицирования при разных температурах: 1 – 15 °С, 2 – 20 °С, 3 – 30 °С, 4 – 40 °С

Fig. 5. The chronopotentiometric curves of the titanium electrodes in the modification solutions at different temperatures: 1 – 15 °С, 2 – 20 °С, 3 – 30 °С, 4 – 40 °С

Установлено, что с увеличением температуры и продолжительности процесса модифицирования скорость последующего серебрения снижается, поэтому для раствора с концентрацией HF 4 мл/л являются оптимальными продолжительность операции 7–15 мин и температура обработки 10–15 °С.

Увеличение концентрации ионов F^- в растворе модифицирования и повышение температуры обработки одинаково воздействуют на титан, способствуя его активированию – смещению потенциала в отрицательную область. В работе [7] при химическом никелировании алюминия с гипофосфитом в растворе с оптимальным количеством фторидов на подложке получали оксидно-фторидную пленку, благодаря которой компромиссный потенциал алюминия сдвигался в область потенциалов реакции диспропорционирования гипохлорита. При избыточном содержании фторидов в растворе наблюдалось явление «ингибирования» – поверхность никелируемого алюминия покрывалась тонкой пленкой AlF_3 , подавляющей контактное выделение никеля и реакцию диспропорционирования гипохлорита. В нашем случае при увеличении концентрации ионов F^- , а также температуры в растворе модификации наблюдаются те же закономерности. Определено,

что обработка титана в растворе модифицирования более 10 мин не целесообразна, поскольку при увеличении продолжительности операции наблюдается уменьшение скорости серебрения (табл. 2).

Таблица 2

Зависимость скорости серебрения титановых образцов от продолжительности модифицирования
Table 2. The dependence of the silvering rate of titanium samples on duration of modification

Продолжительность обработки в растворе модифицирования, мин	Скорость серебрения, мкм/ч
5	0,6
8	1,0
10	1,5
30	0,7

Таким образом, каталитическая активность поверхности титана и, как следствие, качество серебряных покрытий, адгезия с основой, кинетика процесса осаждения серебра зависят от концентрации ионов F^- в растворе модифицирования, кислотности раствора, температуры и продолжительности обработки в нем титана.

Преимущества предложенного способа модифицирования титана подтверждаются данными электрохимического моделирования процесса химического серебрения (рис. 6). Подготовку титановых электродов проводили двумя способами: с применением разработанного раствора на основе $NaH_2PO_2 \cdot H_2O$ и HF (Ti^{MOD}), а также известного раствора H_2SO_4 (1,84 г/см³), образующего на поверхности титана гидридный слой ($Ti^{ГИДР}$).

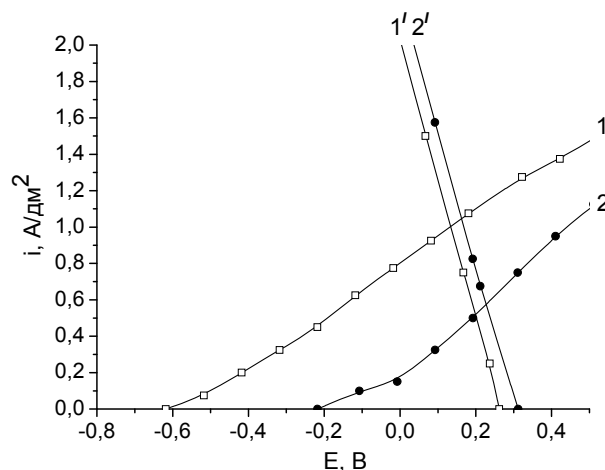


Рис. 6. Сопряжение процессов анодного окисления восстановителя в растворе ТЭА+СН₂О (1, 2) и катодного восстановления серебра в растворе AgNO₃+ТЭА (1', 2') на поверхности титана, подготовленного различными способами: 1-1' – Ti^{MOD} , 2-2' – $Ti^{ГИДР}$

Fig. 6. The conjugation of the anode oxidation process of the reducing agent in TEA+CH₂O solution (1, 2) and the cathode reduction process of silvering in AgNO₃+TEA solution (1', 2') on the titanium electrode surface, prepared by different methods: 1-1' – Ti^{MOD} , 2-2' – $Ti^{ГИДР}$

Моделирование процесса химического серебрения показало, что скорость процесса зависит от способа предварительной подготовки титана. Поляризация катодного процесса восстановления ионов серебра мало зависит от способа подготовки поверхности, и начальный потенциал катода при этом практически одинаковый (рис. 6, кр. 1', 2'). Основное влияние на скорость оказывает анодный процесс окисления восстановителя (рис. 6, кр. 1, 2). Равновесный потенциал анода становится более отрицательным при переходе от раствора гидридной обработки ($Ti^{гидр.}$) к раствору модифицирования ($Ti^{мод.}$), и в последнем случае достигает значения -0,63 В. Скорость серебрения и исходная разность потенциалов для электрода после гидридной подготовки ($Ti^{гидр.}$) составляют 0,6 А/дм² и 0,50 В, соответственно. Модифицирование электрода в растворе с $NaH_2PO_2 \cdot H_2O$ и HF ($Ti^{мод.}$) приводит к увеличению скорости химического серебрения до 1 А/дм², а исходной разности потенциалов до 0,88 В.

Электроосаждение серебра параллельно проводили из двух электролитов: пиродифосфатного и железистосинеродистого. Качественные серебряные покрытия – сплошные и прочно сцепленные с основой – получены в железистосинеродистом электролите. В этом случае использование раствора модифицирования допускает непосредственное электрохимическое серебрение по титану. Модифицированные образцы следует загружать в электролит под током. Причем более качественные осадки получаются при применении предварительного серебрения в железистосинеродистом электролите, разбавленном в 10 раз.

ВЫВОДЫ

Проведенные исследования позволили разработать малооперационные технологии непосредственного химического и электрохимического серебрения титана без использования растворов

концентрированных кислот, включающие операции обезжиривания, модифицирования поверхности в разработанном растворе и нанесение серебра химическим или электрохимическим способами. Технологические схемы прошли лабораторную и производственную апробацию на изделиях радиотехнического назначения из титановых сплавов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Симунова С.С., Ершова Т.В., Юдина Т.Ф., Матюшин М.А., Трегубов В.А. Патент РФ № 2487966. 2012; Simunova S.S., Ershova T.V., Yudina T.F., Matyushin M.A., Tregubov V.A. RF Patent N 2487966. 2012 (in Russian).
2. Шалкаускас М.И., Вашкялис А.Ю. Химическая металлизация пластмасс. Л.: Химия. 1985. 144 с.; Shalkauskas M.I., Vashkyalis A.Yu. Chemical metallization of plastics. L.: Khimiya. 1985. 144 p. (in Russian).
3. Тредвелл Ф.П. Курс аналитической химии. М.-Л.: ГНТИХЛ. 1946. 668 с.; Tredwell F.P. The course of analytical chemistry. M.-L.: GNTIHL. 1946. 668 p. (in Russian).
4. Строгая Г.М., Юдина Т.Ф., Шорина И.В., Бейлина Н.Ю. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2011. Т. 54. Вып. 7. С. 84-87; Strogaya G.M., Yudina T.F., Shorina I.V., Beilylina N.Yu. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2011. V. 54. N 7. P. 84-87 (in Russian).
5. Ван Везер. Фосфор и его соединения. М.: Изд-во иностр. лит. 1962. С. 283; Van Vezzer. Phosphorus and its compounds. M.: Izd-vo. inostr. lit. 1962. P. 283 (in Russian).
6. Прусов Ю.В., Флеров В.Н., Макаров В.Ф. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1989. Т. 32. Вып. 3. С. 52-55; Prusov Yu.V., Flerov V.N., Makarov V.F. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 1989. V. 32. N 3. P. 52-55 (in Russian).
7. Прусов Ю.В. Интенсификация процесса химического никелирования алюминия и его сплавов фтористыми присадками // Тр. совещания. «Нанесение металлических покрытий на металлические и неметаллические подложки». Киев. 1972. С. 22-24; Prusov Yu.V. The intensification of chemical nickel-plating process of aluminum and its alloys by the fluoride additives // Proceedings of meeting. «The application of metallic coatings on metallic and non-metallic substrates». Kiev. 1972. P. 22-24 (in Russian).

Кафедра технологии электрохимических производств

ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ ЦИНК-НИКЕЛЕВЫХ СПЛАВОВ ИЗ ЩЕЛОЧНЫХ КОМПЛЕКСНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

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

Исследованы процессы электроосаждения сплавов цинк-никель из щелочных электролитов на основе триэтанолamina. Показана возможность получения доброкачественных электролитических покрытий в интервале плотностей тока от 0,5 до 5,0 А/дм².

Ключевые слова: гальванические покрытия, электролитические сплавы, никель, цинк

Для защиты черных металлов от коррозии традиционно применяются гальванические цинковые покрытия. При этом введение в антикоррозионные покрытия металлов подгруппы железа (Fe, Co, Ni) позволяет существенно увеличить срок их защитного действия против коррозии, поскольку соответствующие бинарные сплавы характеризуются более высокой коррозионной стойкостью, чем указанные индивидуальные металлы [1]. В частности, повышение коррозионной стойкости цинкового покрытия с сохранением его электроотрицательности по отношению к защищаемому металлу может быть достигнуто путем легирования цинка никелем, образующим с цинком интерметаллическое соединение. При этом цинк-никелевые покрытия остаются светлыми более продолжительное время, чем цинковые покрытия: по-видимому, никель придает покрытию некоторую пассивность, так как пассивирование цинк-никелевых покрытий не приводит к существенному повышению коррозионной стойкости [2]. В то же время, несмотря на постоянно совершенствующиеся технологии нанесения указанных покрытий, проблема осаждения сплавов Zn-Ni остается одной из наиболее сложных в гальванотехнике.

Ранее нами была рассмотрена возможность получения защитных цинк-никелевых покрытий из хлористо-аммонийных, сульфаматных, оксалатных и пирофосфатных электролитов [3-5]. В настоящей работе приведены результаты исследования процессов электролитического осаждения сплавов цинк-никель из щелочных комплексных электролитов на основе триэтанолamina.

Растворы электролитов готовили из реактивов марки «ч.» и «ч.д.а.» на дистиллированной воде путем растворения каждого компонента электролита в отдельном объеме с последующей фильтрацией и сливом растворов в общую емкость. Электроосаждение проводили в ячейке из органического стекла объемом 120 мл. В качестве катодов использовали образцы из стали 08кп. Подготовка образцов включала обезжиривание в

растворе, содержащем 20 г/л $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, 20 г/л $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, 3 г/л синтанол ДС-10, при температуре 60-65 °С (15 мин) и травление в 10% растворе HCl с промежуточными промывками. Качество покрытий определяли по внешнему виду и сцеплению с основным металлом соответственно согласно ГОСТ 9.301-86 и ГОСТ 9.302-88. Состав покрытия определяли методом энергодисперсионного анализа (EDS) на приборе Phenom ProX. Установка для поляризационных исследований включала импульсный потенциостат ПИ-50-1, в качестве задатчика потенциала использовали программатор ПР-8. Исследования проводили в потенциостатическом режиме. Электродом сравнения служил насыщенный хлоридсеребряный электрод ЭВЛ-1М1, вспомогательным – платиновый. Полученные значения потенциала пересчитывали относительно водородного электрода. Выход по току рассчитывали по методике [6]. Микротвердость покрытий определялась на приборе ПМТ-3 в соответствии с ГОСТ 9450-76. Определение величин тока коррозии пары покрытие – железо (сталь 08кп) было выполнено при 25 °С в 5% растворе хлорида натрия в соответствии с рекомендациями [7].

Результаты выполненных исследований показывают, что из исследуемых электролитов (таблица) возможно получение доброкачественных осадков сплавов цинк-никель в интервале плотностей тока от 0,5 до 5,0 А/дм². Покрытия, осаждаемые из указанных электролитов, получают равномерные, имеющие хорошее сцепление с основой. Отсутствуют какие-либо признаки питтинга. Электроосаждение протекает с большой катодной поляризацией (рис.1), способствующей получению качественных мелкокристаллических покрытий цинк-никелевых сплавов.

В рабочем интервале катодных плотностей тока 1-5 А/дм² наибольшая поляризация и поляризуемость характерна для электролитов №1 и №2, что вероятно связано с ростом концентрации никельсодержащих ионов в электролите, разряжаю-

щихся с большими затруднениями, чем ионы цинка. При увеличении концентраций ТЭА и щелочи (электролит №4) поляризация увеличивается до плотности тока 1 А/дм², а затем в рабочем интервале плотностей тока потенциал становится положительнее, чем в случае электролитов №1 и №2, что вероятно связано с относительно низкой концентрацией никельсодержащих ионов в электролите.

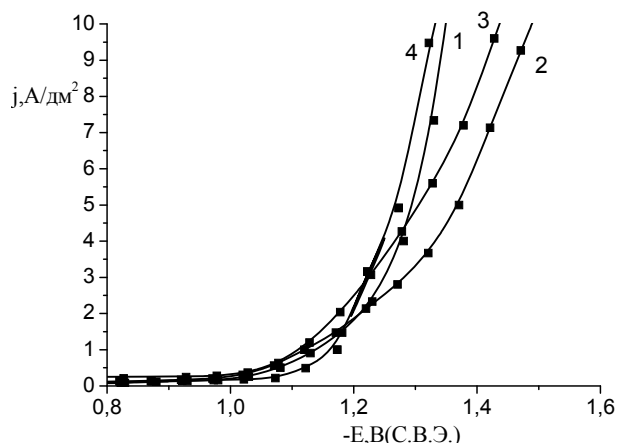


Рис. 1. Потенциостатические поляризационные кривые электролитов №1-№4

Fig. 1. Potentiostatic polarization curves of 1-4 electrolytes

Таблица

Составы исследуемых электролитов, моль/л

Table. Electrolyte compositions under study, mol/L

Электролиты	№1	№2	№3	№4
NiSO ₄ ·7H ₂ O	0,05	0,03	0,025	0,02
ZnO	0,10	0,10	0,10	0,14
NaOH	2,25	2,25	2,25	3,0
ТЭА	0,36	0,36	0,36	0,60
Содержание никеля в покрытии, % ат.	20,1	11,6	8,7	11,0
Плотность тока коррозии, мкА/см ²	0,10	0,19	0,24	0,23

С целью сопоставления коррозионной стойкости полученных цинк-никелевых покрытий были определены величины плотности тока коррозии цинк-никелевых покрытий, полученных из электролитов №1-4 (таблица), и цинкового покрытия, полученного из цинкатного электролита состава: ZnO – 0,17; NaOH – 2,75, импульс-Ц2 – 11 мл/л (плотность тока коррозии цинкового покрытия, полученное из указанного цинкатного электролита, составляет 1,51 мкА/см²). Коррозионная стойкость цинк-никелевых покрытий существенно превышает коррозионную стойкость цинкового нелегированного покрытия.

Микротвердость сплавов цинк-никель из исследованных щелочных электролитов возрастает с увеличением содержания никеля в сплаве и

находится в интервале от 3226 (электролит №4) до 6032 МПа (электролит №1). Цинк-никелевые покрытия, полученные из щелочных электролитов, имеют мелкокристаллическую равномерную структуру, полученную за счет электроосаждения цинка и никеля из триэтаноламиновых комплексов (рис. 2).

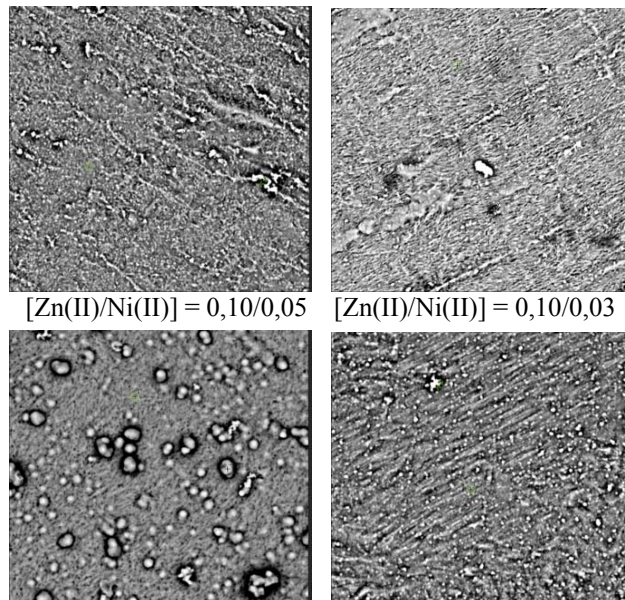


Рис. 2. Микроструктура покрытий Zn-Ni, полученных из щелочных электролитов

Fig. 2. Microstructure of Zn-Ni coatings obtained from alkaline electrolytes

Работа выполнена в НИИ термодинамики и кинетики химических процессов ИГХТУ в соответствии с госзаданием Министерства образования и науки Российской Федерации.

ЛИТЕРАТУРА

- Окулов В.В. Цинкование. Техника и технология. М.: Глобус. 2008. 252 с.;
Okulov V.V. Zinc plating. Technics and technology. M.: Globus. 2008. 252 p. (in Russian).
- Мамаев В.И., Кудрявцев В.Н. Никелирование. М.: РХТУ. 2014. 192 с.;
Mamaev V.I., Kudryavtsev V.N. Nickel plating. M.: RHTU. 2014. 192 p. (in Russian).
- Шеханов Р.Ф., Гридчин С.Н. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2012. Т. 55. Вып. 3. С. 114-115;
Shekhanov R.F., Gridchin S.N. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2012. V. 55. N 3. P. 114-115 (in Russian).
- Шеханов Р.Ф., Гридчин С.Н., Балмасов А.В. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2013. Т. 56. Вып. 10. С. 95-97;
Shekhanov R.F., Gridchin S.N., Balmasov A.V. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2013. V. 56. N 10. P. 95-97 (in Russian).
- Шеханов Р.Ф., Гридчин С.Н., Балмасов А.В., Румянцев К.Е. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2014. Т. 57. Вып. 8. С. 47-50;

- Shekhanov R.F., Gridchin S.N., Balmasov A.V., Rumyantseva K.E. // *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved., Khim. Khim. Tekhnol.* 2014. V. 57. N 8. P. 47-50 (in Russian).
6. Бахчисарайцян Н.Г., Борисоглебский Ю.В., Буркат Г.К. Практикум по прикладной электрохимии. Л.: Химия. 1990. 304 с.;
Bakhchisarayatsyan N.G., Borisoglebskiy Yu.V., Burkat G.K. Practicum on applied electrochemistry. L.: Khimiya. 1990. 304 p. (in Russian).
7. Семенова И.В., Флорианович Г.М., Хорошилов А.В. Коррозия и защита от коррозии. М.: ФИЗМАТЛИТ. 2010. 416 с.;
Semenova I.V., Florianovich G.M., Khoroshilov A.V. Corrosion and protection from corrosion. M.: FIZMATLIT. 2010. 416 p. (in Russian).

УДК 541.138

А.В. Колесников

КАТОДНЫЕ И АНОДНЫЕ ПРОЦЕССЫ В РАСТВОРАХ СУЛЬФАТА ЦИНКА В ПРИСУТСТВИИ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ

(Челябинский государственный университет)
e-mail: avkzinc-gu@yandex.ru)

Исследованы катодные и анодные процессы в растворах сульфата цинка в присутствии поверхностно-активных веществ (ПАВ) и фоновых растворов сульфата натрия в широкой области потенциалов. Показано, что анионные ПАВ увеличивают анодный ток, а катионные уменьшают. Дано объяснение величины анодного тока в присутствии анионоактивных ПАВ и снижению в присутствии катионоактивных ПАВ. Экспериментальными данными и термодинамическими расчетами показано, что причина отсутствия влияния ПАВ на величины катодного тока для электролитов с фоновым раствором сульфата натрия, вероятно, связана с процессами восстановления сульфатов.

Ключевые слова: катодные и анодные процессы, сульфат цинка, ПАВ, катодный ток

ВВЕДЕНИЕ

Исследованиям электроосаждения цинка из сульфатных растворов посвящены многочисленные работы [1-7]. В [1] изучено влияние поверхностно-активных высокомолекулярных флокулянтов, имеющих различную величину и плотность заряда, на процесс электровосстановления цинка с использованием хронопотенциометрических данных и поляризационных кривых. В работе [2] проведен расчет токов обмена по результатам катодной поляризации при снятии хронопотенциометрических кривых. Изучено влияние на электрохимические процессы добавки анионного поверхностно-активного вещества (АПАВ) лигносульфоната. Показана возможность эффективного использования лигносульфоната в смеси с костным клеем в процессе электролиза цинка.

В монографии [8] указывается, что для уменьшения объемного сопротивления раствора и уменьшения емкостного тока следует проводить электрохимические исследования при концентрации

фоновых растворов не менее 0,5 моль/л. Галюс З. отмечает [9], что для исключения возможности миграционного переноса в исследуемый раствор вводится основной электролит в концентрации, превышающей, по крайней мере, на два порядка концентрацию деполаризатора.

В литературе к настоящему времени недостаточно освещен вопрос влияния катионо- и анионоактивных ПАВ, используемых на электролитных заводах для улучшения показателей электролиза и отстаивания пульпы, на катодные и анодные процессы. Отсутствуют данные влияния при этом фоновых растворов, используемых для исключения миграционного переноса в электродном процессе.

Целью настоящей работы было изучение катодных и анодных процессов в растворах сульфата цинка в присутствии ПАВ и фоновых растворов сульфата натрия в области потенциалов от -400 до -1400 мВ по стандартному водородному электроду.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Изучение катодных и анодных процессов проводили в растворах сульфата цинка 0,25 моль/л и на сульфатном электролите, содержащем 0,005–0,025 ZnSO_4 и 0,5 моль/л Na_2SO_4 . Хронопотенциометрические, потенциостатические и гальваностатические измерения, снятие поляризационных кривых в динамическом режиме проводили без перемешивания электролита при комнатной температуре ($\sim 25^\circ\text{C}$) на потенциостате-гальваностате IRC-Pro с использованием трехэлектродной ячейки. Рабочий электрод выполнен из цинка с площадью контакта с раствором $0,35\text{ см}^2$, вспомогательный (анод) – из платиновой пластинки, электрод сравнения – хлоридсеребряный. Электроды перед работой шлифовали на плотной фильтровальной бумаге, обезжировали этиловым спиртом, промывали водой. Вспомогательный электрод протравливали в растворе азотной кислоты (1:2 = кислота:вода) в течение 5 с и интенсивно промывали дистиллированной водой. Данные потенциалов представлены в шкале стандартного водородного электрода (СВЭ) и в шкале по хлоридсеребряному электроду сравнения (Ag/AgCl).

В качестве АПАВ использовали лигносульфонат (ТУ 13-0281036-15), который является водорастворимым производным природного полимера лигнина, а также флокулянт бесфлок K4034, производное акриламида. В лигносульфонате реакционноспособными группами является сульфогруппы, а в флокулянте – карбоновые группы, заряд которых нейтрализуется ионом натрия. В качестве катионоактивного вещества (КПАВ) использовали флокулянт бесфлок K6645 – продукт сополимеризации акриламида с производными метилхлорида, в котором аминогруппа нейтрализуется ионом хлора [1-3]. Используемые ПАВ являлись порошкообразными сыпучими материалами, хорошо растворимыми в воде. Приготовленные водные растворы с концентрацией 2,5 г/л (для флокулянтов) и 20 г/л (для лигносульфоната) дозировали в электролиты при проведении электрохимических исследований в количестве 50–80 мг/л.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 приведены поляризационные кривые, полученные в динамическом режиме в области потенциалов с -400 до -1400 мВ (СВЭ). На рис. 2 и 3 – величины катодной и анодной плотности тока, полученные при потенциалах -1400 и -400 мВ на электролитах, содержащих добавки анионо- и катионоактивных ПАВ. В обоих случаях использовали электролит, содержащий 0,25 моль/л сульфата цинка.

При проведении электрохимических измерений на нейтральном электролите (рН 6,8–6,9) состава: 0,005–0,025 моль/л ZnSO_4 + 0,5 моль/л Na_2SO_4 было определено отрицательное влияние сульфата натрия на величину разряда цинка. Из поляризационных кривых в области потенциалов от -1000 до -1400 мВ (СВЭ) видно (рис. 4), что ток разряда катионов цинка вплоть до потенциала -1170 до -1180 мВ заторможен. При дальнейшем повышении потенциала в отрицательную сторону ток возрастает за счет разряда на катоде как цинка, так и сульфатов.

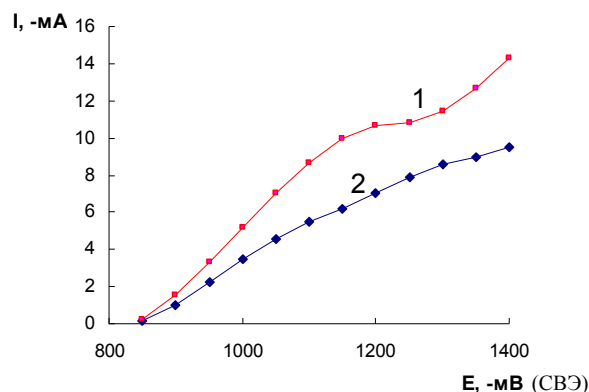


Рис. 1. Поляризационные кривые, полученные при скорости развертки потенциала 5 мВ/с. Электролиты – 0,25 моль/л раствор сульфата цинка: 1 – раствор с добавкой анионного флокулянта 50 мг/л бесфлок K4034, 2 – раствор с добавкой катионного флокулянта 50 мг/л бесфлок K6645

Fig. 1. Polarization curves taken at a rate of potential sweep of 5 mV/s. Electrolytes - 0.25 mol/l of zinc sulphate solution: 1 – the solution with addition of 50 mg/l of flocculant of besfloc K4034, 2 – the solution with addition of 50 mg/l of flocculant of besfloc K6645

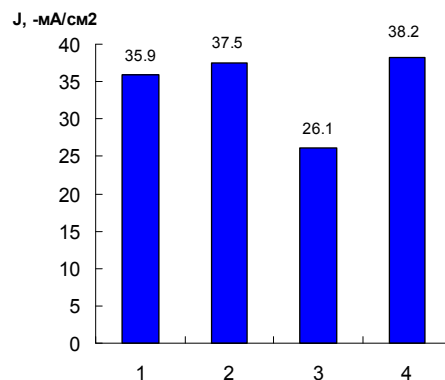


Рис. 2. Плотность катодного тока при потенциале -1400 мВ (СВЭ) для электролитов: 1 - 0,25 моль/л исходного раствора сульфата цинка, 2 - раствор с добавкой 50 мг/л флокулянта бесфлок K4034, 3 - добавка 50 мг/л флокулянта бесфлок K6645, 4 - добавка 80 мг/л лигносульфоната

Fig. 2. The cathodic current density at a potential of -1400 mV (SHE) for the electrolytes: 1 – 0.25 mol/l stock solution of zinc sulfate, 2 - the solution with addition of 50 mg/l of flocculant of besfloc K4034, 3 - the addition of 50 mg/l of flocculant of besfloc K6645, 4 - the addition of 80 mg/l of lignosulphonate

О восстановлении сульфатов на катоде свидетельствуют данные поляризационной кривой раствора сульфата натрия (0,5 моль/л) в дистилли-

рованной воде (табл. 1). Показано, что плотность катодного тока в присутствии дистиллированной воды от 20 до 100 раз ниже, чем в случае водного раствора сульфата натрия в исследуемой области потенциалов -1050-1250 мВ (СВЭ).

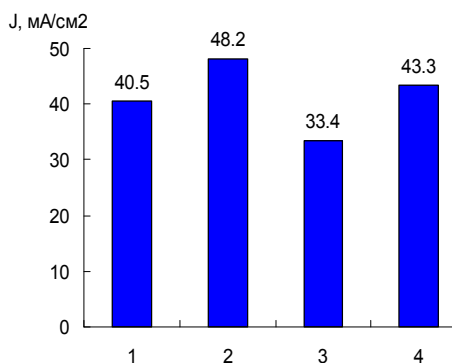


Рис. 3. Плотность анодного тока при потенциале -400 мВ (СВЭ) для электролитов: 1 - 0,25 моль/л исходного раствора сульфата цинка, 2 - раствор с добавкой 50 мг/л флокулянта бесфлок K4034, 3 - добавка 50 мг/л флокулянта бесфлок K6645, 4 - добавка 80 мг/л лигносульфоната

Fig. 3. The anode current density at a potential of -400 mV (SHE) for the electrolytes: 1 - 0.25 mol/l of stock solution of zinc sulfate, 2 - the solution with addition of 50 mg/l of flocculant of besfloc K4034, 3 - the addition of 50 mg/l of flocculant of besfloc K6645, 4 - the addition of 80 mg/l of lignosulphonate

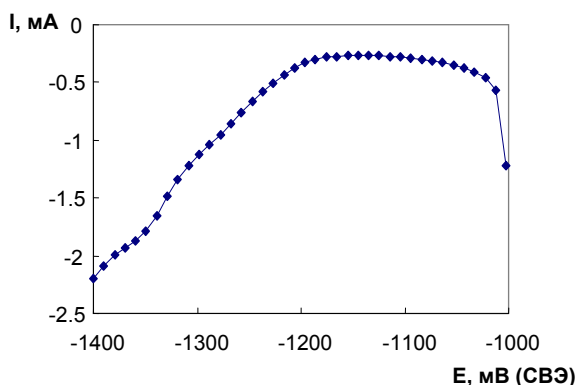


Рис. 4. Поляризационная кривая для раствора 0,025 моль/л ZnSO₄ + 0,5 моль/л Na₂SO₄ при скорости развертки 5 мВ/с

Fig. 4. The polarization curve for a solution of 0.025 mol/l of ZnSO₄ + 0.5 mol/l of Na₂SO₄ at a scan rate of 5 mV/s

Таким образом, при потенциалах выше равновесного стандартного электродного потенциала для цинка ($E_0 = -763$ мВ) в водных растворах сульфата натрия, как видно из данных табл. 1, может возникать катодный ток, возрастающий до -8 мА/см² при приближении к потенциалу -1400 мВ. С большой вероятностью возрастание тока связано с процессами восстановления сульфатов. В соответствии с данными для электродных процессов [10] в водных нейтральных средах возможно протекание реакции восстановления сульфатов до сульфитов (1). Стандартный электродный потенциал реакции (1) составляет ($E_{0,1} = -0,93$ В).

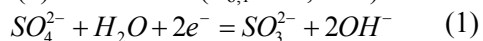


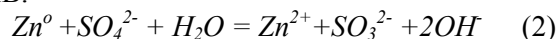
Таблица 1

Результаты катодной поляризации 0,5 моль/л водного раствора сульфата натрия и дистиллированной воды

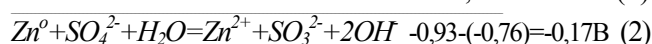
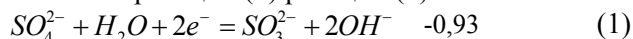
Table 1. Results of cathodic polarization of 0.5 mol/l sodium sulfate aqueous solution and distilled water

E, - мВ (СВЭ)	Плотность тока, - мА/см²	
	0,5 моль/л Na₂SO₄	Дистиллированная вода
1000	0	0
1050	0,220	0,002
1100	0,227	0,003
1150	0,304	0,006
1200	0,474	0,016
1250	1,566	0,078
1300	3,517	-
1350	6,131	-
1380	7,982	-

В то же время при катодном разряде цинка в фоновом растворе сульфата натрия нельзя исключать реакцию (2), которая протекает при более положительных потенциалах. При этом сульфатная группа может реагировать со свежесаженым цинком, уменьшая токи разряда, что показано на рис.4 в области потенциалов от -1000 до -1180 мВ.



Ниже приведен термодинамический расчет электродного потенциала реакции (2) по справочным данным стандартных потенциалов для реакций $Zn^{2+} + 2e^- = Zn^0$ (3) $E_{0,3} = -0,76$ В и реакции (1). Для расчета потенциала реакции (2) проводим вычитание из реакции (1) реакции (3).



Расчет константы равновесия реакции (2) по известным термодинамическим формулам ($\Delta G = -nFE_{0,2}$ и $\ln K_p = -\Delta G/RT$) дает $K_p = 1,8 \cdot 10^{-5}$.

Несмотря на полученные невысокие значения константы равновесия восстановления сульфатов металлическим цинком при соотношениях в растворах электролитах количеств сульфатной группы и ионов цинка (20–100 к 1), протекание реакции (2) возможно, о чем свидетельствуют экспериментальные данные.

Полученные поляризационные кривые в динамическом режиме для электролитов с фоновым раствором сульфата натрия при скорости развертки 5; 20 и 50 мВ/с в области потенциалов от -1000 до -1400 мВ (Ag/AgCl) и значения катодного тока, снятые в потенциостатическом режиме, дали следующие результаты (табл. 2,3). Суммарный катодный ток (табл. 3) рассчитывали при пяти по-

тенциалах через каждые 50 мВ в области от -1100 до -1300 мВ (Ag/AgCl) в течение 30 с, а затем их усредняли.

Таблица 2

Средние данные катодного тока (при -1400 мВ) и анодного тока (при -1000 мВ) для трех скоростей разверток потенциала 5; 20; 50 мВ/с, полученные на растворе 0,0125 моль/л ZnSO₄ + 0,5 моль/л Na₂SO₄
Table 2. Average cathodic current data (at -1400 mV) and the anode current (at -1000 mV) for three potential sweep velocity - 5; 20; 50 mV/s, obtained using a solution of 0.0125 mol/l of ZnSO₄ + 0.5 mol/l of Na₂SO₄

Электролит	Плотность катодного тока, мА/см ²	Плотность анодного тока, мА/см ²
Без ПАВ	-1,16	6,79
50 мг/л бесфлок K4034	-1,16	6,92
50 мг/л бесфлок K6645	-1,13	4,78

Таблица 3

Суммарные результаты катодного тока, снятые в потенциостатическом режиме в области потенциалов от -1000 до -1300 мВ (Ag/AgCl) во временном интервале 30 с, полученные на растворе 0,0125 моль/л ZnSO₄ + 0,5 моль/л Na₂SO₄

Table 3. Total results of the cathode current which were obtained in potentiostatic mode in the potential range from 1000 to -1300 mV (Ag/AgCl) in a time interval of 30 s obtained in solution of 0.0125 mol/l of ZnSO₄ + 0.5 mol/l of Na₂SO₄

Электролит	Плотность катодного тока, мА/см ²
Без ПАВ	-0,58
50 мг/л бесфлок K4034	-0,64
50 мг/л бесфлок K6645	-0,54

Из приведенных в табл. 2,3 данных видно, что для электролита сульфата цинка с фоновым раствором сульфата натрия при высоком катодном потенциале -1400 мВ (Ag/AgCl) практически отсутствует разница в плотностях тока для трех электролитов. В то же время при потенциалах ближе к равновесному стандартному потенциалу цинка наблюдается положительное влияние анионоактивной добавки и отрицательное катионоактивной, как и для электролитов сульфата цинка без фонового раствора Na₂SO₄.

Согласно электрохимической теории [11], катионный поверхностно активный флокулянт бесфлок K6645 при наличии специфической адсорбции должен увеличивать катодную поляризацию разряда цинка в связи с возрастанием диффузионного потенциала ϕ_i :

$$-\Delta\phi = \text{const} + \phi_i + \frac{2RT}{F} \ln i_K,$$

что согласуется с полученными нами экспериментальными данными. Анионоактивный бесфлок K4034 в свою очередь должен уменьшать катодную поляризацию и тем самым увеличивать плотность катодного тока.

Таким образом, изучение катодного осаждения цинка с фоновым раствором сульфата натрия ограничено областью потенциалов, связанной с восстановлением сульфатной группы, содержание которой в мольных единицах для исключения миграционных токов должно быть выше содержания цинка в более чем 100 раз.

В области анодных потенциалов сульфаты не участвуют в электродных процессах. В этом случае картина влияния поверхностно-активных веществ с разным зарядом для электролитов двух составов: 0,25 моль/л раствора сульфата цинка и 0,0125 моль/л ZnSO₄ + 0,5 моль/л Na₂SO₄ незначительно отличается.

Возрастание анодного тока в присутствии органической анионной поверхностно-активной добавки можно связать с процессом взаимодействия карбоновых и сульфатных групп ПАВ с ионами цинка с образованием комплексов $R - (Zn^{2+})_n$, обладающих дипольным моментом (R – органическая часть ПАВ, включая реакционные сульфогруппы или карбоновые группы). В электрическом поле эти комплексы направляются к рабочему электроду (катоде), уменьшая концентрацию цинка в анодной области, что ведет к возрастанию анодного тока. В свою очередь, влияние катионоактивного флокулянта бесфлок K6645 в анодном процессе можно связать с блокировкой поверхности (эффект Лошкарева) [12], что замедляет растворение металла на цинковом аноде.

ВЫВОДЫ

1. Проведено изучение катодных и анодных процессов в растворах сульфата цинка в присутствии ПАВ и фонового раствора сульфата натрия в широкой области потенциалов от -400 до -1400 мВ.

2. При проведении электрохимических исследований на двух составах растворов: 0,25 моль/л ZnSO₄ и 0,005–0,025 моль/л ZnSO₄ + 0,5 моль/л Na₂SO₄ показано, что анионоактивные ПАВ увеличивают анодный ток, а катионоактивные уменьшают.

3. Отмечено, что увеличение величины анодного тока в присутствии анионоактивных ПАВ связано с возможным образованием с ионами цинка комплексов, уменьшая при этом концентрацию цинка в анодной области. Снижение анодного тока в присутствии катионоактивных ПАВ можно связать с блокировкой поверхности (эффект Лошкарева).

4. Экспериментальными данными и термодинамическими расчетами показано, что причина отсутствия влияния ПАВ при высоких отрицательных потенциалах на величины катодного тока для электролитов с фоновым раствором сульфата натрия связана с возможными процессами восстановления сульфатов на осажденном металлическом цинке и на катоде.

ЛИТЕРАТУРА

1. Колесников А.В. // Вестн. СГТУ. 2014. Т. 3. № 76. С. 47-52; Kolesnikov A.V. // Bestn. SGTU. 2014. V. 3. N 76. P. 47-52 (in Russian).
2. Колесников А.В. // Бутлеровские сообщения. 2014. Т. 40. № 12. С. 110-116; Kolesnikov A.V. // Butlerov Soobshcheniya. 2014. V. 40. N 12. P. 110-116 (in Russian).
3. Колесников А.В., Казанбаев Л.А., Козлов П.А. // Цвет. металлы. 2006. № 8. С. 24-28; Kolesnikov A.V., Kazanbaev L.A., Kozlov P.A. // Tsvetnye metally. 2006. N 8. P. 24 – 28 (in Russian).
4. Минин И.В., Соловьева Н.Д. // Вестн. СГТУ. 2013. Т. 1. № 69. С. 57-62; Minin I.V., Solovyova N.D. // Bestn. SGTU. 2013. V. 1. N 69. P. 57-62 (in Russian).
5. Медведев Г.И., Янчева Е.А. // Электрохимия. 1991. № 10. С. 1231-1235; Medvedev G.I., Yancheva E.A. // Elektrokimiya. 1991. N 10. P. 1231-1235 (in Russian).
6. Медведев Г.И., Макрушин Н.А., Хамуньела В. // ЖПХ. 2007. Т. 80. № 8. С. 1276-1281; Medvedev G.I., Makrushin N.A., Hamunela V. // Zhurn. Prikl. Khimii. 2007. V. 80. N 8. P. 1276-1281 (in Russian).
7. Титова В.Н., Казаков В.А., Явич А.А. // Электрохимия. 1996. № 5. С. 562-569; Titova V.N., Kazakov V.A., Yavich A.A. // Elektrokimiya. 1996. N 5. P. 562-569 (in Russian).
8. Гороховская И.И., Гороховский В.М. Практикум по электрохимическим методам анализа. М.: Высш. шк. 1983. 192 с.; Gorokhovskaya I.I., Gorokhovskiy V.M. Workshop on electrochemical methods of analysis. M.: Vyssh. Shkola. 1983. 192 p. (in Russian).
9. Галюс З. Теоретические основы электрохимического анализа. М.: Мир. 1974. 552 с.; Galyus Z. Theoretical foundations of electrochemical analysis. M.: MIR. 1974. 552 p. (in Russian).
10. Кудрявцев А.А. Составление химических уравнений. М.: Высш. шк. 1968. 359 с.; Kudryavtsev A.A. Preparation of chemical equations. M.: Vyssh. Shkola. 1968. 359 p. (in Russian).
11. Скорчеллетти В.В. Теоретическая электрохимия. Л.: Химия. 1974. 567 с.; Skorchelletti V.V. Theoretical electrochemistry. L.: Khimiya. 1974. 567 p. (in Russian).
12. Осипова Е.А., Зайцев Н.К., Федулов Д.М., Дедов А.Г. // Вестн. Моск. Ун-та. Сер.2. Химия. Т. 45. № 6. С. 405-409; Osipova E.A., Zaitsev N.K., Fedulov D.M., Dedov A.G. // Vestn. Mosk. Univ. Ser.2. Khimiya. 2004. V. 45. N 6. P. 405-409 (in Russian).

УДК 541.138.2

В.В. Пантелеева, А.Б. Шеин

АНОДНОЕ ВЫДЕЛЕНИЕ КИСЛОРОДА НА СИЛИЦИДАХ ЖЕЛЕЗА, КОБАЛЬТА И НИКЕЛЯ В ЩЕЛОЧНОМ ЭЛЕКТРОЛИТЕ

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

Методами поляризационных и импедансных измерений исследованы кинетические закономерности реакции выделения кислорода на моносилицидах железа, кобальта и никеля в растворах (0,1-5,0) М NaOH. Определены величины $dE/dlg i$, $dlgi/dpH$, dE/dpH . Установлено, что выделение кислорода на FeSi-, CoSi- и NiSi-электродах в щелочном электролите имеет закономерности, характерные для Fe-, Co- и Ni-электродов соответственно.

Ключевые слова: реакция выделения кислорода, силицид железа FeSi, силицид кобальта CoSi, силицид никеля NiSi, щелочной электролит, импеданс

Анодное образование кислорода имеет большое теоретическое и практическое значение [1]. Исследованию механизма и кинетических закономерностей реакции выделения кислорода

(р.в.к.) на разных металлах посвящено значительное количество работ [2-4]. Широко изученными в этом отношении материалами являются металлы группы железа [5-10].

Авторы [11-13] сообщают, что в щелочных средах анодное поведение моносилицидов железа, кобальта и никеля является довольно близким к поведению соответствующих металлов; последнее обусловлено селективным (химическим и электрохимическим) растворением кремния из поверхностного слоя силицидов и обогащением поверхности металлом и продуктами его окисления. Следовательно, закономерности р.в.к. на FeSi, CoSi и NiSi в щелочном электролите могут быть близки к закономерностям р.в.к. на Fe, Co и Ni. В то же время, выделение кислорода на силицидах может иметь особенности по сравнению с металлами, связанные с влиянием материала подложки на кинетику и механизм р.в.к. и возможным содержанием в составе пассивной пленки, присутствующей на поверхности силицидов при этих потенциалах, продуктов окисления кремния (диоксида кремния и силикатов).

Предметом настоящей работы является установление кинетических закономерностей р.в.к. на моносилицидах железа, кобальта и никеля в щелочном электролите различной концентрации и определение роли металла и кремния в кинетике данного процесса.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Электрохимические измерения проведены при комнатной температуре $\sim (20-22)^\circ\text{C}$ в условиях естественной аэрации в неперемешиваемых растворах (0,1-5,0) М NaOH. Для приготовления рабочих растворов использовали деионизованную воду (удельное сопротивление воды – 18,2 МОм·см, содержание органического углерода – 4 мкг/л), полученную с помощью системы очистки воды Milli-Q фирмы Millipore, и NaOH марки «х.ч.».

Используемые для измерений моносилициды железа, кобальта и никеля получены из кремния КПЗ-1 (99,99 мас.% Si), карбонильного железа В-2 (99,98 мас.% Fe), электролитического кобальта К-0 (99,98 мас.% Co) и электролитического никеля Н-0 (99,99 мас.% Ni) методом Чохральского в печи для промышленного выращивания монокристаллов ОКБ-8093 («Редмет-8»).

Перед проведением измерений рабочую поверхность электродов шлифовали абразивными бумагами с последовательным уменьшением размера зерна, обезжиривали этиловым спиртом, ополаскивали рабочим раствором. При погружении в раствор электроды выдерживали при потенциале разомкнутой цепи до установления стационарного значения потенциала, далее снимали спектры импеданса и вольтамперные кривые. Перед измерением спектров импеданса при каждом потенциале проводили потенциостатическую по-

ляризацию электродов до установления практически постоянного значения тока, после чего начинали измерения импеданса при данном E и более высоких потенциалах, изменяя потенциал с определенным шагом. На основе полученных значений i для данного значения E строили анодные потенциостатические кривые. Диапазон используемых в импедансных измерениях частот f – от 20 кГц до 0,01 Гц, амплитуда переменного сигнала 10 мВ. В качестве критерия оценки эквивалентных схем на их пригодность для моделирования экспериментальных спектров импеданса использовали параметр χ^2 (хи-квадрат, вычисляется в ZView2); эквивалентная схема считалась удовлетворительной при $\chi^2 < 10^{-3}$ (при использовании весовых коэффициентов, рассчитанных по экспериментальным значениям модуля импеданса).

Электрохимические измерения проводили с помощью потенциостата-гальваностата с встроенным частотным анализатором Solartron 1280С фирмы Solartron Analytical в ячейке ЯСЭ-2 с разделенными пористой стеклянной диафрагмой катодным и анодным отделениями. В качестве электрода сравнения использовали насыщенный хлоридсеребряный электрод, в качестве вспомогательного электрода – платиновый электрод. Все потенциалы в работе приведены относительно стандартного водородного электрода.

При электрохимических измерениях и обработке полученных данных использовали программы CorrWare2, ZPlot2, ZView2 (Scribner Associates, Inc.).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Анодные потенциостатические кривые FeSi-, CoSi- и NiSi-электродов в растворах (0,1-5,0) М NaOH в области потенциалов выделения кислорода представлены на рис. 1. С ростом концентрации NaOH плотность тока на поляризационных кривых FeSi, CoSi и NiSi во всем исследованном диапазоне потенциалов повышается; исключение составляет только величина i на силициде железа в 0,1 М NaOH (рис. 1а).

Тафелевский наклон линейного участка $\lg i, E$ -кривой FeSi-электрода в растворе 0,1 М NaOH в области выделения кислорода равен 0,066 В, а в растворах (0,5-5,0) М NaOH составляет (0,140-0,162) В. Порядок реакции по OH^- -ионам равен $(d\lg i/d\text{pH})_{E=0,85\text{В}} \approx 1,2$, а зависимость потенциала электрода от рН раствора характеризуется производной $dE/d\text{pH} = -0,202$ В (при $i = 1 \cdot 10^{-5}$ А/см²). Величины $(d\lg i/d\text{pH})_{E=\text{const}}$ и $(dE/d\text{pH})_{i=\text{const}}$ рассчитаны для растворов (0,5-5,0) М NaOH. В растворе 0,1 М NaOH на данном участке поляризационной кривой на поверхности силицида наблюдается интенсивное выделение кислорода, в растворах (0,5-5,0) М

NaOH отмечается образование небольших пузырьков.

Спектры импеданса FeSi в растворе 0,1M NaOH состоят из двух очерченных емкостных полуокружностей, диаметр которых уменьшается с увеличением E (рис. 2); в растворах (0,5-5,0) M NaOH – из высокочастотной (ВЧ) емкостной полуокружности и низкочастотной (НЧ) наклонной

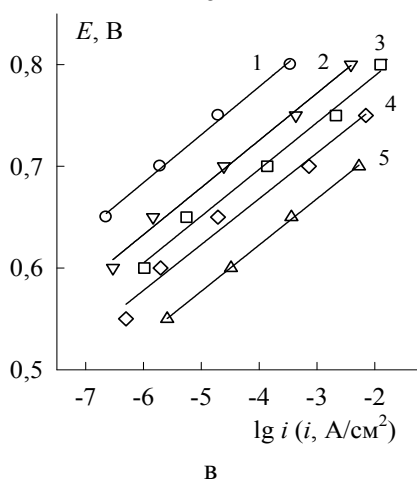
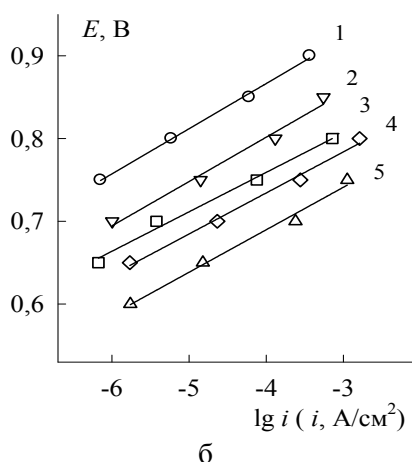
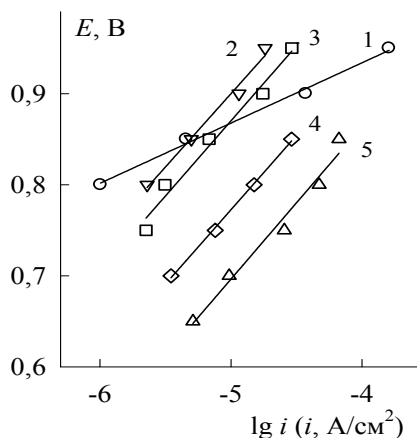


Рис. 1. Анодные потенциостатические кривые FeSi (а), CoSi (б) и NiSi (в) в растворах NaOH, M: 1 – 0,1, 2 – 0,5, 3 – 1,0, 4 – 2,0, 5 – 5,0

Fig. 1. Anodic polarization curves for FeSi (a), CoSi (б) and NiSi (в) in NaOH, M: 1 – 0.1, 2 – 0.5, 3 – 1.0, 4 – 2.0, 5 – 5.0

прямой (рис. 3); прямая располагается в том же частотном диапазоне, что и при потенциалах пассивного состояния электрода [13].

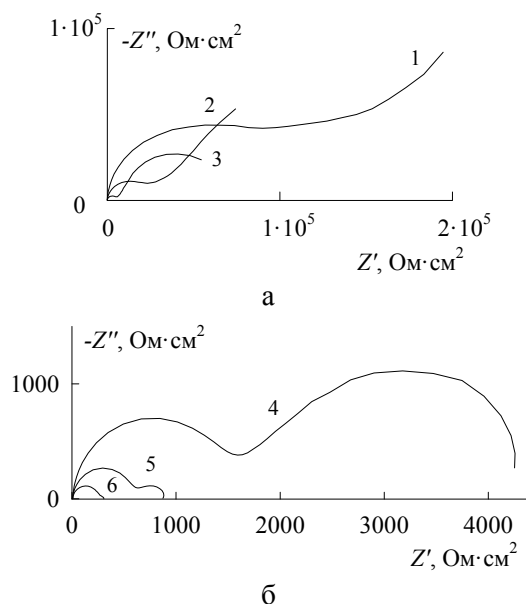


Рис. 2. Спектры импеданса FeSi в 0,1 M NaOH при E , В:

1 – 0,70, 2 – 0,75, 3 – 0,80, 4 – 0,85, 5 – 0,90, 6 – 0,95
Fig. 2. Impedance spectra for FeSi in 0.1 M NaOH at E , V:

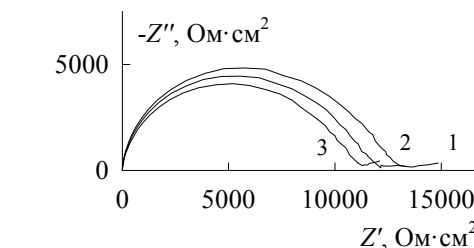


Рис. 3. Спектры импеданса FeSi в 1,0 M NaOH при E , В:

1 – 0,85, 2 – 0,90, 3 – 0,95
Fig. 3. Impedance spectra for FeSi in 1.0 M NaOH at E , V:

По данным работ [9, 10, 14] в области перепассивации в растворах NaOH на поверхности Fe-электрода отмечается интенсивное выделение кислорода. Авторами [9] для этой области были получены тафелевские константы $\sim (0,040-0,050)$ В и порядок реакции по OH^- -ионам $\sim 1,0$ (при $E = \text{const}$). Согласно [10] р.в.к. на железе в щелочном электролите характеризуется константой Тафеля, равной $(0,040-0,045)$ В, и порядком реакции $\sim 1,0$. Спектры импеданса Fe-электрода при E выделения кислорода состоят из трех перекрывающихся емкостных полуокружностей: ВЧ-полуокружность отвечает пассивной пленке (предполагается, что выделение кислорода протекает не на металле, а на покрывающем его оксиде), полуокружность при средних частотах – переносу заряда через межфазную границу оксидная пленка/электролит в поле двойного электрического слоя, НЧ-полу-

окружность – адсорбции интермедиата на поверхности электрода [9, 10, 14].

Из расчетных и литературных данных следует, что согласие кинетических параметров реакции выделения кислорода на Fe- и FeSi-электродах в щелочном электролите достигается лишь частично. Последнее, вероятно, связано с содержанием небольшого количества диоксида кремния и/или силикатов в составе пассивирующей пленки на поверхности FeSi. При этом наилучшее согласие с кинетикой р.в.к. на железе, согласно поляризационным и импедансным измерениям, наблюдается для силицида железа в 0,1M NaOH.

В соответствии с кинетическими параметрами р.в.к., полученными для FeSi в растворах (0,5-5,0) M NaOH, скорость всего процесса в данных условиях, по-видимому, определяется скоростью разряда ионов OH^- . В растворе 0,1M NaOH наклон $\lg i, E$ -кривой в тафелевских координатах равен 0,066 В, что трудно согласовать с предположением о замедленности стадии разряда. Различие механизма и кинетики р.в.к. на FeSi в 0,1 и (0,5-5,0) M NaOH, вероятно, обусловлено неодинаковым составом и/или разными барьерными свойствами формирующейся в данных растворах на его поверхности пассивирующей пленки: оксидный слой, образованный на FeSi в (0,5-5,0) M NaOH, создает значительный барьер переносу электронов, освобождающихся при разряде ионов OH^- , что обуславливает невысокие значения i при этих E . Об этом также свидетельствуют данные работы [13], где сообщается, что $\lg i, E$ -кривая силицида железа в 0,1 M NaOH имеет один анодный пик, а в (0,5-5,0) M NaOH два пика.

Вид спектров импеданса на рис. 2 указывает на стадийный характер р.в.к. Для моделирования спектров импеданса (рис. 2) может быть использована эквивалентная электрическая схема на рис. 4а (или тождественная ей схема). В этой схеме: R_s – сопротивление раствора, R_1 – сопротивление переноса заряда, сопротивление R_2 и емкость C_2 отражают адсорбцию промежуточного соединения процесса выделения кислорода на поверхности электрода, C_1 – емкость двойного электрического слоя. В схеме на рис. 4б вместо двойнослойной емкости используется элемент постоянной фазы CPE_1 , который точнее описывает процесс заряжения двойного электрического слоя на неоднородной поверхности твердого электрода.

В этом соотношении при $p = 1 - \gamma$ элемент постоянной фазы представляет неидеальную емкость; γ – величина, значительно меньше 1 (типично $\gamma < 0,2$) [15].

Схема на рис. 4б также была использована авторами [9, 10, 14] для моделирования процессов

на границе оксид/электролит системы Fe-электрод|оксид|электролит в области потенциалов выделения кислорода. На спектрах импеданса FeSi-электрода в области высоких частот не было обнаружено дополнительной временной константы, которая характеризовала бы релаксацию процессов в оксидной пленке. Поэтому при описании р.в.к. на силициде железа из схемы, предложенной в работах [9, 10, 14] для железа, может быть исключена RC -цепочка, отвечающая оксидному слою (переход к схеме на рис. 4б).

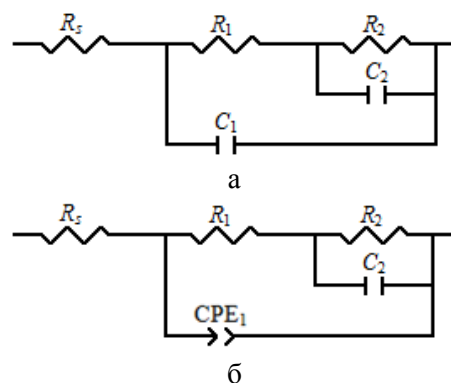


Рис. 4. Эквивалентные электрические схемы для реакции выделения кислорода

Fig. 4. Equivalent circuits for oxygen evolution reaction

Импеданс элемента постоянной фазы равен:

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

Соответствие опытных данных теоретическим представлениям в изученной области потенциалов для FeSi-электрода подтверждается значениями χ^2 , которые для схемы на рис. 4б составляют $(2-4) \cdot 10^{-4}$.

Для области пассивного состояния FeSi-электрода в щелочном электролите была предложена эквивалентная схема, описывающая присутствие на его поверхности двухслойной пассивирующей пленки, состоящей преимущественно из малорастворимых продуктов анодного окисления металла [13]; отмечено, что на спектрах импеданса, состоящих из двух перекрывающихся емкостных ВЧ-полуокружностей и наклонной НЧ-прямой, последняя отвечает внутреннему слою пленки. Вероятно, уменьшение импеданса системы и постепенное вырождение наклонной прямой на графиках импеданса FeSi-электрода в растворах (0,5-5,0) M NaOH при повышении поляризации (рис. 3) обусловлено наряду с выделением кислорода ослаблением пассивирующего действия пленки и ее частичным удалением с поверхности электрода; тем не менее, вклад пассивной пленки в полный импеданс системы при потенциалах выделения кислорода в этих растворах остается значительным.

Выделение кислорода на силицидах кобальта и никеля по сравнению с силицидом железа протекает с меньшим перенапряжением (рис. 1). Для CoSi-электрода р.в.к. имеет следующие кинетические параметры: константа Тафеля в (0,1 – 5,0) М NaOH принимает значения $\sim (0,048 - 0,055)$ В, порядок реакции по ионам OH^- составляет $(d\lg i/dpH)_{E=0,75\text{В}} \approx 1,9$, а производная dE/dpH равна $-0,099$ В (при $i = 1 \cdot 10^{-4}$ А/см²). Тафелевский наклон $\lg i, E$ -кривых NiSi-электрода при потенциалах выделения кислорода в (0,1 – 5,0) М NaOH равен (0,040 – 0,050) В, порядок реакции выделения кислорода по ионам OH^- составляет $(d\lg i/dpH)_{E=0,70\text{В}} \approx 2,1$, а зависимость потенциала электрода от pH раствора характеризуется производной $dE/dpH = -0,095$ В (при $i = 1 \cdot 10^{-4}$ А/см²).

Спектры импеданса силицида кобальта в области потенциалов выделения кислорода состоят из двух очерченных емкостных полуокружностей (рис. 5); спектры импеданса силицида никеля – из двух перекрывающихся полуокружностей (рис. 6).

При исследовании реакции выделения кислорода на Со-электроде в растворах КОН авторами [16] были получены тафелевские наклоны $\sim (0,060-0,080)$ В и порядок реакции по OH^- -ионам 0,3-0,4 (при $E = \text{const}$). Согласно [8] константа Тафеля для р.в.к. на кобальте в среде NaOH составляет (0,040-0,050) В, а порядок реакции равен $\sim 1,0$. Спектры импеданса, описывающие реакцию выделения кислорода на Со-электроде, по данным работы [6] состоят из одной емкостной полуокружности со смещенным центром. Авторы [8] сообщают, что р.в.к. на кобальте соответствуют две перекрывающиеся полуокружности, при этом диаметр ВЧ-полуокружности значительно меньше диаметра НЧ-полуокружности.

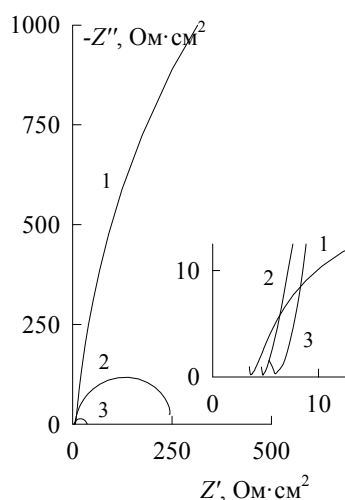


Рис. 5. Спектры импеданса CoSi в 1,0 М NaOH при E , В:
1 – 0,70, 2 – 0,75, 3 – 0,80

Fig. 5. Impedance spectra for CoSi in 1.0 M NaOH at E , V:
1 – 0,70, 2 – 0,75, 3 – 0,80

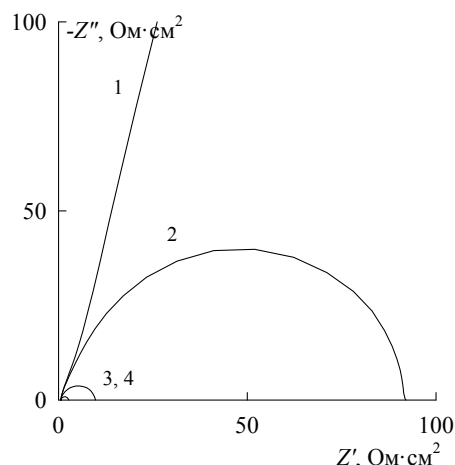


Рис. 6. Спектры импеданса NiSi в 1,0 М NaOH при E , В:
1 – 0,65, 2 – 0,70, 3 – 0,75, 4 – 0,80

Fig. 6. Impedance spectra for NiSi in 1.0 M NaOH at E , V:
1 – 0,65, 2 – 0,70, 3 – 0,75, 4 – 0,80

При изучении кинетики р.в.к. на Ni-электроде в растворах NaOH были получены тафелевские константы $\sim (0,035-0,040)$ В [5, 7] и порядок реакции $\sim (0,95-1,1)$ [7]. Авторы работы [17] сообщают, что константа Тафеля при потенциалах р.в.к. составляет $\sim 0,040$ В, а $dE/dpH = -0,103$ В. Расчет порядка реакции из данных [17] дает величину 1,6-1,9. Выделение кислорода на Ni-электроде согласно [7] описывается спектрами импеданса, представляющими две полуокружности с близкими постоянными времени.

Величины тафелевского наклона, порядка реакции по ионам OH^- и производной dE/dpH , полученные для Со- и Ni-электродов разными авторами, удовлетворительно согласуются с параметрами кинетики р.в.к., установленными для CoSi- и NiSi-электродов. Несоответствие отмечается лишь для величины $d\lg i/dpH$. Однако, учитывая увеличение истинной площади поверхности электродов вследствие селективного растворения кремния (тем более интенсивного, чем выше концентрация щелочного электролита), действительный порядок р.в.к. на силицидах кобальта и никеля будет меньше рассчитанной величины. Импедансные измерения на CoSi и NiSi также свидетельствуют об обогащении поверхностного слоя этих силицидов металлом и продуктами его окисления и об определяющей роли металлического компонента в кинетике р.в.к.

Авторами [7, 8] для моделирования р.в.к. на Со- и Ni-электродах в щелочном электролите предложена эквивалентная схема, представленная на рис.4б. Эта схема также может быть использована для моделирования р.в.к. на CoSi- и NiSi-электродах в щелочных средах. В схеме на рис. 4б элементы R_s , R_1 , R_2 , C_2 и CPE_1 для силицидов кобальта и никеля имеют тот же физический смысл,

что и для силицида железа. Значения параметра χ^2 для схемы на рис. 4б при описании спектров импеданса CoSi и NiSi составляют $(4-10) \cdot 10^{-5}$.

Значения параметров эквивалентной схемы (рис. 4б) для FeSi, CoSi и NiSi приведены в таблице. В связи с тем, что на спектрах импеданса силицида кобальта ВЧ-полуокружность проявляется в достаточно узком диапазоне частот, определение параметров эквивалентной схемы усложняется, поэтому расчет для CoSi проведен лишь по цепочке R_2C_2 , учитывающей адсорбцию интермедиата на поверхности электрода.

Поляризационное сопротивление в реакции выделения кислорода на FeSi-электроде в растворе 0,1М NaOH, определенное как $R = R_1 + R_2$, линейно зависит от потенциала: наклон $E, \lg(1/R)$ -кривой равен 0,064 В. Расчет порядка реакции и тафелевских констант для растворов (0,5-5,0) М NaOH из импедансных измерений (на основе диаметра ВЧ-полуокружности (рис. 3)) дает удовлетворительное согласие с данными, полученными из поляризационных измерений: константа Тафеля составляет (0,138-0,159) В, а $(d\lg i/dpH)_{E=0,85В} \approx 1,3$. Зависимость поляризационного сопротивления р.в.к. на CoSi- и NiSi-электродах от величины поляризации также линейна: наклон тафелевских зависимостей для силицидов кобальта и никеля в растворах (0,1-5,0) М NaOH составляет (0,050-0,055) В и (0,040-0,051) В соответственно. Величина наклона $\lg(1/R), \lg C_{NaOH}$ -кривой для CoSi при $E = 0,75$ В равна 2,0; для NiSi при $E = 0,70$ В – 2,1.

Таблица

Значения параметров эквивалентной схемы на рис. 4б
Table. The values of the equivalent circuit parameters in Fig. 4б

$E, В$	$R_1, Ом \cdot см^2$	$R_2, Ом \cdot см^2$	$C_2, Ф \cdot см^{-2}$	$Q_1 \cdot 10^3, Ф \cdot см^{-2} \cdot с^{(p-1)}$	p_1
FeSi/0,1М NaOH					
0,80	6860	51150	0,0005	0,0066	0,937
0,85	1690	2430	0,0008	0,0063	0,941
0,90	610	250	0,0012	0,0061	0,945
0,95	254	41,5	0,0009	0,0068	0,936
CoSi/1,0М NaOH					
0,70	—	3250	0,0102	—	—
0,75	—	245	0,0088	—	—
0,80	—	30,1	0,0074	—	—
NiSi/1,0М NaOH					
0,65	50,9	2208	0,0016	4,30	0,889
0,70	29,7	62,3	0,0021	3,49	0,907
0,75	0,11	9,2	0,0011	3,36	0,766
0,80	0,09	2,0	0,0010	2,47	0,779

Для силицида кобальта ВЧ-полуокружность, наблюдаемая при $f \sim (10^4 - 10^5)$ Гц (рис. 5), описывает перенос заряда через межфазную гра-

ницу электрод/электролит в поле двойного электрического слоя. Значительное смещение временной константы, соответствующей ВЧ-полуокружности, с ростом поляризации электрода в область высоких частот связано с уменьшением сопротивления переноса заряда (сопротивление R_1) и одновременным снижением двойнослойной емкости (оценка может быть произведена на основе параметра Q_1 элемента постоянной фазы CPE_1 [18]) в результате частичной блокировки поверхности электрода молекулами кислорода. Уменьшение параметра Q_1 с ростом поляризации FeSi и CoSi (таблица) также обусловлено экранированием электродной поверхности.

ВЫВОДЫ

Исследованы кинетические закономерности реакции выделения кислорода на моносилицидах железа, кобальта и никеля в растворах (0,1-5,0) М NaOH. Величины $dE/d\lg i$, $d\lg i/dpH$, dE/dpH для FeSi в (0,5-5,0) М NaOH составляют соответственно (0,140-0,162) В, 1,2 и -0,202 В; в 0,1М NaOH константа Тафеля равна 0,066 В. Выделение кислорода на CoSi в растворах NaOH различной концентрации характеризуется параметрами $dE/d\lg i = (0,048-0,055)$ В, $d\lg i/dpH = 1,9$, $dE/dpH = -0,099$ В; на NiSi эти параметры равны соответственно (0,040-0,050) В, 2,1 и -0,095 В. На основе поляризационных и импедансных измерений установлено, что выделение кислорода на FeSi-, CoSi- и NiSi-электродах в щелочном электролите обнаруживает закономерности, характерные для Fe-, Co- и Ni-электродов.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 14-03-31016 мол_а).

ЛИТЕРАТУРА

1. Антропов Л.И. Теоретическая электрохимия. М.: Высш. шк. 1984. 519 с.;
Antropov L.I. Theoretical Electrochemistry. M.: Vyssh. shk. 1984. 519 p. (in Russian).
2. Iseki S., Ohashi K., Nagaura S. // Electrochim. Acta. 1972. V. 17. N 12. P. 2249-2265.
3. Monahov B., Pavlov D., Petrov D. // J. Power Sources. 2000. V. 85. N 1. P. 59-62.
4. Reier T., Oezaslan M., Strasser P. // ACS Catalysis. 2012. V. 2. N 8. P. 1765-1772.
5. Елина Л.М., Борисова Т.И., Залкинд Ц.И. // ЖФХ. 1954. Т. 28. № 5. С. 785-796;
Elina L.M., Borisova T.I., Zalkind Ts.I. // Zhurn. Fizich. khimii. 1954. V. 28. N 5. P. 785-796 (in Russian).
6. Willems H., Kobussen A.G.C., De Wit J.H.W., Broers G.H.J. // J. Electroanal. Chem. 1984. V. 170. P. 227-242.
7. Lyons M.E.G., Brandon M.P. // Int. J. Electrochem. Sci. 2008. V. 3. P. 1386-1424.
8. Lyons M.E.G., Brandon M.P. // Int. J. Electrochem. Sci. 2008. V. 3. P. 1425-1462.
9. Lyons M.E.G., Brandon M.P. // Int. J. Electrochem. Sci. 2008. V. 3. P. 1463-1503.

10. Doyle R.L., Lyons M.E.G. // Phys.Chem.Chem.Phys. 2013. V.15. P. 5224-5237.
11. Пантелеева В.В., Игуменищева А.В., Шеин А.Б. // Вестн. Перм. ун-та. Химия. 2012. Вып. 3(7). С. 28-44; Panteleeva V.V., Igumenishcheva A.V., Shein A.B. // Vestn. Perm. un-ta. Khimiya. 2012. N 3(7). P. 28-44 (in Russian).
12. Пантелеева В.В., Шеин А.Б. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2013. Т. 56. Вып. 4. С. 59-64; Panteleeva V.V., Shein A.B. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2013. V. 56. N 4. P. 59-64 (in Russian).
13. Пантелеева В.В., Шеин А.Б. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2014. Т. 57. Вып. 2. С. 75-81; Panteleeva V.V., Shein A.B. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2014. V. 57. N 2. P. 75-81 (in Russian).
14. Lyons M.E.G., Brandon M.P. // J. Electroanal. Chem. 2009. V. 631. P. 62-70.
15. Кичигин В.И., Шерстобитова И.Н., Шеин А.Б. Импеданс электрохимических и коррозионных систем. Пермь: Перм. гос. ун-т. 2009. 239 с.; Kichigin V.I., Sherstobitova I.N., Shein A.B. Impedance of electrochemical and corrosion systems. Perm: Perm. gos. un-t. 2009. 239 p. (in Russian).
16. Willems H., Kobussen A.G.C., Vinke I.C., De Wit J.H.W., Broers G.H.J. // J. Electroanal. Chem. 1985. V. 194. P. 287-303.
17. Волчкова Л.М., Красильщиков А.И. // ЖФХ. 1949. Т. 23. № 4. С. 441-444; Volchkova L.M., Krasil'shchikov A.I. // Zhurn. Fizich. Khimii. 1949. V. 23. N 4. P. 441-444 (in Russian).
18. Orazem M.E., Tribollet B. Electrochemical Impedance Spectroscopy. J. Wiley and Sons. Hoboken. N. J. 2008. 533 p.

Кафедра физической химии

УДК 544.653.23

К.С. Чемезова, Н.М. Хлынова

ОБРАЗОВАНИЕ АНОДНОЙ АРСЕНАТНОЙ ПЛЕНКИ НА СЕРЕБРЯНОМ ЭЛЕКТРОДЕ

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

На вольтамперограммах электрорастворения осадков, образующихся на серебряном электроде в растворах, содержащих арсенат-ионы, регистрируется один пик тока. Количество осадка, образовавшегося на поверхности электрода в анодном процессе, пропорционально концентрации арсенат-ионов в растворе и может быть использовано для их определения. Рекомендуются оптимальные условия электроосаждения и электрорастворения осадка.

Ключевые слова: электроосаждение, электрорастворение, серебряный электрод, арсенатная пленка

Исследование системы серебряный электрод – анодная пленка фосфата серебра проводилось в работе [1]. Наличие микроконцентраций арсенат-ионов в растворе также приводит к образованию малорастворимого осадка на поверхности серебряного электрода.

В данной работе изучено образование и электрорастворение анодной арсенатной пленки на поверхности серебряного электрода методом инверсионной вольтамперометрии. На основании приведенных исследований рекомендованы условия электроосаждения и электрорастворения осадка, оптимальные для определения микроколичеств арсенат-ионов в растворе.

Исследования велись с помощью полярнографа ПУ-1, совмещенного с компьютером, методом инверсионной вольтамперометрии на стационарном серебряном электроде. Использовалась трехэлектродная ячейка, во избежание попадания хлорид-ионов в раствор в качестве вспомогательного и электрода сравнения применялись насыщенные ртутносульфатные электроды*. Постоянство гидродинамических условий достигалось перемешиванием раствора с помощью магнитной мешалки ММЗМ.

* Потенциал насыщенного ртутносульфатного электрода относительно потенциала насыщенного каломельного электрода составляет 0,39 В

Рабочей поверхностью серебряного электрода служил торец цилиндрического серебряного стержня диаметром 2 мм, впрысванного в цилиндрический тefлоновый держатель. Перед началом работы электрод механически обрабатывался на полировальной установке до зеркального блеска. Затем электрод тщательно промывали водой, концентрированной серной кислотой, 1М раствором азотной кислоты и затем снова большим количеством воды, и электрохимически поляризовали до постоянного наклона фоновой кривой.

Растворы готовили на тридистиллате из реактивов марки «о.с.ч.», стандартные растворы – из солей щелочных металлов марки «о.с.ч.», «х.ч.».

Исследование электроосаждения микроколичеств осадков на серебре методом инверсионной вольтамперометрии впервые было проведено при содержании арсенатов в растворе $5 \cdot 10^{-7} - 3 \cdot 10^{-5}$ М и установлено, что образование арсенатной пленки на серебре возможно при потенциалах более положительных, чем 0,05 В (относительно потенциала насыщенного меркурсульфатного электрода) и $pH > 7,5$. Поляризационные кривые электро растворения полученных на электроде анодных арсенатных пленок на серебре представляют один максимум тока (рис. 1), величина которого зависит от концентрации арсенат-ионов в растворе, продолжительности осаждения и pH раствора.

Изучение влияния pH раствора на процесс образования анодной пленки показало, что уменьшение pH в диапазоне 9,2 - 7,0 приводит к уменьшению количества образующегося на электроде соединения. Расчет содержания различных форм арсената показал, что в указанном диапазоне pH в растворе присутствуют $H_2AsO_4^-$ и $HAsO_4^{2-}$ -ионы, причем преобладающей формой является гидроарсенат-ион, способный образовывать с серебром малорастворимую соль. Образование осадка на электроде при его анодной поляризации связано с присутствием в растворе гидроарсенат-ионов. Уменьшение максимального тока электро растворения с уменьшением pH происходит быстрее, чем уменьшение относительного содержания $HAsO_4^{2-}$ -ионов в растворе. Вероятной причиной такого несоответствия может быть присутствие в растворе дигидроарсенат-ионов, которые могут промотировать анодное окисление металла, препятствуя тем самым образованию осадка на электроде [2].

При изучении влияния потенциала электролиза на процесс образования осадка на электроде установлено, что при увеличении потенциала электроосаждения количество осадка вначале возрастает, затем стремится к постоянному значению, соответствующему предельному току диф-

фузии арсенат-ионов к поверхности электрода, далее наблюдается некоторое уменьшение его величины. Было установлено, что экспериментальные точки зависимостей $q(\varphi)$, полученные при различной концентрации арсенат-ионов в растворе и различном времени анодной поляризации, но одинаковом произведении этих величин при $Ct, < 5 \cdot 10^{-5}$ моль·мин/л, ложатся на одну кривую в пределах $0,00 \text{ В} < \varphi, < 0,20 \text{ В}$ (рис. 2). Потенциал пика тока и ширина полупика электро растворения анодной пленки при указанных условиях практически не зависят от потенциала электролиза. Следовательно, состав образующегося на электроде осадка не меняется при изменении потенциала электролиза.

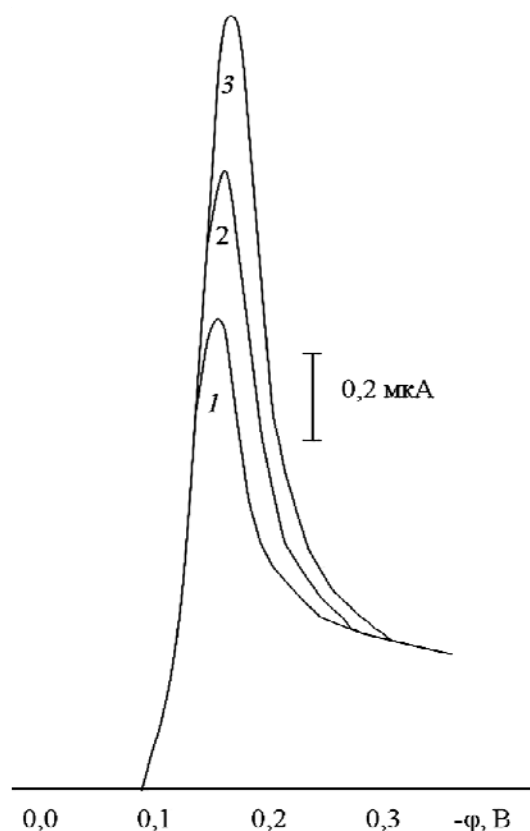


Рис. 1. Вольтамперограммы электро растворения осадков, образовавшихся на электроде из раствора 0,02 М $Na_2B_4O_7$, содержащего различные количества арсенат-ионов. $\varphi_s=0,08 \text{ В}$, $w=0,25 \text{ В/мин}$, $t_s=3 \text{ мин}$, $C_{Na_2HAsO_4}$, М: 1 – $5 \cdot 10^{-6}$, 2 – $7 \cdot 10^{-6}$, 3 – $9 \cdot 10^{-6}$

Fig. 1. The voltammetry graphs of electro dissolution of sediments formed on electrode from the solution of 0.02 М $Na_2B_4O_7$ containing different quantities of arsenate-ions. $\varphi_s=0,08 \text{ В}$, $w=0,25 \text{ В/мин}$, $t_s=3 \text{ мин}$, $C_{Na_2HAsO_4}$, М: 1 – $5 \cdot 10^{-6}$, 2 – $7 \cdot 10^{-6}$, 3 – $9 \cdot 10^{-6}$

При потенциалах электролиза меньших, чем 0,18 В, с увеличением времени анодной поляризации электрода наблюдается сначала сравнительно медленный рост осадка, затем при $t_s > 5 \text{ мин}$ скорость его образования возрастает. Ширина по-

лупика и потенциал пика тока электроосаждения также вначале изменяются незначительно; дальнейшее увеличение времени электроосаждения приводит к возрастанию ширины пика и значительному смещению потенциала пика в область отрицательных значений.

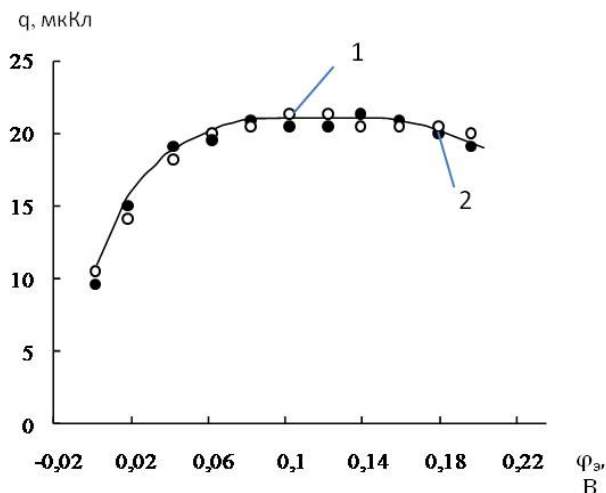


Рис. 2. Зависимости количества образовавшегося на электроде осадка и максимального тока его электроосаждения от потенциала предварительного электролиза 0,02 М раствора $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, 1 - $\text{C}_{\text{Na}_2\text{HAsO}_4} = 4 \cdot 10^{-6}$ М, $t_3 = 4$ мин; 2 - $\text{C}_{\text{Na}_2\text{HAsO}_4} = 8 \cdot 10^{-6}$ М, $t_3 = 2$ мин

Fig. 2. The dependences of quantity of sediment formed on the electrode and the maximum current of its electro dissolution upon the potential of preliminary electrolysis of 0.02 M solution of $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, 1 - $\text{C}_{\text{Na}_2\text{HAsO}_4} = 4 \cdot 10^{-6}$ M, $t_3 = 4$ min; 2 - $\text{C}_{\text{Na}_2\text{HAsO}_4} = 8 \cdot 10^{-6}$ M, $t_3 = 2$ min

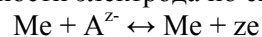
Увеличение продолжительности анодной поляризации электрода и концентрации арсенат-ионов в растворе приводит к возрастанию количества образовавшегося на электроде соединения и максимального тока его электроосаждения*. Максимальный ток электроосаждения является нелинейной функцией этих параметров; на кривых зависимостей количества осадка от концентрации и времени электролиза можно выделить линейный участок (рис. 3,4). При дальнейшем увеличении концентрации арсенат-ионов или времени электроосаждения скорость образования осадка уменьшается и наблюдается явление, аналогичное пассивации электрода. Количество соединения на поверхности электрода, необходимое для прекращения роста пленки, в значительной мере зависело от pH раствора и составляло величину 200-300 мкКл при $pH = 9,18$, 500-600 мкКл при $pH = 8,9$ и 900-1000 мкКл при $pH = 8,5$.

* Количество образовавшегося на электроде соединения в инверсионной вольтамперометрии принято указывать в микрокулонах. 1 мкКл соответствует $1,036 \cdot 10^{-8}$ моль вещества

Такой характер зависимостей можно объяснить следующим образом. Когда образующаяся пленка малорастворимого соединения полностью покрывает поверхность электрода, на общую скорость электроосаждения начинают оказывать влияние процессы массопереноса в анодной пленке. Их скорость зависит от структуры пленки и характера ее пористости. Можно предположить, что при более высоких значениях pH образуется более компактная и плотная пленка, что приводит к торможению процесса электроосаждения уже при малой ее толщине.

При увеличении количества соединения на электроде имеет место увеличение ширины полупика и смещение потенциала пика тока электроосаждения в область отрицательных значений. При $q < 100$ мкКл на характер зависимостей $\Delta\phi(q)$ и $\phi_m(q)$ не влияет способ увеличения количества осадка на электроде. При $q > 100$ мкКл характер зависимостей $\Delta\phi(q)$ и $\phi_m(q)$ в значительной мере определяется условиями проведения эксперимента. При этих же условиях в ряде экспериментов наблюдалось появление перегибов и изломов на катодных поляризационных кривых электроосаждения. Такое изменение формы вольтамперограмм может указывать на перекрывание пиков электроосаждения двух форм осадка арсената серебра, образовавшихся на электроде в анодном процессе: адсорбционного слоя соединения и объемных образований малорастворимой соли [2].

Совпадение экспериментальных кривых $q(\phi_3)$, полученных при разных концентрациях, дает основание считать, что при малых q и малых St , процесс образования осадка идет преимущественно как электрохимическая реакция, протекающая на поверхности электрода по схеме:



При достаточно больших значениях St , образование соединения на электроде происходит, главным образом, путем кристаллизации малорастворимой соли на твердой поверхности серебряного электрода в результате пересыщения приэлектродного слоя раствора при растворении металла. Визуальные наблюдения показали, что в растворах, содержащих 10^{-4} моль/л и более Na_2HAsO_4 , кристаллизация соли происходила даже на примыкающей к электроду поверхности тефлоновой оболочки, что проявлялось в появлении на ней коричневых пятен арсената серебра.

Экспериментальные исследования показали, что при потенциалах электролиза более положительных, чем 0,18 В, на кривых зависимостей количества образовавшегося на электроде соединения от концентрации анионов в растворе и времени электроосаждения можно выделить линей-

ные участки (рис. 3, 4), что может быть использовано в аналитических целях.

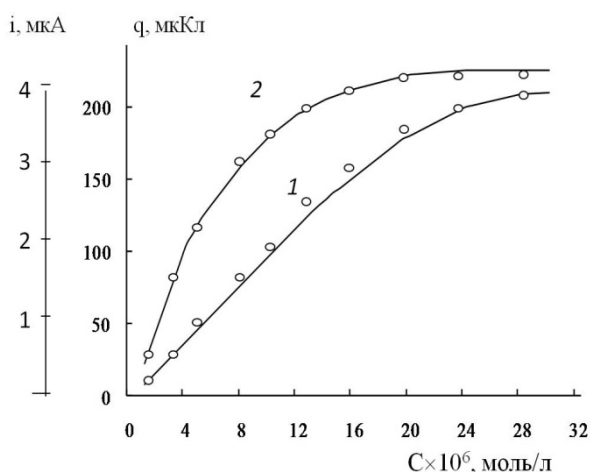


Рис. 3. Зависимости количества образовавшегося на электроде осадка (1) и максимального тока его электрорастворения (2) от концентрации Na_2HAsO_4 в растворе $0,02 \text{ M Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, $t_3=2 \text{ мин}$, $\varphi_3=0,08 \text{ В}$

Fig. 3. The dependences of quantity of sediment formed on the electrode (1) and maximum current of its electro dissolution (2) upon the concentration of Na_2HAsO_4 in 0.02 M solution of $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, $t_3=2 \text{ min}$, $\varphi_3=0.08 \text{ V}$

Проведенные исследования позволили рекомендовать условия электроосаждения и электрорастворения осадка, оптимальные для определения микроколичеств арсенат-ионов в растворе:

- 1) индифферентный электролит - $0,05 - 0,01 \text{ M}$ раствор $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$,
- 2) потенциал предварительного электролиза $\varphi_3 = 0,04 - 0,16 \text{ В}$,
- 3) продолжительность предварительного электролиза $t_3 = 2 - 15 \text{ мин}$,
- 4) скорость катодной развертки потенциала $w = 2 - 5 \text{ мВ/с}$,

5) потенциал пика тока регистрируется в диапазоне $-0,15 - -0,20 \text{ В}$.

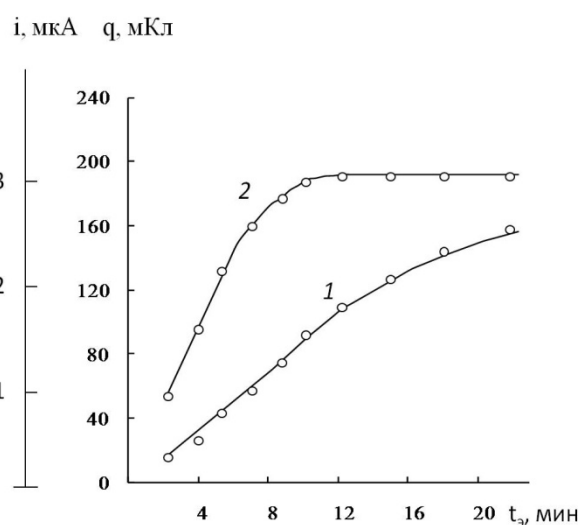


Рис. 4. Зависимости количества образовавшегося на электроде осадка (1) и максимального тока его электрорастворения (2) от времени предварительного электролиза $0,02 \text{ M}$ раствора $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, $C_{\text{Na}_2\text{HAsO}_4}=7 \cdot 10^{-6} \text{ M}$, $\varphi_3=0,08 \text{ В}$

Fig. 4. The dependences of quantity of sediment formed on the electrode (1) and maximum current of its electro dissolution (2) upon the time of preliminary electrolysis of 0.02 M solution of $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, $C_{\text{Na}_2\text{HAsO}_4}=7 \cdot 10^{-6} \text{ M}$, $\varphi_3=0.08 \text{ V}$

ЛИТЕРАТУРА

1. Хлынова Н.М., Чemezova К.С. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2010. Т. 53. Вып. 12. С. 17-20;
Khlynova N.M., Chemezova K.S. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2010. V. 53. N 12. P. 17-20 (in Russian).
2. Хлынова Н.М., Чemezova К.С. // Науч.-техн. вестн. Поволжья. 2013. Вып. 4. С. 84-89;
Khlynova N.M., Chemezova K.S. // Nauch.-tehn. Vestn. Povolzh'ya. 2013. N 4. P. 84-89 (in Russian).

Кафедра общей и физической химии

И.А. Баженов, Т.Е. Абрамова, Н.С. Минеева, М.Е. Соловьев, А.Н. Данилова, А.Г. Родионова

ПЛЕНКООБРАЗУЮЩИЕ ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ОЛИГОБУТАДИЕНЫ И ЛОКАЛЬНАЯ ДИНАМИКА СШИТЫХ СТРУКТУР НА ИХ ОСНОВЕ

(Ярославский государственный технический университет)

e-mail: bazhenov.ilya@gmail.com

Изучен процесс пленкообразования полифункциональных олигобутадиенов катионного типа различной микроструктуры из органорастворимых пленкообразующих систем в присутствии отвердителей кислотного типа. Метод компьютерного моделирования указывает на влияние сшивающих агентов на тип поперечных связей и гибкость полимерных цепей, определяющих физические и эксплуатационные свойства материалов. Предложен научный подход к созданию композиций целевого назначения с улучшенным комплексом свойств.

Ключевые слова: олигобутадиен, пленкообразование, отвердители кислотного типа, молекулярно-динамическое моделирование, микроструктура цепи, локальная подвижность молекул

Современный уровень развития техники требует создания и массового применения высококачественных конкурентоспособных отечественных полимерных материалов (ПМ), которые находят применение в различных отраслях промышленности.

В последние годы значительный научный и практический интерес представляют жидкие эпоксициклические олигодиены (ЭОД), содержащие в цепи наряду с эпокси-группами (ЭГ) двойные связи. Введение в полимерную цепь ЭОД аминов создает возможность перевода аминированных эпоксиолигобутадиенов (АЭОД) в водорастворимое состояние и тем самым обеспечивает ряд преимуществ материалов на их основе. Полифункциональные эпокси-, amino-, гидроксид-олигобутадиены формируют сетчатые структуры с уникальным комплексом свойств, позволяющих применять их в качестве покрытий по металлу, деревине, катодорезных лакокрасочных материалов, композиций с пониженной горючестью и бактерицидной стойкостью [1-7].

В настоящей работе использованы лабораторные образцы модифицированных олигобутадиенов, полученных на основе жидких карбоцепных каучуков регулярного строения СКДН-Н и смешанной микроструктуры ПБ-Н [1]. Наличие в олигомерной цепи модифицированных олигобутадиенов реакционноспособных функциональных групп и двойных связей обуславливает их способность к отверждению под воздействием тепла или структурирующих агентов, способных взаимодействовать с функциональными группами. Как известно, одним из важнейших свойств жидких каучуков является их способность к пленкообразованию. Однако сведения о пленкообразовании ЭОД со статистическим распределением вдоль поли-

мерной цепи ЭГ и остаточных ЭГ в АЭОД в литературе крайне ограничены [2-4]. Ранее показано, что эпоксициклические каучуки со статистическим распределением ЭГ вдоль полимерной цепи проявляют высокую реакционную способность с кислотами [2, 3]. Значительный интерес представляет исследование пленкообразования (ПО) модифицированных олигодиенов современными перспективными отвердителями кислотного типа – фосфорной, молочной, лимонной, акриловой, биологически активными производными азотсодержащих карбоновых кислот и др. Большого внимания заслуживает также ортофосфорная кислота (ОФК) – крупнотоннажный продукт химической промышленности. Известно, что ОФК широко используется как пассиватор коррозии, для получения огнестойких веществ – антипиренов, фосфатных отвердителей для эпоксидных смол с концевыми ЭГ, а также антиоксидантов, поглощающих свободные радикалы [8-10]. Для отверждения низкомолекулярных эпоксидных смол чистая ОФК не применяется [8]. Известно также, что реакция органических кислот с эпоксидными соединениями протекает очень медленно; для удовлетворительной скорости реакции требуется температура 120 °С и выше [2]. Щавелевая кислота (ЩК) – единственная из органических кислот, обладающая высокой реакционной способностью с ЭОД при нормальной и умеренно повышенной температуре [3]. Молочная и лимонная кислоты представляют интерес для получения биodeградируемых покрытий, а производные азотсодержащих карбоновых кислот – для создания биологически активных полимерных систем.

В работе изучался процесс пленкообразования полифункциональных олигобутадиенов на примере органической ЩК и минеральной ОФК

при температуре 60 °С, оптимальной для оценки свойств отвержденных покрытий. При выборе этих кислот оценивали их доступность, технологичность и эффект, оказываемый на процесс пленкообразования.

В табл. 1 приведены результаты исследования процесса ПО каучуков ПБ-НЭ и СКДН-НЭ по выходу гель-фракции (Гф) в присутствии отвердителей по ЭГ, а в табл. 2 – АЭОД в присутствии ОФК и ЩК, имеющих наибольший выход Гф.

Таблица 1

Зависимость содержания гель-фракции от типа кислоты в ЭОД

Table 1. The dependence of the content of gel-fraction on the type of acid in EOD

Тип кислоты	Содержание Гф после 1 ч отверждения, % T _{отв} =60 °С	
	ПБ-НЭ	СКДН-НЭ
ОФК	90	93
ЩК	92	95

Таблица 2

Зависимость содержания гель-фракции от типа кислоты в АЭОД

Table 2. The dependence of the content of gel-fraction on the type of acid in AEOD

Тип кислоты	Содержание Гф после 1 ч отверждения, %	
	100 °С	150 °С
ОФК	95	99
ЩК	91	95

На основании приведенных данных сделано заключение о возможности получения отвержденных полимеров на основе ЭОД и АЭОД с достаточно высоким выходом Гф при пониженных температурах. Ранее показано, что АЭОД обеспечивают без отвердителей оптимальный выход Гф при температурах порядка 180-200 °С [4]. Методами химического анализа и ИК-спектроскопии установлено, что в присутствии ОФК протекают процессы пленкообразования по ЭГ, а не окислительно-полимеризационные превращения по двойным связям [2, 4]. Наиболее вероятно, что процесс отверждения происходит по ЭГ в результате раскрытия эпоксидного кольца и сопровождается образованием эфирных и гидроксильных групп. По мере расходования ЭГ начинается формирование поперечных связей. В спектре отвержденного образца наблюдается значительное увеличение полосы поглощения 3440 см⁻¹, соответствующей валентным колебаниям ОН-группы, уменьшение полос 1240, 890 и 820 см⁻¹, характерных для колебаний эпокси кольца, и появление полос 1070, 1160, 1250, 2440 см⁻¹, характерных для алкилфосфатов и колебаний связи Р=О [7].

Это подтверждает, что ОФК входит в структуру отвержденных покрытий с образованием простых полимерных эфиров, тем самым придавая им особые свойства, а именно пониженную горючесть. При отверждении полифункциональных олигодиенов ЩК образуются пространственные структуры (полосы поглощения 1170, 1730, 3450 см⁻¹, характерные для сложноэфирных и гидроксильных групп [7]). Следует отметить, что расходование двойных связей в обоих случаях не наблюдается. Проведенные исследования реакционной способности ОФК и ЩК в качестве отвердителей по ЭГ показали принципиальную возможность использования каждой из них. Однако в силу лучшей технологичности наиболее эффективным отвердителем является ОФК.

Области применения полифункциональных жидких каучуков тесно связаны с получением сшитых композиций на их основе. Способы сшивания могут быть различными: сшивание по двойным связям с использованием металлов переменной валентности и по ЭГ аминами, кислотами, ангидридами и другими [1-6]. Известно, что свойства сетчатых полимеров, полученных сшиванием линейных полимеров, сильно изменяются от типа поперечных связей, которые оказывают влияние на уровень межмолекулярных взаимодействий и локальную подвижность молекул. Это проявляется во многих эксплуатационных характеристиках, прежде всего в вязкоупругих свойствах, а также в прочности, ударной вязкости и других. Экспериментальное исследование влияния микроструктуры каучука и типа применяемого отвердителя на межмолекулярное взаимодействие и молекулярную подвижность сшитого композита весьма затруднительно. Вместе с тем, знание этого вопроса позволит прогнозировать эксплуатационные свойства композитов. В ранее проведенных работах было показано, что олигобутadiены с различной конфигурацией двойных связей отличаются механизмом локальных движений [11, 12].

В настоящей работе проведено исследование методом молекулярно-динамического моделирования влияния типа поперечных связей на локальную подвижность сшитых ОФК и ЩК полифункциональных олигобутadiенов. Рассматривались каучуки с *цис*-конфигурацией двойных связей, так как в каучуках смешанной микроструктуры сложно проконтролировать, по какому типу звеньев произошло сшивание. Существует достаточно большое количество сшивающих агентов, действующих по эпоксидным группам. Однако далеко не все из них получили практическое применение. Экспериментальное исследование влияния микроструктуры отверждающих

агентов на межмолекулярные взаимодействия и молекулярную подвижность сшитого композита весьма затруднительно [11, 12]. В этих условиях метод молекулярно-динамического моделирования является весьма эффективным средством решения задачи.

Расчет энергии системы на каждом шаге интегрирования по времени в ходе молекулярно-динамического моделирования производился ме-

тодом молекулярной механики [13] в параметризации ММ+. На основании вычисленных молекулярно-динамических траекторий рассчитывались статистические характеристики атомно-молекулярного ансамбля, в частности распределения вероятностей расстояний между выбранными группами атомов. Ниже (рис. 1) приведены обозначения изученных расстояний, которые были соотнесены с определенным видом взаимодействий.

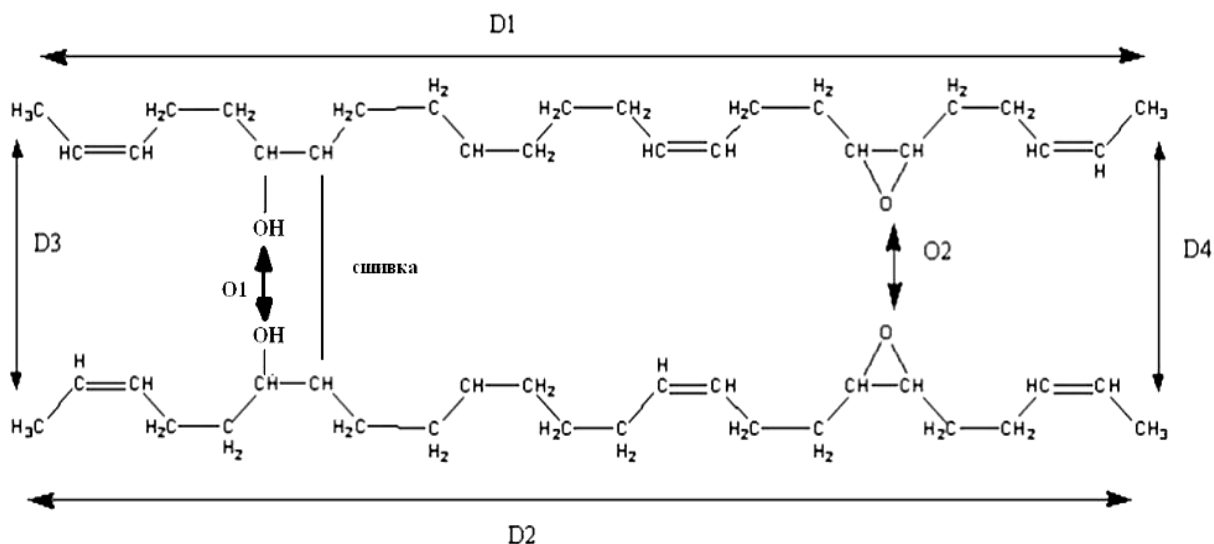


Рис. 1. Условные обозначения измеряемых расстояний; D1/D2 – внутримолекулярные расстояния между концами цепи. Флуктуации расстояний D1/D2 характеризуют собственную подвижность цепей олигомера; D3/D4 – межмолекулярные расстояния между концами цепи. Флуктуации расстояний D3/D4 характеризуют межмолекулярную подвижность, контролируемую взаимодействием углеводородных фрагментов; O1/O2 – расстояния между атомами кислорода эпоксидных и (или) гидропероксидных групп. Флуктуации расстояний O1/O2 характеризуют межмолекулярную подвижность, контролируемую взаимодействием эпоксидных и гидроксильных групп. При этом расстояние O1 отвечает взаимодействию эпоксидных (гидроксильных) групп, примыкающих к сшивке, а расстояние O2 – взаимодействию более удаленных от сшивки ЭГ

Fig. 1. Arbitrary notations of measured distances. D1/D2 - intramolecular distances between the ends of the chain. Fluctuations of distances D1 / D2 characterize their own mobility of oligomer chains; D3/D4 - intermolecular distances between the ends of the chain. Fluctuations of distances D3 / D4 characterize intermolecular mobility controlled with interaction of hydrocarbon fragments; O1/O2 - the distance between the oxygen atoms and epoxy (or) hydroperoxide groups. Distances of O1/O2 characterize the intermolecular mobility controlled with interaction of epoxy and hydroxyl groups. O1 is responsible for the interaction of epoxy (or) hydroperoxide groups adjoining to cross-link and O2 is responsible for interaction of remoted from cross-link EG

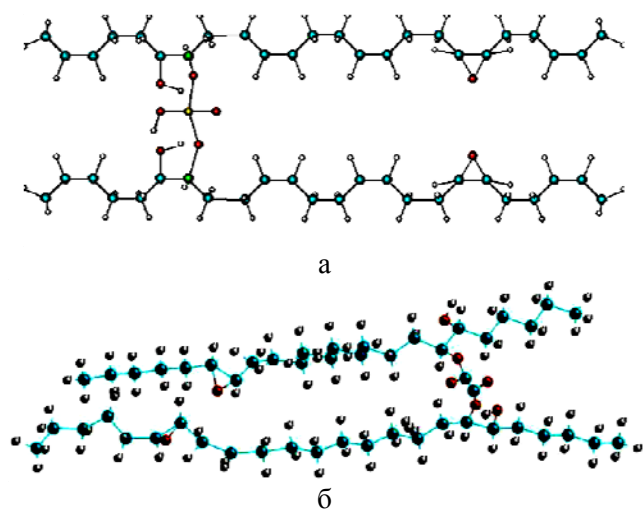


Рис. 2. Геометрические модели молекул ЭОД, сшитых ОФК (а) и ЩК (б)

Fig. 2. Geometric models of EOD molecules cross-linked with orthophosphoric acid (a) and oxalic acid (б)

На рис. 2 показаны стартовые конформации сшитых фрагментов цепей ЭОД с различным типом поперечных связей.

В табл. 3-5 представлены статистические характеристики выбранных геометрических расстояний между концевыми атомами углерода одной и той же цепи, между атомами углерода разных цепей и между кислородными атомами эпоксидных (гидроксильных) групп сшитых молекул для ЭОД.

Как следует из полученных результатов, межмолекулярное взаимодействие кислородных атомов, расположенных в непосредственной близости к сшивке, характеризуется меньшим уровнем флуктуаций по сравнению с взаимодействием кислородных атомов, расположенных в части молекулы, отдаленной от поперечной связи. По мере удаления от сшивки межмолекулярное взаимо-

действие ослабевает, что отражается на зависимости расстояния между атомами кислорода эпоксидных групп молекул от времени (табл. 3-5). Флуктуации расстояния O1 между кислородными атомами, примыкающими к сшивке незначительны, тогда как для расстояния O2 наблюдаются существенные флуктуации в процессе молекулярно-динамического моделирования.

Таблица 3

Статистические характеристики внутримолекулярного расстояния между концами цепи молекул ЭОД от времени со сшивками ОФК и ЦК (D1 и D2)

Table 3. Statistical characteristics of the intramolecular distance between the ends of the chain of molecules as a function of time with the EOD-linked orthophosphoric acid and oxalic acid (D1 and D2)

Тип сшивок	D1		D2	
	Среднее, нм	Среднеквадр. отклонение, нм	Среднее, нм	Среднеквадр. отклонение, нм
ОФК	1,65	0,62	1,67	0,51
ЦК	2,31	0,42	2,05	0,61

Таблица 4

Статистические характеристики межмолекулярного расстояния между концами цепи молекул ЭОД от времени со сшивками ОФК и ЦК (D3 и D4)

Table 4. Statistical characteristics of the intermolecular distance between the ends of the chain of molecules vs time with the EOD linked orthophosphoric acid and oxalic acid (D3 and D4)

Тип сшивок	D3		D4	
	Среднее, нм	Среднеквадр. отклонение, нм	Среднее, нм	Среднеквадр. отклонение, нм
ОФК	0,97	0,35	1,88	0,41
ЦК	0,62	0,25	0,71	0,35

Таблица 5

Статистические характеристики внутримолекулярного расстояния между атомами кислорода эпоксидных групп молекул ЭОД от времени со сшивками ОФК и ЦК (O1 и O2)

Table 5. Statistical characteristics of the distance between the oxygen atoms of the epoxide groups of molecules as a function of time with the cross-link of phosphoric acid and oxalic acid (O1 and O2)

Тип сшивок	O1		O2	
	Среднее, нм	Среднеквадр. отклонение, нм	Среднее, нм	Среднеквадр. отклонение, нм
ОФК	0,78	0,07	0,74	0,2
ЦК	0,74	0,09	0,48	0,13

При сшивании ОФК сшивка содержит четыре химических связи. Этот факт должен приводить к ослаблению взаимодействия функциональных групп сшиваемых молекул. Кроме того, барьеры внутреннего вращения связей -С-О- весьма малы, что является дополнительным критерием повышения подвижности. Фактором, препятствующим повышению подвижности при сшивании ОФК, является участие гидроксильной группы кислоты в образовании водородных связей с гидроксильными группами молекул олигомера. При анализе временных рядов расстояний D1/D2 и D3/D4 обнаружено, что они флуктуируют достаточно сильно. При сшивании ОФК существенно увеличивается расстояние между углеводородными фрагментами сшиваемых цепей, тогда как сшивание ЦК, напротив, уменьшает его.

При анализе результатов расчета для АЭОД установлено, что характер наблюдаемых зависимостей аналогичен таковому для сшиваемых молекул ЭОД.

Таким образом, в результате проведенного исследования методом молекулярно-динамического моделирования о влиянии различных отвердителей кислотного типа на локальную подвижность сшитых эпоксидированных олигодиенов и продуктов их модификации аминами, установлено, что сшивание полифункциональных олигобутидиенов закрепляет межмолекулярные взаимодействия функциональных групп и углеводородных фрагментов цепи, прилегающих к поперечной связи. Молекулярная подвижность звеньев полимера уменьшается, но степень изменения зависит от типа сшивающего агента. Обнаружено, что наилучшая подвижность молекул достигается при сшивании по эпоксидным группам ОФК. На основании полученных результатов этот метод сшивания рекомендуется к практическому применению при создании композиций целевого назначения с улучшенными свойствами.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Абрамова Т.Е., Баженов И.А., Минеева Н.С., Туров Б.С.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2012. Т. 55. Вып. 12. С. 82-86;
Abramova T.E., Bazhenov I.A., Mineeva N.S., Turov B.S. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2012. V. 55. N 12. P. 82-86 (in Russian).
2. **Казачков А.В.** Структурирование эпоксидированных олигодиенов и свойства композиционных материалов на их основе. Дис. ... к.х.н. Ярославль: ЯГТУ. 2000. 148 с.;
Kazachkov A.V. Structuring of epoxided oligodienes and properties of composite materials based on them. Dissertation for candidate degree on chemical science. Yaroslavl: YGTU. 2000. 148 p. (in Russian).
3. **Lister Fred, Cullen Charles G, Hopper Theodor R.** USA Patent. N 3296179. cl. 260-31.2. Publ. 3.01.67.

4. **Смирнова В.П.** Пленкообразования водорастворимых аминированных эпоксиолигобутадиенов. Дис. ... к.х.н. Ярославль: ЯГТУ. 2007. 122 с.;
Smirnova V.P. Film-forming water-soluble aminated epoxyoligobutadiene. Dissertation for candidate degree on chemical science. Yaroslavl: YGTU. 2007. 122 p. (in Russian).
5. **Ермаков В.А.** Синтез водорастворимых аминированных эпоксиолигобутадиенов в качестве связующих для катодорезных лакокрасочных материалов. Дис. ... к.х.н. Ярославль: ЯГТУ. 2004. 126 с.;
Ermakov V.A. Synthesis of water-soluble aminated epoxyoligobutadiene as binders for cathodoresis paints and varnishes. Dissertation for candidate degree on chemical science. Yaroslavl: YGTU. 2004. 126 p. (in Russian).
6. **Горячева О.С.** Химическая модификация олигобутадиенов введением в цепь эпокси- и аминогрупп. Дис. ... к.х.н. Ярославль: ЯГТУ. 2001. 136 с.;
Goryacheva O.S. Chemical modification of oligobutadiene with the introduction in chain epoxy and amine groups. Dissertation for candidate degree on chemical science. Yaroslavl: YGTU. 2001. 136 p. (in Russian).
7. **Преч Э., Бюльманн Ф., Аффольтер К.** Определение строения органических соединений. Таблицы спектральных данных. М.: Мир. 2006. 439 с.;
Prech E., Byulmann F., Affolter K. Determining of the structure of organic compounds. Tables of Spectral Data. M.: Mir. 2006. 439 p. (in Russian).
8. **Лебедева Р.М.** Формирование новых эпоксидных полимерных материалов на основе фосфатных отверждающих систем. Дис. ... к.т.н. Иваново: Ивановский гос. химико-технологич. ун-т. 1997. 145 с.;
Lebedeva R.M. Formation of new epoxy resins based on phosphate curing systems. Dissertation for candidate degree on engineering sciences. Ivanovo: ISUCT. 1997. 145 p. (in Russian).
9. **Николаев П.В.** Физико-химические закономерности получения эпоксидных лакокрасочных материалов в присутствии кислот, аминов гетероциклической структуры и их производных. Дис. ... д.х.н. СПб: Санкт-Петербург. гос. технолог. ин-т (технич. ун-т) 1997. 463 с.;
Nikolaev P.V. Physical and chemical regularities of epoxy paint materials in the presence of acids, amines of heterocyclic structures and their derivatives. Dissertation for doctor degree on chemical sciences. St.Petersburg: St.-P.G.T.I. (U) 1997. 463 p. (in Russian).
10. **Константинова Е.П.** Синтез олигоэфирфосфатов на основе эпоксидных олигомеров для полимерных покрытий. Дис. ... к.х.н. Иваново: Ивановский гос. химико-технолог. ун-т. 2008. 222 с.;
Konstantinova E.P. Synthesis of oligoesterphosphate of epoxy oligomers for polymer coatings. Dissertation for candidate degree on chemical sciences. Ivanovo: ISUCT. 2008. 222 p. (in Russian).
11. **Соловьев М.М.** Локальная динамика олигобутадиенов различной микроструктуры и продуктов их модификации. Дис. ... к.х.н. Ярославль: ЯГТУ. 2009. 201 с.;
Soloviev M.M. Local dynamic of oligobutadiene of different microstructure and product of their modifications. Dissertation for candidate degree on chemical science. Yaroslavl: YGTU. 2009. 201 p. (in Russian).
12. **Соловьев М.М., Соловьев М.Е., Туров Б.С., Абрамова Т.Е., Минеева Н.С.** // Высокомол. соед. А. 2007. Т. 49. № 5. С. 926-931;
Soloviev M.M., Solovyev M.E., Turov B.S., Abramova T.E., Mineeva N.S. // Vysokomol. soed. A. 2007. V. 49. N 5. P. 926-931 (in Russian).
13. **Burkert U., Allinger N.L.** Molecular Mechanics. ACS Monograph 177. 1982. P. 42-46.

Кафедра химической технологии биологически активных веществ и полимерных композитов

З.А. Асхабова, О.В. Козлова

ПОВЫШЕНИЕ СОРБЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ БАКТЕРИЦИДНЫХ ТЕКСТИЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ

(Ивановский государственный химико-технологический университет)

e-mail: ovk-56@mail.ru

Изучено влияние различных факторов на изменение сорбционной способности текстильных материалов в зависимости от природы материала, состава биокомпозиции, вида минеральных добавок. Показаны возможные пути повышения сорбции текстильных материалов, обладающих бактерицидными свойствами.

Ключевые слова: бактерицидные материалы, медицинский текстиль, гуминовые соединения, сорбционная способность

Эффективность лечения нарушений кожного покрова зависит от правильного использования объектов и материалов, защищающих пораженный участок и облегчающих выздоровление. На сегодняшний день в качестве таких материалов можно выделить: традиционные перевязочные средства; гемостатические материалы; сорбирующие материалы; материалы, обладающие биологической активностью и пленочные покрытия. Различный характер ран: ожоги, травматические повреждения, язвы и различные стадии их развития обуславливают широкий круг требований к материалам, которые используют для создания покрытий для пораженных участков кожи [1, 2].

Применение бактерицидных текстильных материалов становится более результативным, если обеспечиваются такие их свойства, как высокая сорбционная способность, эластичность, драпируемость (прилегание к поверхности сложной формы), воздухопроницаемость, легкость и другие ценные качества [2]. Появление в наши дни сорбирующих, или еще их называют дренирующих, материалов, связано с усовершенствованием сорбционно – аппликационной терапии. Такие салфетки способны дренировать раны, усиливать отток экссудата и микрофлоры. Кроме того, их очевидным достоинством является низкая склонность к образованию непроницаемого сплошного слоя засохшего экссудата [1].

Перспективным является использование для лечения ран и ожогов углесорбционных материалов, которые поглощают микрофлору и подсушивают рану, уменьшая отек. Очищению раны от некротической массы способствует введение в такие материалы протеолитических ферментов, а заживлению ран – введение антиоксидантов [3]. Хорошие результаты при заживлении ран показали губчатые системы на основе коллагена [4].

Примером сорбирующих материалов, выполняющих также функции донора лекарственных веществ, являются разработанные в НИИ медицинских полимеров (Москва) материалы, изготовленные на основе полисахарида альгиновой кислоты «Альгипор» и «Альгимаф». Эти материалы представляют собой высокопористые системы, содержащие фурацилин, они применяются для лечения ран, ожогов, трофических язв, послеоперационных осложнений [5].

Кроме отмеченных выше сорбирующих материалов, предназначенных для использования на первой стадии раневого процесса, существует целый ряд специальных материалов, основной задачей которых является оказание биологически активного действия на процесс заживления ран. Такие раневые покрытия указываются в работах [2, 6].

Недостатком существующих медицинских средств является их низкая способность впитывать раневые выделения и быстрое их присыхание к ране, что при замене повязки вызывает дополнительное травмирование кожного покрова и болевые ощущения.

Из литературы известно [7], что медицинские материалы с медикаментозными и биологически активными свойствами должны соответствовать следующим основным требованиям: создавать оптимальную среду для заживления ран; обладать высокой адсорбционной способностью; способствовать предотвращению проникновения микроорганизмов; обладать проницаемостью для паров воды, но исключать высушивание раны; иметь эластичность и возможность моделирования поверхностей со сложным рельефом; не обладать токсическим действием; не иметь местного раздражающего и аллергического действия; обладать способностью к легкому извлечению медицинских препаратов (десорбции).

Учеными ИГХТУ проводятся научные исследования в области создания медицинских изделий, обладающих бактерицидными свойствами [8, 9]. Разработанные авторами технологии ориентированы на применение биологически активного вещества (БАВ) – гуминового препарата торфа, основное назначение которого заключается в оказании ранозаживляющего, обезболивающего, антибактериального действия, и в качестве депо-носителя БАВ – природного полимера – альгината натрия. На сегодняшний день полученные материалы обладают высокой бактерицидной активностью, но недостаточной впитывающей способностью.

Задачей настоящей работы является поиск путей повышения сорбирующей способности получаемых медицинских изделий.

Решать поставленную задачу необходимо было с правильного выбора текстильной основы, несущей и способной высвобождать гуматы в условиях применения.

Объектами исследования явились материалы как из природных волокон (вата, хлопчатобумажный трикотаж, льняное и вискозное волокно), обладающие высокими гидрофильными свойствами, так и синтетический материал (полипропилен).

Косвенно оценить адсорбционную способность можно по показателю влагопоглощения, который приведен для разных по природе материалов на рис. 1. Отмечена высокая влагопоглощающая способность у льняной ткани, которая достигает 14%, у хлопчатобумажных текстильных материалов – от 11,5 до 12,8%. Синтетическая полипропиленовая ткань не поглощает влагу вообще.

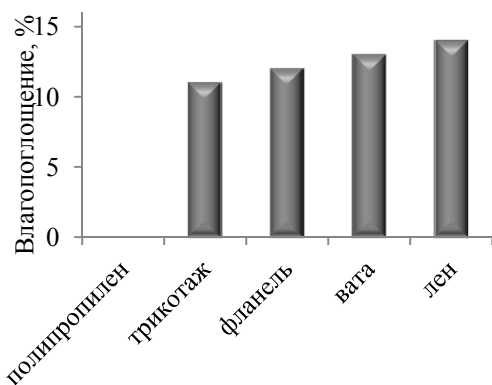


Рис. 1. Влагопоглощение материалов без биокomпозиции
Fig. 1. Moisture absorption of materials without bio composition

В работе использован биоактивный гуминовый препарат Томед [10]. В ранних работах кафедры [11, 12] было показано, что пропитка текстильной основы препаратом не эффективна с точки зрения количества наносимого препарата и

степени извлечения его из основы, т.к. он глубоко проникает в волокнистый субстрат и трудно извлекается из него. Поэтому нами выбран ракельный метод нанесения гуминового препарата, загущенного альгинатом натрия, широко используемого в распространенных медицинских изделиях подобного типа.

В присутствии на текстильной основе композиции из альгината натрия и Томеда (рис. 2) влагопоглощение значительно увеличивается, прирост составляет до 5-13% для всех материалов, и обусловлен он дополнительным влагопоглощением полимерной биокomпозицией.

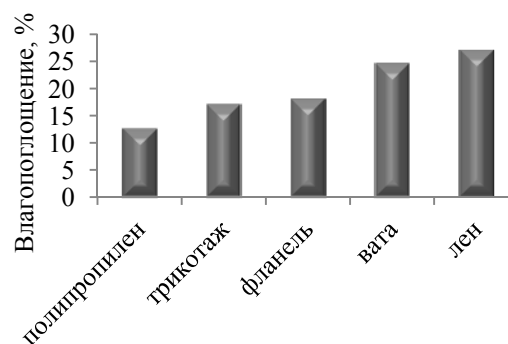


Рис. 2. Влагопоглощение материалов в присутствии биокomпозиции Томед – Альгинат натрия

Fig. 2. Moisture absorption of materials in the presence of Tomed-sodium alginate bio composition

При этом нужно отметить, что концентрация биопрепаратов также имеет значение (рис. 3). Как видно из диаграммы, оптимальной концентрацией Томеда является 5 г/л, дальнейшее повышение ее не оказывает влияния на изменение влагопоглощения. При этом ранее было показано [12], что эта концентрация уже обеспечивает бактерицидные свойства аппликатов.

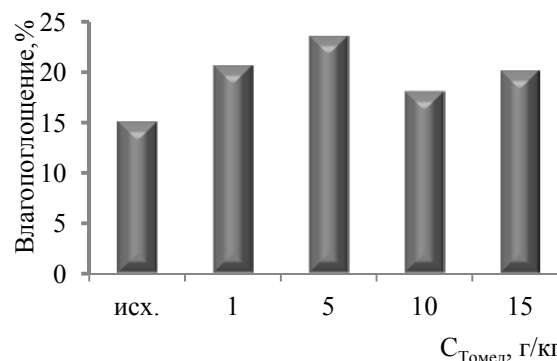


Рис. 3. Влияние концентрации препарата «Томед» на степень влагопоглощения

Fig. 3. The effect of the concentration of «Tomed» drug on the degree of moisture absorption

Известно, что повысить поглощающую способность материалов можно, если их наполнить

веществами-сорбентами. Однако использовать в качестве сорбентов необходимо вещества, которые не ухудшали бы ценные свойства медицинских изделий. Таковыми, на наш взгляд, являются минеральные наполнители – глины, каолины и др.

Показано, что при введении в полимерную загущенную композицию специально минеральных добавок, таких, как маршалит, доломит, каолин, увеличивается влагопоглощение композиций (рис. 4) до 33%, что связано с хорошей адсорбционной способностью минералов. Причем, можно заметить, что синтетический полимер, каковым является поливиниловый спирт, еще в большей степени, чем альгинат натрия, влияет на прирост влагопоглощения материала. Однако с позиции создания экологически безопасных биоматериалов синтетический загуститель является менее привлекательным для использования.

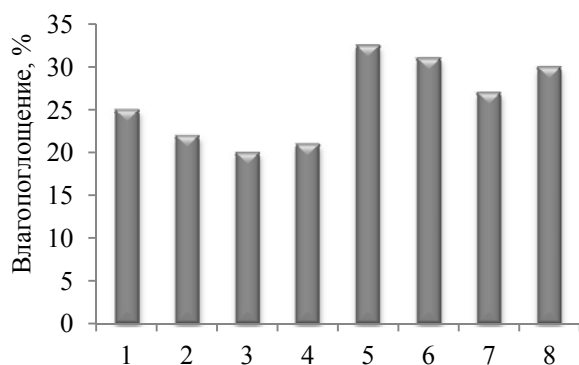


Рис. 4. Влагопоглощение текстильных материалов в присутствии композиции на основе минеральных добавок 1 – Альгинат с каолином, 2 – Альгинат с маршалитом, 3 – Альгинат с доломитом, 4 – Альгинат с диатомитом, 5 – ПВС с каолином, 6 – ПВС с маршалитом, 7 – ПВС с доломитом, 8 – ПВС с диатомитом

Fig.4. Moisture absorption of textile materials in the presence of the composition based on mineral additions: 1 – Alginate with kaolin, 2 – Alginate with marshallit, 3 – Alginate with dolomit, 4 – Alginate with diatomit, 5 – PVA with kaolin, 6 – PVA with marshallit, 7 – PVA with dolomit, 8 – PVA with diatomit

Технология создания биологически активного материала с бактерицидными свойствами и высокой поглощающей способностью проста и заключается в нанесении ракельным способом на хлопчатобумажную основу (вата, ткань, трикотаж – в зависимости от целевого назначения) загущенной альгинатом натрия композиции, включающей препарат Томед, и каолиновую пасту. После сушки аппликаты, маски или др. изделия герметично упаковываются. Полученные материалы медицинского назначения обладают высокой поглощающей способностью, медикаментозными и биологически активными свойствами [9].

ВЫВОДЫ

Проведено сравнение поглощающей способности текстильных материалов в присутствии загустителя, выполняющего роль депо-носителя биопрепарата, и без него. Выбран альгинат натрия, как наиболее безопасный и удобный с точки зрения условий применения.

Показана возможность повышения поглощающей способности текстильных материалов путем нанесения на них композиции из полимерного загустителя и биологически активного препарата – Томеда.

Установлен факт значительного повышения влагопоглощения материалов при дополнительном введении в полимерный биологически активный композит минеральных наполнителей, например каолина.

ЛИТЕРАТУРА

1. Штильман М.И. Полимеры медико-биологического назначения. ИКЦ «Академ-книга». С. 2006. – 400; Shtilman M.I. Polymers of biomedical destination. ICC «Academ-book». 2006. 400 p. (in Russian).
2. Олтаржевская Н.Д., Коровина М.А., Савилова Л.Б. // Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева). 2002. Т. XLVI. № 1. С.133-141; Oltarzhevskaya N.D., Korovina M.A., Savilova L.B. // Ross. Khim. J. 2002. V. XLVI. N 1. P.133-141. (in Russian).
3. Tsepalova N.A., Shtilman M.I., Tsatsakis A.M., Morozova C.A. // Proc. 20th Int. Soc. Contr. Release Bioact. Mater. Washington. 1993. 20. 400.
4. Doillon C.J. // J. Biomater. Appl. 1998. V. 2. N 4. P. 562-578.
5. Фельдштейн М.М., Якубович В.С., Раскина Л.П., Даурова Т.Т. // Итоги науки и техники ВИНТИ [Серия: Химия и технология высокомолекулярных соединений, Вып.16]. М.: ВИНТИ. 1981. С.120-151; Feldstein M.M., Yakubovich V.S., Raskina L.P., Daurova T.T. // The results of science and technology VINITI [Series: Chemistry and Technology of Macromolecular compounds N 16]. M.: VINITI. 1981. P. 120-151 (in Russian).
6. Современные раневые покрытия. Под ред. Э.В. Луцевича. Москва-Смоленск. 1996. 87 с.; Modern wound coverings. Edited by. E.V. Lutsevich. Moscow - Smolensk. 1996. 87 p. (in Russian).
7. Шаповалов С.Г. // Современные раневые покрытия в комбустиологии. «ФАРМиндекс-Практик». 2005. № 8. С. 38-46; Shapovalov S.G. // Sovremennyye ranevye pokrytiya v kombustologii. «FARMindex-Practic». 2005. N 8. P. 38-46. (in Russian).
8. Киселева А.Ю., Шушина И.А., Козлова О.В., Телегин Ф.Ю. // Изв. вузов. Технология легкой промышленности. СПГУТИД. 2011. Т. 12. № 2. С. 110-112; Kiseleva A.Yu., Shushina I.A., Kozlova O.V., Telegin F.Yu. // News of higher educational institutions. Technology of light industry. SPGUTiD. 2011. V. 12. N 2. P. 110-112 (in Russian).
9. Козлова О.В., Одинцова О.И., Гарасько Е.В. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2013. Т. 56. Вып. 4. С. 89-93; Kozlova O.V., Odintsova O.I., Garasko E.V. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2013. V. 56. N 4. P. 89-93 (in Russian).

10. Способ получения жидких торфяных гуматов. Патент РФ № 2310633. опублик. 20.11.2007.
11. **Киселева А.Ю., Козлова О.В., Шушина И.А., Телегин Ф.Ю.** Текстильные материалы медицинского назначения на основе биологически активных веществ и наносеребра. // 2 НПК «Нанотехнологии в текстильной и легкой промышленности». Москва. 2011. С. 32;
Kiseleva A.Yu., Kozlova O.V., Shushina I.A., Telegin F.Yu. Textile materials for medical purposes based on biologically active agents and nanosilver. // 2 NPK «Nanotechnology in textile and light industry». Moscow. 2011. P. 32 (in Russian).
12. **Киселева А.Ю.** Создание бактерицидных ТМ на основе биологически активных препаратов и наносеребра. // Семинар с межд.уч. «Наноструктурные, волокнистые и композиционные материалы. 2011. С-Петербург.
Kiseleva A.Yu. Creation of antibacterial textile materials based on biologically active agents and nanosilver. // Seminar with international participation. «Nanostructured and composite materials». 2011. Saint-Petersburg. (in Russian).

УДК 547.1/127/431:547.1/182/431

Н.Я. Кузьменко, С.Н. Кузьменко, О.В. Скринник, В.В. Бугрым

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ПРОДУКТОВ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ТРИС[ТРИ(БУТОКСИ)ТИТАНОКСИ]БОРАНА С АЛИФАТИЧЕСКИМИ ФТОРИРОВАННЫМИ СПИРТАМИ

(Украинский государственный химико-технологический университет)
e-mail: scrinnik@i.ua, ukrphs@ua.fm

Описаны синтез и свойства продуктов на основе трис[три(бутоксид)титанокси]борана с частичным или полным замещением бутокси групп у атома титана на алифатические фторалкоксидрадикалы. Выделенные продукты представляют собой жидкие или твердые вещества, хорошо растворимые в алифатических, ароматических, хлорированных углеводородах, низших спиртах и кетонах. Их структуру подтверждают элементный анализ, определение молекулярных масс, ИК и ¹H ЯМР спектры.

Ключевые слова: [(алкокси)титанокси]боран, перэтерификация, алифатические фторсодержащие спирты, олигомер

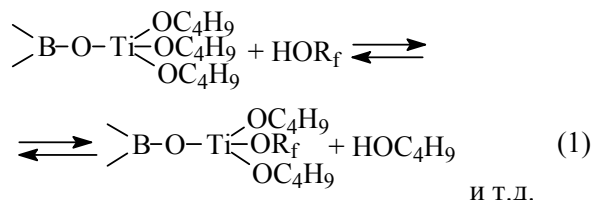
ВВЕДЕНИЕ

Сведения об алкоксипроизводных ортотитановой кислоты с фторалкоксидрадикалами у атома титана малочисленны, хотя такие соединения уже нашли применение в качестве компонентов пленкообразующих композиций для придания защитным пленочным покрытиям высоких водо- и маслоотталкивающих свойств [1] и, одновременно, для предотвращения липкости и обрастания биологическими объектами [2]. Данные об их синтезе пока ограничены источником [3]. Причем, известная информация носит, в основном, патентный характер и не раскрывает особенностей влияния рецептурных и технологических факторов на протекание самой реакции и свойства целевых продуктов.

Сведения о синтезе и свойствах аналогичных продуктов взаимодействия трис[три(бутоксид)титанокси]борана (ТТБТБ) с алифатическими фторированными спиртами (ФС) в технической и патентной литературе отсутствуют вовсе. Вместе с тем, учитывая сообщения об успешном применении фторалкоксидсодержащих эфиров ортотитановой кислоты, следует ожидать, что введение в структуру ТТБТБ фторалкоксидрадикалов (путем частичной или полной замены низших алкоксигрупп) окажет существенное влияние как на свойства самих олигомерных продуктов, так и на свойства полимерных материалов на их основе или с их добавкой в исходные композиции.

На начальном этапе представляло интерес осуществить синтез [(бутоксид)(фторалкоксид)ти-

танокси]боранов (БФТБ) с частичным или полным замещением бутоксильных групп у атомов титана на остатки ФС, и изучить их свойства в зависимости от степени замещения и длины алифатической цепи фторалкоксирадикала. Синтез таких фторалкоксисодержащих олигомеров, с одновременным присутствием в структуре атомов бора и титана, осуществляли реакцией перезтерификации при соотношении ТТБТБ:ФС от 1:1 до 1:9 моль/моль, по общей схеме 1:



где: -OR_f – остаток соответствующего ФС нормального строения ряда $\text{HOCH}_2(\text{CF}_2\text{CF}_2)_n\text{H}$, $n = 1-6$.

В качестве исходных соединений были использованы:

– ТТБТБ формулы $\text{B}[\text{OTi}(\text{OC}_4\text{H}_9)_3]_3$, синтезированный по методике [4]; его характеристики представлены в табл. 1;

– 1,1,3-тригидротетрафторпропанол-1, по ТУ 6-09-4829-80, формулы: $\text{HOCH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{H}$, $T_{\text{кип}} = 109^\circ\text{C}$, $n_D^{20} = 1,3210$, $d_4^{20} = 1445 \text{ кг/м}^3$, мол.м. = 132,06;

– 1,1,5-тригидрооктафторпентанол-1, по ТУ 6-09-4829-80, формулы: $\text{HOCH}_2(\text{CF}_2\text{CF}_2)_2\text{H}$, $T_{\text{кип}} = 141^\circ\text{C}$, $n_D^{20} = 1,3178$, $d_4^{20} = 1667 \text{ кг/м}^3$, мол.м. = 232,07;

– 1,1,7-тригидрододекафторгептанол-1, по ТУ 6-09-4829-80, формулы: $\text{HOCH}_2(\text{CF}_2\text{CF}_2)_3\text{H}$, $T_{\text{кип}} = 170^\circ\text{C}$, $n_D^{20} = 1,3180$, $d_4^{20} = 1750 \text{ кг/м}^3$, мол.м. = 332,09;

– 1,1,9-тригидрогексадекафторнонанол-1, по ТУ 6-09-4829-80, формулы: $\text{HOCH}_2(\text{CF}_2\text{CF}_2)_4\text{H}$, $T_{\text{пл}} = 69^\circ\text{C}$, мол.м. = 432,10;

– 1,1,11-тригидроэйкосафторундеканол-1, по ТУ 6-09-4829-80, формулы: $\text{HOCH}_2(\text{CF}_2\text{CF}_2)_5\text{H}$, $T_{\text{пл}} = 102^\circ\text{C}$, мол.м. = 532,12;

– 1,1,13-тригидротетракосафтортридеканол-1, по ТУ 6-09-4829-80, формулы: $\text{HOCH}_2(\text{CF}_2\text{CF}_2)_6\text{H}$, $T_{\text{пл}} = 121^\circ\text{C}$, мол.м. = 632,14.

Все ФС (производства России) перед использованием в реакции перезтерификации были высушены с использованием безводного сульфата магния с последующим отделением агента сушки путем фильтрации и последующей отгонкой растворителя (ФС с $T_{\text{кип}}$ до 170°C были дополнительно перегнаны).

Анализ исходных соединений и выделенных олигомерных БФТБ был осуществлен с помощью следующих методик и приборов: опреде-

ление молекулярных масс – эбуллиометрическим методом с помощью прецизионного эбулиометра ЭП-68 (в качестве растворителя использовали толуол «для спектроскопии», относительная погрешность измерений не превышала 2,5%); показатель рефракции – измерением на рефрактометре ИРФ-22; показатель плотности – определением пикнометрическим методом; элементный анализ – согласно методике [5]; содержание бутоксильных групп – определяли титриметрически [5]. ИК спектры – снимали на спектрофотометре Specord-80; ^1H ЯМР спектры – получали с помощью спектрометра Gemini 2000 (резонансная частота 400 МГц, растворитель CDCl_3 , в качестве стандарта был использован тетраметилсилан). Идентификация ИК спектров проведена с использованием источника [6]; ^1H ЯМР-спектров – с помощью источников [6, 7], on-line программы Nmrshiftdb [8], а также с использованием пакета программ ACDLabs [9].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве примера, ниже приведена методика синтеза трис[(1,1,7-тригидрододекафторгептанокси)ди(бутокси)титанокси]борана – (продукт №4 табл. 1).

В четырехгорлый реактор, снабженный мешалкой, термометром, трубкой для подвода инертного газа, обратным холодильником, загружают 43,02 г (0,05 моль) ТТБТБ и 49,81 г (0,15 моль) 1,1,7-тригидрододекафторгептанол-1. Реактор продувают азотом, нагревают до 115°C и выдерживают реакционную смесь при интенсивном перемешивании на протяжении 1 ч, затем переключают холодильник на прямой. Отгон побочного продукта реакции – *n*-бутанола (БС), наблюдают при температуре куба до 120°C . Его количество составляет 10,02 г (90,1 мас.% от теоретического). После прекращения выделения БС, на завершающей стадии, реакционную массу вакуумируют при $115-125^\circ\text{C}$ и остаточном давлении 1-3 мм.рт.ст до прекращения изменения массы продукта в реакторе (или прекращения изменения его показателя рефракции). Содержимое реактора охлаждают и анализируют. В кубе получают 76,41 г (93,5 мас.% от теоретического) прозрачной, однородной, практически бесцветной жидкости, по анализам соответствующей продукту №4 табл. 1. Остальные БФТБ синтезируют аналогичным образом при соответствующей загрузке компонентов; их физико-химические константы приведены в табл.1 и табл. 2. В качестве объекта сравнения в табл.1 указаны физико-химические константы исходного ТТБТБ.

Влияние количества 1,1,7 – тригидрододекафторгептоксильных групп на физико-химические константы полученных БФТБ

Table 1. Physical-chemical properties of the BFTB depending on number of 1,1,7 – trihydrododecafluoroheptaoxy groups

№ п/п	Предполагаемая структурная формула	Выход целевого продукта, мас. %	Выход продукта отгона, мас. %	n_D^{20}	d_4^{20} , кг/м ³	Содержание Ti, мас. %		Мол.м.		Грамм-эквивалент по (-OC ₄ H ₉) группам
						н	р	н	р	р
1	$B[OTi(OC_4H_9)_3]_3$	-	-	1,5112	1100	17,0	16,69	840	860,48	95,61
2	$B\{OTi[OC_4H_9]_3\}_2\{OTi[OC_4H_9]_2[OCH_2(CF_2CF_2)_3H]\}$	95,0	97,7	1,4904	1232	13,0	12,84	1093	1118,45	139,81
3	$B\{OTi[OC_4H_9]_3\}\{OTi[OC_4H_9]_2[OCH_2(CF_2CF_2)_3H]\}_2$	94,0	97,9	1,4650	1429	10,5	10,44	1344	1376,42	196,63
4	$B\{OTi[OC_4H_9]_2[OCH_2(CF_2CF_2)_3H]\}_3$	93,5	97,0	1,4605	1472	9,0	8,79	1595	1634,38	272,40
5	$B\{OTi[OC_4H_9]_2[OCH_2(CF_2CF_2)_3H]\}_2\{OTi[OC_4H_9][OCH_2(CF_2CF_2)_3H]_2\}$	93,6	96,4	1,4480	1500	7,8	7,59	1840	1892,35	378,47
6	$B\{OTi[OC_4H_9][OCH_2(CF_2CF_2)_3H]_2\}_2\{OTi[OC_4H_9]_2[OCH_2(CF_2CF_2)_3H]\}$	93,0	98,2	1,4338	1550	6,7	6,68	2122	2150,31	537,58
7	$B\{OTi[OC_4H_9][OCH_2(CF_2CF_2)_3H]_2\}_3$	93,5	98,0	1,4240	1620	6,0	5,96	2359	2408,28	802,76
8	$B\{OTi[OC_4H_9][OCH_2(CF_2CF_2)_3H]_2\}_2\{OTi[OC_4H_9][OCH_2(CF_2CF_2)_3H]\}_2$	92,5	97,8	1,4091	1665	5,5	5,39	2613	2666,25	1333,12
9	$B\{OTi[OC_4H_9][OCH_2(CF_2CF_2)_3H]_2\}_2\{OTi[OC_4H_9][OCH_2(CF_2CF_2)_3H]\}_2$	92,7	99,5	1,3930	1693	5,0	4,91	2860	2924,21	2924,21
10	$B\{OTi[OC_4H_9][OCH_2(CF_2CF_2)_3H]_2\}_3$	91,3	100,0	1,3830	1705	4,7	4,51	3111	3182,18	-

Примечание: «р» – рассчитанные значения, «н» – найденные значения

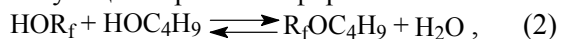
Note: «р» –calculated values, «н» –experimental values

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Выделенные олигомерные БФТБ в комнатных условиях представляют собой жидкие или твердые вещества, хорошо растворимые в алифатических, ароматических, хлорированных углеводородах, низших спиртах и кетонах.

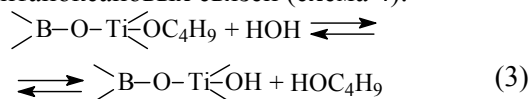
Как показали исследования, синтез целевых продуктов на основе ФС с количеством звеньев $-(CF_2-CF_2)-$ от 1 до 2 сопровождается несколько завышенным процентным выходом продукта отгона (продукты №1-8 табл. 2). Коэффициент рефракции (n_D^{20}) продукта отгона в упомянутых синтезах составлял от 1,3871 (для синтеза №1 табл. 2) до 1,3410 (для синтеза №8 табл. 2), что значительно меньше, чем у чистого БС (1,3988). Было логично предположить, что этот факт может быть связан с азеотропной отгонкой ФС вместе с выделяющимся в результате реакции по схеме 1, БС. Кроме того, наличие в реакционной среде катализатора реакции переэтерификации (эфир ортотитановой кислоты), а также присутствие в молекуле ФС атомов фтора, которые, смещая электронную плотность ($\text{F} \rightarrow \text{C} \leftarrow \text{C} \leftarrow \text{C} \leftarrow \text{O} \leftarrow \text{H}$), повышают ки-

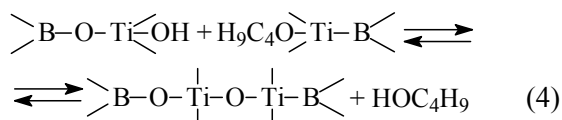
слотность протона гидроксила ФС, может приводить к взаимодействию БС с ФС и образованием соответствующего простого эфира по схеме 2:



где: $-\text{OR}_f$ – остаток соответствующего ФС нормального строения ряда $\text{HOCH}_2(\text{CF}_2\text{CF}_2)_n\text{H}$, $n=1-6$.

Результаты ^1H ЯМР спектроскопии (рисунк) продукта отгона синтеза соединения №1 табл. 2 указывают на присутствие в смеси БС и 1,1,3-тригидротетрафторпропанола-1. Однако ^1H ЯМР спектр содержит также сигналы, которые нельзя отнести к сигналам БС и ФС ($\delta = 3,77$ и $\delta = 3,45$ м.д). Результаты расчета ^1H ЯМР спектров с помощью online программы Nmrshiftdb и анализа в пакете программ ACDLabs указывают на то, что эти сигналы могут быть отнесены к 1-бутокси-1,1,3-тригидро, 2,2,3,3-тетрафторпропану. Это, в свою очередь, подтверждает возможность протекания реакции по схеме 2. Массовое соотношение БС : ФС : 1-бутокси-2,2,3,3-тетрафторпропан, исходя из интегральных интенсивностей сигналов протонов метиленовых групп, находящихся возле атома кислорода, составляет (приблизительно) 70:20:10 мас. % соответственно. Из этого следует, что большая часть ФС, вступая в реакцию переэтерификации с ТТБТБ, образует соответствующие БФТБ, оставшаяся часть ФС удаляется из зоны реакции в виде азеотропа с бутанолом или, вступая в реакцию с последним, образует бутиловые эфиры фторированных спиртов. Кроме того, образование эфиров по схеме 2 сопровождается выделением воды, которая может вступать в реакцию как с исходным ТТБТБ, так и с БФТБ по схеме 3, за счет гидролиза бутоксильных групп у атома титана, с образованием титаноксановых связей (схема 4):





Таким образом, повышенный процентный выход побочного продукта в процессе получения БФТБ при переэтерификации ТТБТБ низшими ФС является результатом нескольких, одновременно наблюдаемых процессов:

- частичного азеотропного отгона низкокипящего ФС вместе с БС (выделяющимся в результате протекания реакции по схеме 1);
- образования (схема 2) и отгона соответствующего низкокипящего простого эфира;
- выделения БС сверх расчетного количества в результате протекания реакций гидролитической конденсации (схемы 3 и 4).

Следует отметить, что с увеличением молекулярной массы (и как следствие $T_{\text{кип}}$) ФС, доля его в азеотропном отгоне, в условиях проведения реакции, снижается и стремится к нулю (вследствие повышения его $T_{\text{кип}}$, что не позволяет ему покинуть зону реакции). С другой стороны, возрастание $T_{\text{кип}}$ ФС, как известно [10], приводит к смещению равновесия реакции переэтерификации алкоксидов титана в сторону получения целевых продуктов. Например, в случае использования в реакции переэтерификации по схеме 1 более высококипящего ФС (например, 1,1,7-тригидрододекафторгептанола-1), в процессе получения соответствующих БФТБ процентный массовый выход продукта отгона не превышает расчетной величины, что связано с увеличением степени кон-

версии реакции по схеме 1 с участием фторированных спиртов с более длинной алифатической цепью. Однако данный факт не исключает протекания реакции по схеме 2, а полученный эфир соответствующего ФС и БС, имея более высокую температуру кипения в таких условиях синтеза, будет оставаться в кубе. Таким образом, учитывая равновесный характер реакции переэтерификации по схеме 1, а также протекание побочного процесса с участием исходного ФС и БС по схеме 2, степень замещения бутоксильных групп ТТБТБ на остатки ФС может отличаться от ожидаемой.

Как видно из табл. 1, с увеличением степени замещения бутокси групп у атома титана, исходного ТТБТБ на остаток, например 1,1,7-тригидрододекафторгептанола-1, показатель рефракции целевых продуктов равномерно и последовательно снижается с 1,5112 (для исходного ТТБТБ) до 1,3830 (для продукта №10). Причем, это наблюдается в условиях одновременного синхронного роста молекулярной массы целевого продукта. Данный факт свидетельствует о снижении внутри- и межмолекулярных взаимодействий в выделенных продуктах переэтерификации, т.е. о понижении степени упорядоченности в них, связанной с большим объемом 1,1,7-тригидрододекафторгептанолаксильных (или других фторалкоксиных) групп, в сравнении с бутоксильными, и ростом их количества в молекуле. Аналогичная закономерность наблюдается также с ростом длины алифатической цепи ФС, используемого в реакции переэтерификации (табл. 2).

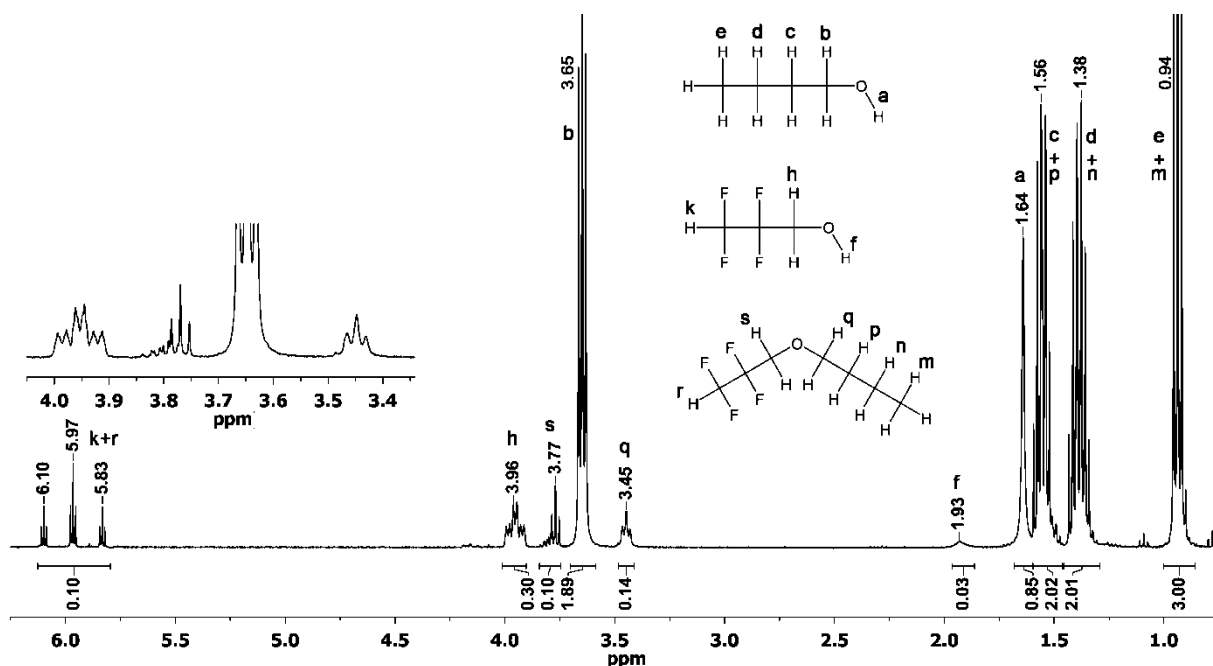


Рис. ^1H ЯМР спектр продукта отгона (синтез № 1 табл.2)
Fig. ^1H NMR spectrum of rectification product (synthesis № 1 tab.2)

Однако, начиная с продукта №16 табл. 2 (получаемого преетерификацией ТТБТБ 1,1,9-тригидрогексадекафторнонанола-1, при полном замещении буюксигрупп на фторалкоксисодержащие) и далее, с использованием в реакции преетерификации более высокомолекулярных ФС наблюдают получение целевых продуктов, которые переходят в твердое состояние при комнатной температуре, с постепенным ростом их температуры плавления от 38 до 122 °С. Аналогичная закономерность наблюдалась ранее [11], при полном блокировании 4,4',4''- трифенилментантриизоцианата ФС различной длины. В начале, при использовании в данной реакции низкокипящих ФС, температура плавления целевых продуктов падала, а при использовании спиртов-теломеров с количеством звеньев $-\text{CF}_2\text{CF}_2-$ от 4 до 6 начала возрастать. Такое явление связано с пространственными затруднениями на начальном

этапе роста алифатической цепочки использованного ФС, а после достижения им длины величины сегмента $[-(\text{CF}_2\text{CF}_2)_4-]$ – дальнейший рост длины цепи использованного ФС уже способствует проявлению внутренней упорядоченности в молекуле, увеличивающейся с ростом длины цепочки ФС и, как следствие, повышению температуры плавления целевого продукта.

В ИК спектрах выделенных БФТБ с увеличением в реакции преетерификации соотношения ТТБТБ:ФС от 1:1 до 1:9 моль/моль наблюдается:

- снижение интенсивности полос поглощения в областях $2933\text{--}2905\text{ см}^{-1}$, $2854\text{--}2838\text{ см}^{-1}$ и $1459\text{--}1438\text{ см}^{-1}$, которые соответствуют колебанию $-\text{CH}_2-$ и $-\text{CH}_3$ групп;
- увеличение интенсивности полос поглощения в области $1250\text{--}1050\text{ см}^{-1}$, $1110\text{--}1000\text{ см}^{-1}$, которые соответствуют колебаниям связи $\geq\text{C}-\text{F}$;

Таблица 2

Влияние длины цепи фторалкоксирадикалов и их количества на физико-химические константы выделенных БФТБ

Table 2. Physical-chemical properties of the BFTB depending on number fluorinated alkoxy groups and the length of their chain

№ п/п	Предполагаемая структурная формула	Выход целевого продукта, мас. %	Выход продукта оттона, мас. %	n_D^{20}	d_4^{20} кг/м ³	$T_{\text{пл}}, ^\circ\text{C}$	Содержание Ti, мас. %		Мол. м.		Грамм-эквивалент по $(-\text{OC}_4\text{H}_9)$ группам
							н	р	н	р	
1	$\text{B}\{\text{OTi}[\text{OC}_4\text{H}_9]_3\}_2\{\text{OTi}[\text{OC}_4\text{H}_9]_2[\text{OCH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{H}]\}_3$	91,4	106,1	1,5325	1232	-	16,5	15,64	848	918,42	114,80
2	$\text{B}\{\text{OTi}[\text{OC}_4\text{H}_9]_2[\text{OCH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{H}]\}_3$	87,8	109,2	1,5265	1255	-	15,3	13,89	929	1034,29	172,38
3	$\text{B}\{\text{OTi}[\text{OC}_4\text{H}_9](\text{OCH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{H})_2\}_3$	77,7	121,7	1,5210	1294	-	13,1	11,89	974	1208,09	402,70
4	$\text{B}\{\text{OTi}[\text{OCH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{H}]_3\}_3$	65,1	134,2	1,5030	1415	-	12,2	10,39	1009	1381,90	-
5	$\text{B}\{\text{OTi}[\text{OC}_4\text{H}_9]_3\}_2\{\text{OTi}[\text{OC}_4\text{H}_9]_2[\text{OCH}_2(\text{CF}_2\text{CF}_2)_2\text{H}]\}_3$	94,2	104,2	1,5203	1274	-	14,3	14,10	951	1018,43	127,30
6	$\text{B}\{\text{OTi}[\text{OC}_4\text{H}_9]_2[\text{OCH}_2(\text{CF}_2\text{CF}_2)_2\text{H}]\}_3$	87,7	108,4	1,5122	1413	-	11,5	10,76	1208	1334,33	222,39
7	$\text{B}\{\text{OTi}[\text{OC}_4\text{H}_9](\text{OCH}_2[\text{CF}_2\text{CF}_2]_2\text{H})_2\}_3$	80,0	118,0	1,4937	1496	-	9,3	7,94	1497	1808,19	602,73
8	$\text{B}\{\text{OTi}[\text{OCH}_2(\text{CF}_2\text{CF}_2)_2\text{H}]_3\}_3$	70,4	128,7	1,4935	1501	-	8,1	6,29	1734	2282,04	-
9	$\text{B}\{\text{OTi}[\text{OC}_4\text{H}_9]_3\}_2\{\text{OTi}[\text{OC}_4\text{H}_9]_2[\text{OCH}_2(\text{CF}_2\text{CF}_2)_3\text{H}]\}_3$	95,0	97,7	1,4904	1232	-	13,0	12,84	1093	1118,45	139,81
10	$\text{B}\{\text{OTi}[\text{OC}_4\text{H}_9]_2[\text{OCH}_2(\text{CF}_2\text{CF}_2)_3\text{H}]\}_3$	93,5	97,0	1,4605	1472	-	9,0	8,79	1595	1634,38	272,40
11	$\text{B}\{\text{OTi}[\text{OC}_4\text{H}_9](\text{OCH}_2[\text{CF}_2\text{CF}_2]_3\text{H})_2\}_3$	93,5	98,0	1,4240	1620	-	6,0	5,96	2359	2408,28	802,76
12	$\text{B}\{\text{OTi}[\text{OCH}_2(\text{CF}_2\text{CF}_2)_3\text{H}]_3\}_3$	91,3	100,0	1,3830	1705	-	4,7	4,51	3111	3182,18	-
13	$\text{B}\{\text{OTi}[\text{OC}_4\text{H}_9]_3\}_2\{\text{OTi}[\text{OC}_4\text{H}_9]_2[\text{OCH}_2(\text{CF}_2\text{CF}_2)_4\text{H}]\}_3$	92,3	96,9	1,4824	1367	-	11,9	11,79	1192	1218,46	152,31
14	$\text{B}\{\text{OTi}[\text{OC}_4\text{H}_9]_2[\text{OCH}_2(\text{CF}_2\text{CF}_2)_4\text{H}]\}_3$	96,5	97,7	1,4275	1521	-	7,7	7,43	1897	1934,43	322,40
15	$\text{B}\{\text{OTi}[\text{OC}_4\text{H}_9](\text{OCH}_2[\text{CF}_2\text{CF}_2]_4\text{H})_2\}_3$	96,2	97,8	1,3855*	1703*	-	4,9	4,77	2939	3008,37	1002,79
16	$\text{B}\{\text{OTi}[\text{OCH}_2(\text{CF}_2\text{CF}_2)_4\text{H}]_3\}_3$	94,2	98,8	-	-	38	3,6	3,52	3388	4082,32	-
17	$\text{B}\{\text{OTi}[\text{OC}_4\text{H}_9]_3\}_2\{\text{OTi}[\text{OC}_4\text{H}_9]_2[\text{OCH}_2(\text{CF}_2\text{CF}_2)_5\text{H}]\}_3$	94,8	96,3	1,4745	1380	-	11,1	10,89	1290	1318,48	164,81
18	$\text{B}\{\text{OTi}[\text{OC}_4\text{H}_9]_2[\text{OCH}_2(\text{CF}_2\text{CF}_2)_5\text{H}]\}_3$	93,0	95,9	-	-	40	6,5	6,43	2180	2234,48	372,41
19	$\text{B}\{\text{OTi}[\text{OC}_4\text{H}_9](\text{OCH}_2[\text{CF}_2\text{CF}_2]_5\text{H})_2\}_3$	95,0	98,4	-	-	68	4,1	3,98	3530	3608,47	1202,82
20	$\text{B}\{\text{OTi}[\text{OCH}_2(\text{CF}_2\text{CF}_2)_5\text{H}]_3\}_3$	94,0	98,0	-	-	84	2,9	2,88	4860	4982,46	-
21	$\text{B}\{\text{OTi}[\text{OC}_4\text{H}_9]_3\}_2\{\text{OTi}[\text{OC}_4\text{H}_9]_2[\text{OCH}_2(\text{CF}_2\text{CF}_2)_6\text{H}]\}_3$	96,0	95,3	-	-	50	10,2	10,13	1390	1418,50	177,31
22	$\text{B}\{\text{OTi}[\text{OC}_4\text{H}_9]_2[\text{OCH}_2(\text{CF}_2\text{CF}_2)_6\text{H}]\}_3$	95,2	96,4	-	-	79	5,6	5,67	2475	2534,52	422,42
23	$\text{B}\{\text{OTi}[\text{OC}_4\text{H}_9](\text{OCH}_2[\text{CF}_2\text{CF}_2]_6\text{H})_2\}_3$	95,7	95,9	-	-	101	3,3	3,41	4113	4208,56	1402,85
24	$\text{B}\{\text{OTi}[\text{OCH}_2(\text{CF}_2\text{CF}_2)_6\text{H}]_3\}_3$	94,8	96,7	-	-	122	2,5	2,44	5748	5882,60	-

Примечание: * результаты получены при температуре 25 °С; «р» – рассчитанные значения, «н» – найденные значения

Note: data obtained at 25°C; «р» –calculated values, «н» –experimental values

– снижение интенсивности полос поглощения в области 1342–1324 см⁻¹ (колебания группы >B–O–), 1108–1122 см⁻¹ (колебания группы ≡Ti–O–C≡ [12]), что связано с увеличением молекулярной массы БФТБ, и как следствие, уменьшение концентрации упомянутых групп в конечных продуктах

Как было показано ранее [13], сигналы гидроксильных группы в области 3600–3000 см⁻¹ появляются в результате частичного гидролиза по связи ≡Ti–O–C≡ под действием влаги воздуха в процессе снятия ИК спектров эфиров ортотитановой кислоты (в том числе и ТТБТБ). Однако в ИК спектрах БФТБ такие сигналы отсутствуют, что свидетельствует об их большей гидролитической стойкости по сравнению с исходным ТТБТБ.

Наиболее существенным отличием ¹H ЯМР спектров исходного ТТБТБ и полученных БФТБ является присутствие сигнала протонов группы HCF₂– (δ=5,90 м., tt), который вследствие сильного спин-спинового взаимодействия между атомами ¹⁹F и ¹H (J_{HF} = 53,2 Гц) легко отличить от прочих. Интегральная интенсивность такого сигнала возрастает с увеличением степени замещения бутосильных групп на остатки ФС.

Таким образом, были описаны некоторые характеристики синтезированных и выделенных олигомерных продуктов взаимодействия трис[три-(бутокси)титанокси]борана и алифатических фторированных спиртов с различной степенью замещения бутосильных групп в исходном трис[три-(бутокси)титанокси]боране на алифатические фторалкоксирадикалы с различной длиной алифатической цепи таких фторалкоксирадикалов. Выделенные [(бутокси)(фторалкокси)титанокси]бораны представляют собой жидкие или твердые вещества, хорошо растворимые в алифатических, ароматических, хлорированных углеводородах, низших спиртах и кетонах; структура таких олигомерных продуктов подтверждена элементным анализом, определением молекулярных масс, ИК и ¹H ЯМР спектрами. Показано, что процесс образования [(бутокси)(фторалкокси)титанокси]боранов может сопровождаться протеканием побочных процессов, связанных с образованием бутиловых эфиров фторированных спиртов. Синтезированные [(бутокси)(фторалкокси)титанокси]бораны, содержащие в структуре одновременно реакционноспособные бутосильные группы и алифатические фторалкоксирадикалы у атома титана, а также атомы комплексообразователя Ti и B, могут представлять несомненный интерес как для синтеза на их основе различных смол и полимеров

с повышенным комплексом физико-механических характеристик, так и для использования их в качестве модификаторов известных классов полимеров и композиций на их основе, с целью обеспечения повышенных водо- и маслоотталкивающих свойств.

ЛИТЕРАТУРА

1. Тэрао Т., Тагути И., Кавасаки Х., Акигаки Ф. Патент Японии №1263158. 1989;
Tjerao T., Taguti I., Kawasaki H., Akigaki F. JP patent N 1263158. 1989 (in Russian).
2. Тагути И., Сима С., Тэрао Т. Патент Японии №1-287179. 1989;
Taguti I., Sima S., Tjerao T. JP patent N 1-287179. 1989 (in Russian).
3. Кузьменко Н.Я., Кузьменко С.Н., Кузьменко А.Н., Деркач А.В. Патент Украины №98040. 2012;
Kuzmenko N.Ya., Kuzmenko S.N., Kuzmenko A.N., Derkach A.V. UA patent N 98040. 2012 (in Russian).
4. Кузьменко Н.Я., Кузьменко С.Н., Скринник О.В. // Вопр. химии и хим. технологии. 2014. № 1 С. 53–56;
Kuzmenko N.Ya., Kuzmenko S.N., Skrynnik O.V. // Voprosy khimii i khimicheskoi tekhnologii. 2014. N 1. P. 53–56 (in Russian).
5. Крешков А.П. Практическое руководство по анализу мономерных и полимерных кремнийорганических соединений. М.: Госхимиздат. 1962. 544 с.;
Kreshkov A.P. The practice direction on analyzis of monomer and polymer silicon compounds. M.: Goskhimizdat. 1962. 544 p. (in Russian).
6. Преч Э., Бюльманн Ф., Аффолтер К. Определение строения органических соединений. Таблицы спектральных данных. М.: Мир. 2006. 438 с.;
Pretsch E., Bullmann P., Affolter C. Structure determination of organic compounds. Tables of spectral data. M.: Mir. 2006. 438 p. (in Russian).
7. Воловенко Ю.М., Карцев В.Г., Комаров И.В., Туров А.В., Хиля В.П. Спектроскопия ядерного магнитного резонанса для химиков. М.: ICSPE. 2011. 704 с.;
Volovenko Yu.M., Kartsev V.G., Komarov I.V., Turov A.V., Khilya V.P. Nuclear magnetic resonance spectroscopy for the chemists. M.: ICSPE. 2011. 704 p. (in Russian).
8. <http://nmrshiftdb.nmr.uni-koeln.de/>
9. <http://www.acdlabs.com/resources/freeware/>
10. Bradly D.C., Mehrotra R.C., Rothwell I.P., Sing A. Alkoxo and aryloxo derivatives of metals. London: Academic Press. 2001. 704 p.
11. Кузьменко Н.Я. // Вестн. Днепропетровск. ун-та им. И.Франка. 1998. № 2. С. 135–143;
Kuzmenko N.Ya. // Vestn. Dnepropetrovsk. un-ta im. I.Franka. 1998. N 2. P. 135–143 (in Russian).
12. Семернева Г.А., Суворов А.Л., Самарина Л.А., Алексеева И.А., Спасский С.С. // Журн. прикл. спектроскопии. 1965. Т. 3. С. 555–559;
Semerneva G.A., Suvorov A.L., Samarina L.A., Alekseeva I.A., Spasskiy S.S. // Zhurnal prikladnoy spektroskopii. 1965. V. 3. P. 555–559 (in Russian).
13. Кузьменко Н.Я., Кузьменко С.Н., Скринник О.В. // Вопр. химии и хим. технологии. 2014. № 2. С. 28–34;
Kuzmenko N.Ya., Kuzmenko S.N., Skrynnik O.V. // Voprosy khimii i khimicheskoi tekhnologii. 2014. N 2. P. 28–34 (in Russian).

А.М. Цирлин, И.А. Сукин

ОБЛАСТЬ РЕАЛИЗУЕМОСТИ КОЛОННЫ БИНАРНОЙ РЕКТИФИКАЦИИ И
АВТОМАТИЧЕСКАЯ ОПТИМИЗАЦИЯ ЕЕ РЕЖИМА(Институт программных систем им. А.К. Айламазяна РАН)
e-mail: tsirlin@sarc.botik.ru, isukin.intelliware@gmail.com

Показано, что зависимость максимальной производительности колонны бинарной ректификации от затрат теплоты с учетом необратимости тепло- и массопереноса может быть охарактеризована двумя обобщенными параметрами. Предложена система автоматического поддержания режима колонны, соответствующего ее предельной производительности.

Ключевые слова: бинарная ректификация, теплоперенос, массоперенос, режим максимальной производительности

ВВЕДЕНИЕ

Проблема оптимальной организации процесса бинарной ректификации – одна из центральных задач в современной химической технологии. Ей было посвящено большое количество работ ([1-6]). При заданных потоках теплоты в куб колонны, составе входного и выходных потоков ее производительность ограничена. Зависимость предельно достижимой производительности от расхода теплоты образует границу области реализуемых режимов. Чтобы получить эту границу, нужно учесть необратимость процессов тепло- и массопереноса в колонне.

Ниже для построения границы области реализуемости использована методология оптимизационной термодинамики [7-8], основанная на оценке необратимости процессов и уравнениях термодинамических балансов (энергетического, материального и энтропийного). Если производство энтропии выразить через потоки теплоты и производительность колонны, то как показано ниже, граница области реализуемости зависит всего от двух характеристических коэффициентов, каждый из которых может быть выражен через кинетические коэффициенты и параметры разделяемой смеси.

Уточнение характеристических коэффициентов по результатам текущих измерений позволяет построить систему управления, поддерживающую предельную производительность при изменении кинетики тепло- массопереноса и состава разделяемой смеси, за счет изменения подачи теплоты в куб и флегмового числа.

1. Множество реализуемых режимов колонны бинарной ректификации

Рассмотрим традиционную конструкцию колонны с подводом теплоты в куб и отводом из дефлегматора и перечислим основные допущения,

использованные при рассмотрении стационарного режима колонны с заданной производительностью:

- массообмен эквимолярный, то есть в каждом сечении из пара в жидкость переходит такое же количество молей вещества, как из жидкости в пар;
- в каждом сечении по высоте колонны давления и температуры потоков пара и жидкости близки друг к другу (от сечения к сечению они изменяются);
- эффекты диффузии между соседними сечениями пренебрежимо малы;
- теплоту выходящих потоков передают потокам, поступающим в колонну, причем необратимостью этого теплообмена можно пренебречь;
- поток разделяемой смеси в форме жидкости («питание») подается при температуре кипения в то сечение колонны, состав флегмы в котором совпадает с составом этого потока (необратимость в точке ввода мала).

Таким образом, рассматривается «идеализированная» колонна, в которой учтены два основных источника необратимости: теплообмен при подаче тепла в куб и при его отборе из дефлегматора и массоперенос между паром и флегмой по высоте колонны. Отметим, что эффективный коэффициент массопереноса, если его находят по данным действующей колонны, косвенно учитывает внутреннюю диффузию, смешение на тарелках и пр.

Мольные доли низкокипящего в потоке сырья x_F и в потоках, отбираемых из дефлегматора и куба x_B и x_D , будем предполагать заданными, как и связанные со свойствами компонентов смеси температуры жидкости в кубе T_B и в дефлегматоре T_D . Доля отбора полностью определена составами входного и выходных потоков. Из материального баланса по низкокипящему получим для нее равенство

$$\varepsilon = \frac{x_F - x_B}{x_D - x_B}. \quad (1)$$

Если предполагать, что жидкая фаза близка по своим свойствам к идеальным растворам, а паровая – к идеальным газам, то в условиях равновесия концентрации низкокипящего компонента в паре и в растворе связаны друг с другом соотношением [1]

$$y^0(x) = \frac{\alpha x}{1 + (\alpha - 1)x}, \quad (2)$$

где y – концентрация низкокипящего компонента в паре, $\alpha = \frac{P_1^0(T)}{P_2^0(T)} > 1$ – коэффициент относительной летучести, P_i^0 – давление насыщенного пара над чистым i -м компонентом ($i = 1$ для низкокипящего).

1.1. Термодинамические балансы бинарной ректификации и связь между затратами теплоты и производительностью колонны

Запишем уравнения термодинамических балансов, предполагая, что смеси близки к идеальным растворам и теплотой смешения можно пренебречь.

Уравнения энергетического и энтропийного балансов примут форму

$$q_+ - q_- + g_F h_F - g_F \varepsilon h_D - g_F (1 - \varepsilon) h_B = 0, \quad (3)$$

$$g_F s_F - g_F \varepsilon s_D - g_F (1 - \varepsilon) s_B + \frac{q_+}{T_B} - \frac{q_-}{T_D} + \sigma = 0. \quad (4)$$

Из условий (3), (4) после исключения q_- получим

$$q_+ = g_F \frac{T_B}{T_B - T_D} [(s_F T_D - h_F) - \varepsilon (s_D T_D - h_D) - (1 - \varepsilon) (s_B T_D - h_B)] + \sigma \frac{T_B T_D}{T_B - T_D} = q_+^0 + \sigma \frac{T_B T_D}{T_B - T_D}. \quad (5)$$

Первое слагаемое в правой части этого выражения, которое обозначено через q_+^0 , представляет собой затраты тепла в обратимом процессе, когда коэффициенты тепло и массообмена (размеры колонны) сколь угодно велики. Оно зависит только от параметров входных и выходных потоков и пропорционально производительности g_F , второе – соответствует диссипативным затратам энергии.

Обычно считают, что поток сырья, предварительно нагретый до температуры T_D , поступает в теплообменник, в котором за счет теплообмена с кубовым продуктом подогревается до температуры T_F ; последний при этом остывает от T_B до T_D . Регенеративный теплообменник включают в состав системы, и необратимостью в нем пренебрегают. Так что все внешние потоки имеют одинаковую температуру, близкую к температуре T_D . Эти допущения несколько занижают затраты энергии

на разделение, но существенно упрощают анализ системы. В частности, в этом случае $q_+ = q_- = q$.

С учетом того обстоятельства, что разность $(h - T_D s)$ для каждого из потоков равна мольной свободной энергии, т.е. химическому потенциалу μ смеси при $T = T_D$, получим связь теплового потока с производительностью в форме

$$q = g_F \frac{T_B}{T_B - T_D} [\varepsilon \mu(T_D, x_D) + (1 - \varepsilon) \mu(T_D, x_B) - \mu(T_D, x_F)] + \sigma \frac{T_B T_D}{T_B - T_D}. \quad (6)$$

Для смесей, близких к идеальным растворам, каждый из химических потенциалов имеет вид $\mu_i(T, P, x_i) = \mu_{i0}(P, T) + RT \ln x_i$, $i = D, B, F$. (7)

Так как химические потенциалы в каждом сечении колонны соответствуют одним и тем же температуре и давлению, их разность для паровой фазы

$$\mu_1(T, y^0) - \mu_1(T, y) = RT \ln \frac{y^0}{y},$$

$$\mu_2(T, 1 - y) - \mu_2(T, 1 - y^0) = RT \ln \frac{1 - y}{1 - y^0}.$$

Правую часть равенства (6) можно выразить через составы потоков

$$q = g_F \frac{T_B}{T_B - T_D} [A_F - \varepsilon A_D - (1 - \varepsilon) A_B] + \frac{\sigma T_D T_B}{T_B - T_D} = \frac{P_0}{\eta_K} + \frac{\sigma T_D}{\eta_K}. \quad (8)$$

Здесь $A_i = -RT_D [x_i \ln x_i + (1 - x_i) \ln(1 - x_i)]$ ($i = F, D, B$) – обратимая работа разделения одного моля i -го потока на чистые компоненты, а выражение, стоящее в квадратных скобках в условии (8), представляет собой обратимую работу разделения Гиббса одного моля потока g_F с концентрацией низкокипящего компонента x_F на потоки с концентрациями x_B и x_D при температуре T_D . Обозначим ее как A_G . Величина $\eta_K = (1 - T_D / T_B)$ – аналог КПД Карно. Приравнявая в (8) производство энтропии нулю, получим обратимую оценку $q^0 = \frac{g_F A_G}{\eta_K}$ затрат тепла в процессе ректификации.

Разрешим уравнение (8) относительно g_F и представим его в форме

$$g_F = q \frac{\eta_K}{A_G} - \sigma(q, g_F) \frac{T_D}{A_G}. \quad (9)$$

Говорить об обратимом процессе с ненулевой интенсивностью потоков можно только в случае, когда коэффициенты тепло и массопереноса (размеры колонны) сколь угодно велики.

1.2. Необратимые потери энергии

Необратимость теплообмена. Производство энтропии за счет процессов теплопереноса в кубе и дефлегматоре для потоков теплоты, пропорциональных разности температур, после исключения разности температур через q равно

$$\sigma_q = q^2 \left[\frac{1}{\beta_B T_B T_+} + \frac{1}{\beta_D T_D T_-} \right], \quad (10)$$

где β_B и β_D – коэффициенты теплопередачи, T_B и T_D – температуры жидкости в кубе и дефлегматоре, которые предполагаем известными,

$$q = rV = \beta_B (T_+ - T_B) = \beta_D (T_D - T_-). \quad (11)$$

Здесь V – поток пара, выходящий из куба, r – мольная теплота парообразования.

Необратимость массопереноса. Для подсчета производства энтропии в процессе массопереноса будем использовать модель, соответствующую насадочной колонне, с противоточным движением потоков пара и жидкости в режиме, близком к вытеснению, а массоперенос считать эквимольным. Величина потока пара $V = q/r$ при эквимольном массопереносе не изменяется по высоте.

Производство энтропии, связанное с массопереносом, выражается через потоки и химические потенциалы как

$$\sigma_g = \int_{x_B}^{x_D} \frac{1}{T(x)} \{ g_1(y, y^0) [\mu_1(T, y^0) - \mu_1(T, y)] + \\ + g_2(1-y, 1-y^0) [\mu_2(T, 1-y) - \mu_2(T, 1-y^0)] \} dx, \quad (12)$$

где g_i и μ_i ($i = 1, 2$) – потоки массообмена и химические потенциалы компонентов. Выражение (12) с учетом вида химических потенциалов (7) и эквимольности массообмена ($g_1(y, y^0) = -g_2(1-y, 1-y^0) = g$), переписывается в форме

$$\sigma_g = R \int_{x_B}^{x_D} g(y, y^0) \ln \frac{y^0(1-y)}{y(1-y^0)} dx. \quad (13)$$

Примем закон массопереноса пропорциональным движущей силе

$$g(y, y^0) = k \frac{[\mu_1(T, y^0) - \mu_1(T, y)]}{T}. \quad (14)$$

Тогда равенство (13) примет вид

$$\sigma_g(q, g_F) = \frac{2}{k} \int_{x_B}^{x_D} g^2(y, y^0) dx. \quad (15)$$

Здесь множитель 2 перед интегралом связан с учетом эквимольного потока высококипящего компонента.

Введем в рассмотрение среднее значение потока

$$\bar{g} = \frac{1}{x_D - x_B} \int_{x_B}^{x_D} g(y, y^0) dx \quad (16)$$

и с его использованием найдем нижнюю оценку для σ_g . Действительно, справедливо неравенство

$$\int_{x_B}^{x_D} [g(y, y^0) - \bar{g}]^2 dx = \frac{k\sigma_g}{2} + (x_D - x_B) \bar{g}^2 - \\ - 2\bar{g} \int_{x_B}^{x_D} g(y, y^0) dx \geq 0. \quad (17)$$

Так как третье слагаемое в этом выражении равно удвоенному значению второго, получим искомую оценку в форме

$$\sigma_g \geq \frac{2(x_D - x_B) \bar{g}^2}{k}. \quad (18)$$

Неравенство превращается в равенство в том случае, когда поток массопереноса постоянен по высоте колонны. Ввиду эквимольности массопереноса, расход пара по высоте колонны постоянен и для общего количества низкокипящего, перешедшего из жидкости в пар, имеем условие материального баланса

$$\int_{x_B}^{x_D} g(y, y^0) dx = \frac{q}{r} [y^D(x_D) - y^B(x_B)] = \frac{q}{r} (x_D - x_B), \quad (19)$$

откуда $\bar{g} = \frac{q}{r}$, а $\sigma_g \geq \frac{2(x_D - x_B) q^2}{kr^2}$.

Правую часть этого равенства будем использовать для оценки предельной производительности колонны бинарной ректификации.

1.3. Параметризация зависимости производительности колонны от затрат теплоты при учете необратимости тепло- и массопереноса

Подстановка суммарного производства энтропии $\sigma_g + \sigma_q$ в выражение (9) позволяет получить оценку для возможностей бинарной ректификации

$$g_F \leq bq - aq^2, \quad (20)$$

где характеристические коэффициенты

$$a = \left[\frac{1}{\beta_B T_B T_+} + \frac{1}{\beta_D T_D T_-} + \frac{2(x_D - x_B)}{kr^2} \right] \frac{T_D}{A_G}, \quad (21)$$

$$b = \frac{T_B - T_D}{T_B A_G}. \quad (22)$$

Подчеркнем, что форма границы реализуемых режимов колонны определяется всего двумя коэффициентами, каждый из которых зависит от параметров разделяемой смеси и режима. Будем называть параметр b – обратимым КПД колонны, а параметр a – коэффициентом необратимости. Производительность колонны максимальна при

$$q^0 = \frac{b}{2a} \quad (23)$$

и достигает значения

$$g_F^m = \frac{b^2}{4a}. \quad (24)$$

Легко показать, что КПД колонны с учетом необратимости $\eta = g_F/q$ для режима с предельной производительностью не зависит от необратимых факторов и равен половине обратимого КПД. От этих факторов зависит само значение предельной производительности и соответствующих ей затрат теплоты. В выражение (21) входит эффективный коэффициент массопереноса k , который может быть найден по результатам измерений на действующей колонне.

1.4. Зависимость флегмового числа от нагрузки колонны

Флегмовое число R , равное отношению потока флегмы, возвращаемого в колонну, к отбору продукта из дефлегматора, является важным управляющим параметром. Выразим его через характеристические коэффициенты (обратимый КПД и коэффициент необратимости), определяющие связь производительности с расходом теплоты.

Запишем уравнение материального баланса по потокам, поступающим и выходящим из дефлегматора

$$V = L + g_F \varepsilon.$$

Здесь L – поток флегмы, возвращающийся в колонну. После деления этого уравнения на поток продукта, покидающий дефлегматор, и замены расхода пара через q и теплоту парообразования получим для рабочей области

$$\frac{q}{g_F \varepsilon} = R + 1, \quad R = \frac{q}{g_F \varepsilon} - 1 = \frac{1}{\varepsilon(b - aq)} - 1 \quad (25)$$

В частности, для режима, соответствующего предельной производительности,

$$R = \frac{2}{br\varepsilon} - 1. \quad (26)$$

Здесь a и b определены выражениями (21), (22).

2. Система автоматического поддержания режима максимальной производительности

2.1. Расчет характеристических коэффициентов по данным измерений

Для двух режимов колонны с потоком теплоты q_1 и q_2 и производительностью g_{F1} и g_{F2} в рабочем диапазоне режимов ($q_1 > q_2 \Rightarrow g_{F1} > g_{F2}$) характеристические коэффициенты определяются соотношениями, вытекающими непосредственно из условия (20), в котором неравенство заменено равенством

$$a = \frac{q_1 g_{F2} - q_2 g_{F1}}{q_1 q_2 (q_1 - q_2)}, \quad b = \frac{g_{F1}}{q_1} + a q_1. \quad (27)$$

2.2 Автоматическая оптимизация процесса ректификации

Полученные формулы и алгоритмы позволяют построить беспоисковую систему автоматической оптимизации колонны, поддерживающую ее производительность максимальной.

Для этого расход теплоты должен быть равным $q^* = b/2a$. В системе автоматической оптимизации вычислительное устройство рассчитывает текущий поток теплоты $q(\tau)$ как произведение водяного эквивалента перегретого пара, подаваемого в куб, на разность его температур на входе и выходе. ПИ-регулятор поддерживает этот поток равным q^* , воздействуя на клапан, изме-

няющий расход греющего пара. Значения a и b уточняют по формулам (21), (22) или по результатам непосредственных измерений (27). По ним рассчитывают $q^* = b/2a$ и по формуле (26) – задание для регулятора, поддерживающего флегмовое число на уровне, соответствующем максимуму производительности.

Таким образом, при изменении свойств компонентов и кинетических коэффициентов колонны поддерживается режим с производительностью, близкой к максимальной.

ВЫВОДЫ

Показано, что граница области реализуемых режимов колонны бинарной ректификации идеальных смесей может быть определена двумя параметрами. Найдена связь этих параметров с составом смеси, свойствами веществ и кинетическими коэффициентами тепло и массообмена. Такое представление дает возможность управления колонной с целью поддержания максимума ее производительности. Оно также облегчает расчет каскада из нескольких колонн для разделения многокомпонентных смесей.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Плановский А.Н., Николаев П.И.** Процессы и аппараты химической и нефтехимической технологии. М.: Химия. 1987. 423 с.;
Planovskiy A.N., Nikolaev P.I. Processes and devices of chemical and petrochemical technology. M.: Khimiya. 1987. 423 p. (in Russian).
2. **Бошнякович Ф.** Техническая термодинамика. М.: Госэнергоиздат. Т.2. 1956. 255 с.;
Boshnyakovich F. Technical thermodynamics. M.: Gosenergoizdat. V. 2. 1956. 255 p. (in Russian).
3. **Александров И.А.** Ректификационные и абсорбционные аппараты. М.: Химия. 1978. 218 с.;
Aleksandrov I.A. Rectification and absorbing devices. M.: Khimiya. 1978. 218 p. (in Russian).
4. **Александров И.А.** Массопередача при ректификации и абсорбции многокомпонентных смесей. Л.: Химия. 1975. 235 с.;
Aleksandrov I.A. Mass-transfer at rectification and absorption of multi-component mixtures. L.: Khimiya. 1975. 235 p. (in Russian).
5. **Павлов К.Ф., Романков П.Г., Носков А.А.** Примеры и задачи по курсу процессов и аппаратов химической технологии. Л.: Химия. 1976. 260 с.;
Pavlov K.F., Romankov P.G., Noskov A.A. Examples and problems on course of processes and devices of chemical technology. L.: Khimiya. 1976. 260 p. (in Russian).
6. **Berry R.S., Kasakov V.A., Sieniutycz S.** Thermodynamic Optimization of Finite Time Processes. Chichester: John Wiley and Sons. 1999. 471 p.
7. **Tsirlin A. M., Kazakov V.A.** // J. Phys. Chem. B. 2004. V. 108. P. 6035-6042.
8. **Цирлин А.М.** Необратимые оценки предельных возможностей термодинамических и микроэкономических систем. М.: Наука. 2003. 349 с.;
Tsirlin A.M. Irreversible estimates of maximal capabilities of thermodynamic and microeconomic systems. M.: Nauka. 2003. 349 p. (in Russian).

А.Б. Капранова, А.В. Ганин, А.Е. Лебедев

ОЦЕНКА ПРОИЗВОДИТЕЛЬНОСТИ И МОЩНОСТИ ШНЕКОВОГО ПИТАТЕЛЯ
ДИСПЕРСНЫХ СРЕД

(Ярославский государственный технический университет)

e-mail: kap@yars.free.net, ganin.alexey@gmail.com, lae4444@mail.ru

На основе математической модели процесса движения и уплотнения дисперсного материала в горизонтальном шнеке предложен метод оценки производительности и мощности шнекового питателя валкового устройства с учетом физико-механических характеристик деаэрируемой среды и параметров аппарата.

Ключевые слова: дисперсный материал, уплотнение, шнековый питатель, производительность, мощность привода, давление подпора, валковое устройство, порозность, коэффициенты Ламэ

Проектирование оборудования для переработки дисперсных материалов, в том числе смесей разнородных твердых компонентов, остается актуальной проблемой для различных отраслей промышленности. В последнее время происходит расширение области применения валковых устройств не только для процессов переработки полимерных материалов и измельчения комкообразных сыпучих продуктов, но и для деаэрации дисперсных сред. Использование при этом шнекового питателя (рис. 1) для подачи уплотняемого материала в межвалковый зазор [1] позволяет существенным образом сократить размеры валков аппарата, а, следовательно, и энергозатраты.

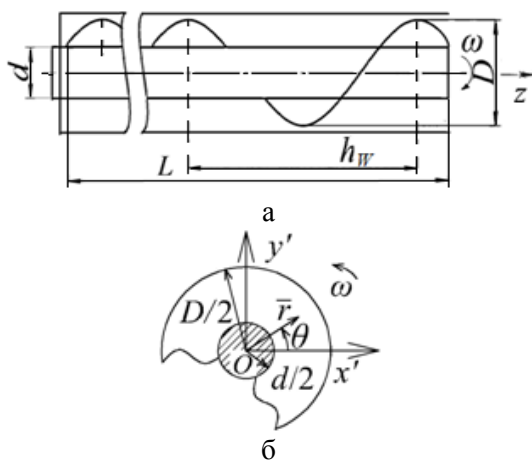


Рис. 1. Схемы движения дисперсной среды в шнековом питателе: а – вдоль оси вращения винта, б – в сечении канала шнека

Fig. 1. The schemes of movement of dispersion medium within screw feeder: а – along the axis of rotation of the screw, б – in the cross section of screw channel

Результаты моделирования процесса движения указанных сред в винтовом канале горизонтального шнека [2, 3] позволяют оценить энергетические характеристики шнекового питателя, предназначенного для принудительной подачи дисперсных материалов в валковом устройстве.

Производительность шнекового питателя (кг/с) с внешним диаметром D и шагом винта h_w в режиме вертикальной загрузки материала равна

$$Q_1 = \pi h_w n D^2 \rho_T \alpha_{2k} / 240, \quad (1)$$

где ρ_T – истинная плотность вещества среды; α_{2k} – порозность после ее движения и уплотнения в шнеке. Мощность привода данного питателя (кВт), вращающегося с частотой вращения n , складывается из мощностей, расходуемых на транспортирование материала и преодоление сил трения, а также на подпор материала с давлением P_{II} при входе в межвалковый зазор

$$N_1 = Q_1 L f / (367 \eta_w) + \pi h_w n D^2 P_{II} / 240 \quad (2)$$

$$P_{II} = \alpha_{2k} (\lambda + \mu) (\varepsilon_r + \varepsilon_\theta), \quad (3)$$

где L – длина шнека; η_w – коэффициент полезного действия его привода; λ и μ – коэффициенты Ламэ [4]; ε_r , ε_θ – радиальная и окружная компоненты тензора деформаций твердой фазы.

В частности, значение сеточной функции для порозности дисперсного материала в последнем витке шнека α_{2k} рассчитывается согласно условию сохранения массы в форме связи между порозностью среды в ее выделенном объеме и компонентами тензора деформаций твердого скелета [5]

$$\alpha_2 = \alpha_{20} [(1 - \varepsilon_r)(1 - \varepsilon_\theta)]^{-1} \quad (4)$$

где α_{20} – начальная порозность. Окружные деформации ε_θ материала вычисляются через соответствующие окружные смещения u_θ [6], представляемые в виде решения методом сеток дифференциального уравнения 2-го порядка в частных производных

$$(\lambda + 2\mu) \partial^2 u_\theta / \partial \theta^2 + 2\mu r (r \partial^2 u_\theta / \partial r^2 + 2 \partial u_\theta / \partial r + \varepsilon_r) = 0 \quad (5)$$

с граничными условиями, записанными в пренебрежении трением на поверхности вала шнека диаметром d и учитывающими на внешнем радиусе винта силы трения, вызванные гидростатическим давлением.

Уравнение (2) получено с помощью системы дифференциальных уравнений в случае плоскодеформационного равновесия дисперсной среды в полярной системе координат с учетом реологических соотношений вида

$$\sigma_r = \alpha_2[(\lambda + 2\mu)\varepsilon_r + \lambda\varepsilon_\theta] \quad (6)$$

$$\sigma_\theta = \alpha_2[(\lambda + 2\mu)\varepsilon_\theta + \lambda\varepsilon_r] \quad (7)$$

$$\tau_{r\theta} = 2\mu\gamma_{r\theta} \quad (8)$$

где ε_r , ε_θ , $\gamma_{r\theta}$ – радиальная, окружная и касательная компоненты тензора деформаций твердой фазы. При этом считается, что в (3)-(6) значение радиальных смещений ε_r в соответствии с требованием согласования граничных условий может быть определено с помощью выражения

$$\varepsilon_{r0} = (\tau_0 + f\rho_T gH)[2\mu(D/d - 1)]^{-1} \quad (9)$$

где τ_0 – связность материала, $f = \operatorname{tg} \varphi_0$ – коэффициент ее внутреннего трения, φ_0 – угол естественного откоса, g – ускорение свободного падения, H – высота слоя в бункере.

Оценка искомых энергетических характеристик Q_1 (рис. 2) и N_1 (рис. 3) проиллюстрирована на примере движения и деаэрации двух текущих дисперсных материалов с характерным пределом изменения степени уплотнения $\eta = (22-28)\%$ (IV класс по методике Керра [5]). В состав рабочих веществ, кроме основных наполнителей (для смеси № 1 – барита (27%), базальтовой ваты (15%); для смеси № 2 – неорганического волокнистого наполнителя (26%), графита (9%)) входят и другие компоненты со связующим веществом. В частности, физико-механические характеристики равны: $\lambda = 8,73 \cdot 10^3$ Па; $\mu = 8,05 \cdot 10^3$ Па; $\rho_T = 8,4 \cdot 10^2$ кг/м³; $\alpha_{20} = 0,5$; $\alpha_{2k} = 0,54$; $\tau_0 = 1,05 \cdot 10^3$ Па; $\varphi_0 = 44^\circ$ для смеси № 1; $\lambda = 1,22 \cdot 10^4$ Па; $\mu = 1,12 \cdot 10^4$ Па; $\rho_T = 9,7 \cdot 10^2$ кг/м³; $\alpha_{20} = 0,51$; $\alpha_{2k} = 0,55$; $\tau_0 = 0,8 \cdot 10^3$ Па; $\varphi_0 = 47^\circ$ для смеси № 2. Кратко остановимся на способах определения основных реологических параметров смесей.

Входящие в выражения (3), (5)-(9) коэффициенты Ламэ λ и μ , которые характеризуют упругие свойства рабочих сред при малых деформациях, определяются с помощью винтового компрессионного прибора [5]. Фиксируемое индикатором давление уплотнения на образец испытуемого материала, помещенного в цилиндр радиусом R , создавалось при повороте маховика нагруженного устройства на π рад. После снятия нагрузки измерялось упругое расширение среды при высоте слоя h . Деформация зернистого скелета ε_2 может быть представлена через значения пористости (начальное α_{10} и в ходе испытаний α_1 , причем $\alpha_{1i} = 1 - m/(\pi R^2 \rho_1 h_i)$, $i = 1, N$) с учетом связи между истинными и приведенными плотностями вязкоупругих исследуемых материалов в виде $\varepsilon_2 = (\alpha_1 - \alpha_{10})/(1 - \alpha_1)$. Вследствие

выполнения обобщенного закона Гука (6) для одноосного сжатия

$$\sigma_2 = (1 - \alpha_1)(\lambda + 2\mu)\varepsilon_2 \quad (10)$$

на участке компрессионной кривой при достаточно небольших изменениях давления: (1,5-5,0) МПа для смеси № 1 и (2,0-5,0) МПа для смеси № 2 зависимость напряжения образца от его пористости $\alpha_1 = 1 - \alpha_2$ считается линейной. Тогда коэффициенты линейной функции, соответствующей формуле (10), вида $y = ax + b$ для пористости от разности напряжений среды в целом и несущей фазы, где $a = (\lambda + 2\mu)^{-1}$ и $b = \alpha_{10}$ определяются экспериментально с обработкой методом наименьших квадратов [5] при числе опытных точек N .

$$a = \frac{\sum_i y_i x_i - N^{-1}(\sum_i x_i)(\sum_i y_i)}{\sum_i y_i^2 - N^{-1}(\sum_i y_i)^2}, \quad (11)$$

$$b = N^{-1}(\sum_i y_i - a \sum_i x_i). \quad (12)$$

Полученные таким образом, с относительной ошибкой не более 15%, значения параметра $(\lambda + 2\mu)$, равные $2,50 \cdot 10^4$ Па и $3,44 \cdot 10^4$ Па соответственно для смесей № 1 и № 2, совместно с выражениями $E = \mu(3\lambda + 2\mu)/(\lambda + 2\mu)$; $\nu = \lambda/[2(\lambda + \mu)]$ для связи между модулем Юнга E , коэффициентами Пуассона ν и Ламэ λ , μ позволяют рассчитать искомые λ , μ . При этом дополнительно требуется оценка коэффициента бокового давления f_b , определяющего значение коэффициента Пуассона $\nu = f_b/(1 - f_b)$, с помощью известной методики [8]. Согласно [8] указанный параметр f_b имеет смысл коэффициента трения стальной ленты по исследуемой смеси при выдергивании данной ленты из образца, находящегося под нагрузкой, причем значение f_b равно отношению горизонтального и вертикального усилий. Для опытных образцов вязкоупругих смесей № 1 и № 2 установлены значения $f_b = (0,26 \pm 0,06)$.

Конструктивно-режимные параметры шнекового питателя: $H = 1,50 \cdot 10^{-1}$ м; $h_w = 3,5 \cdot 10^{-2}$ м; $d = 2,0 \cdot 10^{-2}$ м; $D = 3,5 \cdot 10^{-2}$ м; $L = 3,0 \cdot 10^{-1}$ м с давлением подпора $P_{\Pi} = 2,0$ МПа. Пределы изменения режимного показателя питателя $n = (20-60)$ мин⁻¹ задаются требуемым значением давления подпора материала в валковый зазор. Согласно полученным результатам (рис. 2) Q_1 выбранного образца шнека нелинейно возрастает с ростом значения режимного параметра устройства. Из графиков 1 и 2 для исследуемых дисперсных смесей видно, что указанные пределы изменения частоты вращения шнека лежат в области изменения значений числа Фруда $Fr = \pi^2 n^2 D / (60g)$, меньших критического $Fr_{кр}$. Известно, что достижение $Fr_{кр}$ приводит к резкому уменьшению подачи материала вдоль оси

шнека вследствие возрастания центробежных сил. Анализируя семейство графиков для мощности привода шнека (рис. 3), можно сделать вывод, что в диапазоне изменения $n = (20-60) \text{ мин}^{-1}$ при $n > 30 \text{ мин}^{-1}$ наблюдается возрастание зависимости $N_1(n)$. Сопоставление результатов теоретико-экспериментальных исследований движения дисперсного материала в шнеке (рис. 2, 3) показывает удовлетворительное согласие расчетных и опытных данных (с ошибкой 11%) [7] и позволяет сделать вывод об интервалах изменения режимного параметра шнека в диапазоне $n = (25-30) \text{ мин}^{-1}$, соответствующем следующим пределам $Fr = (0,61-0,89)$.

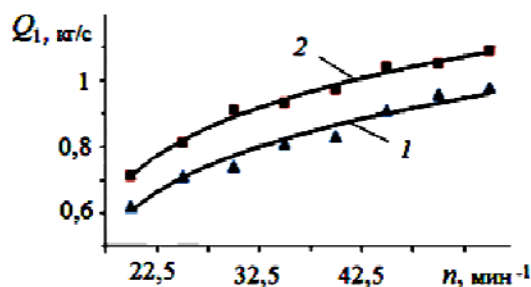


Рис. 2. Зависимость производительности шнекового питателя дисперсных материалов от частоты вращения его вала: 1 – смесь № 1, 2 – смесь № 2; сплошные линии – теория, точки – опытные данные

Fig. 2. The dependence of the productivity of screw feeder of dispersed materials on its shaft rotation frequency: 1 – mixture N 1; 2 – mixture N 2; solid lines – the theory, points – experimental data

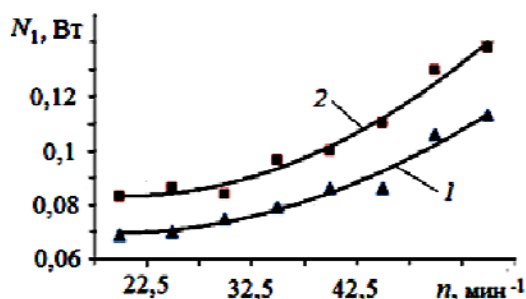


Рис. 3. Зависимость мощности привода питателя дисперсных материалов от частоты вращения вала шнека: 1 – смесь № 1; 2 – смесь № 2; сплошные линии – теория, точки – опытные данные

Fig. 3. The dependence of the drive power of feeder of dispersed materials on the shaft rotation frequency of screw: 1 – mixture N 1; 2 – mixture N 2; solid lines – the theory, points – experimental data

Заметим, что согласно [3, 7] зависимость давления подпора дисперсного материала шнековым питателем от показателя изменения расхода имеет нелинейный характер, близкий к возрастающему экспоненциальному. Проявление вязко-

упругих свойств исследуемого набора смесей приводит к тому, что давление их подпора при одинаковых значениях расхода имеют разброс не более 0,2 МПа. Полученные значения степени уплотнения рабочих веществ в горизонтальном шнеке меняются незначительно: $\eta = (3,6-6,4)\%$ для смеси № 1 и $\eta = (5,8-7,4)\%$ для смеси № 2, что в большей степени характеризует работу винтовой части аппарата, соответствующей режиму питателя. Установлено [3, 7], что использование подпора с давлением порядка (1,0-1,9) МПа изменяет максимальное давление прокатки в (2,0-2,5) раза в сравнении с его значением без принудительной подачи рабочих смесей.

Работа выполнена при поддержке Минобрнауки РФ в рамках базовой части (проект № 626, № госрегистрации 01201460402).

ЛИТЕРАТУРА

- Капранова А.Б., Дубровин А.В., Зайцев А.И. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2012. Т. 52. Вып. 12. С. 116-118;
Kapranova A.B., Dubrovin A.V., Zaitsev A.I. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2012. V. 52. N 12. P. 116-118 (in Russian).
- Капранова А.Б., Зайцев А.И., Никитина Т.П. // Теор. основы хим. технологии. 2000. Т. 34. Вып. 6. С. 649-656;
Kapranova A.B., Zaitsev A.I., Nikitina T.P. // Teoret. Osnovy Khim. Tekhnologii. 2000. V. 34. N 6. P. 649-656 (in Russian).
- Ганин А.В., Капранова А.Б. // Современ. проблемы науки и образования. 2012. Вып. 6 (Электронный журнал). URL: www.science-education.ru/106-7341;
Ganin A.V., Kapranova A.B. // Sovremennye problem nauki i obrazovaniya. 2012. N 6 (Electronic journal). URL: www.science-education.ru/106-7341 (in Russian).
- Нигматулин Ф.И. Основы механики гетерогенных сред. М.: Наука. 1978. 336 с.;
Nigmatulin F.I. Fundamentals of heterogeneous mediums mechanic. M.: Nauka. 1978. 336 p. (in Russian).
- Капранова А.Б., Зайцев А.И. Механическое уплотнение тонкодисперсных материалов. М.: Экон-информ. 2011. 247 с.;
Kapranova A.B., Zaitsev A.I. Mechanical densification of fine materials. M.: Ekon-inform. 2011. 247 p. (in Russian).
- Соколовский В.В. Статика сыпучей среды. М.: Гл. изд-во техн.-теор. Литературы. 1954. 276 с.;
Sokolovskiy V.V. Statics of granular media. M.: Gl. Iz-vo tekhn. literatury. 1954. 276 p. (in Russian).
- Капранова А.Б., Ганин А.В., Бакин М.Н. Определение энергетических характеристик шнекового питателя дисперсных материалов // Математич. методы в технике и технологиях - ММТТ-26. Саратов: Изд-во. 2013. С. 40-41;
Kapranova A.B., Ganin A.V., Bakin M.N. Determination of energy parameters of screw feeder of dispersed materials // Mathematical Methods in Technics and Technologies - MMTT-26. Saratov. 2013. P. 40-41 (in Russian).
- Аксенов Г.И. // Тр. ЛПИ. 1969. Вып. 296. С. 35-36;
Aksenov G.I. // Tr. LPI. 1969. N 296. P. 35-36 (in Russian).

СОДЕРЖАНИЕ

ОБЗОРНЫЕ СТАТЬИ

Полянский А.В., Блиничев В.Н., Чагин О.В.

Критерии оценки эффективности работы ректификационных колонн3

ХИМИЯ

(неорганическая, органическая, аналитическая, физическая,
коллоидная и высокомолекулярных соединений)

Рахманько Е.М., Матвейчук Ю.В.

Влияние стерической доступности обменного центра высших четвертичных аммониевых солей и природы пластификатора на характеристики электродов, обратимых к двухзарядным анионам9

Романенко Ю.Е., Меркин А.А., Лефедова О.В.

Кинетика гидрирования ацетона и оценка вклада дегидрирования 2-пропанола на скелетном никеле в условиях гидрогенизации14

Працкова С.Е., Тюрин А.Г.

Моделирование квазибинаров системы Na^+ , Ca^{2+} // O^{2-} , F^- 19

Аниканова Л.Г., Дворецкий Н.В., Малышева З.Г.

Катионная проводимость в смешанных полиферритах23

Котова Д.Л., Крысанова Т.А., До Тхи Лонг, Васильева С.Ю.

Взаимовлияние фенилаланина и гистидина на равновесные характеристики сорбции аминокислот на клиноптилолите26

Валиев Р.Ш., Ольшанская Л.Н.

Некоторые физиологические аспекты фитоэкстракции тяжелых металлов30

Косенко Н.Ф., Филатова Н.В., Пимков Ю.В.

Кинетика твердофазного синтеза муллита из активированных прекурсоров36

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

(неорганических и органических веществ,
теоретические основы)

Шабельская Н.П., Сулима С.И., Сулима Е.В., Власенко А.И.

Изучение особенностей синтеза наноразмерного феррита цинка39

Морозов Л.Н., Павлов Ю.Л., Тимошин Е.С., Алекперов О.Ю.

Окислительная реактивация медьсодержащего катализатора синтеза метанола42

Матюшин М.А., Юдина Т.Ф., Ершова Т.В.

Разработка способа непосредственного серебрения титана46

Шеханов Р.Ф., Гридчин С.Н., Балмасов А.В.

Электроосаждение цинк-никелевых сплавов из щелочных комплексных электролитов51

Колесников А.В.

Катодные и анодные процессы в растворах сульфата цинка в присутствии поверхностно-активных веществ53

Пантелеева В.В., Шеин А.Б.	
Анодное выделение кислорода на силицидах железа, кобальта и никеля в щелочном электролите.....	57
Чемезова К.С., Хлынова Н.М.	
Образование анодной арсенатной пленки на серебряном электроде	63
Баженов И.А., Абрамова Т.Е., Минеева Н.С., Соловьев М.Е., Данилова А.Н., Родионова А.Г.	
Пленкообразующие полифункциональные олигобутадиены и локальная динамика сшитых структур на их основе	67
Асхабова З.А., Козлова О.В.	
Повышение сорбционной способности бактерицидных текстильных материалов	72
Кузьменко Н.Я., Кузьменко С.Н., Скринник О.В., Бугрым В.В.	
Синтез и свойства продуктов взаимодействия трис[три(бутоксититанокси)]борана с алифатическими фторированными спиртами	75
Цирлин А.М., Сукин И.А.	
Область реализуемости колонны бинарной ректификации и автоматическая оптимизация ее режима.....	81
Капанова А.Б., Ганин А.В., Лебедев А.Е.	
Оценка производительности и мощности шнекового питателя дисперсных сред.....	85

CONTENTS

REVIEWS

Polyanskiy A.V., Blinichev V.N., Chagin O.V.

Criteria of efficiency estimation of rectification columns3

CHEMISTRY

(inorganic, organic, analytical, physical, colloid
and high-molecular compounds)

Rakhman'ko E.M., Matveiychuk Yu.V.

Effect of steric accessibility of exchange center of higher quaternary ammonium salts and plasticizer nature on characteristics of electrodes, reversible to double-charged anions9

Romanenko Yu.E., Merkin A.A., Lefedova O.V.

Acetone hydration kinetics and evaluation of input of 2-propanol dehydration reaction on raney nickel under hydrogenation conditions14

Pratskova S.E., Tyurin A.G.

Modeling of quasibinaries of Na^+ , Ca^{2+} // O^{2-} , F^- system.....19

Anikanova L.G., Dvoretiskii N.V., Malysheva Z.G.

Cationic conductivity in mixed polyferrites23

Kotova D.L., Krysanova T.A., Do Thi Long, Vasilyeva S.Yu.

Interaction of phenylalanine and histidine on equilibrium characteristics of adsorption of amino acids on clinoptilolite.....26

Valiev R.Sh., Olshanskaya L.N.

Some physiological aspects of phytoextraction of heavy metals30

Kosenko N.F., Filatova N.V., Pimkov Yu.V.

Kinetics of solid-state mullite synthesis from activated precursors36

CHEMICAL TECHNOLOGY

(inorganic and organic substances.
Theoretical fundamentals)

Shabelskaya N.P., Sulima S.I., Sulima E.V., Vlasenko A.I.

Study of synthesis features of nanocrystalline zinc ferrite39

Morozov L.N., Pavlov Yu.L., Timoshin E.S., Alekperov O.Yu.

Oxidizing reactivation of copper catalyst for methanol synthesis.....42

Matyushin M.A., Yudina T.F., Ershova T.V.

Development of direct method of titanium silvering.....46

Shekhanov R.F., Gridchin S.N., Balmasov A.V.

Electrodeposition of zinc-nickel alloys from alkaline complex electrolytes.....51

Kolesnikov A.V.

Cathodic and anodic processes in solutions of zinc sulfate in presence of surfactants53

Panteleeva V.V., Shein A.B.	
Anodic oxygen evolution on iron, cobalt and nickel silicides in alkaline electrolyte	57
Chemezova K.S., Khlynova N.M.	
Formation of anode arsenate film on silver electrode	63
Bazhenov I.A., Abramova T.E., Mineeva N.S., Solovyov M.E., Danilova A.N., Rodionova A.G.	
Film-forming polyfunctional oligobutadienes and local dynamics of cross-linked structures on its base	67
Askhabova Z.A., Kozlova O.V.	
Increase in sorption ability of bactericidal textile materials	72
Kuzmenko N.Ya., Kuzmenko S.N., Skrinnik O.V., Bugrym V.V.	
Synthesis and properties of interaction products of tris[tri(butoxy)titanate]boron and aliphatic fluorinated alcohols	75
Tsirlin A.M., Sukin I.A.	
Realizability field and automatic optimization of binary rectification column	81
Kapranova A.B., Ganin A.V., Lebedev A.E.	
Evaluation of productivity and power of screw feeder of disperse media	85

А B S T R A C T S

A.V. POLYANSKIY, V.N. BLINICHEV, O.V. CHAGIN

CRITERIA OF EFFICIENCY ESTIMATION OF RECTIFICATION COLUMNS

This article deals with the efficiency of rectification columns which is often measured by the value of tray efficiency or single height of packing. The analysis of the factors influencing the efficiency of the rectification process was provided. This article shows that the commonly used Murphree efficiency factor in most cases estimates the efficiency trays and packing of the rectification process with a large error.

Key words: efficiency, rectification, rectification column

E.M. RAKHMAN'KO, Yu.V. MATVEIYCHUK

EFFECT OF STERIC ACCESSIBILITY OF EXCHANGE CENTER OF HIGHER QUATERNARY AMMONIUM SALTS AND PLASTICIZER NATURE ON CHARACTERISTICS OF ELECTRODES, REVERSIBLE TO DOUBLE-CHARGED ANIONS

The effect of the steric accessibility of the exchange center of higher quaternary ammonium salts and plasticizer nature on the selectivity and the limit of detection for film electrodes reversible to hydrophilic double-charged anions was studied. It was established the decrease in selectivity coefficients $\lg K_{ij}^{\text{Pot}}$ by 2.8–3.8 order of magnitude and low detection limit by 2–3 order of magnitude in the series of QAS: $\text{TOD} \leq \text{TC} < \text{TL} < \text{TNODA} < \text{TB} < \text{TE} < \text{TM} < \text{DCPBTM}$. Also, the increase in low detection limit by 1–0.7 order of magnitude in the series of plasticizers: $\text{DBP} > \text{DDP} > \text{o-NPDE} > \text{1-BN}$ was established. The composition of membranes of ion-selective electrodes was optimized.

Key words: quaternary ammonium salts, ion-selective electrodes, low detection limit, selectivity coefficient, double-charged hydrophilic anions

Yu.E. ROMANENKO, A.A. MERKIN, O.V. LEFEDOVA

ACETONE HYDRATION KINETICS AND EVALUATION OF INPUT OF 2-PROPANOL DEHYDRATION REACTION ON RANEY NICKEL UNDER HYDROGENATION CONDITIONS

The problem of kinetics of skeletal nickel samples saturation with hydrogen in an aqueous solution of 2-propanol of azeotropic composition was discussed. 2-propanol dehydrogenation and acetone hydrogenation rate constants were calculated. Kinetic model of processes under study was offered.

Key words: raney nickel, hydrogen reproduction on catalyst surface, 2-propanol dehydrogenation, acetone hydrogenation, kinetic modeling, 2-propanol aqueous solutions

S.E. PRATSKOVA, A.G. TYURIN

MODELING OF QUASIBINARIES OF Na^+ , Ca^{2+} // O^{2-} , F^- SYSTEM

Thermodynamic modeling of phase equilibria of the Na^+ , Ca^{2+} // O^{2-} , F^- system in the frame of the generalized theory of "regular" ionic solutions was carried out. The equations for the activities of the system components were derived. The standard Gibbs energy of the exchange reaction was calculated. The values of the energy parameters of the model were determined and the phase diagrams of the binary systems were constructed.

Key words: thermodynamic modeling, phase diagrams, Na^+ , Ca^{2+} // O^{2-} , F^- system

L.G. ANIKANOVA, N.V. DVORETSKII, Z.G. MALYSHEVA

CATIONIC CONDUCTIVITY IN MIXED POLYFERRITES

The effect of chemical composition on the cationic conductivity of mixed alkali metals β'' -polyferrites was established. Cationic conductivity is determined by the mobility of alkali metal ion in inter-unit space which in turn depends on the ratio of cation radius and width of inter-unit space. The conductivity increases with z , and at the same z in the range of 0.28 – 0.4 becomes constant (z in the formula $\text{Me}_{2-z}\text{Ad}_z\text{Fe}_{11}\text{O}_{17}$, where

Me - the basic alkali metal, Ad - introduced alkali metal ion, which has the larger radius (Cs, Rb)) for all samples. This is due to the structural features of polyferrites.

Key words: (poly)ferrite, cation conductivity, solid electrolyte

D.L. KOTOVA, T.A. KRYSANOVA, DO THI LONG, S.Yu. VASILYEVA
**INTERACTION OF PHENYLALANINE AND HISTIDINE ON EQUILIBRIUM
CHARACTERISTICS OF ADSORPTION OF AMINO ACIDS ON CLINOPTILOLITE**

Parameters of the equilibrium sorption of phenylalanine and histidine on clinoptilolite from aqueous solutions containing the individual amino acids and their mixtures were presented. The contribution of exchange and non-exchange components in the adsorption capacity of clinoptilolite was determined. It was found that the interfacial distribution of amino acids is determined by the ratio of CHis / CPhe and manifested in sorption equilibrium characteristics. The maximum degree of extraction of histidine is achieved at the ratio of CHis / CPhe equals to 1: 3.

Key words: clinoptilolite, sorption, aminoacids

R.Sh. VALIEV, L.N. OLSHANSKAYA
SOME PHYSIOLOGICAL ASPECTS OF PHYTOEXTRACTION OF HEAVY METALS

Mechanisms of ions intake into cells and carrier proteins of heavy metals are described. Classification of heavy metals on their biological role in the biosphere was carried out. Some information on the features of metals in body cells is given.

Key words: phytoextraction, heavy metals, plant cell, chelator, chaperons

N.F. KOSENKO, N.V. FILATOVA, Yu.V. PIMKOV
KINETICS OF SOLID-STATE MULLITE SYNTHESIS FROM ACTIVATED PRECURSORS

The solid-state synthesis kinetics of the mullite $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ from aluminium hydroxide and metasilicic acid was studied. Hydrated oxides obtained in an active form as a result of a mechanical activation or co-precipitation (precursors) were subjected to a high-temperature treatment. The reaction rate was described by the kinetic first-order equation. Effective rate constants and energy activation were determined. The positive action of mullite seed crystals on the product accumulation was confirmed.

Key words: mullite, solid-state synthesis, kinetics, precursors, mechanical activation, co-precipitation, seed crystals

N.P. SHABELSKAYA, S.I. SULIMA, E.V. SULIMA, A.I. VLASENKO
STUDY OF SYNTHESIS FEATURES OF NANOCRYSTALLINE ZINC FERRITE

In work the process of formation of nanocrystal zinc ferrite was studied. The samples obtained were characterized with XPS, BET and SEM. The received samples have the developed surface. The average size of crystallites determined by Debye-Scherrer equation was 3 nm.

Key words: spinels, ferrites, Debye- Scherrer equation

L.N. MOROZOV, Yu.L. PAVLOV, E.S. TIMOSHIN, O.Yu. ALEKPEROV
OXIDIZING REACTIVATION OF COPPER CATALYST FOR METHANOL SYNTHESIS

The change in phase composition and catalytic properties of a copper-containing catalyst for methanol synthesis which was deactivated under industrial operation was studied at its redox treatment. The possibility of catalyst partial reactivation was shown. Conditions of reactivation were chosen at the increase in catalyst running time.

Key words: methanol synthesis, deactivation, catalyst reactivation

M.A. MATYUSHIN, T.F. YUDINA, T.V. ERSHOVA
DEVELOPMENT OF DIRECT METHOD OF TITANIUM SILVERING

The applicability of the dielectrics activation method to the problem solution of preliminary preparation of titanium before the deposition of metallic coatings was shown. The advantages over used in industry methods were focused. The optimum composition of the modifying solution and operation were defined.

Key words: titanium, chemical silvering

R.F. SHEKHANOV, S.N. GRIDCHIN, A.V. BALMASOV
**ELECTRODEPOSITION OF ZINC-NICKEL ALLOYS FROM ALKALINE COMPLEX
ELECTROLYTES**

Electrodeposition processes of zinc-nickel alloys from alkaline triethanolamine electrolytes were investigated. The possibility to obtain the good-quality electroplating was shown at current densities from 0.5 to 5.0 A/dm².

Key words: coatings, galvanic alloys, nickel, zinc

A.V. KOLESNIKOV
**CATHODIC AND ANODIC PROCESSES IN SOLUTIONS OF ZINC SULFATE IN PRESENCE
OF SURFACTANTS**

We investigated the cathodic and anodic processes in solutions of zinc sulfate in the presence of a surfactant and the background solution of sodium sulfate over a wide potential range. It was shown that anionic surfactants increase the anode current and the cation ones decrease. An explanation for the increase in the magnitude of the anode current in presence of anionic surfactants and reduction in the presence of cation-active surfactant was done. Experimental data and thermodynamic calculations has shown that the reason for the lack of influence of surfactants on the magnitude of the cathode current for the background electrolyte solution of sodium sulfate is probably associated with the processes of sulfate reduction.

Key words: cathode and anode processes, zinc sulphate, surfactants, anode current

V.V. PANTELEEVA, A.B. SHEIN
**ANODIC OXYGEN EVOLUTION ON IRON, COBALT AND NICKEL SILICIDES IN ALKALINE
ELECTROLYTE**

The kinetics of oxygen evolution reaction on iron, cobalt and nickel monosilicides in (0.1 – 5.0) M NaOH was studied using methods of polarization and impedance measurements. The values of derivatives $dE/d\lg i$, $d\lg i/dpH$, dE/dpH were determined. The oxygen evolution on FeSi, CoSi and NiSi electrodes in alkaline solution was established to have regularities which are characteristic to Fe, Co and Ni electrodes, respectively.

Key words: oxygen evolution reaction, iron silicide FeSi, cobalt silicide CoSi, nickel silicide NiSi, alkaline electrolyte, impedance

K.S. CHEMEZOVA, N.M. KHLYNova
FORMATION OF ANODE ARSENATE FILM ON SILVER ELECTRODE

The single current peak is registrated on voltammograms of electro dissolution of precipitates forming on silver electrode into solutions containing arsenate ions. The precipitate amount is proportional to a concentration of arsenate ions in a solution. This amount can be used for ions determination. Optimal conditions for electro deposition and electro dissolution are recommended.

Key words: electro deposition, electro dissolution, silver electrode, arsenate film

***I.A. BAZHENOV, T.E. ABRAMOVA, N.S. MINEEVA, M.E. SOLOVYOV,
A.N. DANILOVA, A.G. RODIONOVA***
**FILM-FORMING POLYFUNCTIONAL OLIGOBUTADIENES AND LOCAL DYNAMICS
OF CROSS-LINKED STRUCTURES ON ITS BASE**

The process of film-forming of polyfunctional oligobutadienes of cationic type of different microstructure from organic-film-forming systems in the presence of acid-type hardeners was studied. The method of computer modeling indicates on the impact of cross-linking agents on the type of cross-linking and the flexibility of the polymer chains determining the physical and performance properties of the materials. A scientific approach to the creation of special purpose compositions with an improved combination of properties was proposed.

Key words: oligobutadiene, film-forming, acid-type hardeners, molecular dynamics simulation, chain microstructure, molecules local mobility

Z.A. ASKHABOVA, O.V. KOZLOVA

INCREASE IN SORPTION ABILITY OF BACTERICIDAL TEXTILE MATERIALS

The influence of various factors on the change in the sorption ability of textile material depending on the nature of the material, the composition of biocomposite, type of mineral additives was studied. Possible ways of increase in sorption of the textile materials possessing bactericidal properties were shown.

Key words: bactericidal materials, medical textiles, humic compounds, sorption ability

N.Ya. KUZMENKO, S.N. KUZMENKO, O.V. SKRINNIK, V.V. BUGRYM

**SYNTHESIS AND PROPERTIES OF INTERACTION PRODUCTS
OF TRIS[TRI(BUTOXY)TITANATE]BORON AND ALIPHATIC FLUORINATED ALCOHOLS**

Synthesis and properties of products based on tris[[tri(butoxy)titanate]boron with complete or partial substitution of butoxy groups linked with titanium by fluorinated alkoxy group were described. Extracted products were liquid or solid substances which are high soluble in aliphatic-, aromatic- chloraromatic- and chlorinated hydrocarbons, low alcohols, and ketone. Their structure was confirmed by elemental analysis, determination of molecular mass, IR and ¹H NMR spectroscopy.

Key words: tris[[tri(butoxy)titanate]boron, interesterification, aliphatic fluorine-containing alcohols, oligomer

A.M. TSIRLIN, I.A. SUKIN

**REALIZABILITY FIELD AND AUTOMATIC OPTIMIZATION OF BINARY
RECTIFICATION COLUMN**

It was shown that the dependence of maximal productivity of binary rectification column on heat consumption taking into account the irreversibility of heat and mass transfer can be characterized with two generalized parameters. The system of automatic supporting of column regime corresponding to its maximum productivity was proposed.

Key words: бинарная ректификация, теплоперенос, массоперенос, режим максимальной производительности

A.B. KAPRANOVA, A.V. GANIN, A.E. LEBEDEV

EVALUATION OF PRODUCTIVITY AND POWER OF SCREW FEEDER OF DISPERSE MEDIA

On the basis of performed mathematical modeling of process of movement and compaction of dispersed material in a horizontal screw the method was proposed of assessing productivity and power of the screw feeder of roller device taking into account the physical and mechanical characteristics deaerated environment and the apparatus parameters.

Key words: disperse material, screw feeder, productivity, drive power, pressure backup, roll device, porosity, Lamé coefficients

ОСНОВНЫЕ ПРАВИЛА ОФОРМЛЕНИЯ СТАТЕЙ

В журнале "Известия высших учебных заведений. Серии "Химия и химическая технология" печатаются работы сотрудников высших учебных заведений РФ и РАН, а также стран СНГ и других иностранных авторов.

Основные рубрики журнала:

1. Химия неорганическая, органическая, аналитическая, физическая, коллоидная, высокомолекулярных соединений.
2. Химическая технология неорганических и органических веществ, теоретические основы.
3. Экологические проблемы химии и химической технологии.
4. Обзорные статьи.
5. Краткие сообщения.
6. Научные и методические проблемы.
7. Письма в редакцию.
8. Хроника.

Статьи, направляемые в журнал, должны удовлетворять следующим требованиям:

1. Работа должна отвечать профилю журнала, обладать несомненной новизной, относиться к вопросу проблемного значения, иметь прикладное значение и теоретическое обоснование. Вопрос об опубликовании статьи, ее отклонении решает редакционная коллегия журнала, и ее решение является окончательным.

2. Статьи должны представлять сжатое, четкое изложение полученных автором результатов, без повторения одних и тех же данных в тексте статьи, таблицах и рисунках.

3. В начале статьи (над ее названием) в верхнем правом углу необходимо проставить индекс по универсальной десятичной классификации (УДК). Статья должна начинаться с инициалов и фамилии автора (не более 6 чел.), затем дается название статьи, под которым в скобках указывается название организации, в которой была выполнена работа, и адреса электронной почты (e-mail) авторов. Перед основным текстом печатается краткая аннотация полужирным курсивом, отражающая основное содержание статьи. Затем необходимо указать ключевые слова статьи. Текст статьи должен содержать вводную часть, методику эксперимента, результаты и их обсуждение, выводы. Заканчивается статья списком цитированной литературы. Под списком литературы слева указывается наименование кафедры, рекомендовавшей статью к опубликованию, а справа - слова: "Поступила в редакцию". Рукопись должна быть подписана всеми авторами с указанием даты отправки.

4. Все представленные статьи должны быть подготовлены **14 кеглем шрифта "Times New Roman", интервал –1,5**. Объем статьи не должен превышать 10 страниц текста, включая список литературы, таблицы (**не более 4, ширина - 8,4 см**) и рисунки (**ширина – 8 см**), число которых - не более 4, включая рисунки, помеченные буквами, а, б и т.д. **Поля:** верхнее-2 см, левое-3 см, нижнее-2 см, правое-1.5 см. В раздел "Краткие сообщения" принимаются статьи объемом не более 3-х страниц текста, 1 таблицы и 2-х рисунков. В раздел "Обзорные статьи" принимается материал, объемом не более 30 страниц. В разделе "Письма в редакцию" публикуются статьи, содержащие принципиально новые результаты заявочного характера. В заголовки статьи и аннотацию не следует вводить формулы и сокращения, даже общеупотребительные. Следует избегать употребления необщепринятых сокращений. При первом упоминании сокращенного термина обязательно приводится его расшифровка в полном виде. Рукописные вставки не допускаются.

5. В редакцию представляются электронный носитель с материалами статьи и два экземпляра их распечатки. Содержание электронного носителя и распечатки должно быть идентичным. В случае обнаружения несоответствия между электронным и распечатанным вариантом, статья рассматриваться не будет (в случае незначительных разногласий верным будет считаться электронная версия материала). Электронный носитель должен быть вложен в отдельный конверт, на котором указываются авторы и название статьи.

К статье должны быть приложены:

- **Фамилии авторов, название статьи, аннотация, подписи под рисунками, заголовки и примечания к таблицам на русском и английском языках! (Отдельным файлом на эл. носителе и распечатаны!)**
- Разрешение высшего учебного заведения или института Академии наук РФ на опубликование.
- Документация, подтверждающая возможность открытого опубликования материала статьи.
- Рекомендация соответствующей кафедры в форме заверенной выписки из протокола заседания кафедры.
- Сведения об авторах (полностью Ф.И.О., ученая степень, звание, должность, домашний адрес, тел. служ., дом., e-mail).

Оформление литературных ссылок

ВСЕ РУССКОЯЗЫЧНЫЕ ЛИТЕРАТУРНЫЕ ИСТОЧНИКИ ДОЛЖНЫ БЫТЬ УКАЗАНЫ НА РУССКОМ И, ЧЕРЕЗ ТОЧКУ С ЗАПЯТОЙ (С НОВОЙ СТРОКИ), НА АНГЛИЙСКОМ ЯЗЫКАХ. ИЗДАНИЯ, КОТОРЫЕ НЕ ПЕРЕВОДЯТСЯ, НЕОБХОДИМО УКАЗАТЬ ТРАНСЛИТЕРАЦИЕЙ В СООТВЕТСТВИИ С ОБЩЕПРИНЯТЫМИ МЕЖДУНАРОДНЫМИ ПРАВИЛАМИ, В КОНЦЕ КАЖДОГО ТАКОГО ИСТОЧНИКА ДОЛЖНА СТОЯТЬ ПОМЕТКА (in Russian).

(см. <http://www.cas.org/expertise/cascontent/caplus/corejournals.html>).

- Для журнальной статьи должны быть указаны фамилии и инициалы **всех** авторов, сокращенное название журнала, год, номер тома, номер или выпуск и страницы.
Например: **Мартынов М.М.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2010. Т. 53. Вып. 5. С. 123-125;
Martynov M.M. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2010. V. 53. N 5. P. 123-125 (in Russian).
- Для книг должны быть указаны фамилии и инициалы **всех** авторов, название книги, место и наименование издательства, год издания, количество страниц. В английской транскрипции название книги *переводится*, все остальные выходные данные необходимо указывать транслитерацией. Например: **Мартынов М.М.** Рентгенография полимеров. Л.: Химия. 1972. 93 с.; **Martynov M.M.** Radiography of polymers. L.: Khimiya. 1972. 93 p.
- Тезисы докладов и труды конференций: Например: **Мартынов М.М.** Название доклада // Тез. докл. VII Научн. конф. (полное название). М.: Изд-во. 2006. С. 259-262. **Мартынов М.М.** Название доклада // Сб. тр. Название конференции. Т. 5. М. 2000. С. 5-7.
- Диссертации: Например: **Мартынов М.М.** Название диссертации. Дис. ... д.х.н. Иваново: Ивановский гос. химико-технологич. университет. 1999. 250 с.; **Martynov M.M.** Thesis title (*переводится*). Dissertation for doctor degree on chemical sciences. Ivanovo. ISUCT. 1999. 125 p. (in Russian).
- Авторские свидетельства и патенты: Например: **Мартынов М.М.** А.С. 652487 РФ // Б.И. 2000. № 20. С. 12-14. **Мартынов М.М.** Патент РФ № 2168541. 2005.
- Депонирование: Например: **Мартынов М.М.** Название. М. 12с. Деп. в ВИНТИ 12.05.98. № 1235.

При оформлении иностранной литературы необходимо придерживаться тех же правил, что и для русскоязычных источников.

Авторы должны, по возможности, избегать ссылок на труднодоступные издания. **Не допускаются ссылки на неопубликованные работы.**

Авторам необходимо соблюдать следующие правила:

1. Статья должна быть подготовлена на компьютере в формате **MS Word for Windows**. Набор текста начинается с левого края, абзац - 15 мм.

2. **НЕ ДОПУСКАЕТСЯ:** применение стилей при формировании текста; вносить изменения в шаблон или создавать свой для формирования текста; разрядки слов; использование пробелов перед знаками (в том числе - внутри скобок) препинания, после них ставится один пробел; применение операции "Вставить конец страницы"; формирование рисунка средствами MS Word.

3. Слова внутри абзаца разделять одним пробелом; набирать текст без принудительных переносов. Просьба: избегать перегрузки статей большим количеством формул, рисунков, графиков; для набора символов в формулах редакторов MS Equation (MS Word) использовать установки (Стили/Размеры) только по умолчанию.

4. **Графические материалы выполняются черно-белыми! Графики принимаются в редакторах MS Excel, Origin, структурные формулы в ChemWind. Другие форматы принимаются только с дистрибутивами редакторов. Фотографии принимаются в формате tif, разрешением для черно-белых 300 dpi, серых 450 dpi.**

Рисунки и формулы по ширине **не должны превышать 8 см**, при этом их шрифт должен соответствовать **10 шрифту MS Word**. У рисунков не должно быть рамки и сетки. Обозначение переменных на осях (используются только символы и через запятую и пробел – размерность) следует размещать с внешней стороны рисунка (также как цифры), а не в поле рисунка. Например: ось следует обозначать **t, мин** (а не Время, мин). Экспериментальные кривые должны быть пронумерованы курсивным шрифтом. Все пояснения необходимо дать только в подписной подписи. Никакие легенды и комментарии в поле графика не допускаются. Рисунки должны быть выполнены с **толщиной линий не менее 0,75 пт.**

Статьи, подготовленные без соблюдения указанных требований, редакцией не рассматриваются и не возвращаются

Информация об опубликованных номерах размещается на официальном сайте журнала: **CTJ.isuct.ru**