

УДК 546.284 + 547.245

П.Б. Разговоров

МОДИФИЦИРОВАНИЕ ВОДОРАСТВОРИМЫХ СИЛИКАТОВ ВВЕДЕНИЕМ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ*

(Ивановский государственный химико-технологический университет)

Показана актуальность исследований свойств водорастворимых силикатных систем, модифицированных введением органических соединений. Представлен анализ работ отечественных и зарубежных ученых, в которых изучаются вопросы создания новых композиционных материалов на основе растворов силикатов для химической промышленности и строительной индустрии.



Разговоров Павел Борисович -

д.т.н., профессор кафедры технологии пищевых продуктов и биотехнологии ИГХТУ.
Область научных интересов: создание органо-неорганических материалов на основе технических и природных силикатов, химия растительного сырья, энерго- и ресурсосберегающие технологии.
Тел.: +7(4932) 30-77-48 доб. 3-62,
e-mail: razgovorov@isuct.ru

Ключевые слова: растворимые силикаты, жидкие стекла, органические соединения

ВВЕДЕНИЕ

Большинство органических соединений в той или иной степени обладают химической активностью в водных растворах силикатов щелочных металлов. Установлено [1], что такие водорастворимые полимеры, как полиспирты, полиэферы (полиэтиленоксиды, метилцеллюлоза и др.), соли полиамина, поливинилпирролидон и белки, при взаимодействии с поликремневыми кислотами и коллоидным кремнеземом совместно коагулируют. В то же время известно немало органических веществ [2], не вызывающих коагуляции растворов силикатов (глюкоза, декстрин, глицерин, битум). Не акцентируя внимания на проблеме выявления механизмов реакций различных классов органических веществ в таких растворах (отдельные процессы идут мгновенно, а в ряде случаев совместное их протекание во взаимно противоположных направлениях сильно затрудняет задачу исследователя), автор настоящей работы поставил, однако, перед собой задачу обозначить

наиболее перспективные классы соединений, оказывающих влияние на водоустойчивость (гидрофобность), жизнеспособность и ряд других свойств силикатных систем, которые требуют улучшения.

В частности, имеется довольно много данных о введении в растворы силикатов кремнийорганических соединений [3–12]. В [4] композиция (Км), с целью повышения водостойкости и эластичности, дополнительно содержит метилсиликонат натрия в количестве 14–25 % от массы жидкой фазы. Кузнецов А.Т. [7] рекомендует добавлять в растворы смесь этилсиликоната натрия и сульфатноспиртовой барды; такие составы являются водостойкими и наиболее пригодны для защиты подложек, подвергающихся воздействию кислых сред. В этой связи интересными представляются работы [3, 5], согласно которым Семченко [3] и Корнеев [5] с группой исследователей, за счет введения в Км на основе жидких стекол (ЖС) гидролизованного этилсиликоната (в массовом

* Обзорная статья

соотношении 1:1) или, соответственно, смеси небольшого количества гексагидроксидисилоксана (3–5 мас. %) с карбамидной смолой, получали особо прочные Км. Авторы этих работ предлагают использовать полученные модифицированные продукты, главным образом, как связующие для получения покрытий, эксплуатирующихся в условиях агрессивных сред и действия повышенных нагрузок. Повышенным сцеплением с подложкой обладает смесь на основе коллоидного кремнезема SiO_2 и силиката щелочного металла с добавками полиорганосилоксана, в котором ≥ 2 ОН-групп связано с Si-атомом, а также аминсилана, которую, вследствие высоких антикоррозионных свойств, Хидэтоси К. и Таро К. [8] предлагают использовать для защиты металлов. Механизм взаимодействия всех указанных соединений, вероятно, сводится к повышению концентрации силикат-анионов в этих растворах.

Хорошо известно, что недостатками Км на основе ЖС, наряду с неудовлетворительной водостойкостью (особенно для силикатов натрия), являются малая жизнеспособность и нестабильность при хранении. Однако применение кремнийорганических соединений в качестве модификатора способствует частичному решению проблемы. Так, японские исследователи [9], добавляя к вышеописанному в [8] связующему эмульгатор, соли органических кислот (дibuтилдилаурат, дibuтилдиацетонатолово) и эластомер – силан с эпоксидными группами (γ -глицидоксипропилтриметоксисилан, γ -глицидоксипропилтриэтоксисилан), после введения в состав наполнителя, получали Км с отличной адгезией к различным минеральным подложкам (штукатурке, бетону, шиферу), прочностью на разрыв и эластичностью Пк, а главное, – жизнеспособную > 4 недель. Согласно [10], водная Км, стабильная при продолжительном хранении, может быть получена как дисперсия 25–45 мас. % коллоидного SiO_2 с размером частиц 12 нм в продукте частичной конденсации силанола, но сведений о повышенных адгезионных свойствах и водостойкости авторы, к сожалению, не приводят. Для повышения стабильности при хранении силикатных композиций, а также их водостойкости и прочности, все же лучше использовать малотоксичные гидрофобизаторы типа алкилсиликонатов натрия [4, 7, 11, 12], которые хорошо сочетаются с различными минеральными подложками – силикатными, известковыми, карбонатными (меловыми).

Икуро М. и Хироси К. [13], а также отдельные отечественные [14] и украинские ученые [15] высказываются в пользу совместного модифицирования растворов силикатов кремнийорганическими соединениями и спиртами.

При этом свойства Км изменяются как комплексно [13], так и селективно [14] (устойчивость в агрессивных средах); в последнем случае количество введенного в растворы спирта может быть значительным – до 45 % от их массы. Поскольку Григорьев П.Н. и Матвеев М.А. в своей монографии [50] указали, что взаимодействие со спиртами приводит к образованию мало растворимых в воде соединений, обогащенных SiO_2 , в этих случаях следует ожидать получения модифицированных продуктов с большим модулем и, соответственно, иными показателями по водостойкости [16]. Что же касается возможности получения стабильных при хранении силикатных растворов, необходимо предварительно решить задачу блокирования либо связывания ОН-групп молекул спирта, вызывающего коагуляционные явления при смешивании фаз.

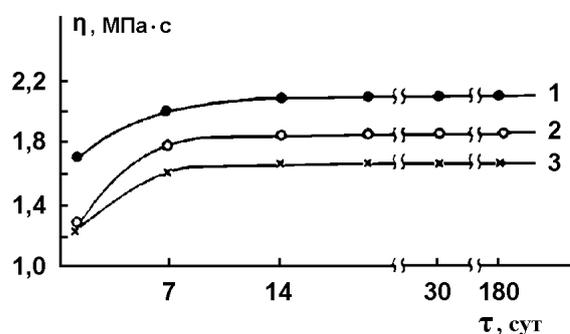


Рис. 1. Зависимость структурной вязкости (η) от времени хранения (τ) растворов технических силикатов при 20°C [17]. Раствор: 1 – $\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{K}_2\text{O}\cdot n\text{SiO}_2$; 2 – $\text{Na}_2\text{O}\cdot n\text{SiO}_2$; 3 – $\text{K}_2\text{O}\cdot n\text{SiO}_2$
Fig. 1. Dependence of structural viscosity (η) on a storage time (τ) of solutions of technical silicates at 20°C [17]. Solution: 1 – mixture of sodium and potassium silicate; 2 – sodium silicate; 3 – potassium silicate

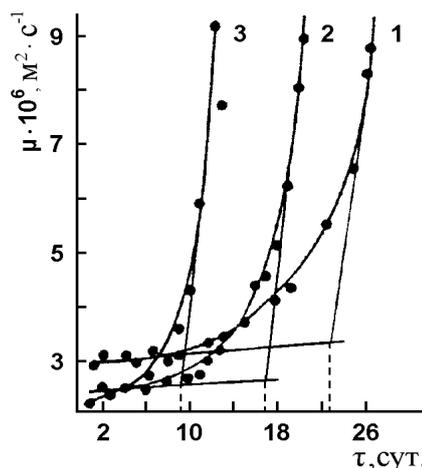


Рис. 2. Изменение вязкости (μ) растворов технических силикатов на основе ТЭОС во времени гелеобразования (τ). Силикат: 1 – Li^+ ; 2 – Na^+ ; 3 – K^+ [15]

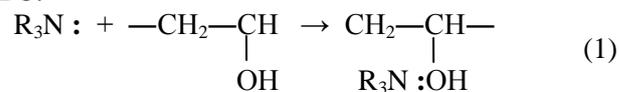
Fig. 2. Viscosity change (μ) of solutions of technical silicates on the base of TEOS on jellification time (τ). Silicate of: 1 – Li^+ ; 2 – Na^+ ; 3 – K^+ [15]

Исследованиями реологии гелеобразования исходных растворов силикатов [17] установлено, что их вязкость изменяется только в течение первых 7 сут, затем она остается практически постоянной до 4–6 мес. Приведенный на рис. 1 характер зависимости структурной вязкости от времени хранения растворов согласуется с основными положениями теории процессов анионной полимеризации, описанной в [18]. Иная картина наблюдается для вязкости силикатных систем на основе гидролизованного тетраэтоксисилана (ТЭОС), полученных при молярном соотношении $H_2O/Si(OC_2H_5)_4 = 2,8$ и выдержанных с целью определения точки гелеобразования (ТГО, рис. 2). Как видно из рис. 2 [15], ТГО можно найти пересечением продолжения прямолинейных участков зависимости $\mu = f(\tau)$. Этот прием, на наш взгляд, является достаточно простым и эффективным при прогнозировании качества пленкообразующих свойств растворов силикатов. Все кривые на рис. 2 (1–3) имеют параболический характер; при этом калиевый силикат набирает вязкость значительно быстрее, чем натриевый. На кривых можно выделить три характерных этапа, в период которых вязкость растворов изменяется с различной скоростью.

Так, для раствора 1 (Li^+) зависимость $\mu = f(\tau)$ представлена прямой; вязкость на первом этапе (1–8 сут) изменяется незначительно и находится в пределах $(2,93-3,13) \cdot 10^{-6} \text{ м}^2 \cdot \text{с}^{-1}$. На втором этапе ($\tau = 8-20$ сут) на кривой вязкости, ощутимо возрастающей – $(3,13-4,45) \cdot 10^{-6} \text{ м}^2 \cdot \text{с}^{-1}$, наблюдается изгиб, а на третьем этапе ($\tau = 20-25$ сут) вязкость возрастает стремительно – от $4,45 \cdot 10^{-6}$ до $6,53 \cdot 10^{-6} \text{ м}^2 \cdot \text{с}^{-1}$, образующиеся агрегаты активно захватывают воду, и концентрация микрогеля увеличивается лавинообразно. Аналогичные участки выделяются также для натриевых (кривая 2) и калиевых систем (кривая 3), а характер изменения вязкости растворов позволяет установить основные этапы их структурного преобразования и протекающие при этом процессы [1, 15].

Поведение растворимых силикатов в присутствии спиртов и эфиров представляет большой интерес, так как выявлены приемы, препятствующие коагуляционным процессам путем эффективного связывания гидроксильных спиртовых групп, в ходе которых образуются малопригодные для основы композиционных материалов нерастворимые продукты. Так, применительно к системе «поливиниловый спирт (ПВС) – силикат» было найдено [19], что в качестве модифицирующего реагента могут использоваться амины общей формулы $R_m N_n$, где R – замещенные и незамещенные алкилы C_{1-3} , $m = 1-3$, а $n = 3 - m$. Все они являются водорастворимыми и хорошо смешива-

ются с ПВС, не осаждая его. Атом азота амина имеет свободную электронную пару, благодаря чему в системе образуется донорно-акцепторная связь с атомом водорода гидроксильной группы ПВС:



Подтверждением образования указанного комплекса являются снижение вязкости раствора как следствие уменьшения числа межмолекулярных связей ПВС, а также данные ИК-спектроскопии (рис. 3). В спектре системы «ПВС – амин» (кривая 2) в сравнении со спектром исходного ПВС (кривая 1) появилась полоса поглощения в области $2200-2280 \text{ см}^{-1}$, которую можно отнести к валентным колебаниям $=N^+H_2$ и $\equiv N^+H$ [20], т.е. координационно-связанных аминов. Введение в такую систему растворимых силикатов (при определенных соотношениях ПВС : амин) не сопровождается коагуляционными процессами; она длительное время сохраняется в виде раствора и может быть использована в качестве основы связующего, клея и т.д. При дегидратации в условиях повышенных температур образуется силикатполимерный каркас из связей $Si-O-C$ и $Si-C$, способствующих увеличению термостойкости и прочностных характеристик композитов [19].

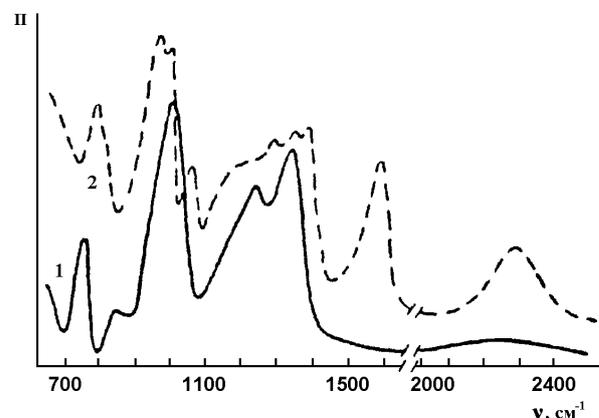
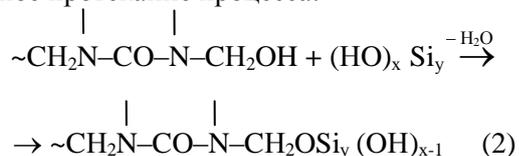


Рис. 3. ИК спектры для образца поливинилового спирта (1) и смеси «ПВС – амин» (2). p – поглощение [19]
Fig. 3. IR spectra for the sample of polyvinyl alcohol (1) and mixtures of «Polyvinyl alcohol – amine» (2). p is absorption [19]

Немалые технические выгоды, по мнению Лисовского В.В. [19], также сулит совмещение технических силикатов со спиртовыми растворами фенолформальдегидной смолы (ФФС) и карбамидоформальдегидной смолы (КФС). Ранее, в работах Левшина А.М. [21] и Диброва Г.Д. с сотрудниками [6], уже отмечался эффект повышения адгезии к минеральным подложкам и водоустойчивости композиций, включающих спиртовые добавки в количестве 5 % от массы раствора. По-

ложительный результат достигался за счет введения в Км, соответственно, отходов производства кремнеполимеров [6] и ФФС (2 мас. %) в совокупности с отверждающим действием фосфорсодержащих добавок [21]. В то же время Корнеевым В.И. с соавторами [22] был разработан способ регулирования адгезии силикатных композиций к деревянным поверхностям – путем добавки к силикату калия 1–6 мас. % ФФС, а Тадаси Г. [23] впоследствии экспериментально подтвердил, что Км на основе коллоидного SiO₂ и ФФС обладают повышенной твердостью. Однако, несмотря на такую универсальность модифицирующего действия ФФС в отношении технических силикатов [6, 21–23], стабильность макромолекул ФФС в их спиртово-водных растворах остается вопросом номер один. Это связано с тем, что, с одной стороны, присутствующие в ФФС молекулы фенола, спирта и формальдегида коагулируют силикат, а, с другой стороны, названные макромолекулы из-за своей нерастворимости в воде, оказавшись в худшем растворителе (спирт + вода), стремятся занять меньший объем, сворачиваясь в более плотные клубки (глобулы), вытесняя растворитель и образуя агломераты [19]. Перевод ФФС в водорастворимую фенолятную форму за счет добавления гидроксильных ионов щелочи, стабилизирующих коллоидные частицы золя, обеспечивает получение прямой эмульсии, в которой роль дисперсионной среды играет система «спирт–вода», дисперсной фазы – макромолекулы ФФС, а эмульгатора – водорастворимый силикат. Установлено [19], что такие эмульсии весьма устойчивы, если включают соединения с исходным модулем 2,5–3,0, тогда как стабилизация системы «раствор щелочного силиката – КФС», напротив, достигается использованием кислого реагента – ортофосфорной кислоты. При этом возможно частичное протекание процесса:

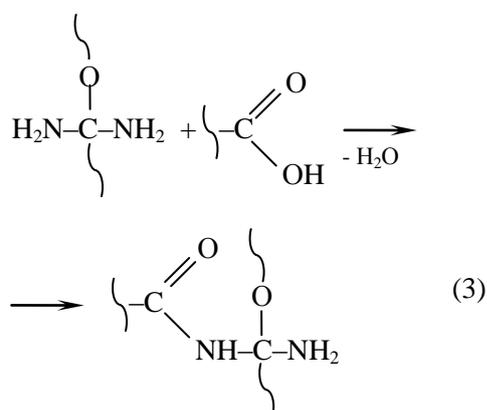


Известно, что КФС в смеси с раствором силиката в соотношении 1:1,5 ÷ 1:2 придает композиции прочность [5]; для повышения же водостойкости рекомендуется добавлять не более 25 мас. % КФС [24] и дополнительно вводить бутадиенстирольный латекс (ЛБС). В этом случае модифицированный продукт может использоваться как связующее для защиты оштукатуренных, деревянных, картонных поверхностей и других пористых материалов. Эффект получения водостойких силикатных систем, включающих добавки –

смолы, Кокин А.А. [25] объясняет резким уменьшением в них количества капиллярных пор радиусом 0,1–1,0 мкм, вследствие чего затрудняется выщелачивание непрореагировавшего раствора. Нийгер Ф.В. в своих работах [26, 27] также связывает водостойкость и прочность силикатного продукта с модифицирующим действием компаунда из эпоксидной смолы, взятого в количестве ~10–12 % от массы раствора. Следует, однако, отметить, что недостатком этих Км [5, 24, 26, 27] является малая жизнеспособность.

Примаченко О.Н. [28, 29] и Ищенко С.С. с сотрудниками [30–34] установили протекание конкурирующих реакций при формировании систем из растворов силикатов в присутствии органических модификаторов (карбамида, изоцианатов, эпоксидов, акрилатов), – поликонденсации, тримеризации изоцианатов, гомо- и сополимеризации, образования кремнийсодержащих уретанов. Между фазами имеют место взаимодействия, итогом которых является упрочнение продукта [33, 34]. Ищенко С.С. [34], изучая процессы в растворах силиката натрия, включающих изоцианат и олигоэфиракрилат, показал, что при взаимодействии изоцианата с водой образуется поликарбамид и каркас поликремниевой кислоты, свободной от воды. При этом для органических электронодонорных молекул открывается возможность контакта с группами кремнийкислородной цепочки. В свою очередь, Тертых В.А. и Белякова А.А. [35] сделали вывод, что изоцианат связывается с группами –SiOH с получением уретаноподобных структур ≡Si–O–CO–NHR, а акрилат взаимодействует с поверхностью поликремниевой кислоты по сорбционному механизму.

Таким образом, изменяя состав органической компоненты, вводимой в силикатные материалы, можно получать композиционные материалы с различными физико-механическими свойствами – вязкоупругими и, как уже отмечалось выше, прочностными [33]. Исследованиями Сангалова Ю.А. с сотрудниками [36] обнаружено, что введение 15–25 % глицерина в ЖС приводит к постепенному росту его вязкости без потери агрегативной устойчивости. Высказано мнение, что глицерин участвует в формировании пространственной кремнекислородной сетки, что подтверждено данными ИК-спектроскопии и потерей хладотекучести глицерина в таких композициях. В качестве модификаторов водорастворимых силикатов европейскими учеными в последние годы опробованы также сополимеры мочевины и органических кислот, например, акриловой кислоты [37, 38], получаемые при взаимодействии –COOH и –NH₂-функциональных групп:



Анализ литературных источников [5, 8, 24, 39, 40–48] показывает, что модификаторы, содержащие –NH- и NH₂-группы, в целом, чрезвычайно перспективны с точки зрения придания силикатным Км адгезионных свойств [8, 43], прочности [5] и водоустойчивости [24]. Они относятся к типу добавок, названных выше сшивающими, т.е. способствующими сшиванию кремнекислородных олигомеров посредством водородных связей и межмолекулярных сил [49]. Среди наиболее доступных и недорогих модификаторов такого рода особо следует выделить мочевины.

В самом деле, мочевина (амид карбоновой кислоты) и ее производные принадлежат к числу тех соединений, которые активно используются в самых различных областях промышленности – при решении широчайшего спектра вопросов как неорганической, так и органической химии. Применение мочевины в качестве модификатора растворимых силикатов представляет колоссальный интерес для исследований. Еще Григорьев П.Н. и Матвеев М.А. [50] отмечали, что добавка мочевины сильно увеличивает липкость растворов ЖС, а их клеящая способность возрастает на 25 %. Такие системы обладают высокой силой сцепления и малым коэффициентом поверхностного натяжения, благодаря чему они легко смачивают поверхности, на которые наносятся. В работе Ереминой Н.В. и Аввакумова Е.Г. [45] использование для модифицирования силиката калия 3,5 мас. % амида карбоновой кислоты (ГОСТ 66-91) ≈ на 18–20 % увеличивало адгезию Км к подложкам. Этими учеными также было высказано научно-обоснованное соображение о целесообразности включения в такие составы механически активированного глинозема; они же, в условиях повышенных температур, фиксировали ослабление ионной N–H-связи мочевины, хемосорбированной на поверхности Al₂O₃. Справедливость требует отметить, что исследования в области химии кремнийсодержащих мочевины ведутся уже достаточно давно – более трех десятилетий [51], что связано, в первую очередь, с перспективами практического использования материалов на их осно-

ве. Первые успехи в этом направлении достигнуты около полувека назад, когда Prober M. [47] обнаружил, что введение в вулканизат 0,05–5 % мочевины повышает термостабильность силиконовых эластомеров. Несколько лет спустя Klebe J. [52] сумел получить пленки на мочевинокремнеземистой базе, обладающие значительной пробивной напряженностью и прочностью на разрыв. Затем, в 80-х гг. XX столетия, японские ученые [8], добавляя мочевины в кремнийсодержащие эмульсии, сумели придать им высокие адгезионные свойства. Значительного улучшения физико-механических свойств композиции (прочности, водоустойчивости) добились также Панов В.П. и др. [48], изготавливая связующее для древесных плит на основе силиката натрия, мочевины, этиленгликоля и воды. Эти данные находятся в согласии с результатами по применению в качестве модификатора и декстрина, как индивидуальной добавки, дающей возможность равномерно смачивать и склеивать компоненты формовочной смеси [53], так и в сочетании с мочевиной [44]. В последнем случае было установлено существование в растворах силикатов различных по степени полимерности форм SiO₂, обеспечивающих лучшие адгезионные характеристики системы; анионный состав раствора авторы [44] выявляли методом ИК-спектроскопии. Более подробно теоретические основы взаимодействия ЖС с мочевиной изложены в [40, 46].

Другой важный вопрос касается получения жизнеспособных и стабильных при хранении силикатных композиций, дополнительно включающих водные дисперсии полимеров (ВДП), в частности латексы, о которых говорилось выше как о весьма перспективных физических модификаторах.

После анализа данных японских [8, 9] и немецких исследований [54] 80-х гг. XX столетия, где указано, что стабильные при хранении композиции содержат ЖС и до 24 мас. % 50 %-ной ВДП на основе акрилата и сополимера стирола с акрилатами и бутадиеном, имеет смысл перейти к современным химическим продуктам концерна BASF [55]. Важнейший вопрос касается отсутствия меления этих Км при воздействии на них УФ-излучения, так как известно, что стирол к нему неустойчив. Андруцкая О.М. в своем кратком обзоре [55] отмечает, что при объемной концентрации пигментов и наполнителей 35 % разрушение дисперсий практически не наблюдается. Оптимальное соотношение пигмент : наполнитель составляет 30:70; в качестве наполнителя может использоваться кальцит, доломит, барит. Общим же недостатком силикатных композиций в отсутствие латекса является малая эластичность продуктов

отверждения на подложке, а также высокое капиллярное водопоглощение. Перспективы введения акрилстирольных дисперсий связаны с тем, что в качестве связующего можно применять как силикаты калия, так и натрия, в широком модульном диапазоне ($n = 2,6 - 3,9$).

Изменение реологических характеристик растворов латекса, содержащих пигменты и наполнители [56], показало, что при определенной концентрации в системе твердой фазы возникает трехмерная флуктуационная сетка, обусловленная взаимодействием частиц наполнителя друг с другом через прослойки жидкой среды [57]. Эта концентрация наполнителя есть экстремум на графике зависимости от предельного напряжения сдвига τ_0 – при постоянном содержании латекса [58], отвечающий максимальной упаковке частиц. Если концентрация наполнителя выше критического значения, связующего уже не хватает для образования абсорбционного слоя на поверхности частиц наполнителя. В других же случаях, учитывая дифильность молекул латекса, следует ожидать образования абсорбционных слоев с их участием на поверхности частиц твердой фазы. Таким образом, достигается эффект стабилизации системы, где латекс выполняет роль ПАВ [56]. Интересная комбинация получается, например, при смешении

винилхлоридбутадиенового латекса (размер частиц 140 нм) с неионным ПАВ и водорастворимой гидроксипропилцеллюлозой [59]. Отвердевший материал из этой смеси прочен, устойчив к воздействию влаги и ветра, защищает подложки любого типа.

С другой стороны, Альбертинский Г.Л. с соавторами [60] подчеркивает, что попытки создания латексно-силикатных композиций – в том случае, если в них преобладает не твердая фаза, а жидкий силикатный компонент, – далеко не всегда успешны. Это связано со снижением устойчивости латекса и возможностью его коагуляции при хранении, а также с тем, что, в виду высокого поверхностного натяжения растворов щелочных силикатов (≥ 50 мН/м), превосходящего критическую величину натяжения смачивания (40 мН/м), могут хуже смачиваться защищаемые подложки.

Невзирая на эти технические проблемы, дисперсионные силикатные композиции, где бутадиенстирольный латекс выступает в роли физического модификатора, были получены и успешно апробированы в 70–80-х гг. XX столетия в Германии [61, 62], а затем, на рубеже тысячелетий, адаптированы [41, 42, 46, 63], к условиям российского рынка.

Таблица

Сравнительная характеристика свойств силикатных композиций в отсутствие (1) и в присутствии бутадиенстирольного латекса (2)
Table. The comparative characteristic of properties of silicate compositions in the absence (1) and in the presence of butadiene - styrene latex (2)

Показатель	Силикатные композиции	
	1	2
Атмосферостойкость	Удовлетворительная	Хорошая
Устойчивость в морском, тропическом климате, загрязненной промышленной атмосфере	Удовлетворительная; опасность меления. Необходима гидрофобизация	Удовлетворительная
Устойчивость к осадкам	Удовлетворительная; плохая или средняя на подветренных сторонах	Хорошая
Водопроницаемость	От ограниченной до высокой	Небольшая
Водопоглощение (коэффициент W)	Относительно высокое, $W=0,3-0,8 \text{ кг/м}^2 \cdot c_{0,5}$	Средней величины, $W = 0,2-0,5 \text{ кг/м}^2 \cdot c_{0,5}$
Водопоглощение цементной штукатурки (в секундах на 0,5 мл H ₂ O)	6–8 с	50–100
Скорость водоотдачи	Быстро	Относительно быстро
Устойчивость к УФ-облучению	Очень малая	Удовлетворительная
Растяжение и гибкость	Очень плохая	От средней до плохой
Устойчивость к моющим и абразивным материалам	Относительно ограничена	От удовлетворительной до хорошей
Выбор тона	Ограничен	Менее ограничен
Условия нанесения	Нельзя наносить в дождь, а также при горячем сухом ветре	Можно наносить в дождь, большая водоустойчивость
Стоимость	Более дорогие	Менее дорогие

Как следует из таблицы, введение ЛБС в силикатные Км позволяет по многим параметрам улучшить их свойства, особенно водоустойчивость. Однако следует иметь в виду позицию Лендовой Н.А. и Коробовцевой Т.А. [64], согласно которой появление в композиции дополнительных ионов, например, Ca^{2+} , PO_4^{3-} , способствует ускорению их отверждения и, соответственно, формированию более жесткой структуры. При этом частицы латекса могут не успеть равномерно распределиться в среде раствора силиката, и тогда при отверждении возникнут высокие внутренние напряжения, что приведет к ухудшению адгезии и увеличению пористости. Этот риск необходимо учесть при введении в дисперсионные силикатные Км наполнителя мела. Пигментирование же оксидом цинка, или, например, свинцовым хроном выделяет в отдельную плоскость вопросы использования таких Км в качестве антикоррозионных грунтовок. В последние годы Примаченко О.Н. с группой сотрудников [28, 29] также установлена способность аминокислотных стирол-акрилатных латексов образовывать на поверхности диэлектрических материалов антистатические покрытия ($\rho = 10^7\text{--}10^{11}$ Ом). Учитывая вышеизложенное, латексы рекомендуются нами в качестве перспективной добавки, оказывающей в растворах силикатов поистине универсальное модифицирующее действие.

Большой интерес представляют также исследования по модифицированию силикатов щелочных металлов эфирами и полиэфирами [65–68]. В [67] предлагается перспективное связующее, предназначенное для получения штукатурных, покрывающих и клеящих растворов, в состав которого входит ЖС с $n = 3\text{--}5$ ($\text{Me} = \text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Li}^+$) при общем содержании SiO_2 12–30 % (к массе Км) и 0,1–1,5 % сополимера ангидрида малеиновой кислоты и этилена или метилвинилового эфира. Авторы [67] констатируют улучшенные реологические и адгезионные свойства связующего, хорошую водостойкость и пониженную хрупкость в высушенном состоянии; к дополнительным достоинствам следует также отнести простоту его изготовления.

Для коренного изменения свойств растворов технических силикатов в отдельных случаях требуется введение весьма малого количества эфира. Например, в [68] приведены сведения, что для существенного повышения адгезионных свойств Км к бетонной и силикатной поверхности на 100 мас. ч. раствора силиката щелочного металла с отношением $\text{SiO}_2/\text{Me}_2\text{O} = 1\div 50$ достаточно взять 0,02–1,0 мас. ч. продукта конденсации нафталинсульфоната натрия и формальдегида со сте-

пенью полимеризации 3–50. Поверхностный слой в месте контакта резко упрочняется, и, соответственно, увеличивается межремонтный срок защищаемых зданий и сооружений.

Другая картина наблюдается при введении в растворы силикатов карбоксиметилцеллюлозы (КМц) [65, 66]. Так, Семченко Г.Д. и Питак Я.Н. [66] получали устойчивый к действию повышенных температур продукт в условиях равного массового соотношения ЖС и КМц. Аналогичную пропорцию выбрал Pešek J. [65], с целью повышения водоустойчивости Км, вводящий в растворы смесь КМц–формальдегид (50:1). Если руководствоваться соображениями экономического характера, от КМц как модификатора из класса полиэфиринов, по-видимому, следует отказаться.

Анализ результатов исследований [65, 68, 69] также приводит к констатации факта избирательности влияния добавок формальдегида на физико-механические свойства силикатных систем. Как показано в [69], формальдегид в определенных случаях может выступать в качестве самостоятельного модификатора технических силикатов, эффективность действия которого заключается в повышении водоустойчивости и прочности Км, что важно с точки зрения решения исследовательской проблемы вовлечения в круг композиций силикатов натрия. Однако для стабилизации таких систем, особенно, когда содержание формальдегида идет на проценты, целесообразно введение в них ПАВ [69].

Введению ПАВ в растворы силикатов посвящен ряд работ [9, 59, 60, 69–74]. В основном, ПАВ применяют для регулирования реологических свойств Км [70, 71, 73]. Однако, как выяснилось [72], они могут выполнять и другие функции, в частности, корректировать недостатки пленкообразующего. Так, 0,5 мас. % добавки сульфанола не только тормозят процессы коагуляционно-конденсационного структурообразования, но и гарантируют при отверждении формирование упорядоченной структуры пленки с отличными адгезионными свойствами [70]. Терликовский Е.В. и Круглицкий Н.Н. [70] связывают эффекты улучшения физико-механических характеристик и стабилизации таких систем с процессом образования вокруг частиц кремниевой кислоты адсорбционно-сольватных оболочек, препятствующих росту и срастанию частиц в пространственную структуру.

При выборе ПАВ необходимо исходить из того, что условием стабильности их смесей является незначительное разбавление и невысокая концентрация ПАВ [60]. Выполнение этого требования может обеспечить получение жизнеспособных [9] и обладающих тиксотропными свойства-

ми [73] Км; оптимальная концентрация ПАВ, по данным [9, 73], ≤ 2 мас. %. Лучшие результаты, как показано Альбертинским Л.Г. с сотрудниками [60, 72], достигаются при использовании неионогенных соединений – оксиэтилированного изооктилфенола ОП-10, сульфированного ОП-10 (С-7), несимметричного блок-сополимера окисей этилена и пропилена (НБС-2). После введения ПАВ в растворы силикатов и выделения части кремнезоля система становится стабильной, т.к. образовавшиеся обводненные мицеллы кремнезоля, ПАВ и H_2O препятствуют дальнейшей гидратации [72]. В результате достигается устойчивость при введении в эту систему латексов, что позволяет изготавливать дисперсионные силикатные Км, атмосферостойкие и не коагулирующие во времени [59].

Для модифицирования используют также индивидуальные добавки: циклогексанон [75] (изменяет сроки твердения Км); кровяной альбумин [50] и 0,8–6,0 мас. % уротропина [76] (водостойкость при $n \geq 3,0$); 0,3–0,4 мас. % кабельного канифольного масла [77] (высокая адгезия), полиизоцианат [78], полиол [74], глицерин [50] (высокая прочность пленки, эластичность). Повышенной адгезией к подложкам, прочностью и водостойкостью обладает состав [79], допускающий введение 20–50 % олифы-оксоль, однако он нежизнеспособен.

Таким образом, мочевины, соединения, включающие –NH– и NH_2 -группы, ВДП (латексы), водорастворимые смолы, многоатомные спирты и неионогенные ПАВ составляют круг перспективных модификаторов, способствующих улучшению физико-механических характеристик, жизнеспособности и стабильности систем из водорастворимых силикатов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Айлер Р. Химия кремнезема. М.: Мир. 1982. Т. 1-2. 1128 с.; **Aiyler R.** Chemistry of silica. M.: Mir. 1982. V. 1-2. 1128 p. (in Russian).
2. Корнеев В.В., Данилов В.И. Растворимые жидкие стекла. СПб.: Стройиздат. 1996. 216 с.; **Korneev V.V., Danilov V.I.** Soluble liquid glasses. SPb.: Stroyizdat. 1996. 216 p. (in Russian).
3. Семченко Г.Д., Тищенко С.В., Родоманов А.С., Сергиенко Ю.Е. А.с. 1143724 СССР // Б.И. 1985. № 9; **Semchenko G.D., Tishchenko S.V., Rodomanov A.S., Sergienko Yu.E.** Inventor's certificate 1143724 of USSR. 1985. N 9 (in Russian).
4. Нарзуллаев Б.И., Амиджанов А.А., Файзиев Б.М. А.с. 1158537 СССР // Б.И. 1985. № 20; **Narzullaev B.I., Amindzhanov A.A., Faiyziev B.M.** Inventor's certificate 1158537 of USSR. 1985. N 20 (in Russian).
5. Корнеев А.Д., Соломатов В.И., Васильева Г.М., Звягинцев Ю.В., Козомазов В.Н., Кретинин В.И. А.с. 1134557 СССР // Б.И. 1985. № 2; **Korneev A.D., Solomatov V.I., Vasilieva G.M., Zvyagintsev Yu.V., Kozomazov V.N., Kretinin V.I.** Inventor's certificate 1134557 of USSR. 1985. N 2 (in Russian).
6. Дибров Г.Д., Карпукхина А.А., Дрозд А.П., Мартыненко Ю.А., Рындовский Ю.Н. А.с. 1281547 СССР // Б.И. 1987. № 1; **Dibrov G.D., Karpukhina A.A., Drozd A.P., Martynenko Yu.A., Ryndovskiy Yu.N.** Inventor's certificate 1281547 of USSR. 1987. N 1 (in Russian).
7. Кузнецов А.Т. // Сб. тр. Саратовского политех. ин-та. Саратов. 1974. С. 69-72.; **Kuznetsov A.T.** // Collected papers. Saratov politechnich. Institute. Saratov. 1974. P. 69-72 (in Russian).
8. Kondo Khidetoshi, Koshii Taro. Inventor's application 60-96650 of Japan. 1985.
9. Kondo Hidetoshi, Koshii Taro. Pat. 4677160 of USA. 1987.
10. O' Malley William J., Vaughn Howard A. Pat. 4539351 of USA. 1985.
11. Pouchol J.-M., Chauffriat H. // Eur.Coating J. 1990. N 11. P. 633-635.
12. Тарасов В.И. // Журн. прикл. химии. 2001. Т. 74. Вып. 12. С. 1925-1929; **Tarasov V.I.** // Zhurn. Prikl. Khimii. 2001. V. 74. N 12. P. 1925-1929 (in Russian).
13. Mori Ikuro, Kimura Hiroshi. Inventor's application 60-79071 of Japan. 1985.
14. Шестеркина Н.Ф., Патуроев В.В., Сергеева Е.В., Супран Ю.А. А.с. 1180363 СССР // Б.И. 1985. № 35; **ShestYorkina N.F., Paturоеv V.V., Sergeeva E.V., Supran Yu.A.** Inventor's certificate 1180363 of USSR. 1985 (in Russian).
15. Ящишин И.Н., Вахула Я.И., Романов А.С., Васийчук В.А. // Журн. прикл. химии. 2000. Т. 73. Вып. 2. С. 187-191; **Yashchishin I.N., Vakhula Ya.I., Romanov A.S., Vasiychuk V.A.** // Zhurn. Prikl. Khimii. 2000. V. 73. N 2. P. 187-191 (in Russian).
16. Агафонов Г.И., Корнеев В.И. // Журн. Всесоюз. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева. 1988. Т. 33. Вып. 1. С. 67-71; **Agafonov G.I., Korneev V.I.** // Zhurn. Vsesoyuz. Khim. Obshch. D.I. Mendeleev. 1988. V. 33. N 1. P. 67-71 (in Russian).
17. Кузнецова Л.А., Голубева Т.Ю., Хашковский С.В., Белостин А.А. // Журн. прикл. химии. 1997. Т. 70. Вып. 3. С. 553-555; **Kuznetsova L.A., Golubeva T.Yu., Khashkovskiy S.V., Belyustin A.A.** // Zhurn. Prikl. Khimii. 1997. V. 70. N 3. P. 553-555 (in Russian).
18. Куколев Г.В. Химия кремния и физическая химия силикатов. М.: Высш. школа. 1966. 463 с.; **Kukolev G.V.** Chemistry of silicium and physical chemistry of silicates. M.: Vyssh. Shkola. 1966. 463 p. (in Russian).
19. Лисовский В.В., Децук В.С., Злотников И.И. // Журн. прикл. химии. 1990. Т. 63. Вып. 4. С. 917-919; **Lisovskiy V.V., Detsuk V.S., Zlotnikov I.I.** // Zhurn. Prikl. Khimii. 1990. V. 63. N 4. P. 917-919 (in Russian).
20. Чулановский В.М. Инфракрасные спектры поглощения полимеров и вспомогательных веществ. Л.: Химия. 1969. 356 с.; **Chulanovskiy V.M.** IR-spectra of absorption of polymers and auxiliary substances. L.: Khimiya. 1969. 356 p. (in Russian).
21. Левшин А.М., Нянюшкин Ю.И., Воробьев А.Н., Кольцов Н.А., Черных А.П. А.с. 1133243 СССР // Б.И. 1985. № 1; **Levshin A.M., Nyanyushkin Yu.I., Vorobiev A.N., Koltsov N.A., Chernykh A.P.** Inventor's certificate 1133243 of USSR. 1985. N 1 (in Russian).
22. Корнеев В.И., Яковлева Л.А., Морозова Е.В., Двойрина Г.Я., Фрейдин А.С., Анохин А.Е. А.с. 1077861 СССР // Б.И. 1984. № 9;

- Korneev V.I., Yakovleva L.A., Morozova E.V., Dvoirina G.Ya., Freyidin A.S., Anokhin A.E.** Inventor's certificate 1077861 of USSR. 1984. N 9 (in Russian).
23. **Gomi Tadasi.** Inventor's application 61-148273 of Japan. 1986.
24. **Галашвили Л.П., Рамишвили Д.В., Тондзе Н.В., Ломидзе И.В.** А.с. 1432076 СССР // Б.И. 1988. № 39;
Galashvili L.P., Ramishvili D.V., Toidze N.V., Lomidze I.V. Inventor's certificate 1432076 of USSR. 1988. N 39 (in Russian).
25. **Кокин А.А.** // Сб. трудов «Спец. бетоны и сооружения». М. 1986. С. 12-16;
Kokin A.A. // Collected papers. Special concretes and buildings. M. 1986. P. 12-16 (in Russian).
26. **Нийгер Ф.В., Шемердяк Б.М., Спивак Г.М., Лыс С.М., Кравец Н.М., Шушарин В.И., Симкив Я.С., Щербатюк И.Д., Лавришин Б.Н., Нестор В.П.** А.с. 975655 СССР // Б.И. 1982. № 20;
Niyger F.V., Shemerdyak B.M., Spivak G.M., Lys S.M., Kravets N.M., Shusharin V.I., Simkiv Ya.S., Shcherbatyuk I.D., Lavrishin B.N., Nestor V.P. Inventor's certificate 975655 of USSR. 1982. N 20 (in Russian).
27. **Нийгер Ф.В., Спивак Г.М., Корватский Л.И., Шушарин В.И., Лавришин Б.Н.** А.с. 992469 СССР // Б.И. 1983. № 4;
Niyger F.V., Spivak G.M., Korvatskiy L.I., Shusharin V.I., Lavrishin B.N. Inventor's certificate 992469 of USSR. 1983. N 4 (in Russian).
28. **Примаченко О.Н., Павлюченко В.Н., Гагарина К.А., Скрифварс М., Лааманен Х., Пассиниemi П., Иванчев С.С.** // Журн. прикл. химии. 2000. Т. 73. Вып. 10. С. 1713-1719;
Primachenko O.N., Pavlyuchenko V.N., Gagarina K.A., Skrifvars M., Laamanen Kh., Passiniemi P., Ivanchev S.S. // Zhurn. Prikl. Khimii. 2000. V. 73. N 10. P. 1713-1719 (in Russian).
29. **Примаченко О.Н., Сорочинская О.В., Павлюченко В.Н., Иванчев С.С.** // Журн. прикл. химии. 2002. Т. 75. Вып. 10. С. 1739-1742;
Primachenko O.N., Sorochinskaya O.V., Pavlyuchenko V.N., Ivanchev S.S. // Zhurn. Prikl. Khimii. 2002. V. 75. N 10. P. 1739-1742 (in Russian).
30. **Ищенко С.С., Новикова Т.И., Придатко А.Б., Лебедев Е.В.** // Журн. прикл. химии. 1995. Т. 68. Вып. 7. С. 1198-1201;
Ishchenko S.S., Novikova T.I., Pridatko A.B., Lebedev E.V. // Zhurn. Prikl. Khimii. 1995. V. 68. N 7. P. 1198-1201 (in Russian).
31. **Ищенко С.С., Придатко А.Б., Новикова Т.И., Лебедев Е.В.** // Высокомол. соед. 1995. Т. 37. Вып. 7. С. 1125-1129;
Ishchenko S.S., Pridatko A.B., Novikova T.I., Lebedev E.V. // Vysokomol. Soed. 1995. V. 37. N 7. P. 1125-1129 (in Russian).
32. **Ищенко С.С., Придатко А.Б., Новикова Т.И., Лебедев Е.В.** // Высокомол. соед. 1996. Т. 38. Вып. 5. С. 786-791;
Ishchenko S.S., Pridatko A.B., Novikova T.I., Lebedev E.V. // Vysokomol. Soed. 1996. V. 38. N 5. P. 786-791 (in Russian).
33. **Ищенко С.С., Росовицкий В.Ф., Придатко А.Б., Бабкина Н.В.** // Журн. прикл. химии. 1998. Т. 71. Вып. 11. С. 1929-1933;
Ishchenko S.S., Rosovitskiy V.F., Pridatko A.B., Babkina N.V. // Zhurn. Prikl. Khimii. 1998. V. 71. N 11. P. 1929-1933 (in Russian).
34. **Ищенко С.С., Новикова Т.И., Веселовский Р.А.** // Журн. прикл. химии. 1991. Т. 64. Вып. 4. С. 842-845;
- Ishchenko S.S., Novikova T.I., Veselovskiy R.A.** // Zhurn. Prikl. Khimii. 1991. V. 64. N 4. P. 842-845 (in Russian).
35. **Тертых В.А., Белякова А.А.** // Журн. Всесоюз. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева. 1989. Т. 34. Вып. 3. С. 395-405;
Tertykh V.A., Belyakova A.A. // Zhurn. Vsesoyuz. Khim. Obshch. D.I. Mendeleev. 1989. V. 34. N 3. P. 395-405 (in Russian).
36. **Сангалов Ю.А., Антонова Н.Г., Сабурова О.И.** // Журн. прикл. химии. 1999. Т. 72. Вып. 1. С. 170;
Sangalov Yu.A., Antonova N.G., Saburova O.I. // Zhurn. Prikl. Khimii. 1999. V. 72. N 1. P. 170 (in Russian).
37. **Srivastava P.R., Majki S.S.** // Oriental. J. Chem. 1998. V. 14. N 1. P. 7-12.
38. **Ерицяи М.Л., Гюрджян Л.А., Мелконян Л.Т., Акопян Г.В.** // Журн. прикл. химии. 2006. Т. 79. Вып. 10. С. 1686-1688;
Eritsyan M.L., Gyurdzhyan L.A., Melkonyan L.T., Akopyan G.V. // Zhurn. Prikl. Khimii. 2006. V. 79. N 10. P. 1686-1688 (in Russian).
39. **Корнеев В.И., Данилов В.В., Медведева И.Н., Нухдина Н.И.** // Журн. прикл. химии. 1997. Т. 70. Вып. 2. С. 220-224;
Korneev V.I., Danilov V.V., Medvedeva I.N., Nuzhdina N.I. // Zhurn. Prikl. Khimii. 1997. V. 70. N 2. P. 220-224 (in Russian).
40. **Разговоров П.Б., Игнатов В.А., Коифман З.Ц., Терская И.Н.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1993. Т. 36. Вып. 1. С. 68-70;
Razgovorov P.B., Ignatov V.A., Koifman Z.Ts., Terskaya I.N. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 1993. V. 36. N 1. P. 68-70 (in Russian).
41. **Разговоров П.Б., Игнатов В.А.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1995. Т. 38. Вып. 1-2. С. 183-185;
Razgovorov P.B., Ignatov V.A. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 1995. V. 38. N 1-2. P. 183-185 (in Russian).
42. **Игнатов В.А., Разговоров П.Б.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1994. Т. 37. Вып. 7-9. С. 170-172;
Ignatov V.A., Razgovorov P.B. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 1994. V. 37. N 7-9. P. 170-172 (in Russian).
43. **Давыдов Г.В., Давыдова О.Е., Кульчицкий В.А., Павлов Ю.А., Долинченко В.А., Приточкин Л.Г., Попов Л.П.** А.с. 1033476 СССР // Б.И. 1983. № 29;
Davydov G.V., Davydova O.E., Kulchitskiy V.A., Pavlov Yu.A., Dolinchenko V.A., Pritochkin L.G., Popov L.P. Inventor's certificate 1033476 of USSR. 1983 (in Russian).
44. **Богоявленская Г.А., Денисова М.В.** // Журн. прикл. химии. 1996. Т. 69. Вып. 12. С. 2075;
Bogoyavlenskaya G.A., Denisova M.V. // Zhurn. Prikl. Khimii. 1996. V. 69. N 12. P. 2075 (in Russian).
45. **Еремина Н.В., Аввакумов Е.Г., Зелинский В.Ю.** // Журн. прикл. химии. 2005. Т. 78. Вып. 7. С. 1065-1069;
Eremina N.V., Avvakumov E.G., Zelinskiy V.Yu. // Zhurn. Prikl. Khimii. 2005. V. 78. N 7. P. 1065-1069 (in Russian).
46. **Разговоров П.Б.** Научные основы создания композиционных материалов из технических и природных силикатов. Автореф. дис. ... д.т.н. Иваново: ИГХТУ. 2008. 32 с.;
Razgovorov P.B. Scientific bases of creation of the composite materials from technical and natural silicates. Extended abstract of dissertation for doctor degree on technical sciences. Ivanovo. ISUCT. 2008. 32 p. (in Russian).
47. **Prober M.** Pat. 2945838 of USA. 1960.

48. **Панов В.П., Мальцева Т.В., Стрелков В.П., Вахтеров Г.М., Елхова Н.Н.** А.с. 1104124 СССР // Б.И. 1984. № 27; **Ranov V.P., Maltseva T.V., Strelkov V.P., Vakhterov G.M., Elkhova N.N.** Inventor's certificate 1104124 of USSR. 1984. N 27 (in Russian).
49. **Данилов В.В., Корнеев В.И., Морозова Е.В., Агафонов Г.И., Ицко Э.Ф.** // Журн. прикл. химии. 1987. Т. 60. Вып. 2. С. 331-334;
Danilov V.V., Korneev V.I., Morozova E.V., Agafonov G.I., Itsko E.F. // Zhurn. Prikl. Khimii. 1987. V. 60. N 2. P. 331-334 (in Russian).
50. **Григорьев П.Н., Матвеев М.А.** Растворимое стекло. М.: Промстройиздат. 1956. 444 с.;
Grigoriev P.N., Matveev M.A. Soluble glass. M.: Promstroiyizdat. 1956. 444 p. (in Russian).
51. **Козюков В.П., Шелудяков В.Д., Миронов В.Ф.** // Успехи химии. 1975. Т. 44. Вып. 5. С. 897-934;
Kozyukov V.P., Sheludyakov V.D., Mironov V.F. // Uspekhi. Khimii. 1975. V. 44. N 5. P. 897-894 (in Russian).
52. **Klebe Johann F.** Pat. 3172874 of USA. 1965.
53. **Поляков С.А., Полякова З.И.** // Стекло и керамика. 2006. № 6. С. 32-33;
Polyakov S.A., Polyakova Z.I. // Steklo i keramika. 2006. N 6. P. 32-33 (in Russian).
54. **Friedemann W., Lauf B.** Inventor's application 3020864 of West Germany. 1981.
55. **Андруцкая О.М.** // ЛКМ и их применение. 2001. № 12. С. 14-16;
Andrutskaia O.M. // LKM i ikh primenenie. 2001. N 12. P. 14-16 (in Russian).
56. **Лейко В.В., Степанова Н.А., Базарова Н.В., Куприянов В.Д.** // Журн. прикл. химии. 1995. Т. 68. Вып. 11. С. 1928-1930;
Leiko V.V., Stepanova N.A., Bazarova N.V., Kupriyanov V.D. // Zhurn. Prikl. Khimii. 1995. V. 68. N 11. P. 1928-1930 (in Russian).
57. **Липатов Ю.С.** Физико-химические основы наполнения полимеров. М.: Наука. 1991. 260 с.;
Lipatov Yu.S. Physical-chemical bases of filling polymers. M.: Nauka. 1991. 260 p. (in Russian).
58. **Баенкевич В.В., Лаврищев Л.П., Цюрупа Н.Н.** // ЛКМ и их применение. 1975. № 3. С. 61-62;
Baenkevich V.V., Lavrishchev L.P., Tsyurupa N.N. // LKM i ikh primenenie. 1975. N 3. P. 61-62 (in Russian).
59. **Batdorf Vernon H.** Pat. 4347285 of USA. 1982.
60. **Альбертинский Г.Л., Дельгадильо Х.Э., Агафонов Г.И., Верхоланцев В.В.** // ЛКМ и их применение. 1988. № 2. С. 13-15;
Albertinskiy G.L., Delgadilyo Kh.E., Agafonov G.I., Verkholtantsev V.V. // LKM i ikh primenenie. 1988. N 2. P. 13-15 (in Russian).
61. **Weinmann K.** // Farbe und Lack. 1979. N 5. P. 361-364.
62. **Weinmann K.** // Farbe und Lack. 1985. N 9. P. 806-809.
63. **Разговоров П.Б.** Разработка новых композиционных материалов на основе модифицированных силикатных систем. Автореф. дис. ... к.т.н. Иваново: ИГХТУ. 1994. 20 с.;
Razgovorov P.B. Creation of new composite materials on a base of the modified silicate systems. Extended abstract of dissertation for candidate degree on technical sciences. Ivanovo. ISUCT. 1994. 20 p. (in Russian).
64. **Лендова Н.А., Коробовцева Т.А., Погребницкая Г.В., Дудченко Т.П., Шмачкова И.Г., Гонорская А.Г.** // ЛКМ и их применение. 1990. № 3. С. 101-103;
Lendova N.A., Korobovtseva T.A., Pogrebitskaya G.V., Dudchenko T.P., Shmachkova I.G., Gonorskaya A.G. // LKM i ikh primenenie. 1990. N 3. P. 101-103 (in Russian).
65. **Pešek J., Šoffr V., Kočova A.** Inventor's certificate 210207 of ChSSR. 1982.
66. **Семченко Г.Д., Питак Я.Н., Балабан О.А., Беспалов Н.Е., Шмыгуль О.П., Лучинская А.И., Подопригора В.И.** А.с. 1066973 СССР // Б.И. 1984. № 2;
Semchenko G.D., Pitak Ya.N., Balaban O.A., Bepalov N.E., Shmygul O.P., Luchinskaya A.I., Podoprighora V.I. Inventor's certificate 1066973 of USSR. 1984 (in Russian).
67. **Pesch W., Beer G.** Inventor's application 3314475 of West Germany. 1984.
68. **Obitsu Masamishi, Hori Takahiro, Koinuma Toyoji, Sakagushi Yuriko.** Pat. 4521249 of USA. 1985.
69. **Nagaretani Sigekhiro, Motoki Khideo, Fudzii Makoto.** Inventor's application 58-140363 of Japan. 1983.
70. **Терликовский Е.В., Круглицкий Н.Н., Скоробогач Л.П.** // Сб. тр. «Прогрессивные лакокрасочные материалы и технология окрашивания». М. 1985. С. 32-36;
Terlikovskiy E.V., Kruglitskiy N.N., Skorobogach L.P. // Collected papers. Progressive paint and varnish materials and technology of colouring. M. 1985. P. 32-36 (in Russian).
71. **Субботкин М.И., Курицын Ю.С.** Кислотоупорные бетоны и растворы на основе жидкого стекла. М.: Стройиздат. 1967. 135 с.;
Subbotkin M.I., Kuritsyn Yu.S. Acid-resisting concretes and solutions on the base of liquid glass. M.: Stroiyizdat. 1967. 135 p. (in Russian).
72. **Альбертинский Л.Г., Дельгадильо Х.Э., Агафонов Г.И., Верхоланцев В.В.** // ЛКМ и их применение. 1988. № 5. С. 23-27;
Albertinskiy G.L., Delgadilyo Kh.E., Agafonov G.I., Verkholtantsev V.V. // LKM i ikh primenenie. 1988. N 5. P. 23-27 (in Russian).
73. **Were R., Beurich H., Kleemann S.** Inventor's application 3712206 of West Germany. 1988.
74. **Blount David H.** Pat. 4737575 of USA. 1988.
75. **Козырин Н.А., Минаев В.Н., Бересневич Л.А., Балабанов А.И., Тимонин В.А.** А.с. 975654 СССР // Б.И. 1982. № 43;
Kozyrin N.A., Minaev V.N., Beresnevich L.A., Balabanov A.I., Timonin V.A. Inventor's certificate 975654 of USSR. 1982. N 43 (in Russian).
76. **Панов В.П., Елхова Н.Н., Стрелков В.П., Вахтеров Г.И.** А.с. 1158539 СССР // Б.И. 1985. № 20;
Ranov V.P., Elkhova N.N., Strelkov V.P., Vakhterov G.N. Inventor's certificate 1158539 of USSR. 1985. N 20 (in Russian).
77. **Мокеева Л.Н., Мишунина Г.Е.** А.с. 1158538 СССР // Б.И. 1985. № 20;
Mokeeva L.N., Mishunina G.E. Inventor's certificate 1158538 of USSR. 1985. N 20 (in Russian).
78. **Павлов В.И., Збанацкий Н.Л., Веселовский Н.А.** // Пластмассы. 1988. Вып. 10. С. 15-17;
Pavlov V.I., Zbanatskiy N.L., Veselovskiy N.A. // Plastmassy. 1988. N 10. P. 15-17 (in Russian).
79. **Майстренко А.А., Глуховский В.Д., Рунова Р.Ф., Старосельский С.Я., Кавалерова Е.С.** А.с. 1257080 СССР // Б.И. 1986. № 34;
Maiystrenko A.A., Glukhovskiy V.D., Runova R.F., Staroselskiy S.Ya., Kavalerova E.S. Inventor's certificate 1257080 of USSR. 1986. N 34 (in Russian).

О.В. Матвеева, Н.В. Лакина, В.Ю. Долуда, Э.М. Сульман

СОВРЕМЕННЫЕ ТЕНДЕНЦИИ ПРИМЕНЕНИЯ ОКСИДОРЕДУКТАЗ В ПРОМЫШЛЕННОСТИ

(Тверской государственной технической университет)
e-mail: olechkamatveeva@mail.ru

Оксидоредуктазы – класс ферментов, широко используемый в фармацевтической, пищевой, биотехнологической промышленности, медицине и аналитической химии, как эффективные и экологически чистые биокатализаторы для проведения окислительно-восстановительных реакций. В представленном обзоре отражены современные тенденции применения лакказы, пероксидазы и глюкооксидазы.

Ключевые слова: биокатализаторы, оксидоредуктазы, биотехнология, иммобилизация

ВВЕДЕНИЕ

К классу оксидоредуктаз относят ферменты, катализирующие окислительно-восстановительные реакции с участием двух субстратов и лежащие в основе биологического окисления.

Классические оксидоредуктазы являются гемопротейдами, которые специфичны только в отношении акцептора водорода, т.е. пероксида водорода, а в качестве доноров они могут использовать различные соединения [1].

Для биотехнологов оксидоредуктазы представляют большой интерес, так как такие ферменты высокоселективны и способны катализировать промышленно важные химические процессы. Например: каталазы используются в молочной промышленности для дезинфекции молока с целью исключения стадии пастеризации, дегидрогеназы применяются с целью получения органических кислот. Оксидоредуктазы также используются в медицинской диагностике, в синтезе важных лекарственных препаратов, в биоремедиации окружающей среды, в стереоселективном химическом синтезе [2, 3].

ПЕРСПЕКТИВНЫЕ СПОСОБЫ ПРИМЕНЕНИЯ
ОКСИДОРЕДУКТАЗ В ТЕКСТИЛЬНОЙ
ПРОМЫШЛЕННОСТИ

В настоящее время особую актуальность приобретает замена химической окраски тканей на биотехнологическое окрашивание с использованием оксидоредуктаз. Это обусловлено прежде всего тем, что процесс окрашивания тканей включает в себя применение токсичных реактивов. Для процесса обработки тканей характерны высокая температура и давление, образование большого количества агрессивных щелочных растворов, загрязняющих окружающую среду. Улучшение технологии окраски тканей возможно путем применения ферментов.

В работе [4] представлено весьма перспективное применение лакказы в процессе:

- окраски кератина (волосы, шерсть) или целлюлозы (хлопок);
- отбеливания текстильными красителями;
- делигнификации целлюлозы;
- удаления фенольных смол или других ксенобиотиков и загрязняющих веществ в процессах очистки сточных вод текстильной промышленности.

Лакказа является медьсодержащим ферментом и катализирует реакцию восстановления молекулярного кислорода различными органическими и неорганическими соединениями. В присутствии редокс-медиаторов лакказа может окислять органические соединения, что способствует закреплению красителя на ткани.

В статье [5] авторами изучена технология окраски текстиля при помощи кубового и сернистого красителей на стадии повторного окисления в присутствии ферментов – лакказы и пероксидазы. Такая технология включает в себя следующие стадии: 1) восстановление красителя, для его растворения и адсорбции на поверхности тканей; 2) окисление красителя, для закрепления его на поверхности ткани. Установлено, что ферменты ускоряют стадию повторного окисления восстановленных красителей и способствуют улучшению качества прокрашенной ткани. Химизм данного процесса представлен на рис. 1.



Рис. 1. Схематическое представление механизма лакказокатализируемого повторного окисления восстановленного лейкокрасителя

Fig. 1. Schematic presentation of the mechanism for laccase-catalyzed re-oxidation of reduced (leuco) dye

В отсутствие окислительно-восстановительного медиатора происходит прямой перенос электронов между лейкокрасителем и лакказой. Для окисления в присутствии пероксидазы, часть лакказы-Cu (II) заменяется на пероксидазу-Fe (V) и Fe (IV), часть лакказы-Cu (I) – на пероксидазу-Fe (III) и часть O₂ – на H₂O₂. Было исследовано влияние начальной концентрации фермента, температуры, pH реакционной среды на активность лакказы и пероксидазы в процессе повторного окисления красителей (VB43, VO7, SB1) и определены оптимальные условия использования лакказы и пероксидазы.

СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ И ПЕРСПЕКТИВЫ ПРИМЕНЕНИЯ ГЛЮКООКСИДАЗ В КАЧЕСТВЕ БИОСЕНСОРОВ

Развитие безреагентных методов анализа, основанных на использовании различных биохимических сенсоров является важным направлением развития современной аналитической химии. Биосенсором следует считать устройство, у которого чувствительный слой, содержащий биологический материал (бактерии, ткани, ферменты, дрожжи, антитела / антигены, липосомы, рецепторы, органеллы, ДНК) генерирует сигнал, связанный с концентрацией этого компонента. Принцип работы биосенсора заключается в том, что определяемое вещество проникает через полупроницаемую мембрану в тонкий слой биокатализатора, в котором проходит ферментативная реакция или активация фермента с последующей регистрацией изменения сигнала.

В настоящее время амперометрический биосенсор на основе иммобилизованной глюкооксидазы является самым распространенным и широко применяется для определения сахара в крови в диагностировании диабета [6]. Схема действия биосенсора на глюкозу заключается в следующем: концентрация кислорода прямо пропорциональна току его восстановления на катоде, а при наличии субстрата происходит снижение концентрации кислорода. Таким образом, ток восстановления кислорода снижается пропорционально концентрации субстрата.

Селективность представленного выше биосенсора достаточно высока. Его избирательность определяется высокой специфичностью глюкооксидазы. Однако, системы, имеющие в основе небиологический преобразователь концентрации глюкозы, в отличие от ферментсодержащего биосенсора, не являются селективными. Тем не менее, существует большое количество ограничений применения биосенсора, что обусловлено действием кислорода и других посторонних ве-

ществ, способных проходить через мембрану, а поэтому задача усовершенствования биосенсорных конструкций для определения глюкозы является крайне актуальной.

Многообразие применения биосенсоров на основе глюкооксидазы в различном инженерном исполнении может быть представлено следующими примерами:

1. Контроль уровня глюкозы в процессе брожения [7].
2. Контроль концентрации глюкозы в безалкогольных напитках [8].
3. Тест-системы для мониторинга содержания глюкозы в крови и ее сыворотки [9 - 12].

Наиболее распространенными источниками глюкооксидазы являются грибы *Aspergillus*, *Penicillium*, и *Saccharomyces*. Большинство коммерчески выпускаемых глюкооксидаз выделяются из мицелия *Aspergillus niger*, выращиваемого в процессе для производства глюконовой кислоты. Соответственно, фермент получают, в основном, как побочный продукт в процессе производства глюконовой кислоты.

ПРИМЕНЕНИЕ ГЛЮКООКСИДАЗЫ ДЛЯ СОЗДАНИЯ БИОТОПЛИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ (БТЭ)

Современное состояние топливно-энергетического комплекса и уменьшение запасов традиционных топлив, диктует необходимость перехода на альтернативные источники энергии. Возможным путем решения этой проблемы является разработка биотопливных элементов. Биотопливные элементы состоят из анода, катода, ионного проводника, анодной и катодной камеры. В работе [13] исследуется применение глюкооксидазы для получения биотопливных элементов, которые способны трансформировать биохимическую энергию в электрическую энергию (рис. 2).

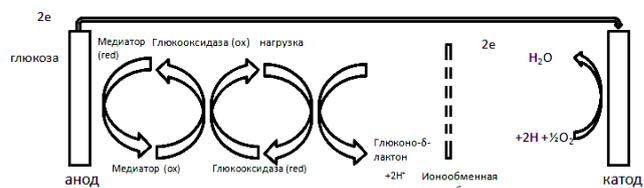


Рис. 2. Схема биотопливного элемента на основе глюкооксидазы

Fig. 2. The scheme of biofuel element on the base of glucooxidase

Биоэлектрические устройства являются энергозависимыми, требуя небольшое количество энергии для устойчивой работы. Биотопливные элементы состоят из двух электродов, изготовленных из стабилизированного и проводящего материала, модифицированного оксидоредуктазами,

которые специфично осуществляют окислительно-восстановительные процессы. Один из подходов к производству встраиваемой биосовместимой биохимической ячейки с отсутствием мембраны является создание биотопливной ячейки, состоящей из ферментмодифицированного анода, на котором происходит окисление глюкозы при помощи глюкооксидазы либо глюкозодегидрогеназы. Эти ферменты объединены в катодную пару с ферментом, восстанавливающим кислород (используются лакказы, билирубинооксидазы или цитохромоксидазы). Перенос электронов от биокатализаторов может осуществляться при помощи полимеров либо специальных переносчиков. Обе топливные молекулы – кислород и глюкоза, легко доступны в биологических жидкостях. Максимальная ЭДС подобных элементов при нормальном физиологическом рН равняется 1В.

ПРИМЕНЕНИЕ ГЛЮКООКСИДАЗЫ В ПИЩЕВОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

Основными направлениями модернизации пищевой промышленности является разработка современных биотехнологических способов производства продуктов с целью уменьшения негативного влияния жестких производственных режимов обработки сырья, улучшения качества, интенсификации производства, усиления ароматических, вкусовых и других потребительских свойств продукции [14].

Так, глюкооксидаза успешно применяется для удаления остатков глюкозы и кислорода в продуктах питания и напитках, с целью увеличения срока годности. Глюкооксидаза/катализа используется для удаления глюкозы в процессе производства яичного порошка, для предотвращения его потемнения [15].

В работе [16] было изучено влияние глюкооксидазы на реологические свойства теста и качество хлеба. Авторы показали, что качество пшеничного теста хлеба укрепляется и улучшается при добавлении глюкооксидазы. Глюкооксидазные/каталазные системы позволяют контролировать неферментативное потемнение при переработке фруктов. Кроме того, глюкооксидаза используется для предотвращения цветковых и ароматических изменений продуктов питания, а также для стабилизации цвета и аромата пива, рыбы, консервов и безалкогольных напитков в результате удаления кислорода из продуктов питания и напитков.

Глюкооксидаза нашла применение и в винодельческой промышленности. Испытания показали, что обработка вина глюкооксидазой может уменьшить потенциальное содержание алкоголя в

вине примерно на 2% преобразованием глюкозы, участвующей в реакции брожения, в 6-глюконо-1,5-лактон. Кроме того, глюкооксидаза способна подавлять порчу вина в результате ее бактерицидного действия на уксусно- и молочнокислые бактерии [17].

ПРИМЕНЕНИЕ ПЕРОКСИДАЗ

Еще одним широко применяемым в биотехнологии ферментом является пероксидаза. Пероксидазы катализируют различные окислительно-восстановительные реакции в присутствии пероксида водорода.

Большое количество работ посвящено применению и рациональному использованию специфических окислительно-восстановительных свойств пероксидаз. Систематизируя представленные данные, можно выделить следующие направления применения: 1) использование пероксидаз для детоксикации почв; 2) пероксидаза применяется для биологической очистки сточных вод, загрязненных фенолами, крезолами и хлорированными фенолами; 3) создание биосенсоров на основе пероксидазы для определения пероксида водорода и органических гидроперекисей. В то же время они могут быть использованы для определения глюкозы, спиртов, глутамата и холина.

Так, в работе [18] изучается окислительная полимеризация фенолов и ароматических аминов, которая проводится в присутствии пероксидазы в воде и смешивающихся с водой органических растворителей. Такая полимеризация может привести к новым типам ароматических полимеров.

Иммуноферментные пероксидазосодержащие аналитические тесты являются простым и надежным способом обнаружения токсинов, патогенных микроорганизмов, снижают риск развития злокачественных опухолей [19]. Аналитическое применение пероксидазы повсеместно расширяется в связи с ее высокой активностью, простотой определения продуктов реакции, легкой иммобилизацией и стабильностью иммобилизованных препаратов [20, 21].

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ПЕРОКСИДАЗЫ В ОРГАНИЧЕСКОМ СИНТЕЗЕ

В настоящее время ферментативно катализируемый органический синтез *in vitro* вызывает особый интерес. Использование ферментов как катализаторов в органическом синтезе имеет ряд преимуществ: 1) реакция протекает в мягких, в отношении температуры, давления, рН, условиях; 2) процесс имеет высокую селективность; 3) ферменты – природные нетоксичные катализаторы, в связи с чем ферментативный катализ является экологически обоснованным.

В работах [22, 23] изучались способы синтеза биокатализаторов путем иммобилизации пероксидазы на неорганические подложки (Al_2O_3 и SiO_2). В результате использования разработанного биокатализатора на стадии каталитического окисления 2,3,6-триметилфенола до 2,3,5-триметилгидрохинона в получении витамина Е, выход конечного продукта реакции составил 98%. В качестве окислителя был использован пероксид водорода.

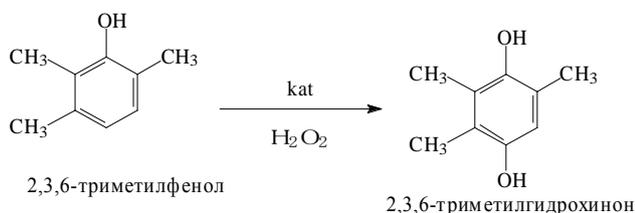


Рис. 3. Реакция процесса окисления триметилфенола
Fig. 3. Trimethylphenol oxidation reaction

Ферментативное окисление 2,3,6-триметилфенола пероксидом водорода в присутствии пероксидазы можно рассматривать как возмож-

ную альтернативу для химических процессов окисления синтеза витамина Е с высоким выходом целевого продукта. На рис. 3 представлена химическая реакция прямого окисления триметилфенола до триметилгидрохинона.

Первой стадией каталитического процесса является образование комплекса между железом, входящим в активный центр фермента и пероксидом водорода. После активации пероксида водорода пероксидазой на второй стадии процесса окисления образуется ферментсубстратный комплекс, включающий в себя активную гидроксильную группу и резонансная структура триметилциклогексанона. На заключительной стадии процесса окисления происходит взаимодействие активной формы триметилциклогексанона и гидроксильной группой, входящей в состав активированной формы фермента. Результатом такого процесса является восстановление нативной формы фермента и образование конечного продукта – 2,3,5-триметилгидрохинона (рис. 4).

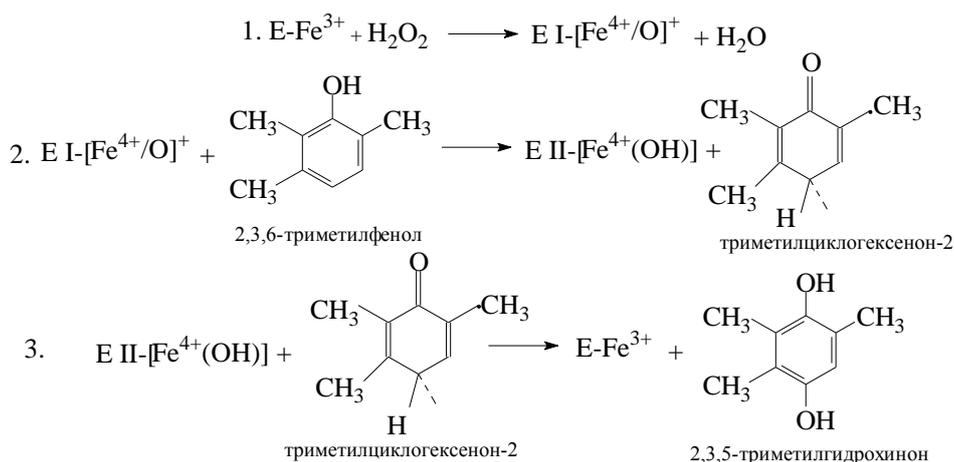


Рис. 4. Механизм реакции окисления ТМФ до ТМГХ пероксидом водорода в присутствии пероксидазы хрена
Fig. 4. The mechanism of the trimethylphenol oxidation reaction by hydrogen peroxide in the presence of horseradish peroxidase

В представленной работе было показано, что методы синтеза катализаторов имеют существенное влияние на их активность.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Применение оксидоредуктаз в пищевой, фармацевтической, биотехнологической промышленности в качестве эффективных биокатализаторов для проведения окислительно-восстановительных реакций, является важным направлением научно-технического развития в связи со значительными преимуществами в экономии химических реагентов или энергии и в повышении качества готовой продукции.

Оксидоредуктазы могут быть успешно применены в технологии окраски тканей; в без-

реагентных методах анализа, основанных на использовании различных биохимических сенсоров; для разработки экологически чистых источников электрической энергии – биотопливных элементов (БТЭ) и в тонком органическом синтезе.

Применение биокаталитического окисления с использованием оксидоредуктаз можно рассматривать в качестве эффективной альтернативы химического окисления.

ЛИТЕРАТУРА

1. Диксон М., Уэбб Э. Ферменты. М.: Мир. 1982. Т. 1. 392 с.; Dixon M., Webb E. Enzymes. M.: Mir. 1982. V. 1. 392 p. (in Russian).
2. Безсуднова Е.Ю., Слущкая Э.С., Стеханова Т.Н., Попов В.О. // Современ. пробл. науки и образов. 2011. № 6. (прил. "Биологические науки"). С. 14;

- Bezsudnova E.Yu, Slutskaya E.S, Stekhanova T.N, Popov V.O** // Sovr. Probl. Nauki i Obrazov. 2011. N 6. (pril. "Biological nauki"). P. 14 (in Russian).
3. **Сидоров А.И., Ожимкова Е.В., Тихонов Б.Б.** Ферменты: свойства, иммобилизация, применение. Тверь: ТГТУ. 2010. 139 с.;
 - Sidorov A.I., Ozhimkova E.V., Tikhonov B.B.** Ferments: properties, immobilization, application. Tver': TGTU. 2010. 139 p. (in Russian).
 4. **Kunamneni A., Plou F.J, Ballesteros A., Alcalde M.Recent** // PatBiotechnol. 2008. V. 2. N 1. P. 10-24.
 5. **Xu F., Salmon S.** // Eng. Life Sci. 2008. N 3. P. 331-337.
 6. **Joseph Wang** // Chem. Rev. 2008. N 108. P. 814 – 825.
 7. **Vodopivec M., Berovic M., Jancar J., HRPgornik A., Strancar A.** // Anal Chim Acta. 2000. N 407. P. 105-10.
 8. **Kergaravata S.V., Pividori M.I., Hernandez S.R.** // Talanta. 2012. N 88. P. 468 – 476.
 9. **Cui G, Yoo J.H., Woo B.W., Kim S.S., Cha G.S., Nam H.** // Talanta. 2001. N 54. P. 1105-11.
 10. **Kim S.H., Lee S.M., Kim D.U., Cui J.Z., Kang S.W.** // Dyes Pigm. 2001. N 49. P. 103-8
 11. **Santoni T., Santianni D., Manzoni A., Zanardi S., Mascini M.** // Talanta. 1997. N 44. P. 1573-80.
 12. **Zhu J., Zhu Z., Lai Z., Wang R., Guo X., Wu X.** // Sensors. 2002. N 2. P. 127-36.
 13. **Sandip B. Bankar, Mahesh V. Bule, Rekha S. Singhal, Laxmi Ananthanarayan** // Biotechnology Advances. 2009. No 27. P. 489-501.
 14. **Zhang C., Kim S.** // Advances in Food and Nutrition Research. 2012. V. 65. P. 423 – 435.
 15. **Rasihah I.A., Sutton K.H., Low F.L., Lin H.M., Gerrard J.A.** // Food Chem 2005. N 89. P. 325-328.
 16. **Bonet A., Rosell C.M, Caballero P.A, Gomez M., Perez-Munuera I, Lluch M.A.** // Food Chem. 2006. N 99. P. 408-415.
 17. **Malherbe D.F., du Toit M., Cordero R.R., van Rensburg P., Pretorius I.S.** // Appl. Microbiol. Biotechnol. 2003. N 5-6. P. 502-511.
 18. **Oguchi T., Tawaki S., Uyama H., Kobayashi S.** // Macromolecular Rapid Communication. 2012. N 20. P. 401 – 405.
 19. **Mohsina Hamid, Khalil-ur-Rehman** // Food Chemistry. 2009. V. 115. N 4. 15. P. 1177-1186
 20. **Monier M., Ayad D.M., Wei Y., Sarhan A.A.** // International Journal of Biological Macromolecules. 2010. N 46. P. 324-330.
 21. **Carlos Regalado, Blanca E. García-Almendárez, Miguel A. Duarte-Vázquez** // The Phytochemical Society of Europe. 2004. V. 3. N 1-2. P. 243-256.
 22. **Matveeva O., Lakina N., Matveeva V., Sulman M., Sulman E., Valetsky P., Doluda V.** // Top Catal. 2011. N 54. P. 1309-1317.
 23. **Лакина Н.В., Долуда В.Ю., Матвеева О.В., Сульман Э.М., Матвеева В.Г.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2011. Т. 54. Вып. 3. С. 78-81;
 - Lakina N.V., Doluda V.Yu., Matveeva O.V., Sulman E.M., Matveeva V.G.** // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol 2011. V. 54. N 3. P. 78-81 (in Russia).

УДК 547.1.17:542.1.13'

Г.Х. Ходжаев

ВОЗМОЖНОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ АМИННЫХ ПРОИЗВОДНЫХ 1-АЛЛИЛ-4-ПРОПАРГИЛОКСИБЕНЗОЛА В ЛИГАНДООБМЕННЫХ РЕАКЦИЯХ С ГЕКСАКАРБОНИЛАМИ МОЛИБДЕНА И ХРОМА

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

Приводятся экспериментальные данные по исследованию реакции между аминными производными 1-аллил-4-пропаргиллоксибензола $CH_2=CH-CH_2C_6H_4OCH_2-C\equiv C-CH_2NR_2$ (где $R=CH_3, C_2H_5$) и гексакарбонилами молибдена и хрома, которые в среде CH_3CN , вступая в лигантообменную реакцию, приводят к новым моноядерным смешаннолигандным производным этих металлов. Полученные комплексы охарактеризованы ЯМР¹H, ИК-спектроскопией и ЭСП. При этом из реагирующих компонентов в состав образующихся комплексов включается только одна молекула органического лиганда.

Ключевые слова: гексакарбонилы молибдена и хрома, моноядерные металлкарбонильные комплексы, смешаннолигандные производные, хелатообразующий лиганд

Синтез металлокомплексных соединений с хелатообразующими органическими лигандами является одним из направлений современной химии координационных соединений переходных, непереходных и редкоземельных элементов [1].

Из литературы хорошо известно, что многие органические лиганды с хелатообразующими группами используются для получения металлосодержащих растворов, из которых путем адсорбции на носительных поверхностях создаются более эффективные каталитические системы специального назначения, а также для очистки источников, загрязненных различными ионами тяжелых металлов [2, 3].

Такие лиганды также используются при изучении механизмов отдельных металлоорганических реакций для стабилизации очень лабильных углерод-металл связей [4, 5].

Цель данного исследования заключается в выявлении возможностей использования новосинтезированных 1-аллил-4-пропаргиллоксибензолных производных с хелатообразующими амино-группами $CH_2=CH-CH_2C_6H_4OCH_2-C\equiv C-CH_2N(R)_2$ в лигантообменных реакциях с гексакарбонилами молибдена $Mo(CO)_6$ и хрома $Cr(CO)_6$.

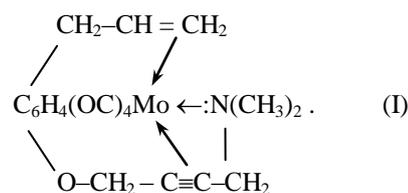
Так, во-первых, многие карбонильные соединения, имеющие в составе хелатообразующие органические лиганды, являются потенциальными

катализаторами оксосинтеза [6], во-вторых, органические лиганды с многокоординационными центрами, содержащие хелатообразующие группы, могут быть использованы в качестве экстрагента, способного заменить дорогостоящие диазкраун-эфир [7], используемые для очистки промышленных сточных вод, особенно загрязненных ионами тяжелых металлов и другими соединениями неорганического происхождения. Так же они могут быть использованы для синтеза термически стабильных σ -металлоорганических соединений.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для синтеза были использованы химически чистые растворители и реагенты. Все реакции проводились в атмосфере инертного газа N_2 . Наличие Mo и Cr в полученных комплексах определено методом флуоресцентного анализа.

Синтез 1-N,N'-диметил-амино-4(n)-аллилфенокси-2-бутин тетракарбонилмолибдена:



В трехгорловую колбу емкостью 250 мл, снабженную обратным холодильником, термометром и механической мешалкой сначала продували N_2 , а затем загружали 0,01 моль (2,64 г) $Mo(CO)_6$ и в качестве растворителя добавляли 180 мл ацетонитрила. Смесь перемешивали сначала в течение нескольких минут при комнатной температуре, а затем при 50–60°C до тех пор (4 ч) пока слегка желтоватый цвет раствора не приобрел вишневый цвет. Следует учесть, что реакционный раствор крайне нестабилен. При контакте с влагой или воздухом он тут же гидролизуется и окисляется. После чего к реакционному раствору добавляли 0,01 моль или 2,15 г (2,4 мл) 1-N,N'-диметиламин-4(n)-аллилфенокси-2-бутина ($CH_2=CH-CH_2C_6H_4OCH_2-C\equiv C-CH_2N(CH_3)_2$) и продолжали перемешивание. При этом цвет раствора изменялся и становился темно-зеленым. Через час нагрев сняли, а реакционную смесь оставили на ночь. Через сутки смесь отфильтровали, а фильтрат упарили досуха. По данным ИК спектра остаток не содержал исходный $Mo(CO)_6$, так как валентные колебания CO-групп карбонила молибдена находятся при $\nu_{C=O}$ 1900, 2020, 2025 cm^{-1} .

Однако остаток содержал незначительное количество органического лиганда. Поэтому он был промыт 3×20 мл петролейного эфира. После воздушной сушки получили 1,71 г 1-NN'-диметиламино-4(n)-аллилфенокси-2-бутин тетракарбонилмолибдена (I) зеленого цвета с 87% выходом. Данный ком-

плекс не плавится, а разлагается при $T_{разл} > 148^\circ C$.

Определен элементный состав продукта взаимодействия, который соответствует бруттоформуле $C_{19}H_{19}NMoO_5$.

Результаты элементного анализа:

Найдено, %: C 77.98; H 8.16; N 6.07
 $C_{19}H_{19}NMoO_5$.

Вычислено, %: C 78.99; H 8.21; N 6.13.

ИК спектр (в вазелиновом масле): $\nu_{CH=CH_2}$ 1473 cm^{-1} ; $\nu_{C=C}$ 1832 cm^{-1} ; ν_{Ph-O} 1225 cm^{-1} ; ν_{CH_2-N} 1028 cm^{-1} ; $\nu_{C=O}$ 1890, 1925, 1965, 2005 cm^{-1} .

Другие физико-химические показатели комплекса (I) приведены в табл. 1.

Аналогичным образом были получены 1-NN'-диметиламин-4(n)-аллилфенокси-2-бутин тетракарбонилхрома (II) с выходом 83%, 1-NN'-диметиламин-4(n)-аллилфенокси-2-бутин тетракарбонилмолибдена (III) с выходом 78% и 1-NN'-диметиламин-4(n)-аллилфенокси-2-бутин тетракарбонилхрома (IV) с выходом 81%. Результаты элементного анализа и другие физико-химические показатели приведены в табл. 1, а их сравнительные ЯМР¹H, ИК-спектральные характеристики приведены в табл. 2.

ЯМР¹H спектр для диамагнитных комплексов III и V был снят на приборе "Bruker SY-200, МГц" в $(CD_3)_2CO$ при температуре 24°C. Химические сдвиги рассчитаны на гексаметилдисилоксан (ГМДС).

Таблица 1

Некоторые физико-химические показатели продуктов взаимодействия реакции между 1-NN'-диметил(этил)амин 4(n)-аллилфенокси 2-бутином и гексакарбонилами молибдена и хрома
Table 1. Some physico-chemical characteristics of the reaction products between 1-NN'-dimethyl (ethyl) amine 4- (n)-allylphenoxy 2-butyne and molybdenum and chromium hexacarbonyles

Формула комплексов	Брутто-формула	Цвет	$T_{разл.}, ^\circ C$	Выход, %	Результаты элементного анализа					
					Найдено, %			Вычислено, %		
					C	H	N	C	H	N
	$C_{19}H_{19}NMoO_5$	темно-зеленый	>148	87	51.95	4.19	3.09	52.17	4.35	3.24
	$C_{21}H_{23}NMoO_5$	темно-зеленый	>140	83	54.35	5.08	3.19	54.19	4.94	3.01
	$C_{19}H_{19}NCrO_5$	коричнево-зеленый	>124	78	59.96	4.72	3.68	58.02	4.85	3.85
	$C_{21}H_{23}NCrO_5$	коричнево-зеленый	>20	81	59.64	5.38	3.26	59.85	5.46	3.32

Сравнительные ИК-, ЭСП- и ЯМР¹H-спектры исходного 1-NN'-диметил(этил)амин 4(n-) аллилфенокси-2-бутина и продуктов его взаимодействия с гексакарбонилами молибдена и хрома. ИК-спектры получены на вазелиновом масле, ЭСП в этаноле, ЯМР¹H-спектры в дейтериоацетоне. Стандарт внешний – ГМДС

Table 2. Comparative IR, ¹H NMR and UV/Vis spectra of initial 1-NN'-dimethyl (ethyl) amine 4 (n-) 2-butyne allyl-phenoxy products and products of its interaction with molybdenum hexacarbonyl and chromium. IR spectra were obtained on paraffin oil, UV/Vis in ethanol, ¹H NMR spectra in deuterated acetone. External standard - HMDS

Формулы исследуемых соединений	ν, см ⁻¹ полосы валентных колебаний химических связей					ЭСП, λ _{max} , нм	Химические сдвиги, δ, м.д.				
	CH=CH ₂	C≡C	Ph-O	CH ₂ -N	N-CH ₃ C ₂ H ₅		CH=CH ₂	Ph-O	OCH ₂	CH ₂ -N	N-CH ₃
	1638	2092	1245			228	2,48;4,87	2.18	2.29	2.15	1.66 1.68
	1642	2090	1250	1182		222, 228	1.98, 2.24	2.57	2.28	2.16	1.64
	1640	2092	1225	1028	1178	220, 230	1.96;2.23	2.49	2.04	2.38	1.44 1.48
	1473	1832	1228	1030		258, 282	2.83, 4.98	2.50	2.12	2.37	1.47 1.49
	1482	1835	1228	1032		254, 265					
	1478	1840	1225	1030	1180	256 278	2.85;4.96	2.51	2.13	2.37	1.50 1.43
	1488	1848	1230	1035	1182	275, 288					

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В химии карбонил переходных металлов особое место занимает вступление их в разнообразные лигандообменные реакции, приводящие к соответствующим смешаннолигандным металлокомплексам [7].

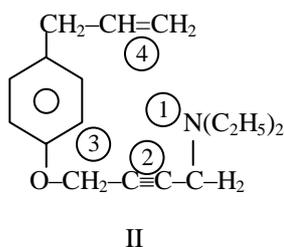
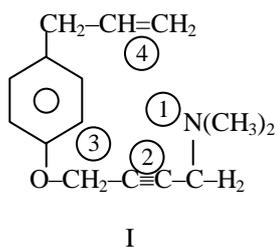
Однако не каждый n-донорный лиганд, вступая в лигандообменную реакцию с карбонилами металлов, может привести к термически стабильным смешаннолигандным металлокомплексным соединениям, так как многие подобные ком-

плексы из-за их термической нестабильности в растворе существуют в виде сольватов.

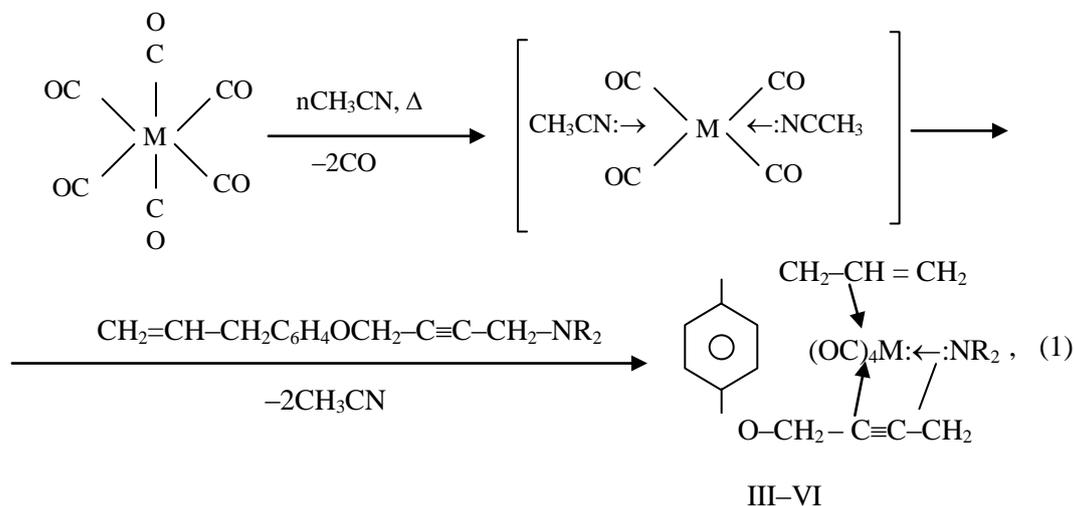
Поэтому выбор органического лиганда за счет различных хелатирующих центров, содержащихся в молекуле, имеет не только важное теоретическое значение, но и большую практическую ценность.

В качестве таких лигандов нами выбраны аминные хелатирующие лиганды производные – 1-аллил-4-пирогаллолфеноксибензолные [7], такие как 1-NN'-диметиламин-4(n)-аллилфенокси-2-

бутин (I) и 1-NN'-диэтиламин-4(n)-аллилфенокси-2-бутин (II), обладающие четырьмя активными центрами:



где R—CH₃, —C₂H₅.



где M=Mo, R=CH₃ (III), M=Mo, R=C₂H₅ (V); M=Cr, R=CH₃(IV), M=Cr, R= C₂H₅ (VI).

Использование CH₃CN – сильно сольватирующего растворителя в реакции (1) связано с тем, что он как π-донорный лиганд в достаточно мягких условиях очень легко замещает СО-группы, связанные донорно-акцепторной связью с атомами переходных металлов.

Причем, как отмечают авторы [4], замещение СО на CH₃CN, например, в карбонилах молибдена и хрома, происходит в тех СО-группах, которые находятся в *транс*-положении у атомов Мо и Cr.

Такой обмен облегчен за счет *транс*-влияния замещенного лиганда. Поэтому для реализации реакции (1) следует сначала провести реакцию обмена СО-группы на ацетонитрильный лиганд, которая протекает в течение 4-5-часового нагревания реакционной смеси в температурном интервале 50–60°C.

Как видно из структурных формул I и II, оба органических соединения содержат одну хелатирующую группу 1, два функциональных реакционных центра и один координационный центр.

Использование I и II односторонних лигандов, отличающихся только заменой CH₃-группы на более объемную C₂H₅-группу на хелатирующем центре проводится с целью установления стерических факторов в лигандообменном процессе.

Оказалось, что вступая во взаимодействие по реакции (1) как I, так и II в растворе CH₃CN в температурном интервале 50–60°C в течение 5-6-часового перемешивания образуют соответствующие смешаннолигандные моноядерные 1-NN'-диэтиламин-4(n)-аллилфенокси-2-бутин тетракарбонильные производные молибдена (III, V) и хрома (IV–VI).

Образующиеся при этом очень активные бисацетонитрилтетракарбонилмолибден и хромовый [(CH₃CN)₂M(CO)₄] промежуточные комплексы обрабатываются I и II, очень легко окисляются и гидролизуются.

Поэтому очень часто получение активного промежуточного комплекса сопровождается частичным или полным декарбонилированием карбониллов молибдена и хрома, приводя к высвобождению Мо и Cr. Причем установлено, что использование в реакции (1) даже 2 эквивалентов I или II приводит только к монолигандным тетракарбонильным I и II производным Мо и Cr. Полученные по реакции (1) все III–VI комплексы не имеют четких температур плавления и разлагаются свыше 120°C с выделением СО. Они были выделены из реакционной смеси в индивидуальном

виде и охарактеризованы данными элементного анализа. Наличие соответствующих металлов в комплексах определено методом флуоресцентного анализа, а структура установлена методами ИК, ЭСП и ЯМР¹H спектроскопией. Для диамагнитных молибденовых комплексов также получены ЯМР¹H спектры, характеристики которых приведены в табл. 2.

В табл. 2 приведены сравнительные ИК, ЭСП и ЯМР¹H спектры исходного, 1-NN'-диметил(этил)амин-4(n)-аллилфенокси-2-бутина и продуктов его взаимодействия с гексакарбонилами молибдена и хрома. Зеленоватого цвета II–VI металлокомплексы очень легко окисляются протонными кислотами Льюиса, которые, разрушая их, приводят к шестивалентным солям молибдена и пятивалентным солям хрома, а также к соответствующим четвертичным аммониевым солям органических лигандов.

Они очень хорошо растворяются во многих полярных, особенно сольватирующих растворителях, таких как ДМФА, ДМСО, ДО, ТГФ и др., а пиридин очень легко расщепляет M-лиганд связи, приводя к пиридинтетракарбонильным производным Mo и Cr – (OC)₄M Ru₂(M=Mo, Cr).

Что касается изучения структурных особенностей III–VI, то на ИК спектре было выявлено, что при взаимодействии I с Mo(CO)₆ все активные центры, кроме Ph–O группы, участвуют в образовании химических связей с атомами переходных металлов (Mo, Cr).

Это очень хорошо видно из сравнительных спектров исходных I, II и продуктов реакции (1) III–VI.

Как видно из сравнительных спектральных данных, все задействованные функциональные группы достаточно сильно координированы с тетракарбонилмолибденовыми (хромовыми) фрагментами.

Так, например, в свободном органическом лиганде валентные колебания аллильной группы CH₂–CH=CH₂ находящиеся при ν_{CH₂=CH} 1642 см⁻¹, после координации с Mo(CO)₄ фрагментами в III смещены ν_{CH=CH} 1473 см⁻¹ в более низкочастотную область спектра ν_{CH=CH₂}. Аналогичное смещение наблюдается ν_{C=C} 2090 см⁻¹, в III ν_{C=C} 1832 см⁻¹, где валентные колебания достаточно сильно смещены в низкочастотную область спектра. Что ка-

сается изучения структурных особенностей комплексов III–VI, то на основании ИК-спектральных данных было установлено, что в продуктах взаимодействия I, II с Mo(CO)₆ все активные центры, кроме Ph–O группы, участвуют в каких-либо химических связях с атомами переходных металлов.

Таким образом, при исследовании реакции между аминными производными 1-аллил-4-пропаргил-оксибензола, CH₂=CHCH₂C₆H₄OCH₂C≡C–CH₂NR₂ (где R=CH₃, C₂H₅) и гексакарбонилами молибдена и хрома в CH₃CN были получены соответствующие 1-NN'-диметил(этил)амин-4(n)-аллилфенокси-2-бутин тетракарбонильные моноядерные металлокомплексы молибдена и хрома.

Обнаружено, что, независимо от соотношений реагирующих компонентов и природы органического лиганда и растворителя, в лигандообменную реакцию с карбонилами молибдена и хрома включается только одна молекула хелатирующего лиганда.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Кукушкин В.Ю.** Теория и практика синтеза координационных соединений. Л.: Наука. 1990. 260 с.; **Kukushkin V.Yu.** Theory and practice of synthesis of coordination compounds. L.: Nauka. 1990. 260 p. (in Russian).
2. **Харгли Ф.** Закрепленные металлокомплексы. Новые поколения катализаторов. М.: Мир. 1989. 360 с.; **Hartly F.** Immobilized metal complexes. New generation of catalysts. M.: Mir. 1989. 360 c. (in Russian).
3. **Колесников А.В., Лобачева Г.К.** Методы очистки сточных вод. Волгоград: Изд-во ВОЛГУ. 2004. 310 с.; **Kolesnikov A.V., Lobacheva G.K.** Purification of sewage. Volgograd. Izd-vo VolGu. 2004. 310 p. (in Russian).
4. **Велиев Р.А., Кадырова Э.М., Курбанов З.Г., Сулейманов Г.З.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2010. Т. 53. Вып. 1. С. 70-74; **Veliev R.A., Kadyrova E.M., Kurbanov Z.G., Suleymanov G.Z.** // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2010. V. 53. N 1. P. 70-74 (in Russian).
5. **Хираока М.** Краун-соединения. М.: Мир. 1986. 363 с.; **Khiraoka M.** Crown-compounds. M.: Mir. 1986. 363 p. (in Russian).
6. **Губин С.П., Шульпин А.С.** σ-Металлоорганические соединения. Новосибирск. Отд. Наука. 1986. 286 с.; **Gubin S.P., Shulpin A.S.** σ-Metal-organic complex compounds. Novosibirsk: Nauka, 1986. 286 p. (in Russian).
7. **Реутов О.А., Белецкая И.П., Соколов В.И.** Механизмы металлоорганических реакций. М.: Химия. 1987. 312 с.; **Reutov O.A., Beletskaya I.P., Sokolov V.I.** Mechanisms of metal-organic reactions. M.: Khimya. 1987. 312 p. (in Russian).

Е.Н. Крылов, Е.А. Зубанова, М.В. Белякова

КВАНТОВОХИМИЧЕСКИЕ DFT-ИНДЕКСЫ РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ ПОЛИМЕТИЛБЕНЗОЛОВ КАК ДЕСКРИПТОРЫ СЕЛЕКТИВНОСТИ РЕАКЦИИ БРОМИРОВАНИЯ

(Ивановский государственный университет)
e-mail: EugenNKrylov@gmail.com

Проведен анализ реакционной способности (субстратной и позиционной селективности) полиметилбензолов в рамках теории индексов реакционной способности (ИРС), определяемых на основе DFT – функции Фукуи как локального параметра и глобальных параметров - электрофильности, жесткости и мягкости ароматических субстратов. Показано, что данные динамические индексы адекватно описывают динамику электронодонорной способности полиметилбензолов в реакции ароматического бромирования, что соответствует близким к линейным соотношениям логарифмических анаморфоз реакционной способности (в виде относительных констант скоростей) и величин соответствующих ИРС.

Ключевые слова: бензол, полиметилбензолы, бромирование, относительная реакционная способность, теория жестких и мягких кислот и оснований Пирсона, функция Фукуи, жесткость, электрофильность, мягкость

ВВЕДЕНИЕ

Реакции ароматического электрофильного замещения в производных бензола (1), в частности, реакция бромирования (2), приводят к образованию продуктов замещения (арилгалогенидов), находящих применение в качестве интермедиатов в органическом синтезе, в том числе в реакциях сочетания Соногашира [1], Мизороки – Хека [2], Судзуки – Мияуры [3], Хартвига – Бухвальда [4] и ряде других, приводящих к образованию новых C – C связей.



Реакционная способность ароматических субстратов в электрофильных реакциях замещения оценивается различными методами, один из которых опирается на представление об индексах реакционной способности (ИРС) [5]. В настоящее время ИРС именуются также «дескрипторы» [6]. Эти параметры характеризуют активность как отдельных атомов субстрата, так и реакционную способность молекулы в целом и коррелируют с экспериментальными данными, например, с относительными константами скоростей [7].

Статические ИРС, такие как заряды на реакционном центре, индексы самополяризуемости, граничная электронная плотность (по Фукуи), заселенность p_z -орбиталей, относительные энергии интермедиатов (σ -комплексов в приближении локализации) и другие [8] учитывают свойства либо начального, либо конечного состояний реагирующих молекул, каким для электрофильного замещения является σ -комплекс, поскольку вторая

стадия электрофильных реакций – отрыв протона – не является скоростьюопределяющей. Основное перераспределение электронной плотности происходит на стадии образования σ -комплексов.

На смену этим ИРС в настоящее время пришли индексы (дескрипторы), теория которых основана на динамике передачи электронной плотности в процессе взаимодействия субстрата и электрофила и которые определяют квантовохимическим расчетом, основанным на теории функционала плотности (DFT).

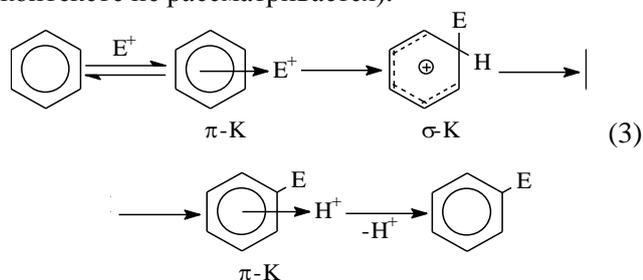
В частности, такими ИРС являются функция Фукуи (FF), представляющая собой динамический индекс реакционной способности [9] и характеризующий электронодонорные свойства атомов углерода ароматического кольца в субстрате (ArH), подвергающемся атаке в реакциях электрофильного ароматического замещения (1), а также электрофильность, жесткость и мягкость [10]. Электрофильность по физическому смыслу похожа на функцию Фукуи, а жесткость и мягкость характеризуют подвижность (деформируемость) электронного облака на реакционных центрах при взаимодействии с реагентом.

Для анализа реакции иодирования FF была использована на примере селективности реакции с одним субстратом [11], аналогичный анализ реакции бромирования ряда ароматических субстратов ранее не проводился.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

При взаимодействии электрофила (E^+) с ароматическим субстратом происходит (схема 3)

вытягивание с последнего электронной плотности (в соответствии с теорией одноэлектронного переноса [12]) сначала одного, а за ним второго электрона из π -системы. Вследствие этого, процесс образования σ -комплекса (на схеме 3 интермедиата σ -К) сходен с образованием катион-радикала субстрата (стадия образования π -комплексов – интермедиат π -К, схема 3 в данном контексте не рассматривается).



Поэтому функцию Фукуи ароматических углеводородов (в данном случае бензола, толуола, ксилолов и полиметилзамещенных бензола – далее в общем определении полиметилбензолов) для процесса бромирования (2) можно представить как разность зарядов на соответствующих реакционных центрах (атомах углерода) в катион-радикале ароматического субстрата (Q_{k-r}) и его нейтральной молекуле Q_0 (уравнение 4) в соответствии с теорией FF [7] и термодинамически обоснованным различием между конечным состоянием (катион-радикалом) и начальным (нейтральным субстратом):

$$FF = Q_{k-r} - Q_0 \quad (4)$$

Формальные заряды на атомах углерода в молекулах бензола и полиметилбензолов и их катион-радикалах определены расчетом в программном комплексе FireFly ver. 7.1.G [13] на уровне теории DFT с предварительной полной оптимизацией геометрии без ограничений по типу симметрии, поскольку образование катион-радикалов сопровождается деформацией молекулы. Использован гибридный трехпараметрический обменный потенциал Беке [14] в сочетании с корреляционным потенциалом Ли-Янга-Парра [15] (B3LYP, гибридный GGA-функционал [16]) и базисным набором Попла 6-311++G** [17]. Структуры катион-радикалов бензола и полиметилбензолов рассчитаны в однодетерминантном приближении по аналогии с расчетом катион-радикалов изомерных этилтолуолов [18] на том же уровне теории с зарядом +1 и мультиплетностью 2. Заряды определены в схеме NBO [19], поскольку схема Малликена часто дает некорректный или недостаточно точный результат, как это было показано ранее при аналогичном анализе реакции ароматического нитрования [20].

В качестве модельной выбрана реакция бромирования бензола и полиметилбензолов молекулярным бромом в среде AcOH, данные по которой – относительная реакционная способность субстратов в виде относительной константы скорости (K_{rel}) – приведены в работе [21]. На данной стадии исследования расчет проведен в газофазном приближении, поскольку среда с низкой диэлектрической проницаемостью ($\epsilon = 6.15$ и $\mu = 1.7$ [22]) вряд ли вызовет заметные изменения формальных зарядов.

В ряде случаев для некоторых катион-радикалов, чьи молекулы в нейтральном состоянии симметричны, наблюдается несимметричное распределение зарядов, как это показано на примере катион-радикала 1,4-диметилбензола (*пара*-ксилола) (рис. 1). Это нашло отражение в результатах расчета, приведенных в табл. 1.

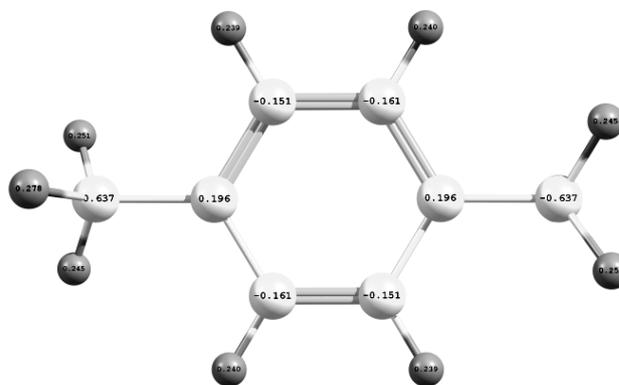


Рис. 1. Распределение зарядов (NBO) в молекуле катион-радикала 1,4-диметилбензола

Fig. 1. Distribution of charges (NBO) in a molecule of radical cation of 1,4-dimethylbenzene

Поскольку отрицательные значения FF являются артефактом схемы разделения зарядов [23], а также приближения, согласно которому катион-радикал представлен в качестве конечной структуры первой стадии электрофильного ароматического замещения, для корреляции с относительной реакционной способностью выбраны $FF > 0$ и имеющие наибольшее численное значение среди отдельных положений кольца полиметилбензолов и соответствующие преобладающему изомеру. В табл. 1 эти значения выделены. *Inco*-замещение в данном контексте не рассматривалось. Расчет проведен с поправкой на требование $FF > 0$ [24].

Корреляционный анализ соотношения между величинами функции Фукуи для полиметилбензолов и их относительными активностями в логарифмической форме показывает, что, несмотря на достаточно заметные упрощения анализа, не затрагивающего изомерное распределение и проведенного по наиболее активным положениям

ароматических колец, наблюдается удовлетворительная корреляция между величинами функций Фукуи и относительной реакционной способностью полиметилбензолов при бромировании молекулярным бромом в среде АсОН. Между этими величинами существует соотношение (5).

$$\lg K_{\text{rel}} = (9.63 \pm 0.96) - (31.3 \pm 6.1)FF \quad (5)$$

Коэффициент корреляции $R = -0.89$ (удовлетворяет статистической проверке на значимость по стандартной процедуре [25]), стандартное отклонение для реакционной серии $SD = 1.4$, параметр $A = SD \cdot 100 / \Delta(\lg K_{\text{rel}}) = 14.3\%$ [26].

Таблица 1

Заряды (Q, e) на атомах углерода в нейтральных молекулах полиметилбензолов и их катион-радикалах, функции Фукуи (FF, e) для полиметилбензолов и относительные константы скоростей (Krel) их бромирования относительно бензола в логарифмической форме [21] (положения в кольце обозначены цифрами, i – *ipso*-положение). ΣFF – сумма FF с учетом количества одинаковых положений кольца (два *ortho*- для толуола и т.д.).
Table 1. The charges (Q) on the carbon atoms in neutral molecules of polymethylbenzenes and their radical cations, Fukui's function (FF) for polymethylbenzenes and relative rate constants (Krel) of their bromination with respect to benzene in the logarithmic form [21] (location in the ring are numbered, i - *ipso*-position). ΣFF - the sum of FF taking into account the number of identical positions of the ring (two *ortho* for toluene, etc.)

Субстрат	Положение в субстрате	Q(катион-радикал)	Q(нейтральный)	FF	ΣFF	$\lg K_{\text{rel}}$ бромир.
Бензол	1-, 4-	0.077	-0.204	0.281	0.328	0.0
	2-, 3-, 5-, 6-	-0.157	-0.204	0.047		
Толуол	2-	-0.150	-0.204	0.054	0.339	2.78
	6-	-0.142		0.062		
	3-	-0.062	-0.026			
	5-	-0.170	-0.026			
1,2-диметилбензол	4-	0.042	-0.213	0.171	0.428	3.72
	3-	-0.233	-0.198	-0.043		
1,3-диметилбензол	4-	-0.040	-0.205	0.171	0.388	5.71
	2-	-0.245	-0.207	-0.038		
	5-	-0.019	-0.213	0.194		
1,4-диметилбензол	5-	-0.227	-0.188	-0.039	0.080	3.40
	2-	-0.151	-0.196	0.045		
1,2,3-триметилбензол	3-	-0.161	-0.196	0.035	0.190	6.22
	4-	-0.205	-0.215	0.010		
	6-	-0.194	-0.206	0.012		
1,2,4-триметилбензол	5-	0.030	-0.198	0.168	0.093	6.18
	3-	-0.217	-0.198	-0.019		
	6-	-0.113	-0.206	0.093		
1,3,5-триметилбензол	6-	-0.198	-0.190	-0.008	0.003	8.28
	2-	-0.215	-0.216	0.001		
	4-	-0.215	-0.216	0.001		
1,2,3,4-тетраметилбензол	6-	-0.215	-0.216	0.001	0.088	7.04
	5-	-0.159	-0.198	0.039		
1,2,3,5-тетраметилбензол	6-	-0.0159	-0.208	0.049	0.043	8.62
	4-	-0.182	-0.206	0.024		
1,2,4,5-тетраметилбензол	6-	-0.188	-0.207	0.019	0.092	6.45 (8.45)
	3-	-0.236	-0.176	-0.046		
1,2,3,4,5-пентаметилбензол	6-	-0.236	-0.190	-0.046	0.046	8.91

Таким образом, относительная активность полиметилбензолов в реакции бромирования изменяется обратно пропорционально величине функции Фукуи. Корреляция на сумму FF имеет невысокий коэффициент корреляции (-0.68), вероятно, вследствие наложения стерических эффектов заместителей на электронные и отсутствия учета изомерного распределения.

Наблюдаемая картина свидетельствует о наличии теоретически ожидаемой адекватности между реакционной способностью полиметилбензолов в реакции галогенирования и соответствующими значениями функции Фукуи, однако требует дополнительного анализа как в смысле учета изомерного распределения, так и с точки зрения учета стерических эффектов, которые в

данном случае могут внести изменения в относительную реакционную способность отдельных положений ароматического кольца вследствие наличия ряда *орто*-положений относительно метильных заместителей и линейного наложения стерических эффектов на электронные. Вероятно, отклонения от гладкой зависимости как раз и вызваны этими эффектами.

Тем не менее, при различии относительной активности полиметилбензолов в ряду от бензола до 1,2,3,4,5-пентаметилбензола около девяти порядков наблюдается вполне явная зависимость рассматриваемых параметров (рис. 2). Корреляции функций Фукуи для относительной реакционной способности ароматических соединений в реакции нитрования [20] имеют более высокие значения коэффициентов корреляции (выше 0.92), поскольку субстратами той реакционной серии являются только монозамещенные бензола, в которых стерические эффекты заместителей существенно ниже.

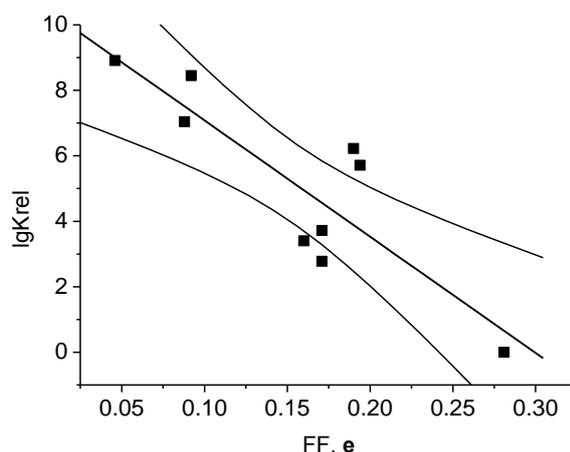


Рис. 2. Соотношение между функциями Фукуи (в единицах заряда электрона e) для полиметилбензолов и их относительной реакционной способностью для реакции ароматического бромирования. Указан 95%-ный доверительный интервал
Fig. 2. Relationship between Fukui's functions for polymethylbenzenes and their relative reaction ability for the aromatic bromination reaction. Confidence level of 95% is shown

Поскольку функция Фукуи является локальным ИРС, который может быть недостаточно корректным без учета изомерного распределения и учета стерических эффектов, более целесообразно использование общих (глобальных) ИРС, характеризующих реакционную способность молекулы в целом. Такими индексами являются глобальные жесткость, мягкость и электрофильность.

Жесткость структуры представляет собой первую производную энергии системы по числу электронов и после преобразований с использованием метода конечных разностей может быть определена из выражения (6) [10].

$$\eta = 0.5(E_{\text{LUMO}} - E_{\text{HOMO}}), \quad (6)$$

где энергии (E) относятся к граничным орбиталям (по Фукуи) – высшей занятой и низшей свободной. Жесткость системы обратна поляризуемости. Обратная величина представляет собой ИРС, называемый мягкость: $S = 1/\eta$.

Химический потенциал μ , используемый при расчете электрофильности ω , определяется из выражения (7), а сама электрофильность – из выражения (8) [10]:

$$\mu = 0.5(E_{\text{HOMO}} + E_{\text{LUMO}}) \quad (7)$$

$$\omega = \mu^2/2\eta \quad (8)$$

Анализ данных показывает, что для корреляции относительной реакционной способности (табл. 1) на жесткость (η), электрофильность (ω) и мягкость (S) молекул полиметилбензолов (табл. 2) существуют зависимости (9 – 11) (рис. 3 – 5), свидетельствующие о применимости динамических ИРС для описания реакционной способности ароматических соединений в реакции ароматического бромирования.

$$\lg K_{\text{rel}} = (81.2 \pm 19.8) - (24.4 \pm 6.4)\eta \quad (9)$$

$$\lg K_{\text{rel}} = (31.7 \pm 4.4) - (14.5 \pm 2.4)\omega \quad (10)$$

$$\lg K_{\text{rel}} = (-72.0 \pm 20.6) - (24.1 \pm 6.6)S \quad (11)$$

Таблица 2

Величины ИРС для бензола и полиметилбензолов, определенные методом DFT B3LYP/6-311+G* (NBO)
Table 2. IRA (indexes of reaction ability) values for benzene and polymethylbenzenes determined by DFT B3LYP/6-311+G* (NBO)

Субстрат	Положение	FF	$E_{\text{ВЗМО}}$, eV	$E_{\text{НСМО}}$, eV	η , eV	ω , eV	S , eV ⁻¹
Бензол	1,4	0.056	-7.048	-0.435	3.307	2.117	0.303
	2,3,5,6	0.139					
Толуол	3,7	0.033	-6.721	-0.408	3.157	2.013	0.317
	4,6	0.073					
	5	0.153					
1,2-ДМБ	4,7	0.020	-6.558	-0.245	3.157	1.833	0.317
	5,6	0.385					
1,3-ДМБ	5	0.049	-6.558	-0.354	3.102	1.925	0.322
	8	0.037					
	6,4	0.125					
1,4-ДМБ	3,6	0.103	-6.449	-0.354	3.048	1.898	0.328
	5,2	0.021					
1,2,3-ТМБ	7,5	0.057	-6.449	-0.218	3.116	1.784	0.321
	6	0.004					
1,2,4-ТМБ	5	0.050	-6.313	-0.272	3.021	1.795	0.331
	6	0.039					
	8	0.092					
1,3,5-ТМБ	9	0.047	-6.449	-0.218	3.116	1.784	0.320
	7	0.080					
	5	0.145					
1,2,3,4-ТМБ	7,6	0.066	-6.259	-0.163	3.048	1.691	0.328
1,2,3,5-ТМБ	8	0.055	-6.204	-0.136	3.034	1.656	0.330
	6	0.054					
1,2,4,5-ТМБ	8,5	-0.186	-6.150	-0.109	3.021	1.621	0.331
1,2,3,4,5-ПМБ	7	0.033	-6.095	-0.054	3.021	1.565	0.331

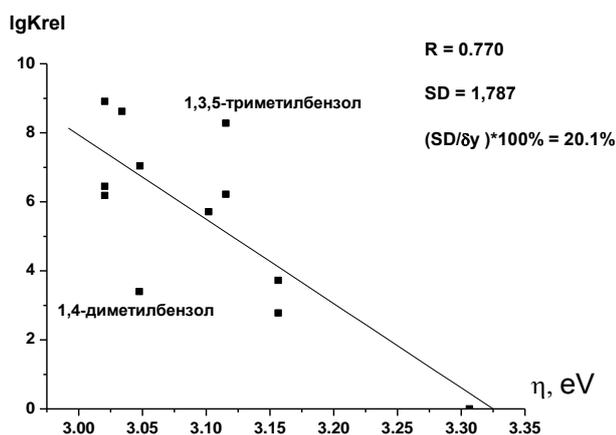


Рис. 3. Корреляция между относительной реакционной способностью и глобальной жесткостью молекул полиметилбензолов

Fig. 3. Correlation between relative reaction ability and global hardness of polymethylbenzenes

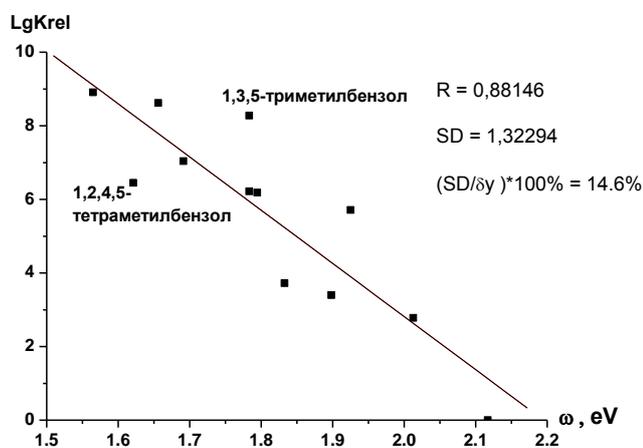


Рис. 4. Корреляция между относительной реакционной способностью и глобальной электрофильностью молекул полиметилбензолов

Fig. 4. Correlation between relative reaction ability and global electrophilicity of polymethylbenzenes

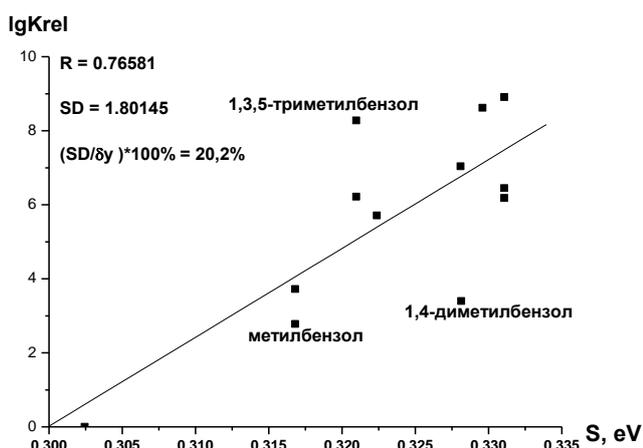


Рис. 5. Корреляция между величиной мягкости (S) и относительной реакционной способностью полиметилбензолов ($\lg K_{rel}$) при бромировании

Fig. 5. Correlation between value of global softness and relative reaction ability of polymethylbenzenes ($\lg K_{rel}$) at bromination

От указанных корреляций отклоняются только точки, соответствующие полиметилбензолам, имеющим максимальное количество *орто*-положений, замещение в которые затруднено стерически (1,4-диметилбензол, 1,3,5-триметилбензол), что вносит определенные изменения в той части реакционной способности, которая вызвана электронными эффектами.

Наблюдаемые закономерности соответствуют физическому смыслу ожидаемых зависимостей, поскольку взаимодействие «мягкий-мягкий» является сильным, симбатность зависимостей между относительной реакционной способностью и ИРС должна наблюдаться для общей мягкости (полиметилбензолы представляют собой мягкие реагенты), что и наблюдается в реальности (рис. 5). Для остальных зависимостей имеет место теоретически ожидаемая антибатность между относительной реакционной способностью и как жесткостью, так и электрофильностью (рис. 3, 4), опять же по причине мягкости субстратов.

Таким образом, наблюдаемые зависимости показывают, что индексы реакционной способности, определенные квантовохимически на основе теории функционала плотности, адекватно описывают относительную реакционную способность полиметилбензолов в реакции бромирования молекулярным бромом в среде АсОН при достаточно широком диапазоне изменения относительной константы скорости (примерно на 9 порядков).

Сопоставление с результатами анализа селективности реакции ароматического нитрования на основе количественной теории ЖМКО [27] показывает применимость данного подхода к реакциям электрофильного замещения, поскольку для реакций Фриделя – Крафтса [28], бензоилирования и ацетилирования [29] получены аналогичные результаты. Эти данные согласуются с результатом использования локальных индексов нуклеофильности ароматических субстратов как количественных характеристик направляющей силы заместителей в указанных реакциях.

ВЫВОДЫ

Корреляционный анализ относительной реакционной способности и соответствующих значений функций Фукуи, а также линейные соотношения между глобальными квантовохимическими дескрипторами и соответствующими относительными константами скоростей при бромировании бензола и его полиметилзамещенных молекулярным бромом в уксусной кислоте показывают, что относительная активность ароматических субстратов, как позиционная, определяемая электронодонорными возможностями атомов уг-

лерода кольца, так и субстратная адекватно отражается динамическими индексами реакционной способности, расчет которых основан на теории DFT.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Chinchilla R., Najera C.** // Chem. Rev. 2007. V. 107. P. 874 – 922.
2. **Beletskaya I.P., Cheprakov A.V.** // Chem. Rev. 2000. V. 100. P. 3009 – 3066.
3. **Sova J.R.** Catalysis of organic reactions. Boca Raton: CRC-Press. 2005. 602 p.
4. **Крылов Е.Н., Жирова Н.А.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2007. Т. 50. Вып. 1. С. 10 – 15;
Krylov E.N., Zhirova N.A. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Technol. 2007. V. 50. N 1. P. 10 – 15 (in Russian).
5. **Раевский О.А.** // Успехи химии. 1999. Т. 68. Вып. 6. С. 555 – 576;
Raevskiy O.A. // Uspekhi khimii. 1999. V. 68. N 6. P. 555 – 576 (in Russian).
6. **Chattaraj P.K., Sarkar U., Roy D.R.** Electrophilicity index. // Chem. Rev. 2006. V. 106. N 6. P. 2065 – 2091.
7. **Заградник Р., Полак Р.** Основы квантовой химии. М.: Мир. 1979. 504 с.;
Zagradnik R., Polak R. Bases of quantum chemistry. M.: Mir. 1979. 504 p. (in Russian).
8. Theoretical aspects of chemical reactivity. Toro-Labbe A., Ed. Oxford: Elsevier. 2007. 126 p.
9. Chemical Reactivity Theory. A density functional view. Ed. Chattaraj P.K. N.-Y. CRC Press. Taylor and Francis Group. 2009. 612 p.
10. **Функ А.А.** Теоретическое и экспериментальное исследование процессов иодирования и деиодирования ароматических соединений. Автореф. дис. ... к.х.н. Томск. политех.ун-т. 2008. 19 с.;
Funk A.A. Theoretical and experimental study of iodination and deiodination of aromatic compounds. Extended abstract of dissertation for candidate degree on chemical science. TPU. 2008. 19 p. (in Russian).
11. **Минкин В.И., Симкин Б.Я., Миняев Р.М.** Квантовая химия органических соединений. Механизмы реакций. М.: Химия. 1986. 248 с.;
Minkin V.V., Simkin B.Ya., Minyaev R.M. Quantum chemistry of organic compounds. Reaction mechanisms. M.: Khimiya. 1986. 248 p. (in Russian).
12. <http://classic.chem.msu.su/gran/firefly/index.htm>,
<http://cc.spbu.ru/ru/content/firefly>.
13. **Becke A.D.** // J. Chem. Phys. 1993. V. 98. P. 5648 – 5652.
14. **Lee C., Yang W., Parr R.G.** // Phys. Rev. B. 1988. V. 37. P. 785 – 789.
15. **Zhang G., Musgrave Ch.B.** // J. Phys. Chem. A 2007. V. 111. N 8. P. 1554 – 1561.
16. **Young D.C.** Computation chemistry. N.-Y.: Wiley and Sons. 2001. 380 p.
17. **Гарифзянова Г.Г., Шамов А.Г., Храпковский Г.М.** // Сб. статей XV Всеросс. конф. Структура и динамика молекулярных систем. Йошкар-Ола: Марийский гос. техн. ун-т. Т. 3. 2008. С. 17 – 20.;
Garifzyanova G.G., Shamov A.G., Khrapkovskiy G.M. // Paper collection of XV All Russia Konf. Structure and Dynamics of Molecular Systems. Yoshkar-Ola: Maryisky gosudarstvennyi technicheskiy universitet. 2008. V. 3. P. 17 – 20. (in Russian).
18. **Glendening E.D., Badenhoop J.K., Reed A.E., Carpenter J.E., Bohmann J.A., Morales C.M., Weinhold F.** Theoretical Chemistry Institute. University of Wisconsin. Madison. 2001.
19. **Крылов Е.Н., Вирзум Л.В., Иванова Ю.М.** // В мире научных открытий. 2010. № 4(10). Ч. 10. С. 30 – 33;
Krylov E.N., Virzum L.V., Ivanova Yu.M. // V mire nauchnykh otkrytiy. 2010. N 4(10). Ch. 10. P. 30 – 33 (in Russian).
20. **Brown H.C., Stock L.M.** // J. Am. Chem. Soc. 1957. N 3. P. 1421 – 1425.
21. **Фялков Ю.Я.** Растворитель как средство управления химическим процессом. Л.: Химия. 1990. 240 с.
Fialkov Yu.Ya. Solvent as means for controlling chemical process. L.: Khimiya. 1990. 240 p. (in Russian).
22. **Kolandaviel P., Praveena G., Selvarengan P.** // J. Chem. Sci. 2005. N 5. P. 591 – 598.
23. **Bultinck P., Clarisse D., Ayers P.W., Carlo-Dorca R.** // Phys. Chem. Chem. Phys. 2011. V. 13. P. 6110 – 6115.
24. **Ахназарова С.Л., Кафаров В.В.** Оптимизация эксперимента в химии и химической технологии. М.: Выс. школа. 1985. 327 с.;
Akhazarova S.L., Kafarov V.V. Optimization of experiment in chemistry and chemical technology. M.: Vysshaya Shkola. 1985. 327 p. (in Russian).
25. **Пальм В.А.** Основы количественной теории органических реакций. Л.: Химия. 1977. 360 с.;
Palm V.A. Bases of quantitative theory of organic reactions. L.: Khimiya. 1977. 360 p. (in Russian).
26. **Крылов Е.Н., Вирзум Л.В., Смелова Т.В., Иванова Ю.М.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2012. Т. 55. Вып. 2. С. 37 – 43;
Krylov E.N., Virzum L.V., Smelova T.V., Ivanova Yu.M. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Technol. 2012. V. 55. N 2. P. 37 – 43 (in Russian).
27. **Meneses L., Fuentealba P., Contreras R.** // Tetrahedron. 2005. V. 61. P. 831 – 836.
28. **Chattaraj P.K., Giri S., Duley S.** // Chem. Rev. 2011. V. 111. N 2. P. 43 – 75.
29. **Perez P., Domingo L.R., Duque-Norena M., Chamorro E.** // J. Mol. Struct. THEOCHEM. 2009. V. 895. P. 86 – 91.

Кафедра органической и физической химии

С.С. Рожков, К.Л. Овчинников

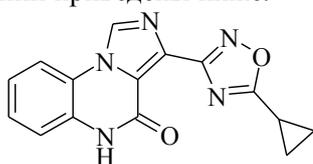
СИНТЕЗ АРИЛАМИДОВ И ЭФИРОВ (1,2,3,4-ТЕТРАГИДРО-2-ОКСОХИНОКСАЛИЛ-3)-УКСУСНОЙ КИСЛОТЫ НА ОСНОВЕ ПРОИЗВОДНЫХ МАЛЕИНОВОЙ КИСЛОТЫ

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

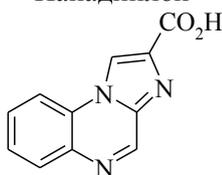
Усовершенствована методика получения ариламидов (1,2,3,4-тетрагидро-2-оксохиноксалил-3)-уксусной кислоты. Показано, что использование (Z)-4-оксо-4-ариламино-2-бутеновых кислот, в отличие от N-арилмалеинимидов в качестве исходных соединений в этих реакциях, позволяет сократить синтез на одну стадию и повысить выход продукта. Показана возможность использования моноэфиров малеиновой кислоты для синтеза эфиров (1,2,3,4-тетрагидро-2-оксохиноксалил-3)-уксусной кислоты.

Ключевые слова: малеинамид, малеинимид, *o*-фенилендиамин, активированная двойная связь

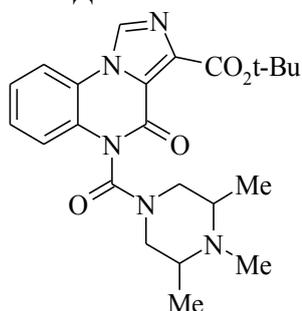
Производные хиноксалина известны благодаря своим фармакологическим свойствам. Они проявляют антибактериальную, антимикробную [1], противогрибковую [2] и антидепрессантную [3] активность, имеют противовоспалительное и болеутоляющее действие [4]. Хиноксалиновый фрагмент входит в состав рибофлавина (витамин В2), анксиолитиков панадиплона и U-97775, антиаллергена дазоквинаста и многих других биологически активных соединений. Структуры указанных соединений приведены ниже.



Панадиплон



Дазоквинаст



U-9777

Помимо этого, производные хиноксалина находят применение в качестве красителей, электролюминесцентных материалов и органических полупроводников [5].

Нарастающий интерес к производным хиноксалина, которые могут быть применены в указанных областях науки и техники, порождает необходимость усовершенствования существующих и создания новых методов синтеза, позволяющих получать функционализированные хиноксалины.

Основными способами создания хиноксалиновой системы являются взаимодействия 1,2-арилендиаминов с α -дикетонами, производными щавелевой кислоты, α -кетокислотами (реакция Хинсберга), α -галогенкарбонильными соединениями, эпоксидами, дигалогенидами и некоторыми другими поставщиками двухуглеродного фрагмента. Также хиноксалиновый фрагмент может быть образован за счет циклизации производных анилина или путем преобразования других гетероциклов, не содержащих целевого фрагмента.

Необходимо отметить, что для создания хиноксалиновой системы также можно использовать α,β -ненасыщенные карбонильные соединения, например, непредельные 1,4-дикетоны. В этом случае, в зависимости от условий реакции, может образовываться ряд продуктов, включающий в себя производные дигидрохиноксалина, хиноксалина и пиррола [6]. Помимо этого, известен метод получения ариламидов (1,2,3,4-тетрагидро-2-оксохиноксалил-3)-уксусной кислоты **2** путем взаимодействия *o*-фенилендиамина и соответствующих N-арилмалеинимидов **1** (схема 1) [7].

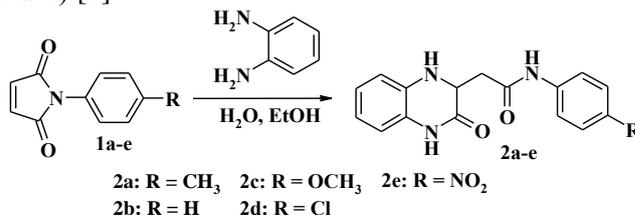
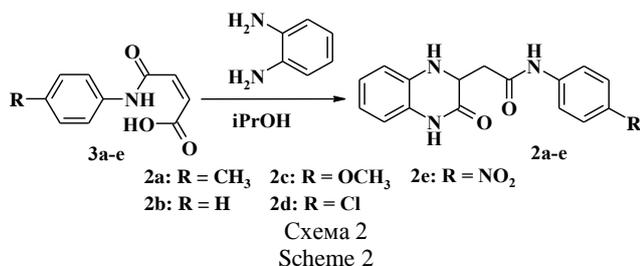


Схема 1
Scheme 1

В данном случае на первой стадии реакции происходит присоединение одной аминогруппы *o*-фенилендиамина по активированной двойной связи *N*-арилмалеинимида с получением промежуточного соединения – замещенного сукцинимида. На следующей стадии происходит аммонолиз имидного цикла второй аминогруппой *o*-фенилендиамина.

Ранее нами была разработана методика синтеза *N*-арилмалеинимидов из соответствующих моноамидов малеиновой кислоты с использованием этилхлорформиата. Полученные этим способом *N*-арилмалеинимиды подвергались функционализации путем взаимодействия с *o*-фенилендиамином по ранее указанной методике, согласно схеме 1. Была синтезирована серия ариламинов (1,2,3,4-тетрагидро-2-оксохиноксалил-3)-уксусной кислоты. Реакция протекала достаточно легко при кипячении в водном растворе этанола, выход продукта составил 55 – 60 %.

Нами была предпринята попытка синтезировать эти же производные хиноксалина с использованием в качестве субстратов моноамидов малеиновой кислоты **3** вместо *N*-арилмалеинимидов (схема 2). Оказалось, что реакция легко протекает при кипячении в *изо*-пропиловом спирте с добавкой ДМФА для улучшения растворимости. Такой подход является более рациональным, поскольку не требуется проводить сложный синтез *N*-арилмалеинимидов **1**. Целевые продукты были получены с большей степенью чистоты и с большим выходом – около 70 % на последней стадии.



Осуществление синтеза ариламинов (1,2,3,4-тетрагидро-2-оксохиноксалил-3)-уксусной кислоты на основе моноамидов малеиновой кислоты указывает на возможность получения и других производных (1,2,3,4-тетрагидро-2-оксохиноксалил-3)-уксусной кислоты. Имеются данные о взаимодействии *NH*-кислот, а именно производных фталазина и пиридазина, с диэтиловым эфиром малеиновой кислоты [8]. Это свидетельствует о том, что нуклеофильные частицы способны достаточно легко взаимодействовать с активированной двойной связью сложных эфиров малеиновой кислоты. Действительно, например, этил-(1,2,3,4-

тетрагидро-2-оксохиноксалил-3)-ацетат **5** был получен взаимодействием *орто*-фенилендиамина и моноэтилового эфира малеиновой кислоты **4**. Реакция легко проходит при кипячении в *изо*-пропиловом спирте в течение 1 часа, однако выход продукта оказался невысок – 34 % (схема 3).

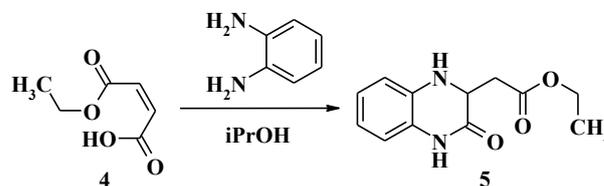


Схема 3
Scheme 3

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ЯМР ^1H 5 % растворов анализируемых соединений в DMSO-d_6 записывали на приборе «Bruker MSL-300». ИК спектры записывались на приборе ИК-Фурье «Spectrum RX1» на пластинах KBr в виде суспензии в вазелиновом масле.

Синтез ариламинов (1,2,3,4-тетрагидро-2-оксохиноксалил-3)-уксусной кислоты 2а-е из *N*-арилмалеинимидов **1.** Растворяли при нагревании на водяной бане 1,27 г (0,0117 моль) *o*-фенилендиамина в 50 мл воды и при перемешивании добавляли горячий раствор 0,0106 моль *N*-арилмалеинимида **1** в 25 мл этанола. Реакционную массу кипятили 2 часа и охлаждали. Полученный осадок фильтровали, промывали этанолом. Выход: 50 – 60 %.

Синтез ариламинов (1,2,3,4-тетрагидро-2-оксохиноксалил-3)-уксусной кислоты 2а-е из (Z)-4-оксо-4-ариламино-2-бутеновых кислот **3.** Растворяли при небольшом нагревании 5 г (0,024 моль) (Z)-4-оксо-4-ариламино-2-бутеновой кислоты **3** в смеси 30 мл *изо*-пропилового спирта и 2 мл ДМФА. Затем добавляли 2,83 (0,024 моль) *o*-фенилендиамина и кипятили в течение 1 часа. Реакционную смесь охлаждали и смешивали с 200 мл холодной воды. Образовавшийся кристаллический осадок фильтровали, промывали *изо*-пропиловым спиртом. Выход: 64 – 75 %.

***l*-Толиламид (1,2,3,4-тетрагидро-2-оксохиноксалил-3) уксусной кислоты (2а).** ИК, cm^{-1} : 3385, 3280, 3203, 3066 (NH), 1678 (C=O), 1649 (IA C=O), 1540 (IIA C=O), 1517 (Ar), 816 (1,4-замещение Ar), 737 (1,2-замещение Ar). ЯМР ^1H ($^2\text{H}_6$) ДМСО) δ , J (Гц): 2,3 (3H, s); 2,6 (1H, d, $J = 15,5$); 2,9 (1H, d, $J = 15,2$); 4,2 (1H, m); 5,85 (1H, s); 6,6 (1H, m); 6,74 (3H, m); 7,06 (2H, d, $J = 8,1$); 7,46 (2H, d, $J = 8,1$); 9,85 (1H, s); 10,2 (1H, s).

Фениламид (1,2,3,4-тетрагидро-2-оксохиноксалил-3) уксусной кислоты 2b. ИК, cm^{-1} :

3386, 3349, 3275, 3144 (NH), 1669 (C=O), 1645 (IA C=O), 1551 (IIA C=O), 1604 (Ar), 749, 690 (1,2- и монозамещение Ar). ЯМР ^1H ($[\text{DMSO-}d_6]$) δ , J (Гц): 2,6 (1H, d, $J = 15,5$); 2,9 (1H, d, $J = 15,4$); 4,24 (1H, m); 5,93 (1H, s); 6,61 (1H, m); 6,76 (3H, m); 7,08 (1H, t, $J = 7,3$); 7,30 (2H, t, $J = 7,9$); 7,62 (2H, d, $J = 7,7$); 10,2 (1H, s); 10,45 (1H, s).

4-Метоксиамид (1,2,3,4-тетрагидро-2-оксохиноксалил-3) уксусной кислоты 2c. ИК, cm^{-1} : 3380, 3328, 3260, 3069 (NH), 1682 (C=O), 1640 (IA C=O), 1547 (IIA C=O), 1614 (Ar), 1252, 1034 (C-O-C), 830 (1,4-замещение Ar), 737 (1,2-замещение Ar). ЯМР ^1H ($[\text{DMSO-}d_6]$) δ , J (Гц): 2,59 (1H, d, $J = 15,2$); 2,89 (1H, d, $J = 15,6$); 3,75 (3H, s); 4,19 (1H, m); 5,9 (1H, s); 6,58 (1H, m); 6,71 (3H, m); 6,88 (2H, d, $J = 8,9$); 7,54 (2H, d, $J = 8,8$); 10,2 (1H, s); 10,5 (1H, s).

4-Хлорфениламид (1,2,3,4-тетрагидро-2-оксохиноксалил-3) уксусной кислоты 2d. ИК, cm^{-1} : 3386, 3350, 3272, 3069 (NH), 1680 (C=O), 1648 (IA C=O), 1545 (IIA C=O), 1611 (Ar), 836 (1,4-замещение Ar), 735 (1,2-замещение Ar). ЯМР ^1H ($[\text{DMSO-}d_6]$) δ , J (Гц): 2,62 (1H, d, $J = 15,7$); 2,91 (1H, d, $J = 15,1$); 4,23 (1H, m); 6,01 (1H, s); 6,62 (1H, m); 6,75 (3H, m); 7,35 (2H, d, $J = 8,2$); 7,65 (2H, d, $J = 8,2$); 10,17 (1H, s); 10,33 (1H, s).

4-Нитрофениламид (1,2,3,4-тетрагидро-2-оксохиноксалил-3) уксусной кислоты 2e. ИК, cm^{-1} : 3389, 3355, 3278, 3070 (NH), 1687 (C=O), 1651 (IA C=O), 1549 (IIA C=O), 1599 (Ar), 1503, 1346 (NO_2); 854, 735 (1,4- и 1,2-замещение Ar). ЯМР ^1H ($[\text{DMSO-}d_6]$) δ , J (Гц): 2,66 (1H, d, $J = 15,6$); 2,98 (1H, d, $J = 15,4$); 4,3 (1H, m); 6,07 (1H, s); 6,67 (1H, m); 6,82 (3H, m); 7,87 (2H, d, $J = 9,2$); 8,20 (2H, d, $J = 8,8$); 10,34 (1H, s); 10,82 (1H, s).

Этил-(1,2,3,4-тетрагидро-2-оксохиноксалил-3)-ацетат 5. Растворяли 2 г (0,0185 моль) *о*-фенилендиамина в 5 мл *изо*-пропилового спирта. К полученному раствору добавляли 2,93 г

(0,0203 моль) моноэтилового эфира малеиновой кислоты **4** и кипятили в течение 1 часа. Охлажденную реакционную смесь смешивали с 80-100 мл холодной воды. Продукт выпадал в виде смолы, которая после промывки водой кристаллизуется. Продукт очищали перекристаллизацией из этанола. Выход: 34 %. $T_{\text{пл}} = 97-100$ °C. ИК, cm^{-1} : 3365, 3200, 3059 (NH), 1712, 1673 (C=O), 1506 (Ar), 1200, 1034 (C-O-C), 742 (1,2-замещение Ar). ЯМР ^1H ($[\text{DMSO-}d_6]$) δ , J (Гц): 1,2 (3H, t, $J = 7,1$); 2,6 (1H, d, $J = 15$); 2,75 (1H, d, $J = 18$); 4,1 (3H, m); 5,9 (1H, s); 6,6 (1H, t, $J = 7,2$); 6,7 (3H, m); 10,25 (1H, s).

ЛИТЕРАТУРА

1. Refaat H.M., Moneer A.A., Khalil O.M. // Arch. Pharm. Res. 2004. V. 27. P. 1093-1098.
2. Kurasawa Y., Muramatsu M., Yamazaki K. // J. Heterocyclic Chem. 1986. V. 23. P. 1391-1394.
3. Sarges R., Howard H. R., Browne R.G. // J. Med. Chem. 1990. V. 33. P. 2240-2254.
4. Su D., Bock M. G. US Patent 2005/0020591. 2005.
5. Мамедов В.А., Сайфина Д.Ф. // Успехи химии 2010. Т 79. Вып. 5. С. 395-415; Mamedov V.A., Saiyфина D.F. // Russian Chemical Reviews. 2010. V. 79. N 5. P. 351.
6. Десенко С.М., Орлов В.Д. Азагетероциклы на основе ароматических непредельных кетонов. Харьков: Фолио. 1998. 148 с.; Desenko S.M., Orlov V.D. Azoheterocycles on the base of aromatic unsaturated ketones. Khar'kov: Folio. 1998. 148 p. (in Russian).
7. Романенко В.Д., Кульчицкая Н.Е., Бурмистров С.И. // Химия гетероциклических соединений. 1973. Вып. 2. С. 264-260; Romanenko V.D., Kulchitskaya N.E., Burmistrov S.I. // Khimiya Heterocyc. Soedineniy. 1973. V. 2. P. 264-260 (in Russian).
8. Бобова Т.А., Колобов А.В., Черкалин М.С., Овчинников К.Л., Рожков С.С. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2012. Т. 55. Вып. 8. С. 3-5; Bobova T.A., Kolobov A.V., Cherkalin M.S., Ovchinnikov K.L., Rozhkov S.S. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2012. V. 55. N 8. P. 3-5 (in Russian).

Е.Е. Розаева, А.А. Загуляева, А.Ф. Бетнев, И.А. Баженов, Т.А. Обухова

ОКИСЛЕНИЕ *ТРАНС*-4-АЛКИЛЦИКЛОГЕКСИЛ-*n*-ТОЛИЛКЕТОНОВ. КИНЕТИКА. ВАЛЕНТНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ КОМПОНЕНТОВ КАТАЛИЗАТОРА. МЕХАНИЗМ РЕАКЦИИ(Ярославский государственный технический университет)
e-mail: frolovaee@rambler.ru

*Исследована реакция каталитического окисления транс-4-алкилциклогексил-*n*-толилкетон. Изучена кинетика процесса. Рассчитаны константы скорости окисления. Методом электронной спектроскопии исследованы валентные превращения компонентов катализатора.*

Ключевые слова: жидкофазное окисление, *транс*-4-алкилциклогексил-*n*-толилкетоны, *транс*-4-алкилциклогексаноилбензойные кислоты, кинетика, валентные превращения компонентов катализатора, механизм реакции

Функционализированные *n*-(*транс*-4-алкилциклогексаноил)бензойные кислоты представляют интерес как биологически активные соединения. В настоящее время в литературе отсутствует информация о методах синтеза таких соединений. Наиболее эффективными методами являются жидкофазные каталитические реакции окисления и гидрирования.

В настоящем исследовании представлены результаты жидкофазного каталитического окисления *транс*-4-алкилциклогексил-*n*-толилкетон кислородом в уксусной кислоте при 95 °С в присутствии кобальт-бромидной системы до *n*-(*транс*-4-алкилциклогексаноил)бензойных кислот (схема).

В качестве модели для изучения реакции окисления кетонов был выбран циклогексил-*n*-толилкетон (3а, ЦГТК). Выбор был обусловлен простотой методик синтеза веществ-свидетелей и хорошей растворимостью исходных и промежуточных продуктов.

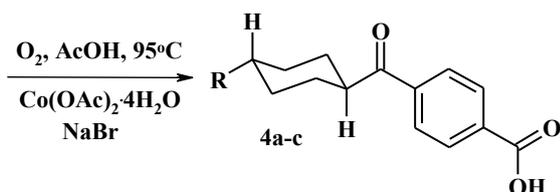
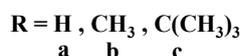
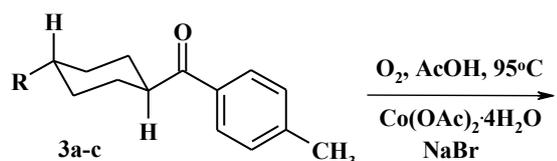


Схема. Жидкофазное каталитическое окисление *транс*-4-алкилциклогексил-*n*-толилкетон
Scheme. Liquid-phase catalytic oxidation of *транс*-4-alkylcyclohexyl-*p*-tolylketones

На рис. 1 представлены типичные кинетические кривые расхода субстрата и накопления продуктов реакции. В ходе реакции происходит расход субстрата (3а), образование альдегида, концентрация которого проходит через максимум, и *n*-(циклогексаноил)бензойной кислоты (4а, ЦГКБК). Помимо целевого продукта при конверсии субстрата выше 50 % начинается постепенное образование терефталевой (ТФК) и адипиновой кислот (АК), выпадающих в осадок в ходе реакции. Также образуется небольшое количество 4-(циклогексаноил)бензилбромида.

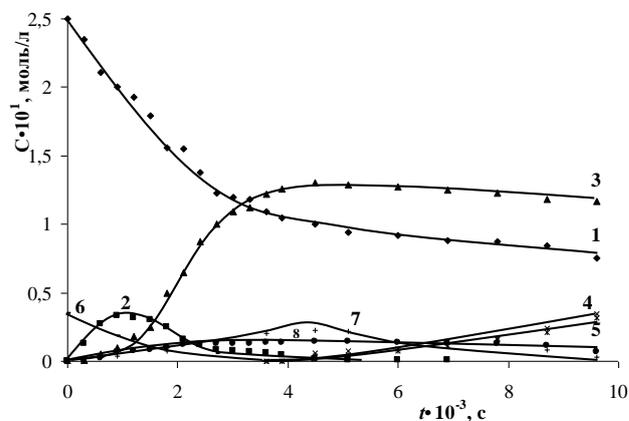


Рис. 1. Кинетические кривые расхода субстрата и накопления продуктов окисления: 1 – 4-циклогексил-*n*-толилкетон, 2 – 4-(циклогексаноил) бензальдегид, 3 – *n*-циклогексаноил бензойная кислота, 4 – терефталевая кислота, 5 – адипиновая кислота, 6 – расходование бромид-ионов, 7 – накопление ионов кобальта III, 8 – 4-(циклогексаноил)бензилбромид
Fig. 1. Kinetic curves of substrate consumption and accumulation of oxidation products: 1 – 4-cyclohexyl-*p*-tolylketone, 2 – 4-(cyclohexanoyl)benzaldehyde, 3 – *p*-cyclohexanoylbenzoic acid, 4 – terephthalic acid, 5 – adipic acid, 6 – bromide ions consumption, 7 – accumulation of cobalt ions (III), 8 – 4-(cyclohexanoyl)benzylbromide

Состав продуктов реакции подтверждался с помощью веществ-свидетелей, полученных встречным синтезом. Строение полученных со-

единений подтверждено методами ИК и ЯМР ^1H спектроскопии.

Анализ кинетических кривых показывает, что в кобальт-бромидной системе в начальный момент идет быстрое окисление метильной группы у ароматического кольца до кислоты **4a**, протекающее без деструкции алкилциклогексильного фрагмента. При конверсии примерно 50% скорость окисления **3a** резко падает. Это совпадает с исчезновением бромид-ионов и с образованием бензилбромида, что видно на кинетических кривых (рис. 1). При этой же конверсии начинается окисление атома углерода у карбонильной группы в **4a**, протекающее с разрывом углерод-углеродной связи с образованием циклогексанона и терефталевой кислоты, т.е. окисление происходит по классическому механизму окисления кетонов.

Циклогексанон в наших условиях окисляется до адипиновой кислоты. Разрыв другой углерод-углеродной связи не происходит вследствие сопряжения карбонильной группы и ароматического кольца. Таким образом, это доказывает наличие в молекуле двух реакционных центров, окисление которых идет строго последовательно (рис. 1). Установленная последовательность позволила разработать удобный метод выделения целевых продуктов реакции [1, 2].

При окислении *транс*-4-метилциклогексил-*n*-толилкетона (**3b**) и *транс*-4-*трет*-бутилциклогексил-*n*-толилкетона (**3c**) кислородом в уксусной кислоте в присутствии кобальт-бромидной системы было показано, что формы кинетических кривых окисления аналогичны модельному соединению. Окислению подвергается исключительно метильная группа у ароматического кольца. Деструкции алкилциклогексильного фрагмента также не происходит.

При математическом описании процесса нами была построена формально-кинетическая модель реакции каталитического окисления метильной группы циклогексил-*n*-толилкетона, которую можно представить в виде последовательных реакций:



Было обнаружено, что зависимость концентрации субстрата от времени линеаризуется в координатах $\ln [\text{ЦГТК}]$ от t (рис. 2). Это свидетельствует о первом порядке реакции по субстрату.

Тогда систему дифференциальных уравнений для математического описания реакции окисления ЦГТК можно представить следующим образом:

$$\frac{d[\text{ЦГТК}]}{dt} = -k_1[\text{ЦГТК}]$$

$$\frac{d[\text{ЦГБА}]}{dt} = k_1[\text{ЦГТК}] - k_2[\text{ЦГБА}]$$

$$\frac{d[\text{ЦГКБК}]}{dt} = k_2[\text{ЦГБА}]$$

При решении системы дифференциальных уравнений, описывающих данный процесс, с оптимизацией параметров k_1 и k_2 с помощью метода Рунге – Кутты были получены следующие значения констант скоростей: $k_1 = (1,63 \pm 0,14) \cdot 10^{-4} \text{ c}^{-1}$, $k_2 = (2,81 \pm 0,23) \cdot 10^{-3} \text{ c}^{-1}$. Расчетные значения критерия Фишера $F_{\text{оп}} = 2,74$ меньше табличного $F_{\text{табл}} = 5,72$, что подтверждает совпадение экспериментальных и расчетных значений концентраций углеводорода и продуктов окисления во времени. Созданная модель адекватно описывает полученные экспериментальные данные.

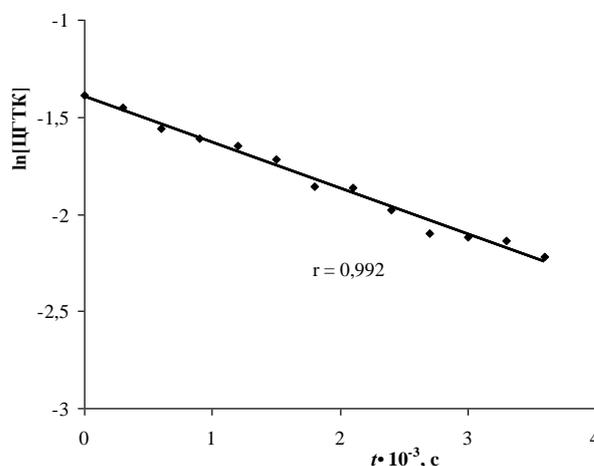


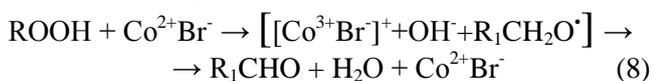
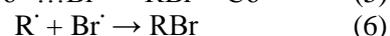
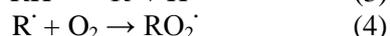
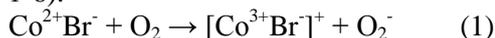
Рис. 2. Зависимость $\ln[\text{ЦГТК}]$ от времени
Fig. 2. Dependence of $\ln[\text{ЦГТК}]$ on time

При построении математической модели соединения **3b** были получены значения констант k_1 и k_2 с помощью метода Рунге – Кутты: $k_1 = (1,09 \pm 0,18) \cdot 10^{-4} \text{ c}^{-1}$, $k_2 = (2,92 \pm 0,27) \cdot 10^{-3} \text{ c}^{-1}$. Исходя из полученных данных, можно утверждать, что механизмы [3] их окисления идентичны.

При изучении валентных превращений с помощью электронной спектроскопии было показано, что реакции протекают через образование кобальт-бромидного комплекса и при этом происходит изменение валентных форм компонентов катализатора [3, 4]. При окислении метильной группы основная часть кобальта находится в двухвалентной форме, что связано с протеканием следующей реакции: $\text{Co}^{3+} + \text{Br}^- \leftrightarrow \text{Co}^{2+}\text{Br}^{\cdot}$. В дальнейшем происходит преимущественное накопление трехвалентной формы кобальта. Этот момент связан с началом окисления атома углерода у кар-

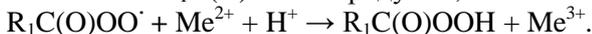
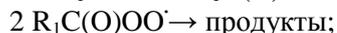
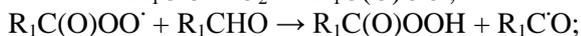
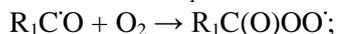
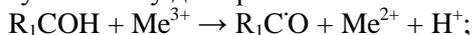
бонильной группы.

Полученные данные о кинетических закономерностях и валентных превращениях катализатора совпадают с литературными данными по окислению метильной группы метиларенов в указанной системе [3]. В начале реакции при смешении исходных реагентов в системе образуется кобальт-бромидный комплекс. При подаче молекулярного кислорода в систему комплекс расходуется с образованием катион-радикала, в ходе реакции также происходит образование бензилбромида (реакции 1-6).

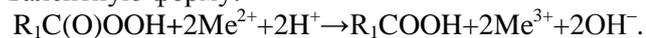


Дальнейшие превращения катион-радикала приводят к образованию альдегида. Одновременно происходит накопление трехвалентного кобальта.

Реакция окисления альдегида происходит по известному цепному механизму [5], через надбензойную кислоту до карбоновой кислоты.



Образующаяся надбензойная кислота быстро окисляет двухвалентный ион металла в трехвалентную форму:



Окисление альдегидов сопровождается накоплением трехвалентной формы металла-катализатора независимо от типа обрыва.

Как уже указывалось, при конверсии примерно 50% начинается окисление атома углерода у карбонильной группы, протекающее по классическому механизму окисления кетонов. Из полученных данных следует, что окисление метильной группы протекает в присутствии всех компонентов кобальт-бромидной системы, а окисление

атома углерода у карбонильной группы – исключительно в присутствии трехвалентной формы кобальта. Это свидетельствует о том, что окисление указанных групп идет по разным механизмам и строго последовательно.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Структура всех синтезированных продуктов была подтверждена с помощью метода ЯМР ^1H спектроскопии (прибор Bruker MSL-300 с рабочей частотой 300 МГц, растворитель ДМСО- d_6 , стандарт ТМС) и ИК-спектроскопии (прибор «Spectrum RX1»).

***n*-(Циклогексаноил)бензойная кислота (4a).** Т. пл. 181-183 °С. Найдено, %: С 72,23; Н 6,81. $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{O}_3$. Вычислено, %: С 72,41; Н 6,89. ЯМР ^1H , δ , м.д., **4a**: 13,12 (с, 1H), 8,10...7,95 (м, 4H), 3,38 (т, 1H, $J=9,0$ Гц), 1,82...1,65 (м, 5H), 1,50...1,15 (м, 5H); ***n*-(транс-4-метилциклогексаноил)бензойная кислота (4b)**: Найдено, %: С 73,09; Н 7,24. $\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{O}_3$. Вычислено, %: С 73,17; Н 7,32. 13,12 (с, 1H); 8,08...7,90 (м, 4H); 3,35 (тт, 1H, $J=12,6$ Гц, $J=3,2$ Гц); 1,80...1,67 (м, 5H); 1,60...1,25 (м, 4H); 0,90 (д, 3H $J=7,2$ Гц); ***n*-(транс-4-трет-бутилциклогексаноил)бензойная кислота (4c)**: Найдено, %: С 74,95; Н 8,26. $\text{C}_{18}\text{H}_{24}\text{O}_3$. Вычислено, %: С 75,00; Н 8,33. 13,12 (с, 1H); 8,10...7,95 (м, 4H); 3,38 (тт, 1H, $J=12,6$ Гц, $J=3,2$ Гц); 1,86...1,70 (м, 5H); 1,51...1,14 (м, 4H); 0,82 (с, 9H).

ЛИТЕРАТУРА

1. **Фролова Е.Е.** // Хим. технология. 2011. № 8. С. 491-493;
Frolova E.E. // Khim. Tekhnol. 2011. N 8. P. 491-493 (in Russian).
2. **Фролова Е.Е.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2011. Т. 54. Вып. 9. С. 30-31;
Frolova E.E. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2011. V. 54. N 9. P. 30-31 (in Russian).
3. **Красников С.В.** Жидкофазное окисление метилфенилдамантанов кислородом в присутствии металлов переменной валентности. Дис ...к.х.н. Ярославль.: ЯГТУ. 2005. 110 с.;
Krasnikov S.V. Liquid-phase oxidation of methylphenyladamantanes by oxygen in the presence of variable valence metals. Dissertation for candidate degree on chemical sciences. Yaroslavl: YSTU. 2005. 110 p. (in Russian).
4. **Rozaeva E.E.** // Book of abstracts of International conference "Catalysis in organic synthesis". M. Russia. 2012. P. 317.

М.Е. Соловьев, Е.А. Курганова, Ю.Б. Румянцева, Г.Н. Кошель, А.С. Фролов

АНАЛИЗ ТЕРМОДИНАМИКИ РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ ЭТИЛ- И ИЗОПРОПИЛБЕНЗОЛА В ПРИСУТСТВИИ *N*-ГИДРОКСИФТАЛИМИДА С ПОМОЩЬЮ КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИХ РАСЧЕТОВ

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

*С целью обоснования роли *N*-гидроксифталимида в процессе окисления этилбензола и изопропилбензола до гидропероксидов квантово-химическим методом функционала плотности DFT B3LYP/6-31** с использованием программного комплекса Firefly были рассчитаны энтальпии реакции инициирования, реакции отрыва атома водорода от углеводородов *N*-оксифталимидным радикалом и реакции взаимодействия *N*-гидроксифталимида с пероксидными радикалами исследуемых углеводородов.*

Ключевые слова: этилбензол, изопропилбензол, жидкофазное окисление, *N*-гидроксифталиимид

Окислительные превращения алкилароматических углеводородов (ААУ) до гидропероксидов лежат в основе перспективных методов получения разнообразных кислородсодержащих органических соединений – алкилфенолов и алифатических кетонов, которые находят широкое применение в синтезе полимерных материалов, обладающих комплексом ценных свойств [1].

Одним из способов повышения эффективности процесса жидкофазного окисления ААУ является использование в качестве гомогенного катализатора *N*-гидроксифталимида (*N*-ГФИ, ХО-Н) и его производных, что позволяет повысить конверсию углеводородов в 2-3 раза при селективности образования гидропероксидов более 90 % [2,3]. Вместе с тем, не все детали этих процессов в настоящее время являются достаточно ясными. Это, прежде всего, относится к механизму образования *N*-оксифталимидного радикала (Х-О•) и его дальнейших превращений. Для обоснования роли *N*-ГФИ был проведен термодинамический анализ возможных вариантов реакций образования *N*-оксифталимидного радикала и его взаимодействия с углеводородами на стадии зарождения и развития кинетических цепей окисления, а также представлены результаты квантово-химических расчетов энтальпии основных стадий процесса окисления ААУ с использованием *N*-ГФИ.

Вычисление термодинамических функций реакций и исследование электронной структуры соединений осуществлялось квантово-химическим методом функционала плотности DFT B3LYP/6-31** [4] с использованием программного комплекса Firefly [5]. Расчет радикалов проводился с использованием формализма UHF. Данный метод в настоящее время относится к числу лучших по соотношению точность/скорость вы-

числений для энергий атомизации углеводородов, а также азот- и кислородсодержащих соединений, близких к рассматриваемым в настоящей работе [6]. В процессе вычислений для индивидуальных соединений и радикалов выполнялась оптимизация геометрии и вычислялись термодинамические функции в состоянии идеального газа в приближении «жесткий ротатор – гармонический осциллятор», при этом достижение экстремумов на поверхностях потенциальной энергии контролировали по условию положительной определенности матрицы Гессе (вторых производных потенциальной энергии). Энтальпию реакций вычисляли как разности соответствующих величин для продуктов реакций и реагентов при стандартных условиях.

Жидкофазное окисление этилбензола (ЭБ) и изопропилбензола (ИПБ) проводили на установке проточно-замкнутого типа. В стеклянный реактор емкостью 10 см³ загружали 4 см³ углеводорода и рассчитанное количество катализатора *N*-ГФИ, подавали кислород при атмосферном давлении, заданной температуре и непрерывном перемешивании. В ходе процесса следили за скоростью поглощения кислорода. По окончании реакции оксидат анализировали на содержание гидропероксида йодометрическим методом анализа и на содержание кислот.

Известно, что жидкофазное окисление алкилароматических углеводородов до гидропероксидов протекает по радикально-цепному механизму через элементарные стадии зарождения, роста и обрыва цепи [7]. Реакция зарождения цепей связанная с появлением в реакционной среде пероксидных радикалов, как правило, протекает с индукционным периодом, для сокращения которого вводят различного рода инициаторы, при жидкофазном окислении – ИПБ, ЭБ. Было установлено,

что при температуре 100-120°C в отсутствие инициатора данные углеводороды практически не окисляются. В то же время, при введении в исходный углеводород *N*-ГФИ в количестве 2-3 % масс. реакция окисления с образованием гидропероксидов начинается практически без индукционного периода и затем протекает с достаточно высокой скоростью (рисунок).

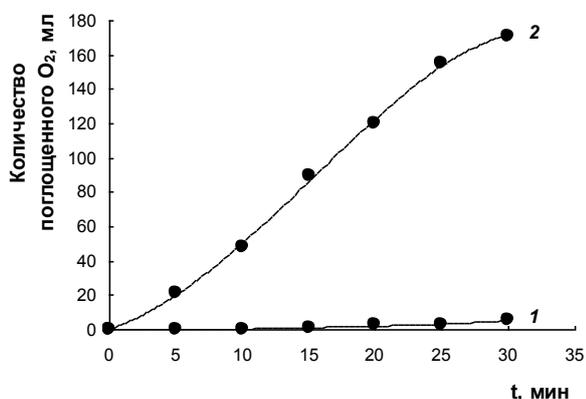


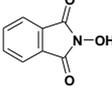
Рис. Окисление изопропилбензола кислородом воздуха: 1 – без введения *N*-гидроксифталимида; 2 – в присутствии *N*-гидроксифталимида. Температура 120 °С, содержание *N*-гидроксифталимида 2,7 % масс

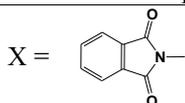
Fig. Oxidation of isopropylbenzene with air oxygen: 1 – no introduction of *N*-hydroxyphthalimide; 2 – in the presence of *N*-hydroxyphthalimide. Temperature is 120 °С, the content of *N*-hydroxyphthalimide is 2.7 %

Таблица 1

Характеристика электронной структуры *N*-гидроксифталимида

Table 1. Characteristics of the electronic structure of *N*-hydroxyphthalimide

Основные параметры	
Энтальпия реакции $X-O-H \rightarrow X-O^{\bullet} + H_2$, кДж/моль	311
Длина связи $X-O-H$, нм	0,0982
Заряд по Малликену на атоме О группы $-OH$, а.е.	-0,945
Заряд по Малликену на атоме Н группы $-OH$, а.е.	0,382
Заряд по Малликену на атоме О в радикале $X-O^{\bullet}$, а.е.	-0,881
Спиновая плотность на атоме О в радикале $X-O^{\bullet}$, а.е.	0,072



Это явление, по-видимому, можно объяснить взаимодействием *N*-ГФИ с кислородом по реакции (1):



Таким образом, можно полагать, что *N*-ГФИ обладает свойствами инициатора. С помощью квантово-химических расчетов были определены характеристики параметров электронной структуры *N*-ГФИ (табл. 1), которые косвенно подтверждают его иницирующую способность в реакциях жидкофазного окисления углеводородов до гидропероксидов.

Особый интерес представляет сравнение возможных вариантов иницирования реакции окисления ААУ в присутствии *N*-ГФИ. В табл. 2 приведены результаты расчета энтальпий трех вариантов возможных реакций иницирования окисления углеводородов с использованием *N*-ГФИ. Реакция (2) соответствует бимолекулярному радикальному распаду *N*-ГФИ без участия кислорода, а реакции (1) и (3) представляют собой, соответственно, би- и тримолекулярную реакции иницирования с участием кислорода.

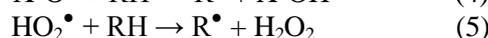
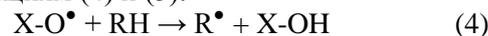
Таблица 2

Энтальпии реакций иницирования окисления углеводородов с использованием *N*-гидроксифталимида

Table 2. Enthalpies of reactions of the initiation of hydrocarbons oxidation with the use of *N*-hydroxyphthalimide

Реакция иницирования	Энтальпия реакции, кДж/моль
$X-OH + O_2 \rightarrow X-O^{\bullet} + HO_2^{\bullet}$ (1)	125
$2 X-OH \rightarrow X-O^{\bullet} + H_2$ (2)	186
$2X-OH + O_2 \rightarrow 2X-O^{\bullet} + H_2O_2$ (3)	112

Как видно, тримолекулярная реакция (3) с участием кислорода является наиболее энергетически выгодной. Однако на практике наиболее вероятным вариантом иницирования является реакция (1), поскольку концентрация *N*-ГФИ в реакционной смеси достаточно мала. Само значение энтальпии реакции (1) соответствует типичным значениям энтальпий реакций мономолекулярного распада обычно применяющихся инициаторов окисления, что подтверждает возможность применения *N*-ГФИ в качестве инициатора. Образующиеся в результате реакции (1) *N*-оксифталимидный радикал ($X-O^{\bullet}$) и гидропероксидный радикал (HO_2^{\bullet}) отрывают атом водорода от углеводорода и таким образом, участвуют в стадии роста цепи по реакциям (4) и (5):



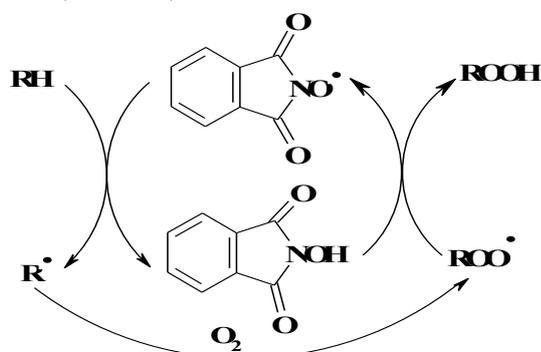
Энергия связи $O-H$ в пероксиде водорода приблизительно на 10 кДж/моль выше, чем энергия данной связи в *N*-ГФИ, поэтому гидропероксидный радикал, образующийся в реакции (1)

окисления *N*-ГФИ также будет принимать участие в реакции отрыва атома водорода от молекулы углеводорода.

Наряду с иницирующими свойствами, *N*-ГФИ обладает и свойствами катализатора процесса жидкофазного окисления ААУ до гидропероксидов. Это подтверждается тем, что *N*-ГФИ можно многократно использовать для окисления углеводородов, а скорость окисления ААУ линейно зависит от его концентрации. При этом X-OH участвует в стадии продолжения цепи с образованием пероксида (ROOH) и регенерацией радикала X-O• по реакции (6):



Движущей силой каталитической активности *N*-ГФИ является совокупность реакций (4) и (6), которые приводят к необрываемому продолжению цепи по цикловой схеме:



В табл. 3 приведены значения энтальпии реакции (4) и (5)

Таблица 3

Величины энтальпии реакций: $\text{X-O}^\bullet + \text{RH} \rightarrow \text{R}^\bullet + \text{X-OH}$ (4) и $\text{ROO}^\bullet + \text{X-OH} \rightarrow \text{X-O}^\bullet + \text{ROOH}$ (6)

Table 3. The values of the enthalpies of reactions: $\text{X-O}^\bullet + \text{RH} \rightarrow \text{R}^\bullet + \text{X-OH}$ (4) и $\text{ROO}^\bullet + \text{X-OH} \rightarrow \text{X-O}^\bullet + \text{ROOH}$ (6)

Углеводород	Энтальпия реакции, кДж/моль	
	Реакция (4)	Реакция (6)
этилбензол	37	-10
изопропилбензол	32	-15

Кафедра общей и физической химии

Результаты в табл. 3 показывают, что наибольшей склонностью к окислению должны будут обладать ААУ с третичной С-Н связью по сравнению с ароматическими углеводородами, имеющими в своей структуре вторичную С-Н связь, что хорошо согласуется с экспериментально полученными данными по окислению ЭБ и ИПБ.

Проведенный квантово-химический анализ термодинамики реакции окисления углеводородов в присутствии *N*-ГФИ позволил доказать иницирующие и каталитические свойства *N*-ГФИ в процессе жидкофазного окисления ААУ до гидропероксидов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Лебедев Н.Н. Химия и технология основного органического и нефтехимического синтеза. М.: Химия. 1988. 592 с.; Lebedev N.N. Chemistry and technology of basic organic and petrochemical synthesis. M.: Khimiya. 1988. 592 p. (in Russian).
2. Кошель Г.Н., Смирнова Е.В., Курганова Е.А., Плахтинский В.В., Шетнев А.А., Кошель С.Г., Данилова А.С. // Химическая технология. 2009. Т. 10. № 12. С. 719 – 722; Koshel G.N., Smirnova E.V., Kurganova E.A., Plakhtinskiy V.V., Shetnev A.A., Koshel S.G., Danilova A.S. // Khimicheskaya Tekhnologiya. 2009. V. 10. N 12. P. 719 – 722 (in Russian).
3. Смирнова Е.В., Курганова Е.А., Румянцева Ю.Б., Кошель Г.Н. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2012. Т. 55. Вып. 1. С. 21-24; Smirnova E.V., Kurganova E.A., Rumyantseva Yu.B., Koshel G.N. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2012. V. 55. N 1. P. 21-24 (in Russian).
4. Levine I.A. Quantum Chemistry. 5-th ed. New Jersey: UpperSaddleRiver: Prentice-Hall. 2000. 740 p.
5. <http://classic.chem.msu.su/gran/games/index.html>
6. <http://cccbdb.nist.gov>
7. Эмануэль Н.М., Денисов Е.Т., Майзус З.К. Цепные реакции окисления углеводородов в жидкой фазе. М.: Наука. 1965. 375 с.; Emanuel N.M., Denisov E.T., Maiyus Z.K. Chain reactions of oxidation of hydrocarbons in liquid-phase. M.: Nauka. 1965. 375 p. (in Russian).

СИНТЕЗ ФТОРАЛКИЛЬНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ТЕТРАФЕНИЛПОРФИРИНА

(*Ивановский государственный химико-технологический университет,

**Военная академия войск РХБ защиты и ИВ им. С.К. Тимошенко)

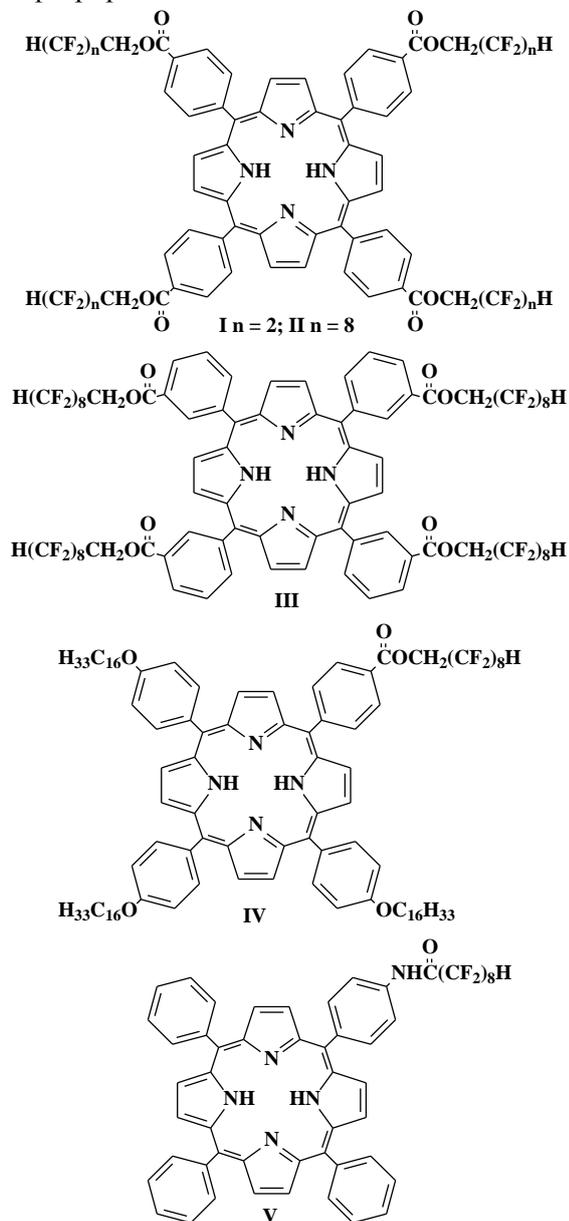
e-mail: semeikin@isuct.ru

Реакцией ацилирования тетрафенилпорфиринов с активными группами в фенильных кольцах перфторалкильными производными синтезированы перфторалкилзамещенные тетрафенилпорфирины, изучены их спектральные свойства.

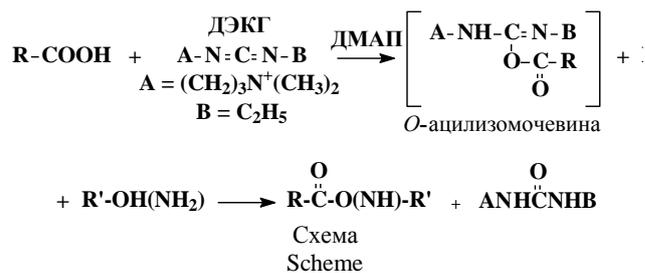
Ключевые слова: ацилирование, фторалкилзамещенные тетрафенилпорфирины

ВВЕДЕНИЕ

С целью создания новых потенциальных мезоморфных [1-4], биологически и каталитически активных соединений [5-9] разработаны методы синтеза симметричных и несимметричных порфиринов I-V, содержащих длинноцепочечные полифторированные заместители.



Для синтеза порфиринов I-V была использована реакция ацилирования, исходными соединениями служили мезо-тетрафенилпорфирины с активными группами в фенильных кольцах и коммерчески доступные полифторированные спирты. Причем, порфирины I-IV получали ацилированием полифторированных спиртов карбоксифенилпорфиринами, а V, напротив, ацилированием аминофенилпорфирина 9-H-нонановой кислотой, полученной окислением исходного 1,1,9-H-перфторнонилового спирта перманганатом калия в двухфазной системе хлористый метилен – вода с использованием в качестве катализатора межфазного переноса тетрабутиламмонийбромида, аналогично [10]. Ацилирование в обоих случаях осуществляли прямым взаимодействием спирта(амина) с карбоновой кислотой в присутствии N-диметиламинопропил-N'-этилкарбодиимид гидрохлорида (ДЭКГ) и 4-диметиламинопиридина (ДМАП) в качестве катализатора (схема) [11], что позволяет избавиться от дополнительной стадии получения соответствующих хлорангидридов, которые, в случае карбоксифенилпорфиринов, неизвестны или труднодоступны.



Низкие выходы порфиринов II-III обусловлены, на наш взгляд, полной нерастворимостью исходных карбоксифенилпорфиринов в хлористом метиле, что затрудняет образование промежуточных O-ацилмочевин, на это указывает повышение выхода при предварительном измельчении исходного порфирина под действием ультразвука. Кроме того, наличие четырех карбоксигрупп приводит к образованию смеси порфиринов, из которых только тетразамещенные порфирины хроматографически подвижны.

Введение перфторалкильных остатков в фенильные кольца порфиринов практически не сказывается на их электронных спектрах поглощения, т.к. электронные эффекты перфторалкильных заместителей не передаются на хромофорную систему порфиринового цикла. В ИК спектрах появляются интенсивные полосы валентных колебаний связей C-F около 1210 см^{-1} , а в случае амидопорфирина **V** и полоса колебаний карбонильной группы при 1639 см^{-1} . В спектрах ^1H ЯМР имеется характерный резонансный триплет триплетов 3-*H* (**I**) или 9-*H* (**II-V**) протонов перфторалкильных остатков около 6,10 м.д. с КСС 52 Hz на геминальных атомах фтора и 5 Hz – на вицинальных атомах фтора и триплет около 5,05 м.д. для 1-*H* протонов (**I-IV**) с КСС около 13,3 Hz – на вицинальных атомах фтора. Следует отметить, что порфирин **III** неожиданно оказался очень слабо растворим в большинстве растворителей и поэтому его ^1H ЯМР спектр пришлось снимать с добавкой трифторуксусной кислоты в дейтерохлороформ.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Электронные спектры поглощения (ЭСП) снимали на сканирующем спектрометре СПЕК ССП-715 в хлороформе, инфракрасные спектры (ИК) на спектрометре Avatar 360 FT-IR для таблеток с бромидом калия, спектры протонного магнитного резонанса (^1H ЯМР) на спектрометре Bruker 500 в дейтерохлороформе (внутренний стандарт ТМС). Тонкослойную хроматографию (ТСХ) осуществляли на пластинах силуфола.

5,10,15,20-тетракис[4'-(перфтор-1'',1'',3''-*H*-пропилоксикарбонил)-фенил]порфин (I). Смесь 50 мг (0,063 ммоль) 5,10,15,20-тетракис(4'-карбоксифенил)-порфирина [12], 0,5 мл (5,5 ммоль) *n*-перфтор-1,1,3-*H*-пропилового спирта, 34 мг (0,278 ммоль) ДМАП и 100 мг (0,522 ммоль) ДЭКГ растворяли в 15 мл осушенного хлористого метилена и перемешивали при охлаждении до $0\text{ }^\circ\text{C}$ в течение полутора часов, а затем при комнатной температуре до полного прохождения реакции (2 суток, ТСХ). Реакционную массу хроматографировали на силикагеле, элюируя хлористым метиленом, элюат упаривали и порфирин осаждали метанолом, отфильтровывали, промывали и высушивали на воздухе при $70\text{ }^\circ\text{C}$. Выход 51 мг (64,8%). $R_f = 0,72$ (бензол). ЭСП, $\lambda_{\text{макс.}}$, нм (lg ϵ): 647,0 (3,77); 590,6 (3,91); 550,8 (4,04); 516,0 (4,35); 421,0 (5,68). ИК, ν , см^{-1} : 1734,1 (-O-CO-); 1273,0 (C-F). ^1H ЯМР (вн. ст. ТМС) δ , м.д.: 8,86s (8H, β -H); 8,51d (8H, $J = 8,2\text{ Hz}$, 2',6'-H); 8,38d (8H, $J = 8,2\text{ Hz}$, 3',5'-H); 6,11tt (4H, $^1J = 51,9\text{ Hz}$, $^2J = 5,1\text{ Hz}$, 3''-H); 5,06t (8H, $^3J = 13,3\text{ Hz}$, 1''-H); -2,78s (2H, NH).

5,10,15,20-тетракис[4'-(перфтор-1'',1'',9''-*H*-нонилоксикарбонил)-фенил]порфин (II).

А. Смесь 100 мг (0,126 ммоль) 5,10,15,20-тетракис(4'-карбоксифенил)-порфирина, 470 мг (1,088 ммоль) *n*-перфтор-1,1,9-*H*-нонилового спирта, 67 мг (0,548 ммоль) ДМАП и 200 мг (1,043 ммоль) ДЭКГ растворяли в 25 мл осушенного хлористого метилена и перемешивали при охлаждении до $0\text{ }^\circ\text{C}$ в течение полутора часов, а затем при комнатной температуре до полного прохождения реакции (2 суток, ТСХ). Порфирин выделяли хроматографией реакционной массы на силикагеле. Элюат упаривали, продукт осаждали метанолом, отфильтровывали, промывали метанолом и высушивали на воздухе при $70\text{ }^\circ\text{C}$. Выход 84 мг (27,2%).

Б. Смесь 100 мг (0,126 ммоль) 5,10,15,20-тетракис(4'-карбоксифенил)-порфирина в 30 мл осушенного хлористого метилена выдерживали под действием ультразвука в течение 1 часа. Затем к полученной суспензии прибавляли 250 мг (0,579 ммоль) *n*-перфтор-1,1,9-*H*-нонилового спирта, 37 мг (0,301 ммоль) ДМАП и 150 мг (0,782 ммоль) ДЭКГ и перемешивали при охлаждении до $0\text{ }^\circ\text{C}$ в течение полутора часов, а затем при комнатной температуре до полного прохождения реакции (4 суток, ТСХ). Реакционную смесь хроматографировали на силикагеле, элюируя хлористым метиленом, элюат упаривали, порфирин осаждали метанолом, осадок отфильтровывали, промывали метанолом и высушивали на воздухе при $70\text{ }^\circ\text{C}$. Выход 105 мг (33%). $R_f = 0,80$ (бензол). ЭСП, $\lambda_{\text{макс.}}$, нм (lg ϵ): 648,0 (3,84); 590,6 (3,96); 550,8 (4,08); 516,0 (4,37); 421,0 (5,67). ИК, ν , см^{-1} : 1738,3 (-O-CO-); 1210,7(C-F). ^1H ЯМР (вн. ст. ТМС) δ , м.д.: 8,85s (8H, β -H); 8,50d (8H, $J = 8,0\text{ Hz}$, 2',6'-H); 8,38d (8H, $J = 8,0\text{ Hz}$, 2',6'-H); 6,10tt (4H, $^1J = 52,0\text{ Hz}$, $^2J = 5,1\text{ Hz}$, 9''-H); 5,05t (8H, $^3J = 13,3\text{ Hz}$, 1''-H); -2,79bs (2H, NH).

5,10,15,20-тетракис[3'-(перфтор-1'',1'',9''-*H*-нонилоксикарбонил)-фенил]порфин (III).

Смесь 100 мг (0,126 ммоль) 5,10,15,20-трис(3'-карбоксифенил)-порфирина [12] и 30 мл осушенного хлористого метилена подвергали действию ультразвука в течение 1 часа. К полученной суспензии добавляли 250 мг (0,579 ммоль) *n*-перфтор-1,1,9-*H*-нонилового спирта, 37 мг (0,301 ммоль) ДМАП и 150 мг (0,782 ммоль) ДЭКГ и перемешивали на магнитной мешалке при охлаждении до $0\text{ }^\circ\text{C}$ в течение полутора часов, а затем при комнатной температуре до полного прохождения реакции (5 суток, ТСХ). Реакционную смесь хроматографировали на силикагеле, элюируя хлористым метиленом, элюат упаривали, порфирин осаждали метанолом, осадок отфильтровывали,

промывали метанолом и высушивали на воздухе при 70 °С. Выход 78 мг (25,2%). Rf = 0,77 (бензол). ЭСП, $\lambda_{\text{макс.}}$, нм (lg ϵ): 649,4 (3,91); 589,0 (3,93); 548,3 (3,99); 515,0 (4,37); 419,6 (5,72). ИК, ν , см⁻¹: 1741,0 (-O-CO-); 1210,0 (C-F). ¹H ЯМР (вн. ст. ТМС) δ , м.д.: 9,28s (4H, 2'-H); 8,81-8,88m (4H, 6'-H); 8,73s; 8,75s (12H, 4'-H+ β -H); 8,21t (4H, J = 7,5 Hz; 5'-H); 6,05t (4H, ¹J = 52 Hz; 9''-H); 5,10t (8H, ²J = 16,4 Hz, 1''-H); -0,76bs (4H, NH) (CDCl₃-TFA).

5-[4'-(перфтор-1'',1'',9''-H-нонилоксикарбонил)фенил]-10,15,20-трис(4'''-H-гексадецилоксифенил)порфин (IV). Смесь 52 мг (0,038 ммоль) 5-(4'-карбоксифенил)-10,15,20-трис(4'''-гексадецилоксифенил)порфина, 33,5 мг (0,078 ммоль) *n*-перфтор-1,1,9-*H*-нонилового спирта, 6,5 мг (0,053 ммоль) ДМАП и 15 мг (0,070 ммоль) ДЭКГ растворяли в 15 мл осушенного хлористого метилена и перемешивали при охлаждении до 0°С в течение полутора часов, а затем при комнатной температуре до полного прохождения реакции (4 суток, ТСХ). Реакционную смесь хроматографировали на силикагеле, элюируя хлористым метиленом, элюат упаривали, порфирин осаждали метанолом, осадок отфильтровывали, промывали метанолом и высушивали на воздухе при комнатной температуре. Выход 30,5 мг (44,7%). Rf = 0,83 (бензол). ЭСП, $\lambda_{\text{макс.}}$, нм (lg ϵ): 650,6 (3,53); 593,0 (3,85); 556,0 (3,92); 519,0 (4,16); 423,0 (5,58). ИК, ν , см⁻¹: 1737,8 (-O-CO-); 1211,3 (C-F). ¹H ЯМР (вн. ст. ТМС) δ , м.д.: 8,94d (2H, J = 4,2 Hz, 2,8-H); 8,92s (4H, 12,13,17,18-H); 8,80d (2H, J = 4,2 Hz, 3,7-H); 8,50d (2H, ¹J = 8,1 Hz, 2',6'-H); 8,40d (2H, ¹J = 8,1 Hz, 3',5'-H); 8,15d (6H, ²J = 8,5 Hz, 2''',6'''-H); 7,32d (6H, ²J = 8,5 Hz, 3''',5'''-H); 6,12tt (1H, ³J = 51,9 Hz, ⁴J = 5,0 Hz, 9''-H); 5,06t (2H, ⁵J = 13,3 Hz, 1''-H); 4,28t (6H, ⁶J = 7,0 Hz, OCH₂); 2,02qv (6H, ⁶J = 7,0 Hz, CH₂); 1,66qv (12H, ⁶J = 7,0 Hz, CH₂); 1,52qv (6H, ⁶J = 7,0 Hz, CH₂); 1,45qv (6H, ⁶J = 7,0 Hz, CH₂); 1,26-1,41m (54H, CH₂); 0,92t (9H, ⁶J = 7,0 Hz, CH₃); -2,71bs (2H, NH).

5-[4'-(перфтор-8''-H-октилкарбониламино)фенил]-10,15,20-трифенилпорфин (V). Смесь 50 мг (0,079 ммоль) 5-(4'-аминофенил)-10,15,20-трифенилпорфина [13,14], 112 мг (0,259 ммоль) *n*-перфтор-8-*H*-нонановой кислоты, 11 мг (0,092 ммоль) ДМАП и 34,5 мг (0,180 ммоль) ДЭКГ растворяли в 15 мл осушенного хлористого метилена и перемешивали при охлаждении до 0°С в течение полутора часов, а затем при комнатной температуре до полного прохождения реакции (3 суток, ТСХ). Реакционную смесь хроматографировали на силикагеле, элюируя хлористым метиленом, элюат упаривали, порфирин осаждали метанолом, осадок отфильтровывали, промывали метанолом и высушивали на воздухе при 70 °С. Выход 47 мг

(55,8%). Rf = 0,47 (бензол). ЭСП, $\lambda_{\text{макс.}}$, нм (lg ϵ): 646,0 (3,32); 590,0 (3,58); 551,0 (3,83); 516,0 (4,26); 419,0 (5,71). ИК, ν , см⁻¹: 1638,7 (-NH-CO-); 1212,3 (C-F). ¹H ЯМР (вн. ст. ТМС) δ , м.д.: 8,90d (2H, J = 4,6 Hz, 2,8-H); 8,88s (4H, 12,13,17,18-H); 8,86d (2H, J = 4,6 Hz, 3,7-H); 8,30d (2H, ¹J = 8,3 Hz, 2',6'-H); 8,24d (6H, ²J = 7,5 Hz, *o*-H-Ph); 8,01d (2H, ¹J = 8,3 Hz, 3',5'-H); 7,82-7,77m (10H, *m,p*-H-Ph, 4'-NH); 6,13tt (1H, ³J = 51,9 Hz, ⁴J = 5,0 Hz, 8''-H); -2,75s (2H, NH).

5-(4'-оксикарбонилфенил)-10,15,20-трис(4'''-гексадецилокси-фенил)порфин (VI). При кипении к раствору 2 мл (26,9 ммоль) трифторуксусной кислоты в 300 мл *n*-ксилола под аргоном постепенно прибавляли раствор 3,0 г (18,27 ммоль) 4-метоксикарбонилбензальдегида, 18,9 г (54,5 ммоль) 4-гексадецилоксибензальдегида и 5,0 мл (72,2 ммоль) пиррола в 50 мл *n*-ксилола. Смесь кипятили 0,5 ч под аргоном и затем 1 ч при пропускании тока воздуха, далее отгоняли растворитель с водяным паром, остаток высушивали на воздухе при 70 °С. Смесь порфиринов растворяли в хлористом метилена и хроматографировали на силикагеле, а затем в бензоле на оксиде алюминия II степени активности по Брокману. Вторую порфириновую зону упаривали, осаждали метанолом и высушивали при комнатной температуре на воздухе. Полученный 5-(4'-метоксикарбонилфенил)-10,15,20-трис(4'''-гексадецилоксифенил)порфин кипятили 4 ч в растворе 5,0 г (89,1 ммоль) гидроксида калия в 10 мл воды и 150 мл пропилового спирта. Далее добавляли к реакционной массе воду и выпавший осадок отфильтровывали, промывали водой и высушивали. Выход калиевой соли – 3,2 г. Калиевую соль растворяли в хлористом метилена, встряхивали с 5%-ным раствором соляной кислоты и далее отмывали в делительной воронке раствор до перехода окраски с зеленой на красную, затем раствор упаривали и осаждали кислоту метанолом, отфильтровывали и высушивали на воздухе при комнатной температуре. Выход 2,4 г (9,6%). Rf = 0 (бензол). ЭСП $\lambda_{\text{макс.}}$, нм, (lg ϵ): 649 (3,83); 593 (3,82); 555 (4,00); 518 (4,16); 421 (5,43) (CHCl₃). ¹H ЯМР (вн. ст. ТМС) δ , м.д.: 8,91m (6H, β -H); 8,81m (2H, β -H); 8,49m (2H, 2',6'-H); 8,35m (2H, 3',5'-H); 8,13m (6H, 2'',6''-H); 7,29m (6H, 3'',5''-H); 4,27t (6H, OCH₂); 2,01m (6H, CH₂); 1,65m (6H, CH₂); 1,51m (6H, CH₂); 1,30m (33H, CH₂); 0,91t (9H, CH₃); -2,72bs (2H, NH) (CDCl₃).

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Президента РФ для государственной поддержки ведущих научных школ РФ (НШ-3993.2012.3) и Российского фонда фундаментальных исследований (гранты №13-03-00615, 13-03-01343).

ЛИТЕРАТУРА

1. **Быкова В.В., Усольцева Н.В., Ананьева Г.А., Семейкин А.С., Карманова Т.В.** // Жидкие кристаллы и их практическое использование. 2007. Т. 22. Вып. 4. С. 67-74; **Bykova V.V., Usol'tzeva N.V., Anan'eva G.A., Semeikin A.S., Karmanova T.V.** // Zhidkie kristally i ikh prakticheskoe ispol'zovanie. 2007. V. 22.N 4. P. 67-74 (in Russian).
2. **Быкова В.В., Усольцева Н.В., Семейкин А.С., Ананьева Г.А., Карманова Т.В., Любимова Т.В.** // Жидкие кристаллы и их практическое использование. 2008. Т. 24. Вып. 2. С. 28-34; **Bykova V.V., Usol'tzeva N.V., Semeikin A.S., Anan'eva G.A., Karmanova T.V., Lubimova T.V.** // Zhidkie kristally i ikh prakticheskoe ispol'zovanie. 2008. V. 24. N 2. P. 28-34. (in Russian).
3. **Усольцева Н.В., Быкова В.В., Ананьева Г.А., Александров А.И., Пашкова Т.В., Казак А.В., Семейкин А.С., Глазунов А.В., Любимова Т.В.** // Жидкие кристаллы и их практическое использование. 2009. Т. 30. Вып. 4. С. 37-46; **Usol'tzeva N.V., Bykova V.V., Anan'eva G.A., Aleksandrov A.I., Pashkova T.V., Kazak A.V., Semeikin A.S., Glazunov A.V., Lubimova T.V.** // Zhidkie kristally i ikh prakticheskoe ispol'zovanie. 2009. V. 30. N 4. P. 37-46 (in Russian).
4. **Любимова Т.В., Глазунов А.В., Сырбу С.А., Семейкин А.С., Быкова В.В., Жарникова Н.В., Ананьева Г.А., Усольцева Н.В.** // Жидкие кристаллы и их практическое использование. 2010. Т. 31. Вып. 1. С. 23-36; **Lubimova T.V., Glazynov A.V., Syrbu S.A., Semeikin A.S., Bykova V.V., Zharnikova N.V., Anan'eva G.A., Usol'tzeva N.V.** // Zhidkie kristally i ikh prakticheskoe ispol'zovanie. 2010. V. 31.N. 1. P. 23-36 (in Russian).
5. Успехи химии порфиринов. СПб.: НИИ химии СПбГУ. / Под ред. Голубчикова О.А. 1997. Т. 1. 384 с.;
The Advances in Porphyrin Chemistry. / Ed. Golubchikov O.A. Sankt-Peterburg, NII Khimii SpbGU. 1997. V. 1. 384 p. (in Russian).
6. Успехи химии порфиринов. СПб.: НИИ химии СПбГУ. / Под ред. Голубчикова О.А. 1999. Т. 2. 337 с.;
The Advances in Porphyrin Chemistry. / Ed. Golubchikov O.A. Sankt-Peterburg, NII Khimii SpbGU. 1999. V. 2. 337 p. (in Russian).
7. Успехи химии порфиринов. СПб.: НИИ химии СПбГУ. / Под ред. Голубчикова О.А. 2001. Т. 3. 359 с.;
The Advances in Porphyrin Chemistry. / Ed. Golubchikov O.A. Sankt-Peterburg, NII Khimii SpbGU. 2001. V. 3. 359 p. (in Russian).
8. Успехи химии порфиринов. СПб.: НИИ химии СПбГУ. / Под ред. Голубчикова О. А. 2004. Т. 4. 385 с.;
The Advances in Porphyrin Chemistry. / Ed. Golubchikov O.A. Sankt-Peterburg, NII Khimii SpbGU. 2004. V. 4. 385 p. (in Russian).
9. Успехи химии порфиринов. СПб.: НИИ химии СПбГУ. / Под ред. Голубчикова О. А. 2007. Т. 5. 323 с.;
The Advances in Porphyrin Chemistry. / Ed. Golubchikov O.A. Sankt-Peterburg, NII Khimii SpbGU. 2007. V. 5. 323 p. (in Russian).
10. **Беккер Х. и др.** Органикум. Пер. с нем. 4-е изд. М.: Мир. 2008. Т. 2. С. 28; **Baker K. et al.** Organicum. M.: Mir. 2008. V. 2. P. 28.
11. **Salnikova M.A., Lubimova T.V., Glazynov A.V., Syrbu S.A., Semeikin A.S., Koifman O.I.** // Macroheterocycles. 2013. V. 6. N 1. P. 53-58.
12. **Longo F.R., Finarely M.G., Kim J.B.** // J. Heterocycl. Chem. 1969. V. 6. P. 927-931.
13. **Kruper W.J., Chamberlin T.A., Kochanny M.** // J. Org. Chem. 1989. V. 54. N 11. P. 2753-2756.
14. **Luguya R., Jaquinod L., Fronczek F.R., Vicente M.G.H., Smith K.M.** // Tetrahedron. 2004. V. 60. P. 2757-2763.

Кафедра органической химии

УДК 543.253:543.135

О.А. Мажаева, Ю.В. Рублинецкая, В.В. Слепушкин, Ю.П. Коврига

КУЛОНОМЕТРИЧЕСКИЙ ВАРИАНТ ЛОКАЛЬНОЙ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИИ СПЛАВОВ СВИНЕЦ - СУРЬМА

(Самарский государственный технический университет)
e-mail: july_rub@mail.ru, molga07@gmail.com

Рассмотрен кулонометрический вариант локальной вольтамперометрии термических сплавов свинец-сурьма. Предложено уравнение градуировочной кривой зависимости количества электричества от состава сплава, которое использовано для разработки безэталонного способа анализа гетерогенных сплавов свинец-сурьма.

Ключевые слова: локальный электрохимический анализ, сплав свинец-сурьма, количество электричества

В локальной вольтамперометрии (ЛВА) в качестве аналитического сигнала рекомендуют [1] парциальный ток анодного растворения компонента или фазы гетерогенного сплава (i_{ϕ_i}). Определение

состава сплава производят с помощью градуировочной кривой $i_{\phi_i}=f(C_{\phi_i})$. Однако, во время параллельных измерений, в канале резиновой насадки прижимной ячейки происходит накопление продук-

тов электролиза, что приводит к изменению омического сопротивления (R_o) ячейки и уменьшению токов растворения фазы сплава. Чтобы избежать такой систематической погрешности, ячейку приходится тщательно отмывать после снятия каждой вольтамперной кривой. Это существенно увеличивает продолжительность анализа. В этой связи нами был апробирован кулонометрический вариант ЛВА сплавов Pb-Sb, в котором аналитическим сигналом является количество электричества (Q_{ϕ_i}) под кривой растворения фазы из матрицы сплава (рис. 1). В качестве градуировочного графика используется зависимость $Q_{\phi_i}=f(C_{\phi_i})$, представленная на рис. 2 (б), для случая растворения свинца из матрицы сплавов Pb-Sb. Очевидно, что данная зависимость аналогична по характеру градуировочной кривой $i_{\phi_i}=f(C_{\phi_i})$ (рис. 2, а, б) и описывается уравнением, выведенным ранее [2] для эвтектических систем сплавов с аномальной эвтектикой:

$$i_{\phi_i} = \frac{I_{\phi_i}^{\max}}{1 + \frac{C_{\phi_j} \cdot \gamma_{\phi_i} \cdot K_{\phi_i}}{C_{\phi_i} \cdot \gamma_{\phi_j}}} \quad (1)$$

и

$$Q_{\phi_i} = \frac{Q_{\phi_i}^{\max}}{1 + \frac{C_{\phi_j} \cdot \gamma_{\phi_i} \cdot K_{\phi_i}}{C_{\phi_i} \cdot \gamma_{\phi_j}}}, \quad (2)$$

где i_{ϕ_i} – парциальный ток растворения фазы, мкА; $I_{\phi_i}^{\max}$ – максимальный ток растворения чистой фазы, мкА; Q_{ϕ_i} – количество электричества, пошедшее на растворение фазы из матрицы сплава, Кл; $Q_{\phi_i}^{\max}$ – количество электричества, пошедшее на растворение чистой фазы, Кл; C_{ϕ_i} , C_{ϕ_j} – содержание фаз в сплаве, % масс.; γ_{ϕ_i} , γ_{ϕ_j} – плотности фаз, г/см³; K_{ϕ_i} – коэффициент распределения фазы в матрице сплава. Последний находят по экспериментальным данным, используя преобразование уравнений (1) и (2). Для сплавов среднее значение коэффициента распределения свинца в матрице сплава $\bar{K}_{Pb}=0,53$. Очевидно, что такой коэффициент распределения должен быть и в случае кулонометрического варианта ЛВА, так как природа сплава и механизм растворения те же. Этот факт подтверждается результатами табл. 1.

В случае локальной вольтамперометрии, для максимальных токов растворения металла ($I_{\phi_i}^{\max}$) и количества электричества ($Q_{\phi_i}^{\max}$) найдены следующие соотношения [2]:

$$I_i^{\max} = \left(\frac{Dv}{\pi R_o} \right)^{1/3} (4nFSC_H)^{2/3} \quad (3)$$

и

$$Q_i^{\max} = \left(\frac{D}{\pi} \right)^{2/3} \left(\frac{2R_o}{v} \right)^{1/3} (2nFSC_H)^{4/3}, \quad (4)$$

где D – коэффициент диффузии ионов металла, см²/с; R_o – омическое сопротивление раствора электролита, Ом; v – скорость развертки напряжения, В/с; n – число электронов, участвующих в процессе; F – число Фарадея, Кл/моль; S – площадь участка поверхности металла, выделенная прижимной ячейкой, см²; C_H – растворимость соли металла, моль/см³. Отсюда следует, что

$$I_i^{\max} = K_i Q_i^{\max}, \quad (5)$$

где

$$K_i = \left(\frac{\pi}{2D} \right)^{1/3} \left(\frac{v}{nFSR_o C_H} \right)^{2/3}. \quad (6)$$

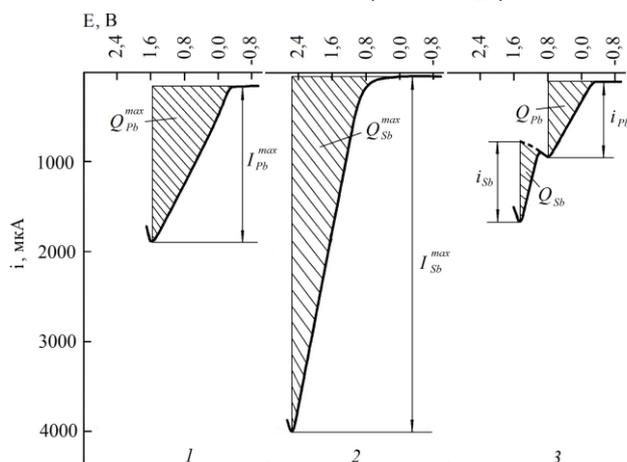


Рис. 1. Вольтамперные кривые анодного растворения в 1М NaClO₄: 1 – свинец, 2 – сурьма, 3 – сплав свинец-сурьма (56,6% Sb)

Fig. 1. Current-voltage curves of anodic dissolution in 1M NaClO₄: 1 – lead; 2 – stibium, 3 – lead-stibium alloy (56.6% Sb)

Для процесса растворения свинца в растворе 1М NaClO₄ ($D_{Pb}^{2+}=0,945 \cdot 10^{-5}$ см²/с [3]; $v=0,006(6)$ В/с; $n=2$, $S=0,00283$ см²; $R_o=1200$ Ом; $C_{Pb(ClO_4)_2}=0,011$ моль/см³) $K_{Pb}=5227$ мкА/Кл. Исходя из экспериментальных данных, $K_{Pb}=4712$ мкА/Кл, то есть значения достаточно близки. Причем, величина коэффициента не меняется с составом сплава.

С учетом (3) и (4) общее выражение для градуировочных кривых $i_{\phi_i}=f(C_{\phi_i})$ и $Q_{\phi_i}=f(C_{\phi_i})$ можно представить следующим образом

$$i_{\phi_i} = \frac{\left(\frac{Dv}{\pi R_o} \right)^{1/3} (4nFSC_H)^{2/3}}{1 + \frac{C_{\phi_j} \cdot \gamma_{\phi_i} \cdot K_{\phi_i}}{C_{\phi_i} \cdot \gamma_{\phi_j}}} \quad (7)$$

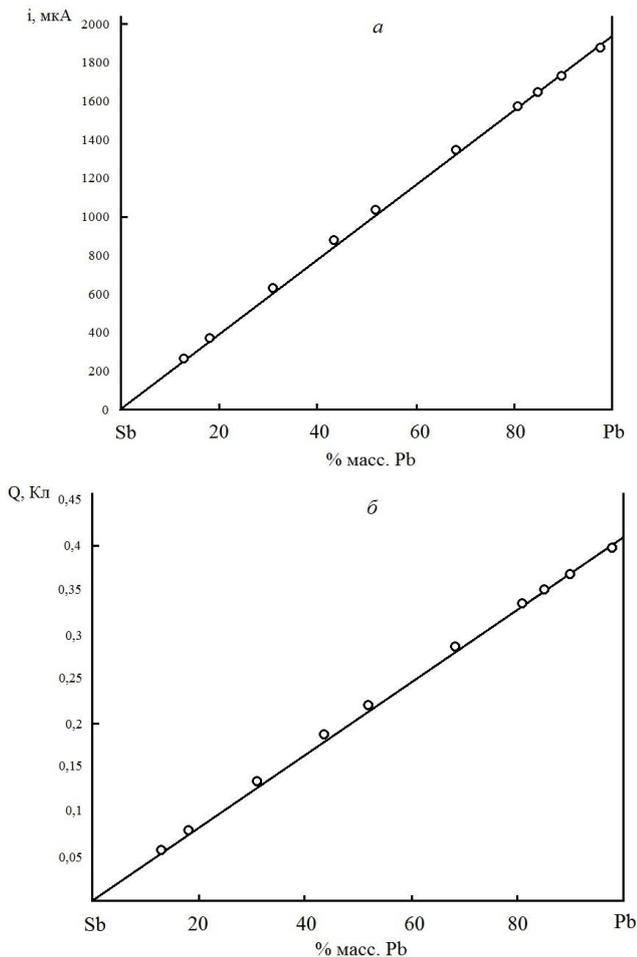


Рис. 2. Диаграммы «состав-ток» (а) и «состав-количество электричества» (б) для процесса анодного растворения свинца из матрицы сплавов Pb-Sb в 1М NaClO₄: а – эксперимент, ○ – уравнение (1); б – эксперимент, ○ – уравнение (2)
 Fig. 2. Diagrams “composition—electric current” (a) and “composition—quantity of electricity” (b) for anodic dissolution of lead from Pb-Sb alloy matrix in 1M NaClO₄: а – experiment, ○ – equation (1); б – experiment; ○ – equation (2)

$$i_{\phi_i} = \frac{\left(\frac{D}{\pi}\right)^{2/3} \left(\frac{2R_o}{v}\right)^{1/3} (2nFSC_H)^{4/3}}{1 + \frac{C_{\phi_j}}{C_{\phi_i}} \cdot \frac{\gamma_{\phi_i}}{\gamma_{\phi_j}} \cdot K_{\phi_i}} \quad (8)$$

Из представленного материала следует, что возможен безэталоный способ кулонометрического варианта ЛВА гетерогенных сплавов Pb-Sb [2, 4]. Преобразовав уравнение (2) относительно концентрации одного из компонентов сплава, имеем:

$$C_{\phi_i} = \frac{100}{1 + \frac{1}{K_{\phi_i}} \cdot \frac{\gamma_{\phi_i}}{\gamma_{\phi_j}} \left(\frac{Q_{\phi_i}^{\max}}{Q_{\phi_i}} - 1\right)} \quad (9)$$

Таблица 1

Парциальные токи растворения свинца (i_{Pb}) и количество электричества (Q_{Pb}), затраченное на его растворение из матрицы гетерогенных сплавов Pb-Sb в 1М NaClO₄ ($I_{Pb}^{\max}=1920$ мкА; $Q_{Pb}^{\max}=0,4075$ Кл;

$$\gamma_{Sb}=6,69 \text{ г/см}^3; \bar{K}_{Pb}=0,53)$$

Table 1. Partial currents of lead dissolution (i_{Pb}) and quantity of electricity (Q_{Pb}) used for its dissolution from Pb-Sb heterogeneous alloy matrix in 1M NaClO₄ ($I_{Pb}^{\max}=1920$ μA; $Q_{Pb}^{\max}=0.4075$ C; $\gamma_{Sb}=6.69$ g/sm³; $\bar{K}_{Pb}=0.53$)

Содержание свинца в сплаве, % масс.	Ток, мкА		Количество электричества, Кл	
	Эксперимент	Теория (уравнение(1))	Эксперимент	Теория (уравнение(2))
97,49	1830	1877	0,3973	0,3983
89,45	1750	1736	0,3645	0,3685
84,63	1640	1650	0,3449	0,3504
80,54	1560	1576	0,3282	0,3349
68,00	1340	1349	0,2771	0,2865
51,63	1080	1043	0,2104	0,2213
43,34	880	883	0,1766	0,1874
30,80	600	636	0,1255	0,1350
17,90	400	375	0,0729	0,0796
12,80	260	270	0,0522	0,0573

В табл. 2 представлены результаты определения состава термических сплавов Pb-Sb, полученные с помощью кулонометрического варианта ЛВА. Очевидно, что кулонометрические измерения дают более воспроизводимые результаты. Данный вывод подтверждают значения стандартного отклонения, приведенные в табл. 2, которые существенно меньше при использовании в качестве аналитического сигнала количества электричества.

Таблица 2

Результаты определения состава сплава Pb-Sb в 1М NaClO₄ ($Q_{Pb}^{\max}=0,4075$ Кл; $\gamma_{Pb}=11,336$ г/см³; $\gamma_{Sb}=6,69$

$$\text{г/см}^3; \bar{K}_{Pb}=0,53; n=5; P=0,95)$$

Table 2. Results of determination of the Pb-Sb alloy composition in 1M NaClO₄ ($Q_{Pb}^{\max}=0.4075$ C;

$$\gamma_{Pb}=11.336 \text{ g/sm}^3; \gamma_{Sb}=6.69 \text{ g/sm}^3; \bar{K}_{Pb}=0.53; n=5; P=0.95)$$

Химический метод, % масс. Pb	ЛВА по току		ЛВА по количеству электричества	
	% масс. Pb	Ст. откл. S, % масс.	% масс. Pb	Ст. откл. S, % масс.
15,9	15,8±0,1	0,1	16,0±0,1	0,1
30,8	29,9±1,5	1,2	30,5±1,1	0,9
43,3	43,1±0,5	0,4	43,0±0,4	0,3
60,9	60,5±0,8	0,7	60,8±0,6	0,4
86,7	86,5±0,7	0,5	86,8±0,3	0,2

Работа выполнена в рамках реализации ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 гг.

Работа проведена на оборудовании ЦКП «Исследование физико-химических свойств веществ и материалов» СамГТУ при финансовой поддержке Минобрнауки России.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Брайнина Х.З., Нейман Е.Я., Слепушкин В.В.** Инверсионные электроаналитические методы. М.: Химия. 1988. 240 с.;
2. **Слепушкин В.В., Рублинецкая Ю.В.** Локальный электрохимический анализ. М.: ФИЗМАТЛИТ. 2010. 312 с.;
3. **CRC Handbook of Chemistry and Physics.** Ed. by D.R. Lide. 84th ed. N.Y. etc: John Wiley D Sons. 2003—2004.
4. **Рублинецкая Ю.В., Ильиных Е.О., Слепушкин В.В.** // Журн. аналит. химии. 2009. Т. 64. № 5. С. 1-4; **Rublinetskaya Yu.V., Pyinykh E.O., Slepushkin V.V.** // Zhurn. Analit. Khimii. 2009. T. 64. N 5. P. 1-4 (in Russian).

Кафедра аналитической и физической химии

УДК 621.382:537.525

А.С. Коновалов, С.А. Смирнов, В.В. Рыбкин

ВЛИЯНИЕ МОЛЕКУЛ ВОДЫ НА ХАРАКТЕРИСТИКИ ЭЛЕКТРОНОВ В НЕРАВНОВЕСНОЙ ПЛАЗМЕ ВОЗДУХА

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

Рассматриваются результаты расчетов функций распределения электронов по энергиям, кинетических и транспортных характеристик электронов в неравновесной плазме воздуха с добавками молекул воды. Показано, что добавки молекул воды наиболее сильно влияют на параметры электронов в диапазоне приведенных напряженностей электрических полей E/N $(1-4) \cdot 10^{16}$ В·см², причем чем меньше величина E/N , тем степень влияния больше. Увеличение содержания молекул воды приводит к снижению констант скоростей процессов с участием электронов, их средней энергии и скорости дрейфа.

Ключевые слова: плазма воздуха, приведенная напряженность электрического поля, функция распределения электронов по энергиям, кинетические характеристики электронов

ВВЕДЕНИЕ

Большой интерес к неравновесной плазме атмосферного давления с жидким водным катодом связан с большими возможностями ее применения: стерилизация [1], очистка воды от органических соединений [2], эмиссионно-спектральный анализ ряда металлов [3], поверхностная модификация полимерных материалов и изделий из них [4]. Несмотря на то, что такой тип разряда известен уже более ста лет, степень понимания физики и химии процессов, протекающих в них, далека от той, что имеет место для разрядов пониженного давления с твердыми электродами. В первую очередь, это связано с тем, что методы диагностики плазмы, разработанные для низкого давления, или неприменимы для атмосферного давления вообще или требуют серьезного обоснования. В такой си-

туации численные методы являются фактически важным методом исследований. Особенностью неравновесной плазмы является то, что первичными процессами, приводящими к образованию активных частиц (возбужденных атомов и молекул, радикалов), являются процессы, протекающие под действием электронного удара. Функция распределения электронов по энергиям (ФРЭЭ), определяющая кинетические и транспортные свойства электронов, в таких условиях неравновесная. Поскольку газовая фаза, помимо основных компонентов плазмы воздуха, должна содержать молекулы воды, то интересно понять, насколько сильно и в каких условиях молекулы воды влияют на кинетические характеристики электронов. Ранее, в работе [5] было показано существенное влияние добавок молекул воды к разряду в кислороде при небольших приведенных электрических

полях. Выяснению этого вопроса для плазмы воздуха, которая потенциально обладает большей экономической и технологической эффективностью [6], и посвящена данная работа.

МЕТОДИКА РАСЧЕТА

ФРЭЭ получали путем численного решения уравнения Больцмана, полученного в двухчленном приближении разложения по сферическим гармоникам. Интегралы столкновения, связанные с образованием заряженных частиц, записывались также как для обычных неупругих процессов, поскольку потери энергии электронами в этих процессах были меньше 0.1%. Подробно методика решения уравнения Больцмана изложена в [7].

Для молекул N_2 , O_2 , NO и H_2O , атомов Ar и O использовались наборы сечений, перечисленные в работах [8, 9]. Наряду с упругими соударениями и возбуждением вращательных уровней, эти сечения учитывали следующие процессы. Молекула N_2 : возбуждение первых восьми колебательных уровней; $A^3\Sigma_u^+$, $B^3\Pi_g$, $W^3\Delta_u$, $V^3\Sigma_u^-$, $a^1\Sigma_u^-$, $a^1\Pi_g$, $w^1\Delta_u$, $C^3\Pi_u$, $E^3\Sigma_g^+$, $b^1\Pi_u$, $a''^1\Sigma_g^+$, $b^1\Sigma_u^+$, $c^1\Sigma_u^+$, $c^1\Pi_u$; диссоциации и ионизации. Молекула O_2 : возбуждение первых четырех колебательных уровней; двух нижних метастабильных состояний $a^1\Delta_g$ и $b^1\Sigma_g^+$; состояния $A^3\Sigma$; возбуждение групп состояний, сходящихся к 1-му, 2-му и 3-му пределам диссоциации, которые в силу принципа Франка-Кондона диссоциируют с образованием 2-х атомов $O(^3P)$, атомов $O(^3P)$ и $O(^1D)$, $O(^3P)$ и $O(^1S)$ соответственно; диссоциативное прилипание электрона с образованием $O(^3P)$ и O^- и ионизацию. Молекула H_2O : возбуждение колебательных уровней (010), (100+001) и сумма всех остальных; двенадцать электронных состояний \tilde{B}^1A , \tilde{D}^1A , \tilde{F}^1A , \tilde{A}^1B , \tilde{C}^1B , \tilde{E}^1B , \tilde{b}^3A , \tilde{d}^3A , \tilde{f}^3A , \tilde{a}^3B , \tilde{c}^3B , \tilde{e}^3B ; диссоциативное прилипание электрона по 2-м каналам с образованием иона O^+ и H^+ соответственно, ионизацию. Молекула NO : возбуждение первых пяти колебательных уровней; $A^2\Sigma^+$, $B^2\Pi$, $b^4\Sigma^-$, $V'^2\Delta$, $E^2\Sigma^+$, $F^2\Delta$, $H^2\Sigma^+$, $O^2\Sigma^+$, $N^2\Delta$, $O'^2\Pi$, $a^4\Pi$, $C^2\Pi$; диссоциацию, прилипание электрона с образованием NO^- и ионизацию.

Молярная доля молекул воды задавалась в качестве параметра и менялась в пределах от 0 до 0.2. Измерения этой величины в известной нам литературе отсутствуют и это одна из проблем такого рода разрядов. При комнатной температуре эта молярная доля, соответствующая давлению насыщенных паров при атмосферном давлении составляет 0.023. Отметим, что действие плазмы на раствор может приводить к сверхравновесному испарению воды. Соотношение остальных компонентов плазмы воздуха уменьшалось пропорционально.

Приведенная напряженность электрического поля E/N также задавалась в виде параметра и включала интервал $(1-20)\cdot 10^{-16}$ В·см². Величины $(2-4)\cdot 10^{-16}$ В·см² реализуются для разрядов постоянного тока над раствором [10, 11], значения $\sim 2\cdot 10^{-15}$ В·см² характерны для диэлектрического барьерного разряда [12].

РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЕТОВ

На рис. 1-4 приведены рассчитанные характеристики электронов для разных значений E/N и содержаний молекул воды. Эти данные показывают, что добавки молекул воды приводят к уменьшению как констант скоростей процессов с участием электронов (рис. 2-4), так и их средней энергии и транспортных характеристик (рис. 1). Причем степень влияния зависит не только от содержания молекул воды, но и от величины E/N и пороговой энергии процесса. В целом, чем меньше значение E/N , тем степень влияния больше. При данной величине E/N с ростом содержания воды в наибольшей степени изменяются константы скоростей с максимальными пороговыми энергиями. Так, при малых E/N константы скоростей и характеристики электронов, определяемые средней частью ФРЭЭ (средняя энергия, скорость дрейфа, возбуждение нижних метастабильных состояний и колебательных уровней) изменяются в пределах одного порядка величин, тогда как константы скоростей высокопороговых процессов (диссоциация, ионизация) уменьшаются на несколько порядков величин. Таким образом, при заданном E/N и плотности тока разряда (j) увеличение содержания паров воды будет сопровождаться ростом концентрации электронов (N_e) из-за уменьшения скорости их дрейфа ($j=eN_eV$), но падением скоростей процессов с участием электронов, поскольку падение констант скоростей более существенно, чем рост N_e (рис. 5, 6).

Расчеты показывают, что при $E/N > \sim 4\cdot 10^{-16}$ В·см² добавки паров воды практически не влияют на кинетические и транспортные характеристики электронов. Следовательно, скорости процессов при фиксированном давлении для молекул N_2 , O_2 будут уменьшаться просто из-за разбавления смеси молекулами воды, а не из-за изменения ФРЭЭ. По этой причине можно ожидать, что влияние воды будет существенным для разрядов постоянного тока над поверхностью электролита, для диэлектрических барьерных разрядов (разряд переменного тока промышленной частоты) на стадии роста и падения напряжения. В то же время для стримерных разрядов действие паров воды будет малосущественным.

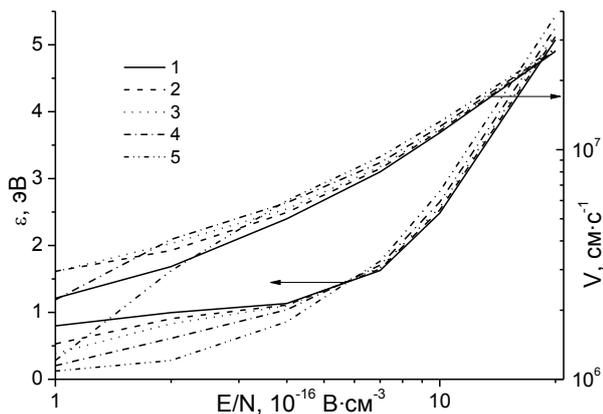


Рис. 1. Зависимость средней энергии электронов ϵ и скорости их дрейфа V от E/N при разных содержаниях паров воды. 1-5- содержание паров воды 0, 3, 5, 10 и 20% соответственно

Fig. 1. Dependence of average electron energy ϵ and their drift velocity V on E/N at various content of water vapor. 1-5 – water content is 0, 3, 5, 10 and 20%, respectively

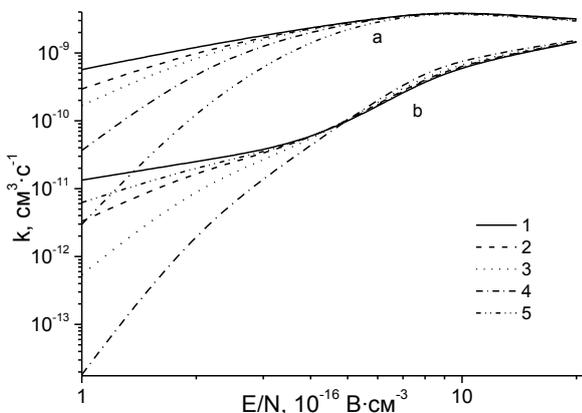


Рис. 2. Зависимость констант скоростей процессов от E/N при разных содержаниях паров воды. а - $N_2(X, V=0) + e \rightarrow N_2(X, V=1) + e$ (порог 0.298 эВ). б - $O_2(X) + e \rightarrow O_2(a^1\Delta) + e$ (порог 0.98 эВ). 1-5 – содержание паров воды 0,3,5,10 и 20% соответственно

Fig. 2. Dependence of process rate constants on E/N at various contents of water vapor. а - $N_2(X, V=0) + e \rightarrow N_2(X, V=1) + e$ (threshold is 0.298 eV). б - $O_2(X) + e \rightarrow O_2(a^1\Delta) + e$ (threshold is 0.98 eV). 1-5 – water vapor content is 0, 3, 5, 10 and 20%, respectively

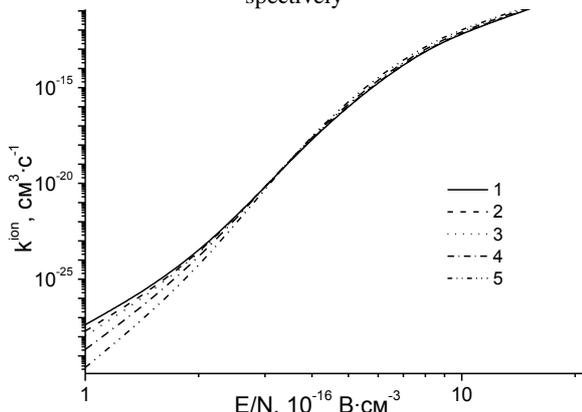


Рис. 3. Зависимость константы скорости процесса $N_2(X) + e \rightarrow N_2^+ + e$ от E/N при разных содержаниях паров воды. 1-5 – содержание паров воды 0,3,5,10 и 20% соответственно

Fig. 3. Dependence of rate constant for process $N_2(X) + e \rightarrow N_2^+ + e$ on E/N at various water vapor contents. 1-5 – water vapor content is 20, 10, 5, 3 and 0%, respectively

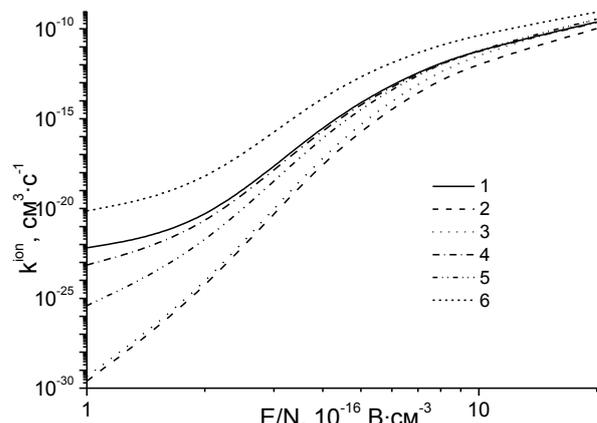


Рис. 4. Зависимость констант скоростей ионизации $O_2(1)$, $N_2(2)$, $Ar(3)$, $H_2O(4)$, $CO_2(5)$ и $NO(6)$ от E/N

Fig. 4. Dependence of rate constant for ionization process $O_2(1)$, $N_2(2)$, $Ar(3)$, $H_2O(4)$, $CO_2(5)$ and $NO(6)$ on E/N

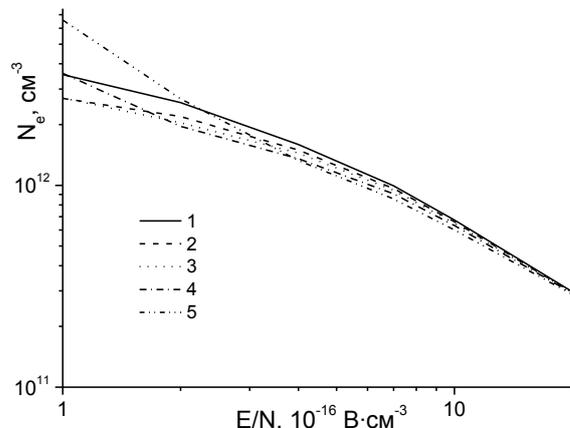


Рис. 5. Концентрация электронов при разных содержаниях паров воды. 1-5 – содержание паров воды 0,3,5,10 и 20% соответственно

Fig. 5. Electron density at various contents of water vapor. 1-5 water content is 0, 3, 5, 10 and 20% respectively

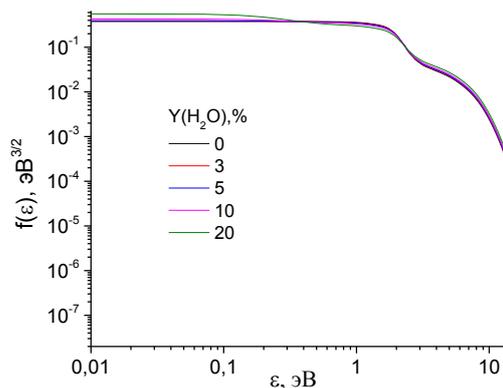


Рис. 5. Функция распределения электронов по энергиям при разных содержаниях паров воды. 1-5 – содержание паров воды 0,3,5,10 и 20% соответственно. $E/N=1 \cdot 10^{-15} \text{ В} \cdot \text{см}^2$

Fig. 5. Electron energy distribution function at various contents of water vapor: 1-5 water content is 0, 3, 5, 10 and 20% respectively. $E/N=1 \cdot 10^{-15} \text{ V} \cdot \text{cm}^2$

Отмеченные закономерности в изменениях характеристик электронов связаны со следующим. ФРЭЭ определяется балансом энергии, приобретаемой электронами от электрического поля, и

потерями энергии на упругие и неупругие соударения. Сечения и пороговые энергии в неупругих процессах соударений электронов с молекулами N₂, O₂, NO и H₂O отличаются не очень сильно. В то же время сечения передачи импульса, как по величине, так и форме отличаются кардинально. Рассеяние электронов на дипольной молекуле воды при малых энергиях имеет очень большую величину $\sim 10^{-13}$ см² и быстро падает с ростом энергии электронов. В то же время это же сечение для молекулы кислорода $\sim 10^{-15}$ см² и не сильно зависит от энергии электронов. Поэтому, при малых значениях E/N высокое значение сечения передачи импульса препятствует электронам набирать энергию от поля и чем больше мольная доля воды (больше суммарное сечение), тем эти условия хуже. С ростом E/N роль упругих соударений в потерях энергии падает и при E/N $> \sim 4 \cdot 10^{-16}$ В·см² главная роль переходит к неупругим процессам возбуждения электронных состояний.

Работа выполнена при поддержке гранта Федеральной целевой программы “Научные и научно-педагогические кадры инновационной России” в 2009-2013 гг. (Госконтракт № 14.В37.21.0763).

ЛИТЕРАТУРА

1. Mezei P., Cserfalvi T. // Appl. Spectrosc. Rev. 2007. V. 42. P. 573.
2. Шутов Д.А., Исакина А.А., Коновалов А.С., Бобкова Е.С. // Химия высоких энергий. 2013. Т. 47. № 4. С. 323–326;
Shutov D.A., Isakina A.A., Konovalov A.S., Bobkova E.S. // High Energy Chemistry. 2013. V. 47. N 4. P. 323–326 (in Russian)
3. Mezei P., Cserfalvi T., Csillag L. // J. Phys. D: Appl. Phys. 2005. V. 38. P. 2804.
4. Петров А.Е., Калбенин Д.А., Титов В.А., Куленцан А.Л., Смирнов С.А. Горение и плазмохимия. 2011. Т. 9. № 3. С. 160–168;
Petrov A.E., Kalbenin D.A., Titov V.A., Kulentsan A.L., Smirnov S.A. // Gorenje i plasmokhimiya. 2011. V. 9. N 3. P. 160–168. (in Russian).
5. Бобкова Е.С., Ходор Я.В., Рыбкин В.В. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2012. Т. 55. Вып. 12. С. 59–62;
Bobkova E.S., Khodor Ya.V., Rybkin V.V. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Technol. 2012. V. 55. N 12. P. 59. (in Russian)
6. Титов В.А., Кувалдина Е.В., Смирнов С.А., Иванов А.Н., Рыбкин В.В. // Химия высоких энергий. 2002. Т. 36. № 2. С. 148–152;
Titov V.A., Kuvaldina E.V., Smirnov S.A., Ivanov A.N., Rybkin V.V. // High Energy Chemistry. 2002. V. 36. N 2. P. 121–125.
7. Diany A.-M., Legrand J.-C., Rybkin V.V., Smirnov S.A. // Contributions to Plasma Physics. 2005. T. 45. N 1. P. 5–21.
8. Рыбкин В.В., Смирнов С.А., Титов В.А., Аржаков Д.А. // Теплофизика высоких температур. 2010. Т. 48. № 4. С. 498–503;
Rybkin V.V., Smirnov S.A., Titov V.A., Arzhakov D.A. // High Temperature. 2010. V. 48. N 4. P. 476–481.
9. Смирнов С.А., Рыбкин В.В., Холодков И.В., Титов В.А. // Теплофизика высоких температур. 2002. Т. 40. № 3. С. 357–364;
Smirnov S.A., Rybkin V.V., Kholodkov I.V., Titov V.A. // High Temperature. 2002. V. 40. N 3. P. 323–330.
10. Коновалов А.С., Голубев С.Н., Иванов А.Н., Шутов Д.А., Смирнов С.А., Рыбкин В.В. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2012. Т. 55. Вып. 12. С. 55–58;
Konovalov A.S., Golubev S.N., Ivanov A.N., Shutov D.A., Smirnov S.A., Rybkin V.V. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Technol. 2012. V. 55. N 12. P. 55. (in Russian).
11. Titov V.A., Rybkin V.V., Smirnov S.A., Kulentsan A.L., H.-S. Choi. // Plasma Chem. Plasma Process. 2006. V. 26. N 6. P. 543.
12. Matsui Y., Takeuchi N., Sasaki K., Hayasi R., Yasuoka K. // Plasma Sources Sci. Technol. 2011. V. 20. 034015. 11 p.

Кафедра технологии приборов и материалов электронной техники

Т.М. Зиядова*, В.А. Бурмистров***, А.С. Семейкин*, О.И. Койфман***

СПЕКТРАЛЬНЫЕ ПРОЯВЛЕНИЯ ОКИСЛЕНИЯ ТЕТРАФЕНИЛПОРФИРИНАТА КОБАЛЬТА (II) МОЛЕКУЛЯРНЫМ КИСЛОРОДОМ

(*Ивановский государственный химико-технологический университет,

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

e-mail: ziyadova_tm@mail.ru

Методом электронной спектроскопии изучено поведение тетрафенилпорфирина кобальта(II) (Co(II)ТФП) при взаимодействии с молекулярным кислородом. При изучении окисления комплекса подтверждено существование в растворе трех комплексов: μ -пероксодимера (Co(III)ТФП–O–O–Co(III)ТФП (D)), тетрафенилпорфирина кобальта (II) и тетрафенилпорфирина кобальта(III) (Co(III)ТФП(Cl)) с максимумами поглощения 386, 411,8 и 427,4 нм соответственно.

Ключевые слова: аксиальная координация, металлопорфирин, μ -пероксодимер

Металлокомплексы порфиринов являются уникальным классом соединений, широко распространенным в живой природе. Свойственная металлопорфиринам аксиальная координация [1, 2] играет важную роль в реакциях окисления органических субстратов. К настоящему времени установлено, что наибольшую активность проявляют металлы переменной валентности, среди которых несомненным лидером является кобальт [3-5].

Окисление металлопорфиринов молекулярным кислородом изучается в течение нескольких десятилетий [5-7], однако до сих пор не существует единой интерпретации механизма этого процесса. Распознавание механизма активации кислорода важно при описании окисления серусодержащих органических субстратов, в частности, меркаптанов, которые содержатся в природных газах, в бензиновой и керосиновой фракциях нефтей и конденсатов, ухудшающих их эксплуатационные свойства. В связи с этим, целью настоящей работы явилось изучение координационных свойств тетрафенилпорфирина кобальта(II) (Co(II)ТФП) при взаимодействии с молекулярным кислородом.

В качестве растворителя был выбран этанол – амфипротонный спирт, способный к ассоциации посредством образования водородных связей, в чем проявляется его сходство с водой. При этом выбранные порфирины обладают хорошей растворимостью в среде этанола. Кроме того, по своей полярности, протонодонорным свойствам и гидрофильно-липофильному балансу этанол является удобной моделью внутренней области биомолекул (гемоглобина, ферментов), в матрице которых функционируют биологические макрогетероциклы [8]. В работе использовался абсолютный этанол 99,9 %.

Окисление Co(II)ТФП кислородом.

Co(II)ТФП обладает высокой чувствительностью к кислороду, поэтому эксперименты осуществлялись в среде аргона. Реакцию окисления проводили путем быстрого смешения тщательно эвакуированных от кислорода воздуха растворов Co(II)ТФП ($C_{\text{порф}}=1,3353 \cdot 10^{-5}$ моль/л) и соляной кислоты HCl ($C_{\text{HCl}}=6,9900 \cdot 10^{-6}$ моль/л) с этанолом, насыщенным кислородом ($C_{\text{O}_2}=6,5938 \cdot 10^{-5}$ моль/л). HCl стабилизирует трехвалентное состояние кобальта, поэтому именно в присутствии этого ацидолиганда происходит его образование на воздухе из Co(II)ТФП. Содержание растворенного кислорода определяли с помощью портативного измерителя серии HQ с датчиком LDO IntelliCAL™. Электронные спектры поглощения (ЭСП) растворов регистрировались с помощью сканирующего спектрофотометра фирмы Perkin-Elmer "UV-VIS Lambda 20" с точностью установки длины волны $\pm 0,1$ нм. Эксперименты проводились в интервале длин волн 350 – 600 нм, при этом процесс проходил с высокой скоростью. С целью получения большего объема кинетических данных в начальный момент времени оптические плотности регистрировались на фиксированных длинах волн: 386, 411,8 и 427,4 нм. Кинетические кривые расходования исходного компонента (Co(II)ТФП) и накопления продуктов реакции (D и Co(III)ТФП(Cl)) представлены на рис. 1. Все измерения проводились в кварцевых кюветах толщиной 0,499 см при температурах 298,15 – 318,15 К. Для измерений при разных температурах использовалась термостабилизирующая приставка "Peltier", позволяющая регистрировать спектры в температурном диапазоне от 288,15 К до 318,15 К с точностью 0,15 К.

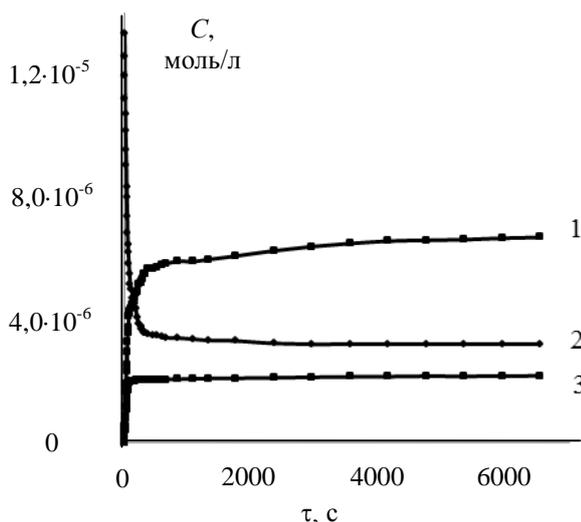


Рис. 1. Кинетические кривые расходования исходных компонентов и накопления продуктов реакции: 1 – Co(III)ТФП(Cl), 2 – Co(II)ТФП, 3 – D

Fig. 1. Kinetic curves of the initial component consumption and reaction products formation: 1 – Co(III)TPP(Cl), 2 – Co(II)TPP, 3 – D

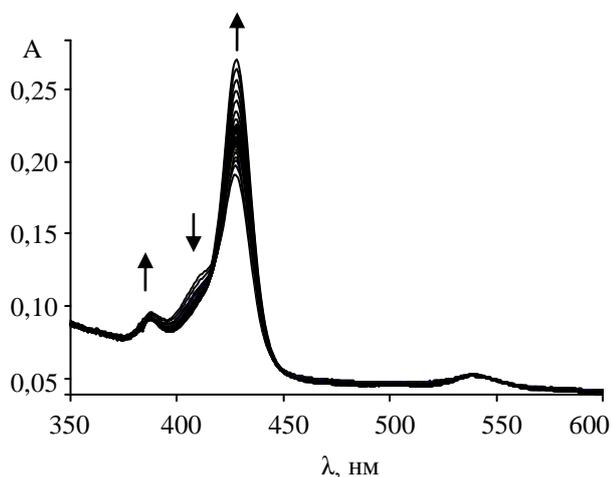


Рис. 2. Изменения ЭСП при окислении Co(II)ТФП молекулярным кислородом

Fig. 2. Changes in the UV-Vis spectra of Co(II)TPP during oxidation by molecular oxygen

На рис. 2 представлены типичные изменения ЭСП при окислении Co(II)ТФП молекулярным кислородом. Взаимодействие металлопорфирина с кислородом приводит к быстрому необратимому окислению первого. Восстановление металлокомплекса не происходит даже при удалении кислорода. При этом процесс окисления сопровождается побочной реакцией окисления, продуктом которой является μ -пероксодимер Co(III)ТФП–O–O–Co(III)ТФП [9]. Можно видеть (рис. 2), что в ходе реакции появляются новые максимумы поглощения с $\lambda=386$ нм и $\lambda=427,4$ нм, принадлежащие μ -пероксодимеру и Co(III)ТФП(Cl); при этом интенсивность основного максимума поглощения исходного раствора порфирина (Co(II)ТФП) с $\lambda=411,8$ нм резко умень-

шается. На рис. 2 показано, что в ходе реакции сохраняются четкие изобестические точки. Этот факт указывает на образование двух продуктов.

При разложении одного из промежуточных спектров на Гауссовы составляющие было подтверждено существование в растворе трех комплексов с максимумами поглощения 386, 411,8 и 427,4 нм, отвечающих поглощению Co(III)ТФП–O–O–Co(III)ТФП, Co(II)ТФП и Co(III)ТФП(Cl) соответственно (рис. 3).

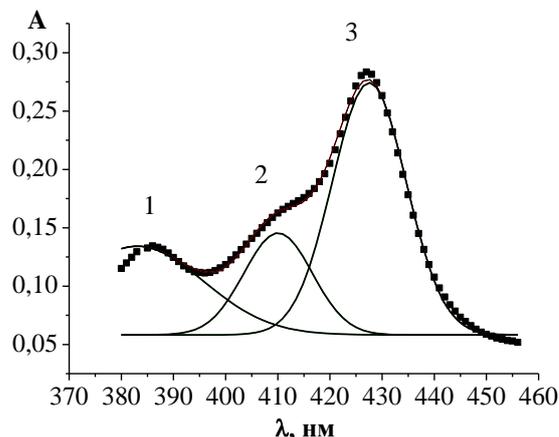
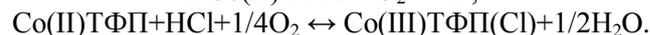


Рис. 3. Спектр поглощения раствора, содержащего D, Co(II)ТФП и Co(III)ТФП(Cl), разложенный на функции Гаусса: 1 – вклад D (386 нм); 2 – вклад Co(II)ТФП (411,8 нм); 3 – вклад Co(III)ТФП(Cl) (427,4 нм)

Fig. 3. UV-Vis absorption spectrum of solution containing D, Co(II)TPP and Co(III)TPP(Cl) deconvoluted on the Gaussian functions: 1 – contribution of D (386 nm); 2 – contribution of Co(II)TPP (411.8 nm); 3 – contribution of Co(III)TPP(Cl) (427.4 nm)

На основании полученных результатов можно предположить, что окисление Co(II)ТФП происходит следующим образом:



При этом образующийся μ -пероксодимер является каталитически неактивным в реакции окисления серосодержащих соединений [10, 11]. При увеличении в системе концентрации кислорода полоса поглощения, соответствующая D, исчезает, и единственным продуктом взаимодействия Co(II)ТФП и O₂ является Co(III)ТФП(Cl). Димер также не образуется при увеличении концентрации HCl. Таким образом, μ -пероксодимер невозможно получить при большом избытке кислорода (более 10) и соляной кислоты (более 8) по отношению к концентрации Co(II)ТФП. Исключить образование нежелательного продукта окисления можно, видимо, при связывании комплекса кобальта с полимерными материалами. Причем нужно предотвратить димеризацию молекул Co(II)ТФП вследствие столкновения между молекулами металлокомплекса. В то же время анализ литературных данных [7, 12] позволяет предполо-

жить, что Co(III)ТФП(Сl) – каталитически активен в реакции окисления органических субстратов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Программы ОХНМ РАН № 7.

ЛИТЕРАТУРА

1. Березин Б.Д., Коифман О.И. // Успехи химии. 1980. Т. 49. № 12. С. 2388-2417;
Berezin B.D., Koifman O.I. // Uspekhi khimii. 1980. V. 49. N 12. P. 2388-2417 (in Russian).
2. Антина Е.В., Баланцева Е.В., Березин М.Б. // Макрогетероциклы. 2010. Т. 3. № 4. С. 228-233;
Antina E.V., Balantseva E.V., Berezin M.B. // Macroheterocycles. 2010. V. 3. N 4. P. 228-233 (in Russian).
3. Mackintosh H., Budd P.M., McKeown N.B. // J. Mater. Chem. 2008. V. 18. P. 573-578.
4. Ochoa G., Gutierrez C., PonceI., Silva F., Paéz M., Pavez J., Zagal J.H. // Journal Electroanalytical Chemistry. 2010. V. 639. P. 88-94.
5. Joseph J.K., Jain S.L., Sain B. // Ind.Eng. Chem. Res. 2010. V. 49. P. 6674-6677.
6. Вашурин А.С., Майзлиш В.Е., Пуховская С.Г., Тихомирова Т.В., Футерман Н.А. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2012. Т. 55. Вып. 8. С. 122-124;
Vashurin A.S., Maiyzlish V.E., Pukhovskaya S.G., Tikhomirova T.V., Futerman N.A. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved., Khim. Khim. Tekhnol. 2012. V. 55. N 8. P. 122-124 (in Russian).
7. Шишкин В.Р., Кудрик Е.В., Макаров С.В., Шапошников Г.П. // Кинетика и катализ. 2007. Т. 48. № 5. С. 706-709;
Shishkin V.R., Kudrik E.V., Makarov S.V., Shaposhnikov G.P. // Kinetika i kataliz. 2007. V. 48. N 5. P. 706-709 (in Russian).
8. Ленинджер А. Основы биохимии. 1985. Т. 1. М.: Мир, 365 с.;
Lenindger A. Bases of biochemistry. M.: Mir. 1985. V. 1. 365 p. (in Russian).
9. Vaska L. // Accounts of Chemical Research. 1976. V. 9. P. 175-183.
10. Loas A., Gerdes R., Zhang Y., Gorun S.M. // Dalton Transaction. The Royal Society of Chemistry. 2011. V. 40. P. 5162-5165.
11. Hoffman M.R., Hong A.P.K. // Science of the Total Environment. 1987. V. 64. P. 99-115.
12. Hu X., Huang Z., Gu G., Wang L., Chen B. // Journal of Molecular Catalysis A. 1998. V. 132. P. 171-179.

НИИ Макрогетероциклических соединений,
кафедра химии и технологии высокомолекулярных соединений

УДК 66.048.625: 544.355-122

А.Ю. Сазонова, В.М. Раева, А.К. Фролкова

СРАВНЕНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ ЭКСТРАКТИВНЫХ АГЕНТОВ ПРИ РАЗДЕЛЕНИИ СМЕСИ АКРИЛОНИТРИЛ – ВОДА

(Московский государственный университет тонкой химической технологии им. М.В. Ломоносова)
e-mail: amelyschafe@mail.ru, raevalentina1@gmail.com

Для выбора разделяющих агентов экстрактивной ректификации предложено анализировать диаграммы изолиний селективности; в расчетном эксперименте проведено сравнение экстрактивной ректификации смеси акрилонитрил – вода в присутствии индивидуальных и бинарных разделяющих агентов, оценены энергозатраты на разделение, в том числе при изменении давления.

Ключевые слова: акрилонитрил, вода, глицерин, диметилсульфоксид, экстрактивная ректификация, бинарный разделяющий агент, относительная летучесть, изоселективность, энергозатраты

Акрилонитрил относится к крупнотоннажным продуктам органического синтеза. Его мировое производство постоянно увеличивается. В Российской Федерации акрилонитрил используется преимущественно в производстве акриловых волокон, термопластиков и технических резин. Значительное количество акрилонитрила потребляется в производстве бутадиен-нитрильных синтетических каучуков. Вследствие прихода на российский рынок мировых автопроизводителей вы-

рос и спрос на акрилонитрилбутадиенстирол (АБС-пластик), поэтому прогнозируется увеличение объемов производства акрилонитрила в России [1-4].

Акрилонитрил получают различными способами [4, 5], но 90% всего промышленного объема приходится на окислительный аммонолиз пропилена:



Другими промышленными способами получения акрилонитрила являются окислительный аммонолиз пропана

$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_3 + \text{NH}_3 + 2\text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_2=\text{CH-CN} + 4\text{H}_2\text{O}$
и жидкофазное гидроцианирование ацетилена



Возможно также получение акрилонитрила прямым взаимодействием этилена, синильной кислоты и кислорода:



После отделения побочных продуктов возникает задача разделения водных смесей акрилонитрила различных составов. Система акрилонитрил (1) – вода (2) характеризуется наличием минимально кипящего азеотропа ($x_1=0.654$ м.д., $T=350.43$ К при атмосферном давлении). Для выделения чистого акрилонитрила из водных растворов предложено разделение его в ректификационных комплексах с варьированием давления [6]. Возможно также использование экстрактив-

ной ректификации [7]. Экстрактивная ректификация широко используется для разделения бинарных и многокомпонентных смесей [8].

Целью данной работы является оценка возможности разделения водных смесей акрилонитрила ректификацией с добавлением селективных индивидуальных или бинарных разделяющих агентов (РА).

На первом этапе выбора потенциально эффективных экстрактивных агентов для ректификации смеси акрилонитрил – вода применяли термодинамический критерий, базирующийся на совместном анализе величин избыточной энергии Гиббса бинарных растворов разделяемых компонентов с селективным веществом при 298.15 К и диаграмм изолиний относительной летучести компонентов трехкомпонентной системы (исходные компоненты + разделяющий агент) при атмосферном давлении [9].

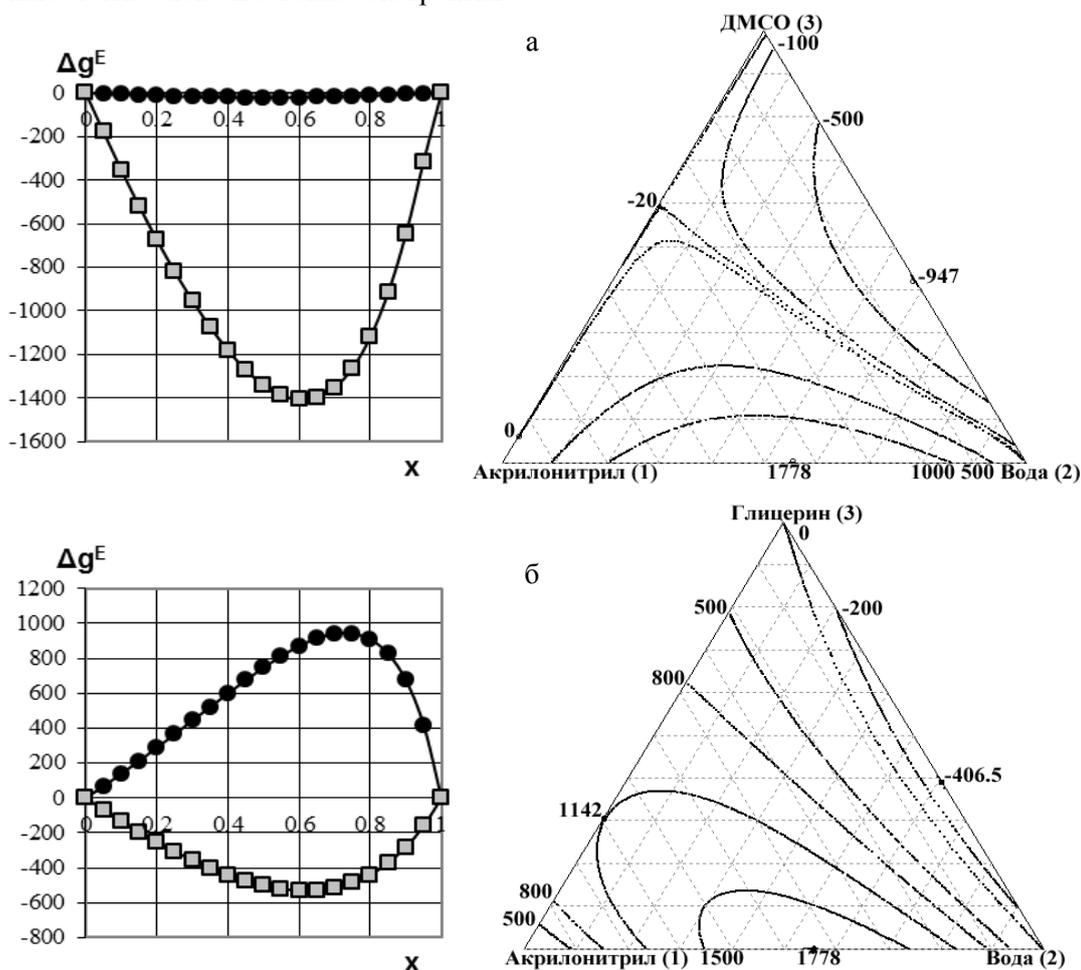


Рис. 1. Избыточная энергия Гиббса (Дж/моль) растворов акрилонитрила (1) и воды (2) с потенциальными разделяющими агентами при 298.15 К и диаграммы $\Delta_q^E = \text{const}$ при 760 мм рт.ст.: а) диметилсульфоксид; б) глицерин. Здесь и далее x – концентрация базового компонента, м. д. ● ● ● 1 – РА, □ □ □ 2 – РА

Fig.1. Excess Gibb's energy (J/mol) of solutions of acrylonitrile (1) and water (2) with potential separating agents (PA) at 298.15 K and diagrams $\Delta_q^E = \text{const}$ at 760 mm of Hg. a) dimethylsulfoxide; (б) glycerol. Here and next x – concentration of main component, mole fraction. ● ● ● 1 – PA, □ □ □ 2 – PA

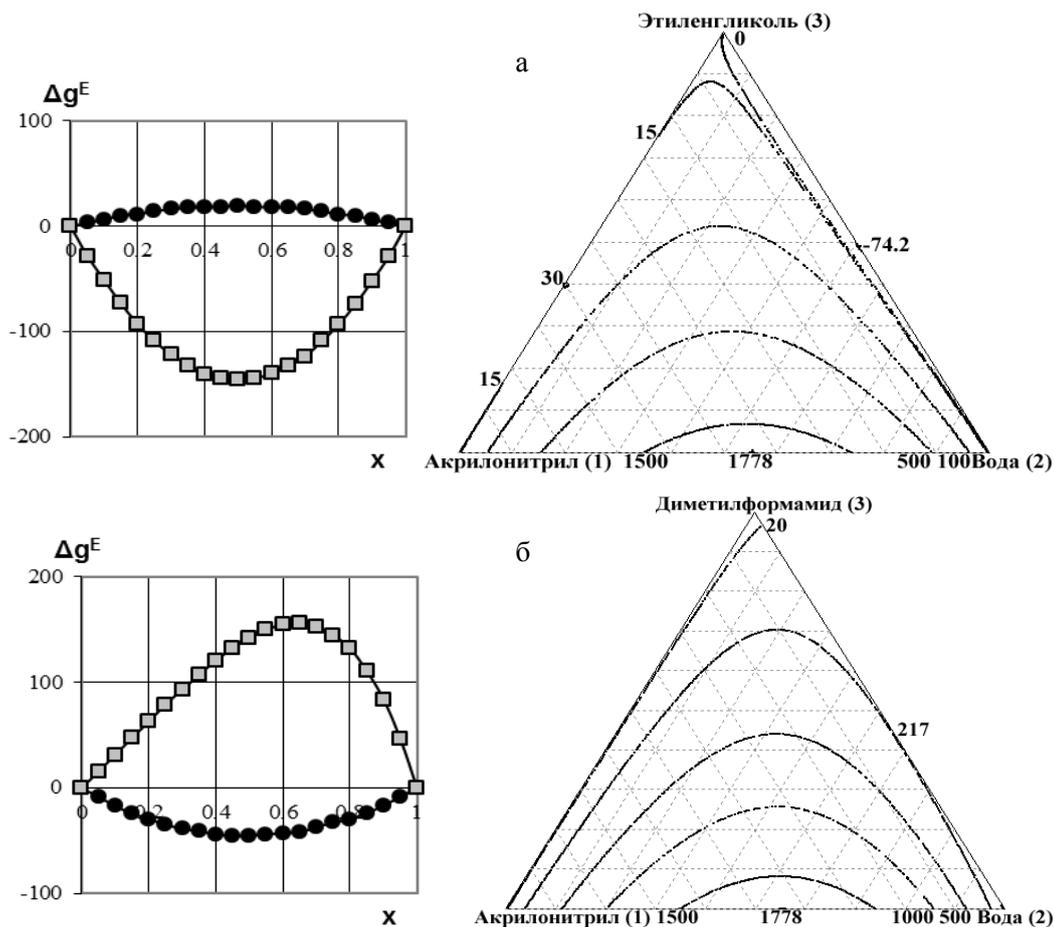


Рис. 2. Избыточная энергия Гиббса (Дж/моль) растворов акрилонитрила (1) и воды (2) с потенциальными разделяющими агентами при 298.15 К и диаграммы $\Delta_q^E = \text{const}$ при 760 мм рт.ст.: а) этиленгликоль; б) диметилформамид. ● ● ● 1 – ПА, □ □ □ 2 – ПА

Fig.2. Excess Gibb's energy (J/mol) of solutions of acrylonitrile (1) and water (2) with potential separating agents (PA) at 298.15 K and diagrams $\Delta_q^E = \text{const}$ at 760 mm of Hg. a) ethylene glycol; б) dimethylformamide. ● ● ● 1 – PA, □ □ □ 2 – PA

При разности величин избыточной энергии Гиббса $\Delta(\Delta g^E)$ не менее 1000 Дж/моль в бинарных растворах исходный компонент – ПА наблюдается относительная летучесть разделяемых веществ $\alpha_{12}^{(PA)}$, достаточная для достижения экстрактивного эффекта в условиях ректификационного разделения. Правомерность критерия была подтверждена результатами расчета экстрактивной ректификации бинарных моноазеотропных систем разного типа [9-11].

В качестве возможных разделяющих агентов для экстрактивной ректификации (ЭР) смеси акрилонитрил – вода выбраны растворители, традиционно используемые в промышленности: диметилсульфоксид (ДМСО), этиленгликоль (ЭГ), диметилформамид (ДМФА) и глицерин, эффективный при разделении водно-спиртовых смесей [12]. Рассмотрены также возможности использования бинарных разделяющих агентов ДМСО – ЭГ, ДМСО – глицерин.

Моделирование фазовых равновесий и расчет ректификации проводили с использованием уравнения NRTL (ChemCad 5.2.0). Максималь-

ная разность значений избыточной энергии Гиббса $\Delta(\Delta g^E)$ бинарных составляющих исходный компонент – ПА для ДМСО и глицерина при 298.15 К составляет около 1400 Дж/моль (рис. 1), а для ЭГ и ДМФА эта величина не превышает 200 Дж/моль (рис. 2).

В условиях ректификационного разделения избыточная энергия Гиббса может количественно меняться [13, 14]. Поэтому мы оценили выполнение критерия и в изобарических условиях. Для глицерина и ДМСО, $\Delta(\Delta g^E)$ равны ≈ 1500 и 950 Дж/моль соответственно. Для ДМСО при атмосферном давлении разность $\Delta(\Delta g^E)$ заметно уменьшается (рис. 1а). Этот факт может сказаться на сравнительной эффективности ЭР в присутствии ДМСО и глицерина. При использовании ДМФА и ЭГ критерий, как в изотермических условиях, не выполняется (рис. 2).

Согласно практическим рекомендациям, разделяющие агенты должны обеспечивать достаточные значения селективности:

$$S = \frac{\alpha_{12}^{(PA)}}{\alpha_{12}} \geq 2 \quad (1)$$

Это условие, как и термодинамический критерий, не выполняется для ЭГ и ДМФА (рис. 3).

Расчетный эксперимент подтвердил неэффективность диметилформаида и этиленгликоля: в колоннах экстрактивной ректификации не удалось получить товарное качество акрилонитрила. Например, при разделении смеси азеотропного состава даже при значительных соотношениях потоков РА и исходной смеси $PA:F_0 = 6:1$ (кмоль/кмоль) и большой эффективности колонн ($N = 50$) дистиллатные потоки содержат акрилонитрила не более 0.93 и 0.75 м.д., при использовании ЭГ и ДМФА соответственно. Товарное качество акрилонитрила определяется ГОСТ 11097-86: содержание основного вещества – не менее 99.5 масс.% (98.5 мольн. %), содержание воды – не более 0.45 масс. % (1.3 мольн. %).

В расчетном эксперименте исследовали влияние различных параметров на результаты разделения: общее количество теоретических тарелок N , положение тарелок питания N_F и ввода разделяющего агента N_{PA} , флегмовое число R и расход разделяющего агента $PA:F_0$ (кмоль/кмоль).

ДМСО и глицерин можно рассматривать в качестве экстрактивных агентов для разделения смеси акрилонитрил – вода. При экстрактивной ректификации с ДМСО и глицерином ожидается концентрирование в дистиллате акрилонитрила (рис. 4).

Таблица 1

Параметры работы колонн комплекса экстрактивной ректификации смеси акрилонитрил (1) – вода (2) азеотропного состава с индивидуальными разделяющими агентами

Table 1. Operating parameters of columns of extractive rectification of mixture of acrylonitrile (1) and water (2) of azeotropic composition with individual separating agents

№	PA:F ₀	N, N _{PA} /N _F	R	Дистиллат			Куб		
				x ₁	x ₂	T, C	x ₁	x ₂	T, C
РА – глицерин									
I	0.6:1	27, 4/24	1	0.9996	0.0004	77.59	0.0003	0.3654	137.61
II	-	8, 4	0.4	0.0009	0.9991	74.79	0	0	254.75
РА – ДМСО									
I	1.8:1	48, 5/41	1.4	0.9996	0.0004	77.59	0.0001	0.1611	164.88
II	-	14, 7	3	0.0008	0.9991	74.82	0	0	158.17

Примечание: здесь и далее N_{PA}, N_F – уровни ввода ПА и питания

Note: here and text N_{PA}, N_F – PA level of input and feeding

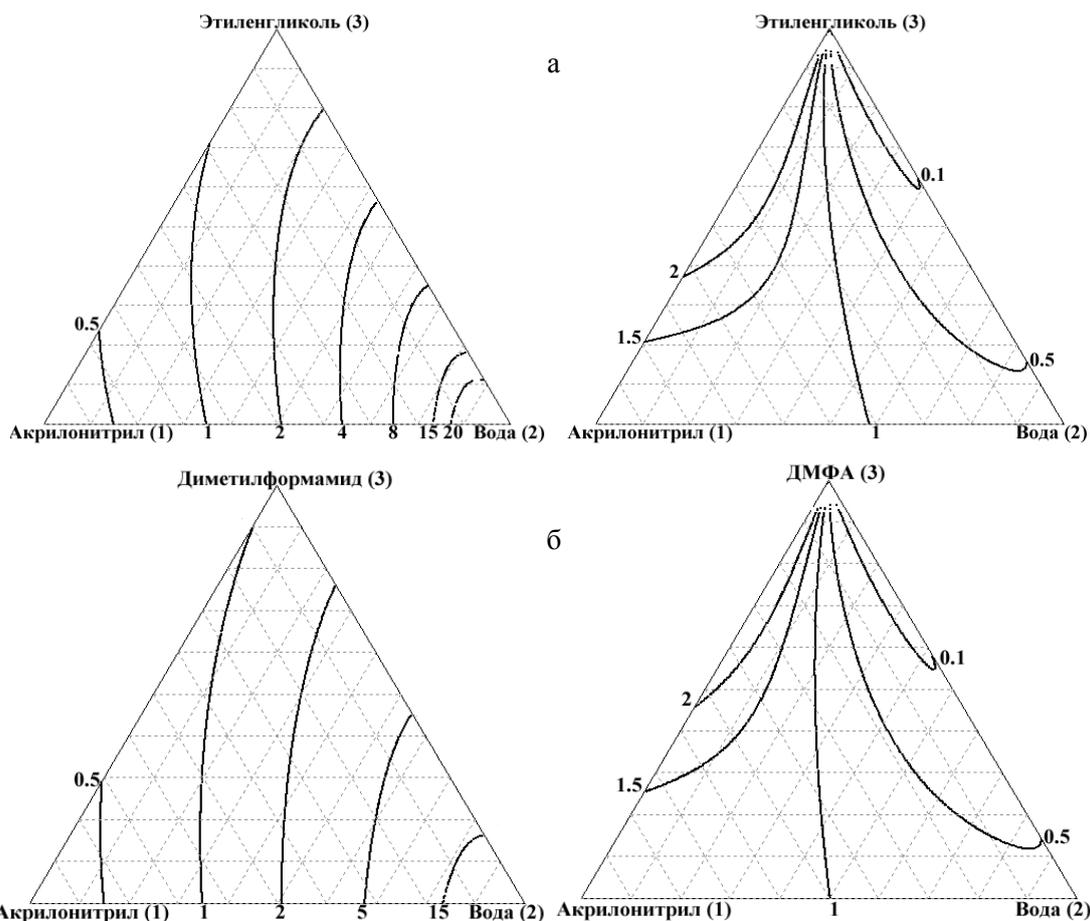


Рис. 3. Диаграммы изолиний относительной летучести базовых компонентов $\alpha_{12}^{(PA)}$ и селективности S при атмосферном давлении: а - этиленгликоль; б - диметилформамид

Fig. 3. Isoline diagrams of relative volatility of main components $\alpha_{12}^{(PA)}$ and selectivity S at atmospheric pressure: а - ethylene glycol, б - dimethylformamide

Можно предположить, что наиболее эффективным при разделении смеси акрилонитрил – вода будет глицерин, т.к. в его присутствии зафиксированы наибольшие значения относительной летучести базовых компонентов и селективности. Сравнение значений $S=\text{const}$ показывает, что при одинаковых расходах ДМСО и глицерина в присутствии последнего зафиксированы большие значения селективностей.

При экстрактивной ректификации в обоих случаях получен акрилонитрил высокого качества (табл. 1). Расчеты колонн ЭР проведены для 100 кмоль/ч исходной смеси азеотропного состава при атмосферном давлении.

Глицерин, как и прогнозировалось, является более эффективным: более высокое качество акрилонитрила достигнуто при меньших значениях всех параметров работы колонны экстрактивной ректификации.

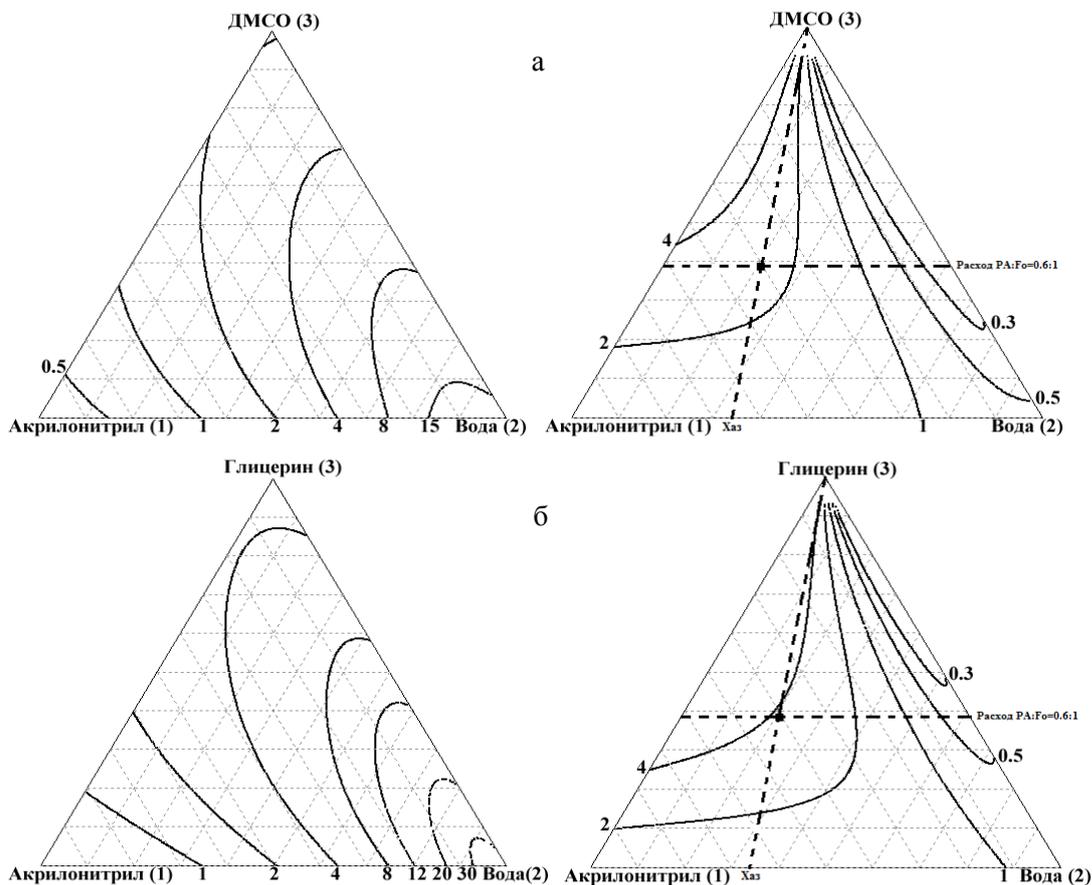


Рис. 4. Диаграммы изолиний относительной летучести базовых компонентов $\alpha_{12}^{(PA)}$ и селективности S разделяющих агентов при атмосферном давлении: а - диметилсульфоксид; б - глицерин
 Fig. 4. Isoline diagrams of relative volatility of main components $\alpha_{12}^{(PA)}$ and selectivity S of separating agents at atmospheric pressure: а - dimethylsulfoxide, б – glycerol

Таблица 2

Параметры работы колонн комплекса экстрактивной ректификации смеси акрилонитрил (1) – вода (2) азеотропного состава с бинарными разделяющими агентами

Table 1. Operating parameters of columns of extractive rectification of mixture of acrylonitrile (1) and water (2) of azeotropic composition with binary separating agents

№ кол	РА:F ₀	N, N _{РА/N_F}	R	Дистиллат				Куб			
				x ₁	x ₂	x ₃	T, С	x ₁	x ₂	x ₃	T, С
РА – ДМСО (3) + этиленгликоль (4), x ₄ =0.2 – синергетический эффект											
I	1.6:1	40, 4/36	1.4	0.9996	0.0004	0	77.60	0.0001	0.1777	0.6578	164.11
II	-	12, 6	3	0.0008	0.9991	0.0001	74.94	0	0	0.8000	164.24
РА – ДМСО (3) + глицерин (4), x ₄ =0.5 – синергетический эффект											
I	0.5:1	25, 4/22	0.43	0.9996	0.0004	0	77.60	0.0003	0.4087	0.2955	138.62
II	-	10, 5	0.6	0.0007	0.9993	0	75.01	0	0	0.5000	197.57
РА – ДМСО (3) + глицерин (4), x ₄ =0.5											
I	0.8:1	27, 4/24	0.7	0.9996	0.0004	0	77.60	0.0002	0.3017	0.5585	150.20
II	-	10, 5	2	0.0007	0.9991	0.0002	74.96	0	0.0001	0.7999	169.56

Эффективность бинарных разделяющих агентов по сравнению с индивидуальными селективными веществами определяется синергетическим эффектом: относительная летучесть разделяемых компонентов (1, 2) в присутствии бинарного РА (3+4) $S_{(3+4)} = \frac{\alpha_{12}^{(3+4)}}{\alpha_{12}}$ выше, чем при использовании индивидуальных селективных веществ (3, 4):

$$S_{(3+4)} > S_{(3)}, S_{(3+4)} > S_{(4)}, \quad (2)$$

Максимальные значения селективности наблюдаются в экстремальных точках зависимостей $\alpha_{12}^{(3+4)}$ – состав бинарного растворителя [15].

Синергетический эффект может наблюдаться в присутствии смесей растворителей, даже если один из них, согласно используемому термодинамическому критерию, не является эффективным экстрактивным агентом. Поиск синергетического эффекта, осуществляемый процедурой перебора пар РА и определением для каждой пары значений α и S , является трудоемким процессом. С учетом имеющейся физико-химической информации для системы акрилонитрил – вода подобраны два бинарных РА: ДМСО – глицерин сформирован из веществ, удовлетворяющих термодинамическому критерию (рис. 1 а, б); в случае ДМСО – ЭГ (рис. 1а, 2б) последний не является селективным веществом для разделяемой смеси. Синергетический эффект зафиксирован для состава ДМСО (3) – ЭГ (4): $x_4 = 0.2$ м.д. (рис. 5а) и ДМСО – глицерин: $x_4 = 0.5$ м.д. (рис. 5б).

В табл. 2 представлены параметры работы колонн комплекса экстрактивной ректификации с бинарными экстрактивными агентами, которые подтверждают их эффективность при выделении акрилонитрила из водных смесей.

Для окончательного выбора варианта разделения следует сравнивать суммарные энергозатраты разделительных комплексов. Расчет энергетических затрат проводили по паропроизводительности $Q = DL(R + 1)$, где D – количество дистиллата, кмоль/ч; L – теплота испарения жидкости состава дистиллата, кДж/кмоль; R – флегмовое число. Теплоты испарения дистиллатных потоков определены по аддитивности и близки по величинам к теплотам испарения чистых веществ. Рабочее давление колонн экстрактивной ректификации во всех случаях – 760 мм рт.ст., колонн регенерации – 300 мм рт.ст. ДМСО разлагается при температуре кипения уже при атмосферном давлении, поэтому для корректного сравнения расчеты колонны регенерации всех РА проведены при пониженном давлении.

Экстрактивная ректификация с глицерином, ДМСО или бинарными РА принципиально

решает задачу разделения смеси акрилонитрил – вода. Проведено сравнение энергозатрат комплекса экстрактивной ректификации исходной смеси акрилонитрил – вода азеотропного состава. В табл. 1-2 также приведены параметры работы колонн регенерации.

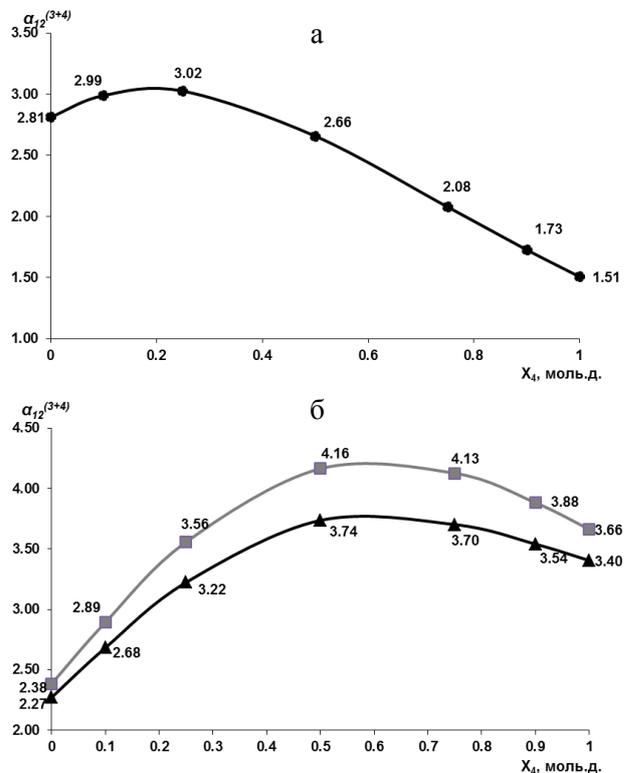


Рис. 5. Зависимость летучести акрилонитрила (1) относительно воды (2) от состава бинарных разделяющих агентов при атмосферном давлении: а - ДМСО (3) – ЭГ (4), ● – расход РА: $F_0=1.6:1$; б - ДМСО (3) – глицерин (4); ▲ – расход РА: $F_0=0.5:1$; ■ – расход РА: $F_0=0.6:1$

Fig. 5. Dependence of volatility of acrylonitrile (1) with respect to water (2) on composition of binary separating agents (PA) at atmospheric pressure: а - dimethylsulfoxide (3)- ethylene glycol (4), ● – consumption of PA: $F_0=1.6:1$; б - dimethylsulfoxide (3) – glycerol (4) ▲ – consumption of PA: $F_0=0.5:1$, ■ – consumption of PA: $F_0=0.6:1$

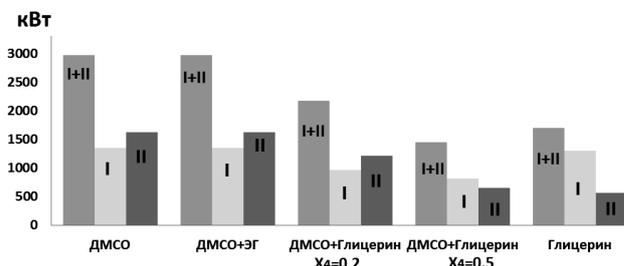


Рис. 6. Энергозатраты комплекса экстрактивной ректификации для итоговых режимов колонн ЭР

Fig. 6. Energy consumption of complex of extractive rectification for final conditions of extractive rectification columns

Анализ данных рис. 6 показывает, что энергозатраты на разделение в комплексе экстрактивной ректификации увеличиваются в ряду:

ДМСО + глицерин ($x_4=0.5$, синергетический эффект) < глицерин < ДМСО + глицерин ($x_4=0.2$) < ДМСО < ДМСО + ЭГ ($x_4=0.2$, синергетический эффект).

При использовании разделяющих агентов глицерин и ДМСО – глицерин большой вклад в энергозатраты комплекса вносит колонна экстрактивной ректификации (I), а в остальных случаях – колонна регенерации (II). Сравнение энергозатрат на разделение в комплексе ЭР показывает, что использование бинарных разделяющих агентов может быть более эффективным по сравнению с индивидуальными экстрактивными агентами даже при отсутствии синергетического эффекта.

Окончательный выбор РА обязательно должен проводиться по результатам оценки энергозатрат комплекса экстрактивной ректификации. Целесообразно оценивать также эффективность бинарных разделяющих агентов. Для экстрактивной ректификации смеси акрилонитрил – вода при атмосферном давлении можно предложить смесь селективных веществ диметилсульфоксид – глицерин эквимолярного состава, при котором наблюдается синергетический эффект бинарного разделяющего агента.

ЛИТЕРАТУРА

1. <http://www.marketing.rbc.ru>
2. <http://www.polymery.ru>
3. <http://www.mirpolimerov.ru>
4. **Коршак В.В.** Технология пластических масс. 3-е изд. Перераб. и доп. М.: Химия. 1985. 560 с.;
Korshak V.V. Technology of plastic materials. 3-rd Edition. Revised and updated. M.: Khimiya. 1985. 560 p. (in Russian).
5. **Платэ Н.А., Сливинский Е.В.** Основы химии и технологии мономеров. М: МАИК «НАУКА». 2002. 696 с.;
Plate N.A., Slivinky E.V. Foundations of monomer's chemistry and technology. M.: MAIK "Nauka". 2002. 696 p. (in Russian)
6. Pat. 1301471B1 EP, Process for the purification of acetonitrile / Godbole, S.P., 2005. 7. Pat. 3936360 US. Process for distillation and recovery of olefinic nitriles/Hsui Chih Wu, assignee The Standart Oil Company, filled 09.02.1973, appl. number 330980, published 03.02.1976.
7. Pat. 4269667 of US Acrylonitrile purification by extractive distillation/Landis, Norris J. The Standart Oil Company, filled 02.08.1979. appl.number 06/063,216 published 26.05.1981.
8. **Фролкова А.К.** Разделение азеотропных смесей. Физико-химические основы и технологические приемы. М.: Гуманит. центр ВЛАДОС. 2010. 192 с.;
Frolkova A.K. Separation of azeotropic mixtures. Physical and chemical foundations and technological methods. M.: Gumanit. centr VLADOS. 2010. 192 p. (in Russian).
9. **Раева В.М., Себякин А.Ю., Сазонова А.Ю., Фролкова А.К.** // Вестник МИТХТ. 2011. Т. 6. № 1. С. 43-53.;
Raeva V.M., Sebyakin A.Yu., Sazonova A.Yu., Frolkova A.K. // Vestnik MITKht. 2011. V. 6. N 1. P. 43-53 (in Russian).
10. **Раева В.М., Себякин А.Ю., Сазонова А.Ю., Кудрявцева Д.Ю.** // Вестник МИТХТ. 2011. Т. 6. № 4. С. 20-27.
Raeva V.M., Sebyakin A.Yu., Sazonova A.Yu., Kudryavtseva D.Yu. // Vestnik MITKht. 2011. V. 6. N 4. P. 20-27 (in Russian).
11. **Раева В.М., Себякин А.Ю.** // Вестник МИТХТ. 2012. Т. 7. № 2. С. 31-37;
Raeva V.M., Sebyakin A.Yu. // Vestnik MITKht. 2012. V.7. N 2. P. 31-37 (in Russian).
12. **Garcia-Herreros P., Gomez J.M., Gil I.D., Rodriguez G.** // Ind. Eng. Chem. Res. 2011. V. 50. N 7. P. 3977-3985.
13. **Серафимов Л.А., Фролкова А.К., Раева В.М.** // Теоретические основы хим. технологии. 1996. Т. 30. № 6. С. 611-617;
Serafimov L.A., Frolkova A.K., Raeva V.M. // Theoretical foundations of Chemical Engineering. 1996. V. 30. N 6. P. 557-563.
14. **Фролкова А.К., Раева В.М., Серафимов Л.А.** Классификация бинарных жидких растворов в терминах избыточных термодинамических функций (учебно-методическое пособие). М.: МИТХТ. 2010. 36 с.;
Frolkova A.K., Raeva V.M., Serafimov L.A. Classification of binary liquid solutions in terms of excess thermodynamic functions (study guide). M. MITKht. 2010. 36 p. (in Russian).
15. **Раева В.М., Сазонова А.Ю., Фролкова А.К.** // Хим. технология. 2012. Т. 8. С. 482-492;
Raeva V.M., Sazonova A.Yu., Frolkova A.K. // Khim. Tekhnologiya. 2012. V. 8. P. 482-492 (in Russian).

Кафедра химии и технологии основного органического синтеза

Е.С. Бобкова, А.В. Сунгурова, Н.А. Кобелева

МЕХАНИЗМ РАЗЛОЖЕНИЯ ФЕНОЛА В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ В ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОМ БАРЬЕРНОМ РАЗРЯДЕ АТМОСФЕРНОГО ДАВЛЕНИЯ В КИСЛОРОДЕ

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

Исследован процесс разложения фенола в водном растворе под действием диэлектрического барьерного разряда атмосферного давления в кислороде в реакторе проточного типа. Получены кинетические зависимости концентрации указанного вещества от времени контакта раствора с зоной разряда, а также аналогичные зависимости для концентраций основных продуктов распада. На основе этих результатов предложена схема процессов, расчеты по которой описывают экспериментальные данные по кинетике разложения фенола и образования-гибели продуктов его трансформации.

Ключевые слова: разряд, фенол, разложение, моделирование кинетики

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время проблема очистки воды от органических загрязнений представляет большой практический интерес. Одним из методов, используемых для этих целей, является применение газовых разрядов атмосферного давления, находящихся в контакте с раствором. Активные частицы, образующиеся в разрядах, способны вызвать деградацию любых, даже самых стойких, органических соединений. Сейчас активно ведутся работы по тестированию возможностей применения самых разнообразных видов разрядов. Из них наиболее простыми являются разряд постоянного тока атмосферного давления [1] и диэлектрический барьерный разряд (ДБР) [2,3]. Однако из-за сложности таких систем, кинетические закономерности протекающих процессов, особенно это относится к образованию промежуточных и конечных продуктов разложения органических соединений, изучены чрезвычайно недостаточно. Но эти данные необходимы для оптимизации и управления процессом в целом. Поэтому целью данной работы являлось моделирование процесса разложения водного раствора фенола, которое включало как реакции разложения собственно фенола, так и реакции образования и разложения промежуточных продуктов.

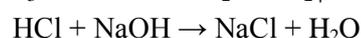
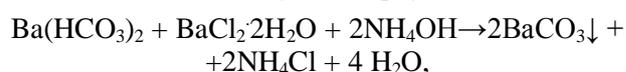
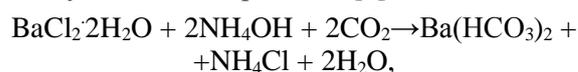
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Реактор ДБР описан детально в работе [3]. Он представлял собой вертикально расположенную пирексовую стеклянную трубу наружным диаметром 12 мм и толщиной 1.7 мм, которая служила диэлектрическим барьером разряда. Наружная поверхность этой трубы длиной $L=12$ см, покрытая алюминиевой фольгой, являлась одним

из электродов разряда. Внутри трубки коаксиально располагался второй электрод из алюминиевого сплава диаметром 8 мм. Электрод покрывался гидрофильной стеклотканью толщиной ~ 1 мм. Раствор вводился через радиальные отверстия верхней части внутреннего электрода и стекал в пленочном режиме под действием силы тяжести по поверхности стеклоткани. Объемный расход раствора мог регулироваться, а его время контакта τ_L с зоной разряда изменялось примерно от 2 до 10 с.

Напряжение 16 кВ промышленной частоты прикладывали между внутренним электродом и электродом из алюминиевой фольги. При этом ток разряда составлял 0.56 мА. В качестве плазмообразующего газа использовался технический кислород (99.8%), который подавался навстречу потоку раствора. Эксперименты показали, что степень разложения исследуемых веществ увеличивалась с ростом объемного расхода газа и достигала насыщения при расходе $3.4 \text{ см}^3/\text{с}$ при н.у. (время контакта газа с зоной разряда ~ 2.2 с). Этот расход и использовался далее во всех опытах.

После установления стационарного режима течения процесса газ, выходящий из разряда, пропускали фиксированное время через поглотительный сосуд, содержащий аммиачный раствор хлорида бария. Анализом этого раствора определяли концентрацию молекул CO_2 в газовой фазе по следующей схеме реакций [4]:



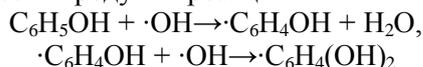
Проба аммиачного раствора $BaCl_2$ после пропускания CO_2 кипятилась на водяной бане для обеспечения полноты осаждения $BaCO_3$. Осадок отфильтровывался и растворялся в определенном количестве соляной кислоты. Избыток кислоты титровался гидроксидом натрия.

Содержание карбоновых кислот в растворе на выходе из реактора определяли по оптической плотности в максимуме поглощения окрашенных растворов ($\lambda=400$ нм), получаемых в результате реакции кислоты с *m*-ванадатом аммония [5]. Оптическую плотность измеряли на спектрофотометре Hitachi U-2001 (Япония). Измерение концентраций альдегидов и фенола проводили фотолуминесцентным методом. Для альдегидов люминесцирующее соединение получали по реакции альдегидов с 1,3-циклогександионом в присутствии ионов аммония. Фенол экстрагировался бутилацетатом с последующей реэкстракцией водой и подкислением. Для измерений использовали флюориметр "Флюорат-02" (Россия).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлена кинетика и степень разложения фенола под действием разряда. Из данной зависимости видно, что чем выше время контакта с зоной разряда, тем эффективнее протекает процесс деструкции фенола. На рис. 2-4 приведены временные зависимости концентраций карбоновых кислот, альдегидов и диоксида углерода. Вид кинетических зависимостей показывает, что кислоты и альдегиды являются промежуточными продуктами и, в свою очередь, подвергаются деструкции. Действительно, в работах [6,7] обнаружено, что при действии ДБР разряда на водные растворы карбоновых кислот образуются альдегиды и оксиды углерода, тогда как обработка водных растворов альдегидов [8] приводит к образованию только оксидов углерода, причем скорость разложения альдегидов была в два раза меньше, чем кислот.

Расчеты балансов по углероду показали, что его содержание в измеренных продуктах меньше, чем в разложившемся феноле. Это означает, что в растворе образуются и другие вещества. Действительно, в работе [9] было обнаружено образование оксипроизводных фенола – резорцина, катехина и 1,4-гидрохинона. Предполагали, что они есть продукты реакций:



В свою очередь, исследования разложения растворов резорцина, катехина и 1,4-гидрохинона [10] показали, что продуктами разложения являются карбоновые кислоты и CO_2 , причем скорости разложения оксипроизводных фенола выше, чем

самого фенола. Таким образом, кинетическая схема процессов должна учитывать эти вещества (рис. 5).

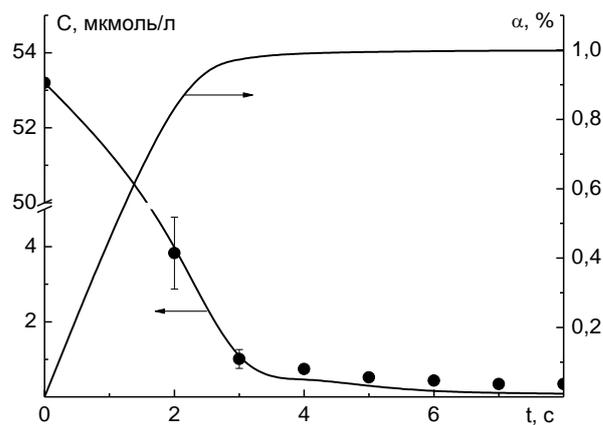


Рис. 1. Кинетика деструкции фенола и его степень разложения (α). Точки – эксперимент, линия – расчет по модели
Fig. 1. Kinetics of phenol destruction and its decomposition degree (α). Points – experiment, line – calculation on model

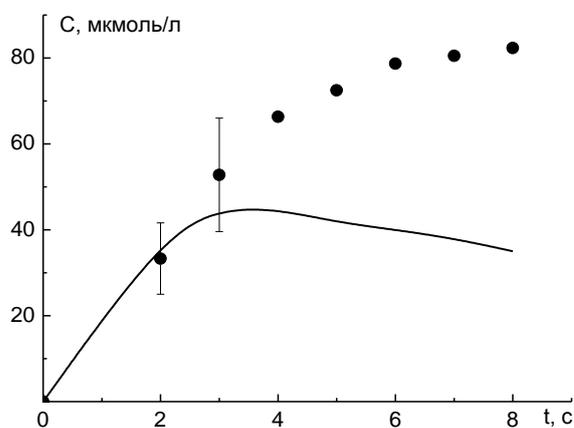


Рис.2. Зависимость концентрации кислоты как функция времени контакта раствора с зоной разряда. Линия – расчет, точки – эксперимент
Fig. 2. Dependence of acid concentration with respect to residence time of solution with discharge. Points – experiment, line – calculation

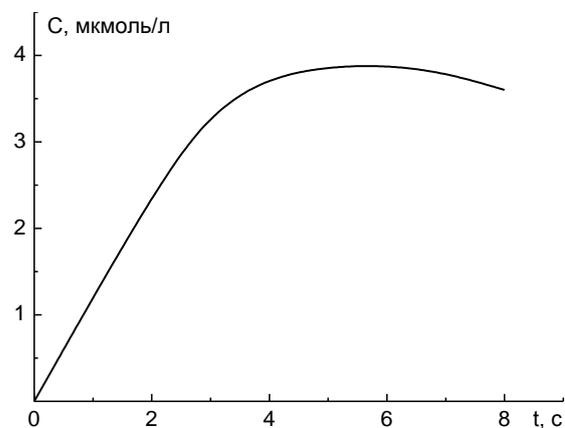


Рис. 3. Зависимость концентрации альдегидов как функция времени контакта раствора с зоной разряда
Fig. 3. Dependence of aldehyde concentration with respect to residence time of solution with discharge

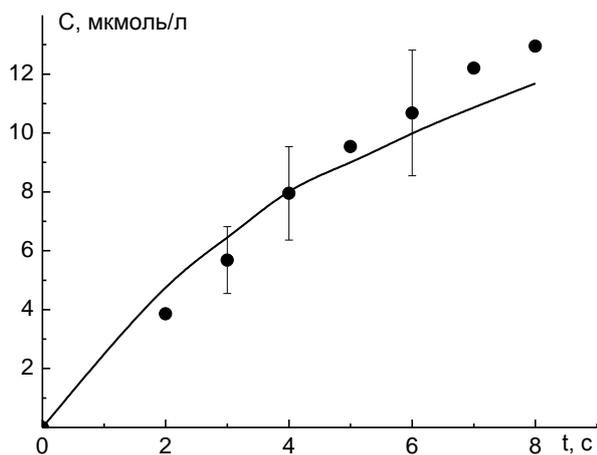


Рис. 4. Зависимость концентрации диоксида углерода как функция контакта с зоной разряда. Линия – расчет, точки – эксперимент
 Fig. 4. Dependence of carbon dioxide concentration with respect to residence time of solution with discharge. Points – experiment, line – calculation

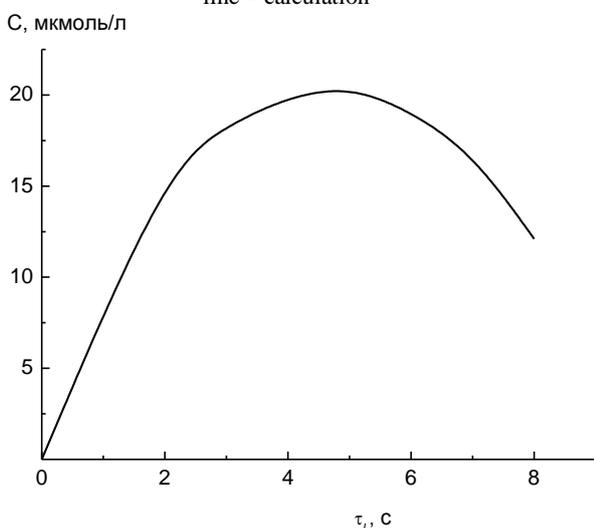


Рис. 5. Зависимость концентрации оксипроизводных фенола как функция времени контакта раствора с зоной разряда
 Fig. 5. Dependence of hydroxyphenols concentration with respect to residence time of solution with discharge

Оценки, проведенные нами в работе [2], показали, что исследуемый реактор является реактором идеального вытеснения по раствору, то есть переменной, определяющей концентрации веществ, является время контакта раствора с зоной разряда. Схема реакций, приводящих к образованию активных частиц из молекул воды под действием разряда, приведена в [11]. Константы скоростей всех реакций, кроме (20), были определены нами в [12], а константа реакции (20) подбиралась в ходе расчета (таблица). Решение систем кинетических уравнений проводилось методом Гира 5-го порядка с относительной точностью 1%.

Предложенная схема хорошо описывает кинетику разложения фенола и образования двуоксида углерода (рис. 1, 4). На рис. 2 расхождение

данных эксперимента и расчетов можно объяснить тем, что в данном типе разряда образуется большое количество озона [2], который, так же как и карбоновые кислоты, вступает в реакцию с *m*-ванадатом аммония и дает вклад в поглощение на длине волны 400 нм. Из этого следует, что экспериментальные данные могут быть завышены, особенно при большом времени контакта с зоной разряда. Конечно, детали химии всех процессов не известны, но тем не менее, даже такая упрощенная схема правильно отражает общие закономерности деструкции фенола и его продуктов.

Таблица

Реакции и их константы скоростей
 Table. Reactions and their rate constants

№	Реакция	IgK, л/(моль·с), л ² /(моль ² ·с)
1	$H_2O \rightarrow H \cdot + \cdot OH$	-5.4
2	$H_2O \rightarrow H^+ + \cdot OH + e_{solv}$	-5.4
3	$e_{solv} + H_2O_2 \rightarrow \cdot OH + OH^-$	10.5
4	$H \cdot + H_2O \rightarrow \cdot OH + H_2$	10.5
5	$\cdot OH + H_2O_2 \rightarrow HO_2 \cdot + H_2O$	7.8
6	$\cdot OH + H_2 \rightarrow H \cdot + H_2O$	8.1
7	$\cdot OH + O_2 \rightarrow O_2 \cdot + OH^-$	10
8	$\cdot OH + \cdot OH \rightarrow H_2O_2$	11.2
9	$H^+ + OH^- \rightarrow H_2O$	11.5
10	$H_2O + H_2O \rightarrow H_2O_2 + H_2$	-6.5
11	$\cdot OH + H_2O_2 \rightarrow O_2 + H_2O$	7.8
12	$CH_2O + HO_2 \cdot \rightarrow HCO \cdot + H_2O_2$	1.2
13	$HCO \cdot + HO_2 \cdot \rightarrow CO_2 + H_2O$	10.9
14	$CH_2O \rightarrow CH_2O_G$	-3.5
15	$CH_2O + \cdot OH \rightarrow CO_2 + H_2 + \cdot H$	7.3
16	$CO_2 \rightarrow CO_2G$	1.8
17	$CO_2 + H_2O \rightarrow H_2CO_3$	1.0
18	Кислоты $\rightarrow CH_2O + H_2O$	6.3
19	Кислоты $\rightarrow CO_2 + H_2O$	2.0
20	Фенол + $\cdot OH \rightarrow$ Кислоты	7.6
23	Фенол + $OH \cdot \rightarrow$ Оксифенолы	6.5
24	Оксифенолы \rightarrow Кислоты	-4.1

Примечание: Индекс G означает газовую фазу
 Note: G index means the gas phase

Исследования выполнялись при поддержке Федеральной целевой программы “Научные и научно-педагогические кадры инновационной России в 2009-2013 г.г. (Госконтракт №14.В37.21.0763)

ЛИТЕРАТУРА

- Бобкова Е.С., Краснов Д.С., Сунгурова А.В., Шишкина А.И., Шикова Т.Г. // Химия высоких энергий. 2013. Т. 47. № 2. С. 142;
 Bobkova E.S., Krasnov D.S., Sungurova A.V., Shishkina A.I., Shikova T.G. // Khimiya Vysokikh Energiy. 2013. T. 47. N 2. C. 142 (in Russian).

2. **Bubnov A.G., Burova E.Yu., Grinevich V.I., Rybkin V.V., Kim J.-K., Choi H.-S.** // Plasma Chem. Plasma Proc. 2006. V. 26. N 1. P. 19.
3. **Бобкова Е.С., Гриневич В.И., Рыбкин В.В., Смолина Е.А.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2010. Т. 53. Вып. 8. С. 115;
Bobkova E.S., Grinevich V.I., Rybkin V.V., Smolina E.A. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved., Khim. Khim. Tekhnol. 2010. V. 53. N 8. P. 73 (in Russian).
4. **Лурье Ю.Ю.** Аналитическая химия промышленных сточных вод. М.: Химия. 1984. 448 с.;
Lurie Yu.Yu. Analytical chemistry of industrial waste waters. M.: Khimiya. 1984. 448 p. (in Russian).
5. **Hillebrand W.F., Lundell G.E.F.** Applied Inorganic Analysis. Second Edition. John Wiley & Sons Inc. New-York. Chapman & Hall. Limited. London. 1953. P. 339.
6. **Grinevich V.I., Plastinina N.A., Rybkin V.V., Bubnov A.G.** // High Energy Chemistry. 2009. V. 43. N 2. P. 138.
7. **Bobkova E.S., Isakina A.A., Grinevich V.I., Rybkin V.V.** // Russian Journ. Appl. Chem. 2012. V. 85. N 1. P. 75.
8. **Бобкова Е.С., Гриневич В.И., Исакина А.А., Рыбкин В.В.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология 2011. Т. 54. Вып. 10. С. 85;
Bobkova E.S., Grinevich V.I., Isakina A.A., Rybkin V.V. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2011. V. 54. N 10. P. 85 (in Russian).
9. **Lukes P., Locke B.R.** // J. Phys. D: Appl. Phys. 2005. V. 38. N 22. P. 4074.
10. **Bubnov A.G., Burova E.Yu., Grinevich V.I., Rybkin V.V., Kim J.K., Choi H.-S.** // Plasma Chem. Plasma Proc. 2007. V. 27. N 1. P. 177.
11. **Bobkova E.S., Shikova T.G., Grinevich V.I., Rybkin V.V.** // High Energy Chemistry. 2012. V. 46. N 1. P. 56.
12. **Бобкова Е.С., Сунгурова А.В., Рыбкин В.В.** // Химия высоких энергий. 2013. Т. 47. N 4. С. 319;
Bobkova E.S., Sungurova A.V., Rybkin V.V. // Khimiya Vysokikh Energii. 2013. T. 47. N 4. C. 319 (in Russian).

НИИ Термодинамики и кинетики химических процессов,
кафедра промышленной экологии

УДК 546.56.72.682.76.22

Д.И. Кирдянкин*, **Н.Н. Ефимов***, **В.Д. Диденко****, **А.А. Мельников****,
Э.А. Тюлюмджиев**, **Е.В. Бушева***

ПАРАМАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $Cd_{1-x}Zn_xCr_2S_4$

(*Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН,

**Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»

e-mail: kird.den@rambler.ru

Изучены условия синтеза и разработан способ получения твердых растворов полупроводниковых шпинелей $Cd_{1-x}Zn_xCr_2S_4$ на основе ферромагнетика $CdCr_2S_4$ и антиферромагнетика $ZnCr_2S_4$. Магнитные свойства образцов, измеренные в широком интервале температур (2 – 300 К) на приборе PPMS-9, обсуждаются применительно к парамагнитной области.

Ключевые слова: халькогенидная шпинель, спиновое стекло

ВВЕДЕНИЕ

Работа посвящена изучению магнитных свойств системы $Cd_{1-x}Zn_xCr_2S_4$, в которой крайними составами твердого раствора являются полупроводниковые шпинели – ферромагнетик $CdCr_2S_4$ и антиферромагнетик $ZnCr_2S_4$ с температурами упорядочивания $T_C = 86$ К ($x = 0$) и $T_N = 18$ К ($x = 1$) соответственно. Парамагнитные свойства данных твердых растворов ранее не исследовались. Полупроводниковая шпинель $ZnCr_2S_4$ имеет сложную магнитную структуру, характеризующуюся сосу-

ществованием ниже температуры упорядочения трех магнитных фаз, одна из которых является геликоидом, а две другие – модулированными антиферромагнетиками. В геликоиде, как известно, преимущественная ориентация моментов систематически меняется при переходе от одной атомной плоскости кристалла к другой. Магнитные моменты ионов Cr в $ZnCr_2S_4$ взаимно параллельны в каждой плоскости, нормальной к оси c , но их направление изменяется на угол порядка 71° при переходе от плоскости к плоскости вдоль оси c [1].

Ферромагнетик CdCr_2S_4 имеет точку Кюри $T_C = 86$ К [2] будучи полупроводником. Его сочетание с ZnCr_2S_4 сулит большие возможности при использовании твердого раствора в качестве материала спинтроники для инъекции электронов с поляризованным спином.

Твердые растворы $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$ представляют собой нормальную шпинельную структуру с тетраэдрической А – подрешеткой, содержащей немагнитные ионы (Cd^{2+} и Zn^{2+}), и октаэдрической В – подрешеткой, содержащей магнитные ионы Cr^{3+} . Длины связей Cr–S в ZnCr_2S_4 меньше чем в CdCr_2S_4 , согласно значениям ионных радиусов $R_{\text{Cd}^{2+}} = 0.95 \text{ \AA}$ и $R_{\text{Zn}^{2+}} = 0.74 \text{ \AA}$ [3], что, является основополагающим фактором для установления имеющегося упорядочения. Соответственно для ионов Cr^{3+} в твердых растворах $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$ антиферромагнитное взаимодействие Cr–Cr (а только эти ионы являются парамагнитными в данных твердых растворах) начинает преобладать с уменьшением расстояния. Напротив, при их удалении друг от друга спины выстраиваются в одну сторону, т.е. наблюдается ферромагнитное упорядочение.

При разбавлении ферромагнетика CdCr_2S_4 антиферромагнетиком ZnCr_2S_4 и уменьшении длины связи Cr–S возникают промежуточные состояния магнитного упорядочения [4-6]. Это связано с тем, что оба взаимодействия ближайших соседей $\text{Cr}^{3+} - \text{Cr}^{3+}$ – антиферромагнитный прямой обмен, который более чувствителен к размеру решетки, и менее чувствительный – ферромагнитный сверхобмен – становятся равны по силе. Структура обоих соединений CdCr_2S_4 и ZnCr_2S_4 кубическая, пространственной группы Fd3m с параметрами решетки 10.244 и 9.987 \AA соответственно.

МЕТОДИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Исходными веществами для синтеза твердых растворов $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$ служили порошкообразные ZnS («ос. ч.»), CdS («ос. ч.»), S («ос. ч.»), и Cr (99,8%) производства Koch Light в стехиометрических пропорциях. Навеска составляла 3 г. Вещества помещали в кварцевые ампулы, откачивали до остаточного давления 10^{-2} Па. Синтез проводили методом твердофазных реакций, образцы отжигали в вертикальной печи сопротивления. Чтобы избежать разрушения ампул из-за резкого повышения давления паров серы, температуру поднимали в медленном режиме (в течение 2-3 сут.) до 650°C . Далее условия синтеза изменялись в зависимости от концентрации введенного цинка, так как по литературным данным нелегированные CdCr_2S_4 и ZnCr_2S_4 получали при отличающихся

температурах, в основном, при 650°C (CdCr_2S_4) и $850-900^\circ\text{C}$ (ZnCr_2S_4). Поэтому сначала образцы с составами, прилегающими к CdCr_2S_4 ($x < 0.4$) выдерживали при 650°C 10 сут. в то время как для твердых растворов с $0.4 < x < 1$ температуру поднимали до 870°C в течение 3-4 сут. и выдерживали 8 дней. После выдержки образцы охлаждали, ампулы вскрывали, вещества перетирали, откачивали и повторно отжигали в вышеприведенных условиях. По данным РФА оказалось, что все образцы, дважды отожженные при температуре 870°C ($x > 0.4$) оказались однофазными, в то время как составы с меньшим содержанием цинка, отожженные при более низких температурах (650°C) оказались неоднородными. При этом рентгеновский анализ этих образцов показал, что они являются смесями твердого раствора $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$ с добавками ZnCr_2S_4 , Cr_2S_3 и непрореагировавшими ZnS и CdS (рис. 1). То есть синтез проходил через стадии образования твердого раствора $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$ и полутормого сульфида хрома, в то время как цинковая шпинель при этих условиях практически не образуется или образуется в малых количествах. Поэтому для получения однофазного $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$ пришлось провести третий отжиг при повышенных температурах, а именно при 870°C еще в течение недели.

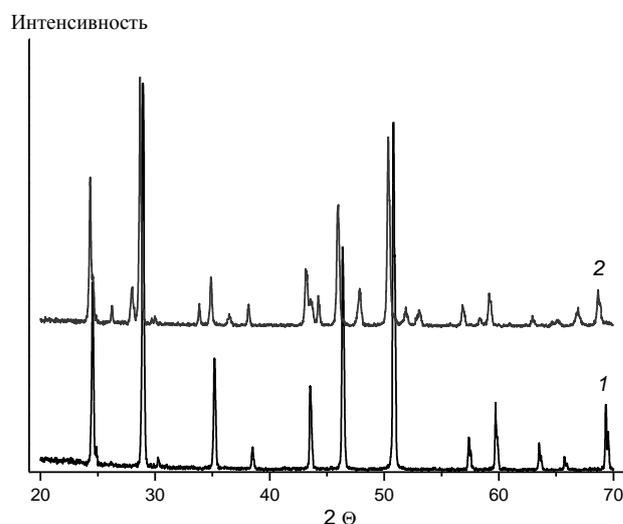


Рис. 1. РФА однофазного образца $\text{Cd}_{0.4}\text{Zn}_{0.6}\text{Cr}_2\text{S}_4$ (1) и с примесью сульфидов $\text{Cd}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{Cr}_2\text{S}_4$ (2) из серии низкотемпературных отжигов

Fig. 1. XRD of pure sample of $\text{Cd}_{0.4}\text{Zn}_{0.6}\text{Cr}_2\text{S}_4$ (1) and with addition of $\text{Cd}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{Cr}_2\text{S}_4$ (2) from low-temperature annealing series

Рентгенограммы снимали на дифрактометре Rigaku D/MAX 2500 (Япония) с вращающимся анодом и максимальной мощностью рентгеновской трубки 18 кВт. Параметры прибора были следующие: Cu – анод, сечение пучка на выходе 5×10 мм, вертикальное сканирование от 0.7 до

145 град. (по 2θ), плоский графитовый монохроматор, сцинтилляционный детектор, ускоряющее напряжение генератора 50 кВ, ток трубки 250 мА. Съемку проводили при $2\theta = 20 - 70^\circ$ с шагом 0.02° . Полученные спектры сравнивали со спектрами из базы данных PDF2 для подтверждения фазового состава. Спектры однофазных образцов обрабатывали с помощью опции Index&Refine программы WinXrow (STOE). Магнитные свойства синтезированных твердых растворов изучали с помощью прибора (PPMS-9).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Были синтезированы образцы $Cd_{1-x}Zn_xCr_2S_4$ следующих составов: $x = 0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5; 0,6; 0,65; 0,7; 0,75; 0,8; 0,9$. Все образцы по данным РФА были однофазными. В системе $CdCr_2S_4 - ZnCr_2S_4$ образуются непрерывные твердые растворы, для которых зависимость параметров решетки подчиняется правилу Вегарда. При этом параметр решетки, поскольку $r_{Cd^{2+}} > r_{Zn^{2+}}$, линейно уменьшается с увеличением концентрации вводимого цинка от 10.230 до 9.983 Å.

Для изучения магнитных свойств в парамагнитной области строились температурные зависимости обратной восприимчивости ($1/\chi$).

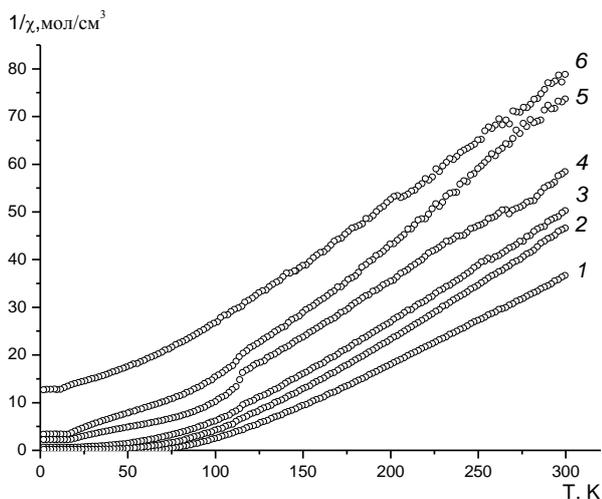


Рис. 2. Температурная зависимость обратной магнитной восприимчивости твердых растворов $Cd_{1-x}Zn_xCr_2S_4$: 1 – $x = 0,1$; 2 – $x = 0,2$; 3 – $x = 0,3$; 4 – $x = 0,5$; 5 – $x = 0,6$; 6 – $x = 0,9$
 Fig. 2. Temperature dependence of the inverse magnetic susceptibility of solid solutions $Cd_{1-x}Zn_xCr_2S_4$: 1 – $x = 0,1$, 2 – $x = 0,2$, 3 – $x = 0,3$, 4 – $x = 0,5$, 5 – $x = 0,6$ 6 – $x = 0,9$

На рис. 2 представлены кривые обратной магнитной восприимчивости от температуры для различных составов исследуемых твердых растворов $Cd_{1-x}Zn_xCr_2S_4$. Как видно из рисунка, температурная зависимость обратной магнитной восприимчивости имеет характерную линейную зависимость в парамагнитной области ($T > 150$ К). Од-

нако, составы с $x = 0,3 - 0,6$ в области температур 100 – 120 К имеют перегиб, который может быть связан с наличием ниже температуры упорядочения магнитной фазы, например, такой как спиновое стекло. В этой области восприимчивость является суммой парамагнитного вклада (по закону Кюри) и вклада, отвечающего за взаимодействующие кластеры спинового стекла. Присутствуют также перегибы при высоких температурах, связанные с уменьшением магнитной восприимчивости и, как следствие, увеличением погрешности измерения.

Для составов с $x=0,3-0,6$ этот вывод находит подтверждение при расчете значений эффективного магнитного момента в области температур ниже 100 К. При этом эффективный магнитный момент увеличивается от 5,4 до 8,1 μ_B , что соответствует увеличению числа ионов Cr^{3+} в парамагнитном кластере от 1,4 до 2,1.

Выбор парамагнитной области для вычислений происходил по нескольким критериям: 1) наличие линейного участка кривой при температурах заведомо выше температуры магнитного упорядочения, 2) удаленность данного участка от температуры упорядочения, так как в парамагнитной области сохраняется вклад ферромагнетизма вплоть до температур, вдвое превышающих T_C . Линейный участок кривой $\chi^{-1}(T)$ описывали функцией вида:

$$1/\chi = T / C_M + \theta_p / C_M,$$

где C_M – константа Кюри, θ_p – парамагнитная температура Кюри, χ – магнитная восприимчивость, T – температура в К.

Пересечение оси абсцисс в положительной или отрицательной области показывало, преимущественно, ферромагнитные или антиферромагнитные связи в молекуле твердого раствора соответственно. Эффективный магнитный момент молекулы в парамагнитной области рассчитывали по формуле $\mu_{эфф} = \sqrt{8 C_M}$.

Полученные магнитные свойства (θ_p , C_M , $\mu_{эфф}$) приведены в таблице и на рис. 3 и 4. По концентрационной зависимости парамагнитной температуры Кюри (рис. 3) можно судить о преимущественном типе магнитного взаимодействия на всем протяжении твердых растворов. Так как величина θ_p уменьшается с ростом концентрации заместителя Zn, это указывает на понижение вклада ферромагнитной составляющей в кристалле.

На рис. 4 приведена зависимость эффективного момента ($\mu_{эфф}$) от состава исследуемых твердых растворов $Cd_{1-x}Zn_xCr_2S_4$, которые рассчитывались с точностью 0.02-0.05 μ_B . Здесь также прослеживается тенденция уменьшения эффективного парамагнитного момента, что может быть

связано с антиферромагнитным вкладом кластеров спинового стекла, уменьшающих ферромагнитный вклад.

Таблица

Магнитные свойства твердых растворов $Cd_{1-x}Zn_xCr_2S_4$
Table. The magnetic properties of solid solutions

Состав, x	Парамагнитная температура Кюри θ_p , К	Эффективный момент на молекулу тв. р-ра $\mu_{эфф}/\text{мол}$, μ_B	Константа Кюри, C_M	Температура магнитных переходов T_C T_f T_N , К
0 [2]	160	6,9	3,8	$T_C = 86$
0,1	102	6,5	5,4	$T_C = 61$
0,2	96	5,9	4,4	$T_C = 49$
0,3	83	5,8	4,3	$T_f = 17$
0,4	65	5,7	4,1	$T_f = 15$
0,5	53	5,7	4,1	$T_f = 15$
0,6	51	5,6	3,9	$T_f = 15$
0,7	43	5,5	3,8	$T_f = 14$
0,8	19	5,4	3,7	$T_f = 14$
0,9	10	5,3	3,6	$T_N = 11$
1 [2]	18	5,2	3,3	$T_N = 18$

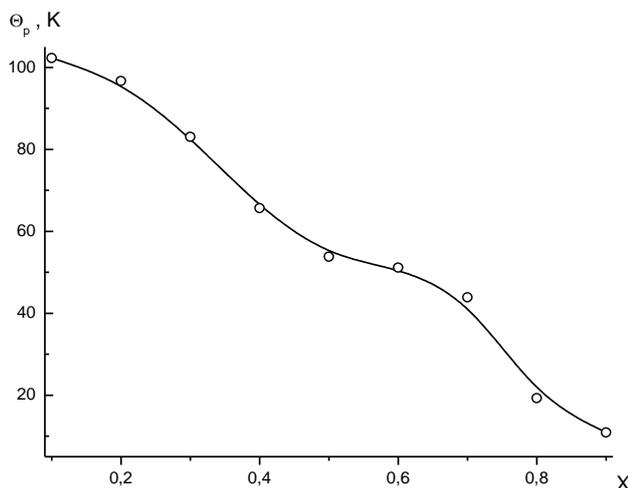


Рис. 3. Концентрационная зависимость парамагнитной температуры Кюри (θ_p) твердых растворов $Cd_{1-x}Zn_xCr_2S_4$
Fig. 3. The concentration dependence of the paramagnetic Curie temperature (θ_p) of solid solutions $Cd_{1-x}Zn_xCr_2S_4$

Уменьшение эффективного магнитного момента наводит на мысль, что характер ближайшего окружения влияет на магнитное поведение центрального иона Cr^{3+} . То есть, чем большим количеством парамагнитных ионов Cr^{3+} в твердом растворе окружен центральный ион Cr^{3+} , тем с большей вероятностью он переходит в ферромагнитное состояние, что является чисто статистической задачей конденсированного состояния, если учесть ближайшие 6 магнитных соседей в решетке шпинели.

На рис. 4 (линия) уделено некоторое внимание соответствующему магнитному моменту в зависимости от состава. В предложенной модели

мы оперируем с величинами вероятностей встречи для данного иона, который окружен соответствующим количеством ионов-соседей. Если общее число соседей-ионов обозначить через z , а количество парамагнитных ионов среди них через q , то вероятность встречи центрального иона равна: $P = C_z^q x^{z-q} (1-x)^q$, где x – доля не парамагнитных ионов-соседей, $C_z^q = z!/q!(z-q)!$ – биномиальный коэффициент.

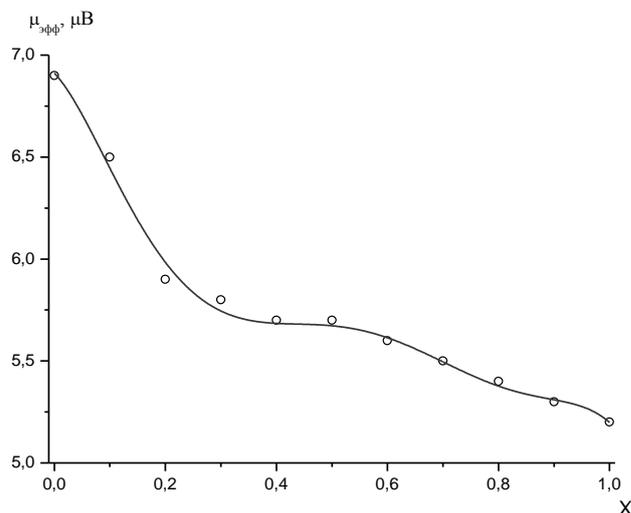


Рис. 4. Концентрационная зависимость экспериментального эффективного магнитного момента на молекулу (точки) и аппроксимация их статистической моделью (линия) для твердых растворов $Cd_{1-x}Zn_xCr_2S_4$

Fig. 4. The concentration dependence of the experimental effective magnetic moment per molecule (points), and the approximation with the statistical model (line) for solid solutions $Cd_{1-x}Zn_xCr_2S_4$

Так как октаэдрический ион Cr^{3+} имеет ближайшее окружение из 6 магнитных октаэдрических ионов Cr^{3+} , то искомое решение представляет собой сумму из 6 членов, соответствующих количеству комбинаций, перемноженные на коэффициенты, отражающие дальний порядок ϕ .

$$\mu_{эфф} = \mu(Cr^{3+}) \sum (P_m \phi_m)$$

Наилучшая сходимость эксперимента с заявленной моделью наблюдалась при дробных значениях поправок ϕ_m : 0.89761, 0.83634, 0.49173, 1, 0.58784, 0.72742, 0.6751 ($\phi_0, \phi_1 \dots \phi_6$ соответственно), которые отвечают за вклад в эффективный магнитный момент определенной конформации.

Таким образом, в работе определены условия получения твердых растворов между тиошпинелями $CdCr_2S_4$ (ферромагнетик) и $ZnCr_2S_4$ (антиферромагнетик) пространственной группы $Fd3m$. Измерениями магнитных свойств образцов $Cd_{1-x}Zn_xCr_2S_4$ ($x = 0 - 1$) в широком интервале температур (2 - 300 К) уточнена природа свойств в парамагнитной области, подверженной влиянию магнитноупорядоченной фазы.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проекты № 12-03-00550 и 12-03-31276), Фонда Президента Российской Федерации по поддержке ведущих научных школ (НШ-1670.2012.3), Министерства образования и науки Российской Федерации (ГК-8437).

ЛИТЕРАТУРА

1. Садыков Р.А., Шабунина Г.Г., Аминов Т.Г., Келлер Л. // Неорганические материалы. 2000. Т. 36. № 8. С. 916-919;
2. Sadykov R.A., Shabunina G.G., Aminov T.G., Keller L. // Neorganicheskie materialy. 2000. V. 36. N 8. P. 916-919 (in Russian).
3. Menyuk N. // J. Appl. Phys. 1966. V. 37. N 3. 1387.
4. Shannon R.D. // Acta Crystallographica Section A. 1976. V. 32. N 5. P. 751-767.
5. Hamedoun M. // Chin. Phys. Lett. 2007. V. 24. N 7. P. 2077.
6. Mendosa G.A. // J. Appl. Phys. 2005. V. 97. 10A507.
7. Новоторцев В.М., Шабунина Г.Г., Аминов Т.Г., Кирдянкин Д.И. // Изв вузов. Химия и хим. технология. 2010. Т. 53. Вып. 11. С. 52-56;
8. Novotortsev V.M., Shabunina G.G., Aminov T.G., Kirdyankin D.I. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2010. V. 53. N 11. P. 52-56 (in Russian).

УДК 544.478:544.722

Ю.В. Царев, Ю.О. Прохорова, А.Н. Тростин

ИССЛЕДОВАНИЕ СЕНСОРНОЙ ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТИ МОДИФИЦИРОВАННЫХ ОКСИДОМ ЦИНКА УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ

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

Исследованы катализаторы на основе технического углерода, активированного угля и оксида цинка. Установлено наличие минимума проводимости катализаторов при температуре 60-120 °С. Исследованы адсорбционные свойства модифицированных оксидом цинка углеродных материалов. Произведена оценка адсорбционных характеристик образцов катализаторов на основе уравнения Дубинина – Астахова. Максимальная чувствительность образцов катализатора к ацетону составила 1,5.

Ключевые слова: газовые сенсоры, проводимость, адсорбционные характеристики, чувствительность

Газовые сенсоры входят в состав датчиков или систем измерения и контроля газовых сред. Они применяются для обнаружения и определения концентраций горючих и токсичных газов, например, H_2 , CO , C_2H_5OH , C_nH_{2n+2} , H_2S , SO_2 , в экологии и аналитической химии, горнодобывающей, нефтеперерабатывающей и химической промышленности [1].

Наиболее распространенными являются полупроводниковые, электрохимические и оптические сенсоры. В твердотельных полупроводниковых сенсорах в результате адсорбции компонентов газовой смеси и каталитических процессов происходит изменение электрофизических свойств газочувствительного слоя сенсора, поэтому в качестве регистрируемого параметра в таких сенсорах нередко используют проводимость газочувствительного слоя [2-6].

В настоящее время апробированы прототипы газовых датчиков на базе полупроводников, оксидов металлов, твердых электролитов, полимеров, ионных мембран, органических полупроводников и ионных солей [8-10].

Согласно существующим представлениям по проблеме разработки газовых датчиков, практически любой оксид металла может стать основой для твердотельных газовых сенсоров [2]. В то же время нет никаких доказательств, позволяющих утверждать, что все материалы одинаково эффективны для использования в качестве активного слоя сенсора. Поэтому при большом разнообразии оксидов, выбор материала сенсора и способы формирования газочувствительного слоя становятся ключевой проблемой в области проектирования и разработки газовых датчиков с требуемыми сенсорными параметрами [7].

Углеродные материалы, такие как графит, активированный уголь по своим электрофизическим свойствам относятся к полуметаллам [13]. Обладая высокими адсорбционными свойствами, углеродные материалы с развитой поверхностью и их модификации с учетом их электрофизических свойств соответствуют требованиям к материалам, которые могут использоваться для формирования активного слоя газовых сенсоров. Кроме того, в проведенных исследованиях электрокаталитической очистки газовых выбросов от ацетона [11] и модельной сточной воды от формальдегида [12], в проточном электрохимическом реакторе с насыпным углеродным пористым электродом показано, что углеродные материалы (активированный уголь) проявляют каталитические свойства. Очевидно, что для реализации необходимых характеристик газовых сенсоров, таких как селективность по отдельному компоненту, концентрационные пределы определения компонента и время отклика, материалы для твердотельных газовых сенсоров должны обладать определенной комбинацией физико-химических свойств и, что особенно важно, обладать каталитическими свойствами.

В связи с этим, материал, полученный путем модификации поверхности углеродного слоя оксидами металлов, представляет интерес, поскольку в нем должны проявляться индивидуальные свойства составляющих его веществ.

Целью представляемой работы было исследование электрофизических, адсорбционных и сенсорных свойств модифицированных оксидом цинка углеродных материалов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектом исследования был выбран катализатор, приготовленный методом смешения на основе технического углерода (ТУ) марки ПМ-100 и оксида цинка (II) (катализатор I), а также катализатор, приготовленный методом пропитки активированного угля (АУ) солями нитрата цинка (катализатор II). Катализатор I готовили смешением ТУ с оксидом цинка с последующей добавкой раствора поливинилового спирта (ПВС). Катализатор I сушили в сушильном шкафу при температуре 120°C в течение часа и прокаливали в муфельной печи при температуре 350°C в течение часа.

Цинксодержащий катализатор II был приготовлен методом пропитки. Для приготовления был взят активированный уголь марки АГ-2 в виде гранул размером 0,5 - 1 мм. В колбу на 500 мл вносили 50 г АУ и заливали раствор $Zn(NO_3)_2$ концентрацией 410 г/л. Пропитку проводили в

термостате при температуре 80°C в течение 60 мин. Гранулы АУ, пропитанные раствором помещали в сушильный шкаф на 60 мин при температуре 150°C. После сушки гранулы АУ помещали в муфельную печь и прокаливали при температуре 350°C в течение часа. Содержание оксида цинка (II) в полученном катализаторе составило 10%. Сформированные таким методом катализаторы, представляли собой многофазную систему, содержащую активированный уголь, оксид цинка (ZnO) и связующий агент.

Для определения вольтамперных характеристик использовали установку, состоящую из реактора с образцом катализатора, который помещали в лабораторную электропечь. В электрическую цепь включали мультиметры для измерения силы тока и напряжения. В ходе измерений включали электропечь, переключателем на источнике постоянного тока устанавливали напряжение и производили измерения силы тока при каждом увеличении температуры на 20°C. На основании выполненных измерений косвенным методом определяли значения проводимости в соответствии с законом Ома.

Измерения индуктивности образцов катализатора на основе оксида цинка проводили на приборе Semi – automatic RLCG – Bridge BM 539. Индуктивность для образца катализатора измеряли при разной длине засыпки от 7 до 49 мм в зависимости от времени прохождения газовой смеси (1–12 мин).

Чувствительность системы S определяли косвенным путем и рассчитывали по формуле 1.

$$S=L_i/L_0, \quad (1)$$

где L_i – индуктивность системы после напуска ацетано-воздушной смеси, L_0 – индуктивность системы до напуска ацетано-воздушной смеси.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В связи с тем, что технический углерод по своим электрическим свойствам относится к полуметаллам, а оксид цинка – к полупроводникам, для получения аналитического сигнала содержания ацетона в воздушной смеси, связанного с протеканием электрического тока, необходимо определение проводимости полученных катализаторов. Зависимость логарифма проводимости от обратной температуры представлена на рис. 1.

Проводимость исследуемого образца в исследуемой температурной области 30–210°C изменялась в интервале от $4,8 \cdot 10^{-4}$ до $60,2 \cdot 10^{-4}$ См.

На зависимости логарифма проводимости от обратной температуры выявлен минимум в интервале температур 60–120°C. Уменьшение проводимости при температурах 30–60°C обусловлено

металлической проводимостью ТУ. Повышение проводимости выше 120°C связано, по-видимому, с полупроводниковой проводимостью ZnO.

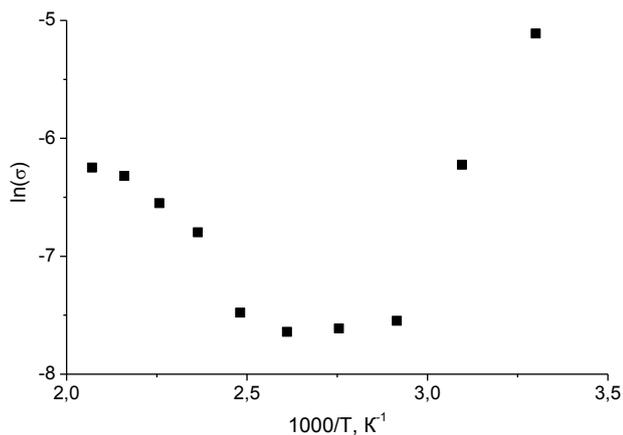


Рис. 1. Зависимость логарифма проводимости от обратной температуры. Условия: катализатор I, длина слоя 22 мм
Fig. 1. The logarithm of reverse conductivity on reverse temperature. Conditions: Catalyst I, the layer length is 22 mm

На рис. 2 приведена зависимость индуктивности от длины засыпки катализатора до напуска газо-воздушной смеси. Из графика видно, что индуктивность при увеличении толщины слоя катализатора до 30 мм линейно возрастает. Дальнейшее увеличение толщины приводит к снижению индуктивности слоя катализатора.

Зависимость чувствительности сорбции ацетона от времени прохождения газо-воздушной смеси для образцов с различной толщиной слоя катализатора представлена на рис. 3.

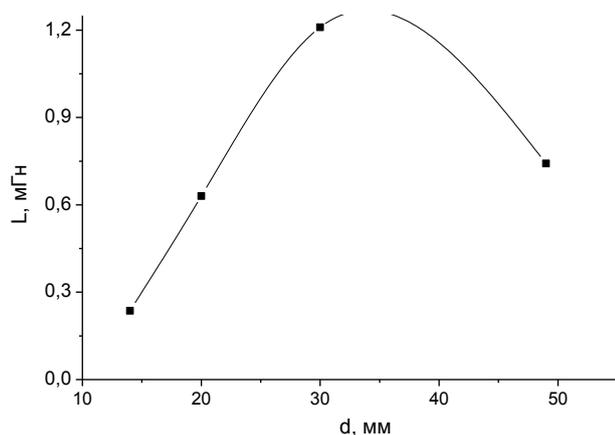


Рис. 2. Зависимость индуктивности электрохимической ячейки от длины слоя катализатора. Катализатор II
Fig. 2. The dependence of electrochemical cell inductance on the length of the catalyst layer. Catalyst II

Из рис. 2 видно, что зависимость индуктивности от длины засыпки катализатора имеет экстремальный характер. Для длины засыпки 30 мм индуктивность принимает максимальное значение.

Также мы измеряли значения индуктивности образца катализатора после напуска ацетоно-воздушной смеси. Для этого к реактору с образцом катализатора присоединяли баллон, содержащий ацетоно-воздушную смесь. Открывали вентиль и с помощью расходомера устанавливали расход, который в ходе эксперимента старались поддерживать постоянным. Измеряли значение индуктивности в зависимости от времени ($t=1-12$ мин).

Зависимость чувствительности от времени после напуска ацетоно-воздушной смеси для разных длин засыпки катализатора показана на рис. 3.

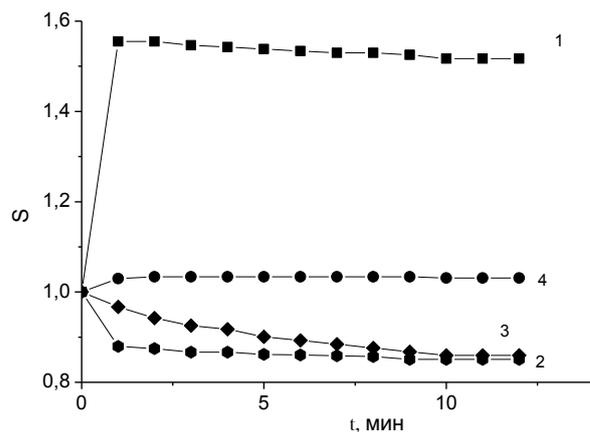


Рис. 3. Зависимости чувствительности катализатора от времени. Условия: концентрация ацетоно-воздушной смеси $C=1$ г/м³; длина слоя L: 1 – 14 мм; 2 – 20 мм; 3 – 30 мм; 4 – 49 мм. Катализатор II

Fig. 3. Dependence of the temporal sensitivity of the catalyst. Conditions: acetone-air mixture concentration $C = 1$ g/m³; layer length L: 1 - 14 mm, 2 - 20 mm, 3 - 30 mm, 4 - 49 mm. Catalyst II

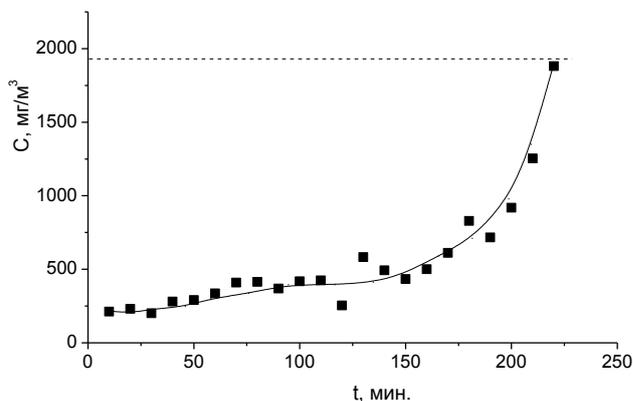


Рис. 4. Зависимость концентрации ацетона от времени сорбции. Условия: катализатор II; расход – 67 мл/мин; длина слоя 15 мм; начальной концентрации газовой смеси соответствует пунктирная линия

Fig. 4. Acetone concentration dependence on adsorption time. Conditions: catalyst II; flow rate - 67 ml/min; length of layer - 15 mm; initial concentration of the gas mixture is the dotted line

Полученные экспериментальные данные показывают, что чувствительность к сорбции ацетона зависит как от толщины слоя катализатора, так и времени прохождения газо-воздушной смеси.

си. С увеличением времени разница в чувствительности образцов 2 и 3 нивелируется и составляет меньшее значение по сравнению с образцами 1 и 4. Установлено, что наибольшей чувствительностью 1,5 обладает образец 1 с минимальной толщиной слоя 14 мм.

В рассматриваемой гетерогенной системе ацетон-воздушная смесь – катализатор основной лимитирующей стадией в процессе сорбции может быть адсорбция ацетона на поверхности катализатора. Поскольку данная стадия может определять сенсорные свойства, поэтому были исследованы адсорбционные характеристики образца катализатора, обладающего максимальной чувствительностью.

Зависимость концентрации ацетона от времени сорбции представлена на рис. 4.

Из рис. 4 видно, что время насыщения слоя катализатора ацетоном составило 220 мин. Полученные кинетические данные использовались для построения изотермы адсорбции и расчета адсорбционных характеристик катализатора (рис. 5). Полная адсорбционная емкость исследуемого образца катализатора составила 287 мг/г.

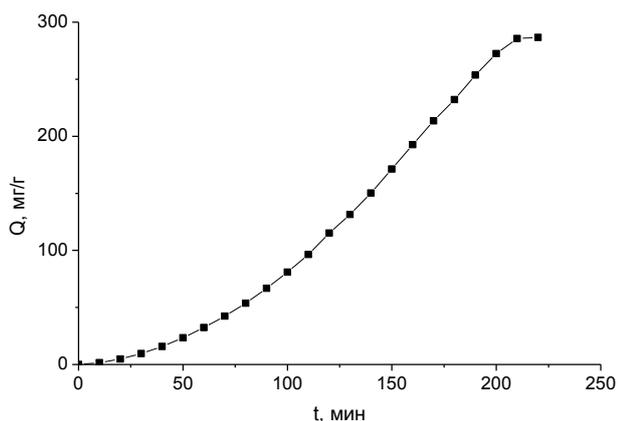


Рис. 5. Зависимость адсорбционной емкости образца катализатора от времени. Условия: катализатор I, расход – 67 мл/мин, длина слоя 15 мм

Fig. 5. The dependence of adsorption capacity of catalyst sample on the time. Conditions: catalyst I; flow rate - 67 ml/min; length of the layer- 15 mm

Исходя из вида кривой изотермы адсорбции, полученной в ходе эксперимента, а также на основании литературных данных [14] нами было предложено для описания экспериментальных данных использовать уравнение изотермы адсорбции Дубинина – Астахова (2):

$$Q = q_1 \exp\{-(RT/E_0)(P_{\text{sis}}/P_0)^{n_0}\}, \quad (2)$$

где Q – адсорбционная емкость, мг/г; q_1 – максимальная адсорбционная емкость макропор, мг/г; E_0 – коэффициент аффинности для макропор, Дж/моль; n_0 – параметр, характеризующий тип

макропор; $R=8,31$ Дж/моль·К – газовая постоянная; T – температура, $T=293$ К; P_0 – парциальное давление, Па; P_{sis} – текущее парциальное давление, Па.

Вычисленные по уравнению (2) параметры приведены в таблице.

Таблица

Параметры уравнения Дубинина – Астахова
Table. Parameters of Dubinin – Astakhov equation

Обозначение показателя	Численное значение
q_1	290 мг/г
E_0	3200 Дж/моль
n_0	4

На рис. 6 представлены экспериментальная и рассчитанная изотермы адсорбции (рассчитанная изотерма – линия, экспериментальные данные – точки). Среднеквадратичное отклонение экспериментальных данных от теоретического расчета составило 12 %.

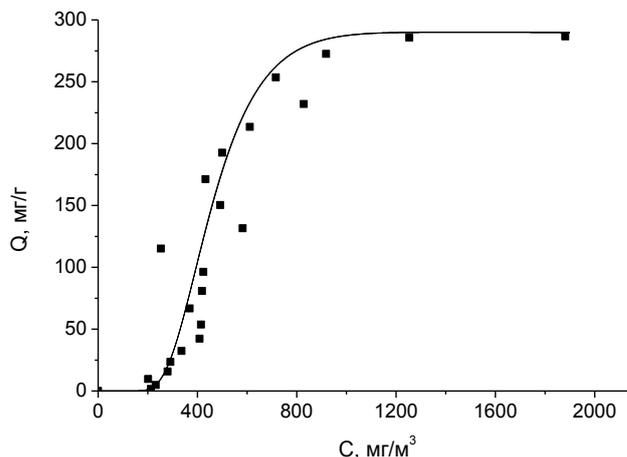


Рис. 6. Экспериментальные и рассчитанные изотермы адсорбции. Условия: катализатор II, расход – 67 мл/мин, длина слоя 15 мм

Fig. 6. The experimental and calculated adsorption isotherms. Conditions: catalyst II, flow rate - 67 ml/min; length of the layer - 15 mm

ВЫВОДЫ

На основании выполненных исследований можно сделать следующие выводы:

- для образца катализатора состава ZnO(50%) + ТУ(50%) характерны два типа электропроводности: при низких температурах (20-60°C) доминирует металлическая электропроводность ТУ, а при температурах выше 120°C – электропроводность полупроводникового ZnO;
- максимальная чувствительность образца катализатора ZnO(10%) + АУ(90%) составила величину 1,5 при минимальной толщине слоя 14 мм;
- полная адсорбционная емкость катализатора состава ZnO(10%) + АУ(90%), измеренная в

динамических условиях, составила 287 мг/г, экспериментальные изотермы адсорбции ацетона на катализаторе состава ZnO(10%) + Al₂O₃(90%) описываются уравнением Дубинина – Астахова.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Мясников И.А., Сухарев В.Я., Куприянов Л.Ю.** Полупроводниковые сенсоры в физико-химических исследованиях. М.: Наука. 1991. 327 с.;
Myasnikov I.A., Sukharev V.Ya. Kupriyanov L.Yu. Semi-conductor sensors for physical-chemical studies. M.: Nauka. 1991. 327 p. (in Russian)
2. **Moseley P.T., Norris J.O.W., Williams D.E.** Techniques and Mechanisms in Gas Sensing. Adam Hilger: Bristol. 1991. 390 p.
3. **Madou M.J., Morrison S.R.** Chemical Sensing with Solid State Devices. Academic Press, Inc. Harcourt Brace Jovanovich Publ.: Boston. NY. 1989. 556 p.
4. **Moseley P.T., Tofield B.C.** Solid State Gas Sensors. Adam Hilger: Bristol and Philadelphia. 1987. 245 p.
5. **Mandelis A., Christofides C.** Physics, Chemistry and Technology of Solid State Gas Sensor Devices: Wiley. 1993. 352 p.
6. **Ihokura K., Watson I.** The Stannic Oxide Gas Sensor—Principles and Applications, CRC Press: Boca Raton. 1994. 187 p.
7. **Sberveglieri G.** Gas Sensors—Principles Operation and Developments, Kluwer Academic Publishers: The Netherlands. 1992. 409 p.
8. **Sadaoka Y., Sberveglieri G.** Gas Sensors, Kluwer Academic Publishers: The Netherlands. 1992. P. 187–218.
9. **Harsanyi G.** Polymer Films in Sensor Applications, Technomic Publishing Co.: Lancaster. 1994. 435 p.
10. **Doll Th.** Advanced Gas Sensing: The Electroadsorptive Effect and Related Techniques Kluwer Academic Publishers. Netherlands. 2003. 202 p.
11. **Царев Ю.В., Захарычева Е.В., Костров В.В.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2004. Т. 47. Вып. 7. С. 9;
Tsarev Yu.V., Zakharycheva E.V., Kostrov V.V. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2004. V. 47. N 7. P. 9 (in Russian).
12. **Кашников В.В., Царев Ю.В., Костров В.В.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2006. Т. 49. Вып. 9. С. 35–37;
Kashnikov V.V., Tsarev Yu.V., Kostrov V.V. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2006. V. 49. N 9. P. 35–37 (in Russian).
13. **Clarke R., Uher C.** // J. Adv. Phys.. 1984. V. 33. N 5. P. 469.
14. **Cal M.P., Rood M.J., Larson S.M.** // Energy & Fuels. 1997. V. 11. P. 311–315.

Кафедра промышленной экологии

УДК {581.5:546.56}:502.2.08

А.В. Линдиман, Л.В. Шведова, А.П. Куприяновская, А.В. Невский

ВЛИЯНИЕ АЛИФАТИЧЕСКИХ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ НА ПРОЦЕСС ФИТОЭКСТРАКЦИИ СВИНЦА И КАДМИЯ ИЗ ЗАГРЯЗНЕННЫХ ПОЧВ

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

Изучено влияние алифатических карбоновых кислот (уксусной, янтарной, акриловой, малеиновой) на миграционную способность свинца и кадмия в процессе их фитоэкстракции из загрязненных почв. Показано, что положительное влияние данных кислот на устойчивость исследуемых растений, выращенных на почвах, загрязненных свинцом или кадмием, может быть связано с образованием в почве малоподвижных форм свинца и кадмия. Весьма вероятно, в этом случае, усиление компенсаторного эффекта в процессе развития растений, как ответной защитной реакции на токсическое действие тяжелых металлов. На процесс извлечения свинца и кадмия из загрязненной почвы в большей степени влияет не кратность связей в молекуле кислоты, а количество карбоксильных групп.

Ключевые слова: алифатические карбоновые кислоты, миграция тяжелых металлов, фитоэкстракция из почвы

Чрезвычайно нежелательным результатом антропогенного воздействия на окружающую среду является химическое загрязнение почвы токсическими веществами. К критерияльным загряз-

няющим почву веществам относятся тяжелые металлы (ТМ), источниками поступления которых являются промышленные предприятия, энергетические комплексы, транспорт, сельскохозяйствен-

ное производство [1]. К одним из наиболее токсичных для живых организмов ТМ относятся свинец и кадмий. Установлено, что в настоящее время содержание этих металлов в почвах достаточно часто существенно превышает их фоновые концентрации [2]. В этой связи, очистка (восстановление) почв путем извлечения из них избыточного количества ТМ представляет собой весьма актуальную задачу. Известен биотехнологический прием детоксикации почв с помощью растений-аккумуляторов – фиторемедиация, суть которого заключается в очистке почвенного покрова от токсикантов посредством культивирования растений, активно извлекающих и аккумулирующих вредные вещества в своей биомассе. Данная технология весьма перспективна в связи с тем, что имеет преимущества перед химическими и механическими методами ремедиации почв, так как ее внедрение не предполагает крупных капиталовложений, и эксплуатационные расходы на реализацию данной технологии сравнительно невелики.

Однако, успешное развитие данной технологии сдерживается нехваткой фундаментальных знаний, недостаточной изученностью процессов, протекающих при фитоэкстракции токсикантов.

Ранее [3] нами было установлено положительное влияние янтарной кислоты, вносимой в почву, загрязненную свинцом и кадмием, как на устойчивость растений к токсическому действию ТМ, так и на степень извлечения их растениями. С целью продолжения исследования тенденции влияния химической природы алифатических карбоновых кислот, а именно: степени насыщенности кислот и количества в них карбоксильных групп, на вегетативный рост и миграционную способность свинца и кадмия в системе «почва-растение», в данной работе в качестве объектов исследования были использованы одно- и двухосновные насыщенные и ненасыщенные алифатические карбоновые кислоты, характеристика которых приведена в табл. 1.

Таблица 1

Характеристика алифатических карбоновых кислот
Table 1. Characteristic of aliphatic carboxylic acids

Название	Формула	Молекулярная масса	Константа диссоциации	Растворимость г/100 гр р-ра при 20°C	Токсичность (ПДК, класс опасности)
Насыщенные карбоновые кислоты					
Уксусная кислота (УК)	CH ₃ COOH	64	17,6·10 ⁻⁶	99,9	5 мг/м ³ 3 кл.
Янтарная кислота (ЯК)	HOOC-(CH ₂) ₂ -COOH	118	6,65·10 ⁻⁵	5,8	ПДК в воде водоемов 0,01 мг/л 3 кл.
Ненасыщенные карбоновые кислоты					
Акриловая кислота (АК)	CH ₂ =CH-COOH	72,06	5,62·10 ⁻⁵	Хорошо растворима в воде	5 мг/м ³ 3 кл.
Малеиновая кислота (МК)	COOH-CH=CH-COOH	116,07	5,89·10 ⁻⁷	вода: 78,8 (25°C) вода: 392,6 (97,5°C)	5 мг/м ³ 3 кл.

Таблица 2

Характеристика почвы
Table 2. Characteristic of soil

№	Определяемый показатель	Ед. измерения	Величина показателя
	Механический состав почвы		Легкий суглинок, разновидность – пылеватый
1	Активная кислотность (рН водной вытяжки)	ед. рН	6,2-6,7
2	Гидролитическая кислотность	мг-экв/ 100г почвы	3,7
3	Сумма обменных оснований	мг-экв/ 100г почвы	21,02
4	Содержание гумуса	%	4,2
5	Емкость катионного обмена	мг-экв/ 100г почвы	24,7
6	Степень насыщенности основаниями	%	85,1
7	Валовое содержание свинца в исследуемой почве	мг/кг	6,7
8	ОДК _{рв} в почве (валовое содержание для почв, близких к нейтральным)	мг/кг	130
9	ОДК _{рв} в почве (подвижные формы)	мг/кг	6
10	Содержание кадмия в исследуемой почве	мг/кг	не обнаружено
11	ОДК _{сд} в почве (подвижные формы)	мг/кг	0,5

В соответствии с требованиями международных стандартов [4], при исследованиях, связанных с извлечением из почвы загрязняющих веществ, эксперимент следует проводить на растениях двух категорий: первая категория – представители односемядольных растений, вторая категория – представители двусемядольных растений. В настоящей работе в качестве растения первой категории был выбран Овес посевной (*Avena sativa L.*), а из растений второй категории – Салат листовой (*Lactuca sativa L.*).

Для выращивания растений почву отбирали с территории, удаленной от города и оживленных автомобильных магистралей. По стандартным методикам [4] был проведен анализ показателей почвы, влияющих на развитие растений в процессе их роста. Результаты анализа представлены в табл. 2.

Исследуемая почва, как показывают результаты анализа, обладает умеренной способностью связывать ТМ в неподвижные формы из-за малого содержания гумуса, активной кислотности, близкой к нейтральной, относительно невысокой емкости катионного обмена, при которой удерживающая способность почвенного комплекса по отношению к ТМ невелика, что повышает вероятность их поступления в растения. Валовое содержание свинца в почве меньше значения ОДК_{рв} [5], а кадмий в почве обнаружен не был, что позволило считать данную почву «условно» чистой.

Методика эксперимента состояла в том, что в стандартные емкости вносили одинаковое количество, исследованной выше, почвы (0,4 кг), увлажняли дистиллированной водой и высаживали семена салата и овса. После появления всходов, стандартизировали растения, оставляя в каждой емкости одинаковое количество всходов. В емкости со стандартизированными растениями вносили различные добавки (растворы нитратных солей свинца и кадмия в количестве, равном 4ПДК_П по Me и органические кислоты в мольном соотношении Me : кислота = 1:2) в соответствии с планом проведения эксперимента. Через полтора месяца растения извлекали из почвы, высушивали, отделяли надземную часть от корней и взвешиванием определяли воздушно-сухую массу растения. Степень угнетения растений оценивали относительным показателем – фитотоксическим эффектом (ФЭ), характеризующим долю снижения биомассы растений, выращенных на почве с вносимыми добавками, относительно контрольного образца [6].

После внесения в почву указанных добавок, растения в течение двух месяцев регулярно

поливали дистиллированной водой и вели фенологические наблюдения, отмечая первые признаки угнетения растений, отставание в росте и др. Через полтора месяца растения выкапывали, высушивали, отделяли надземную часть от корней и взвешивали воздушно-сухую массу растения. Характер влияния уксусной (УК) и янтарной (ЯК) кислот на накопление биомассы овсом и салатом, выращенным на почве, загрязненной свинцом (или кадмием), приведен на рис. 1.

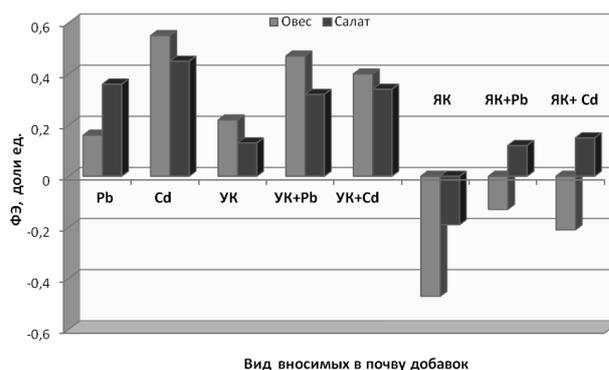


Рис. 1. Характер влияния насыщенных кислот (уксусной и янтарной) на рост и развитие овса посевного и салата листового, выращенных на почвах, загрязненных свинцом (или кадмием). Условия: концентрация ТМ в почве равна 4ПДК_П (по подвижным формам), концентрация кислот (К) равна в мольном соотношении Me:K = 1:2. Соответственно для свинца (24 мг/кг или 0,116 мг-атом/кг), для кадмия (2 мг/кг или 0,017 мг-атом/кг), для уксусной и янтарной кислот (К) – 0,232 Ммоль/кг, для Pb:K = 0,116:0,232, для Cd:K = 0,017:0,034 Ммоль/кг.

Fig. 1. The influence of saturated acids (acetic and succinic) on the growth and development of cultivated oat and cutting lettuce grown on the soil contaminated by lead (or cadmium). Conditions: the concentration of heavy metals (Me) in soil is equal 4 maximum permissible concentration (on mobile forms), the concentration of acids (Ac) is equal in mole ratio Me:Ac = 1:2. Respectively for lead (24 mg/kg or 0.116 mg-atom/kg), for cadmium (2 mg/kg or 0.017 mg-atom/kg), for acetic and succinic acids (Ac) – 0.232 mmole/kg, for Pb:Ac = 0.116:0.232, for Cd:Ac = 0.017: 0.034 mmole/kg

Анализ данных показывает, что при внесении уксусной кислоты в почву фитотоксический эффект не наблюдается, а обнаружен прирост биомассы как овса посевного, так и салата листового по сравнению с контрольным опытом. При внесении данного количества уксусной кислоты, как и других используемых в работе кислот, активная кислотность почвы практически не изменилась и составила величину pH 6,3 – 6,8. Это, по видимому, связано с тем, что карбоновые кислоты относятся к слабым кислотам, для которых характерен процесс гидролиза. Кроме того, используемая почва, как видно из результатов анализа, обладает достаточной буферной емкостью.

Растения, культивируемые на почве, за-

грязненной ТМ при внесении уксусной кислоты, в меньшей степени отставали в развитии, чем растения, выросшие на почве, загрязненной только металлами. Однако, положительное влияние уксусной кислоты на прирост биомассы как овса, так и салата незначительное. Напротив, янтарная кислота оказывает существенное стимулирующее действие на рост и развитие исследуемых растений. Янтарная кислота относится к физиологически активным веществам, она обнаружена во многих видах растений и используется на практике в качестве биостимулятора роста.

Характер влияния акриловой и малеиновой кислот на фитотоксичность почвы, загрязненной свинцом (или кадмием) представлен на рис. 2.

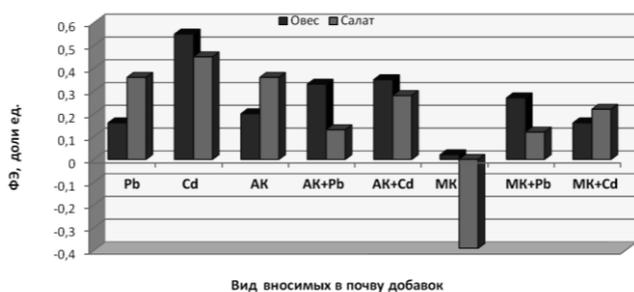


Рис. 2. Характер влияния ненасыщенных кислот (малеиновой и акриловой) на рост и развитие овса посевного и салата листового, выращенного на почве, загрязненной тяжелыми металлами. Условия: концентрация свинца (24 мг/кг или 0,116 мг-атом/кг), кадмия (2 мг/кг или 0,017 мг-атом/кг), акриловой и малеиновой кислот (К) – 0,232 Ммоль/кг, для Pb : К = 0,116: 0,232, для Cd : К = 0,017: 0,034 Ммоль/кг

Fig. 2. The influence of unsaturated acids (maleic and acrylic) on the growth and development of cultivated oat and cutting lettuce grown on the soil contaminated by heavy metals. Conditions: the concentration of lead (24 mg/kg or 0.116 mg-atom/kg), of cadmium (2 mg/kg or 0.017 mg-atom/kg), of acrylic and maleic acids (Ac) – 0.232 mmole/kg, for Pb:Ac = 0.116:0.232, for Cd:Ac = 0.017:0.034 mmole/kg

Как и в случае насыщенных кислот, внесение в почву акриловой (АК) и малеиновой (МК) кислот не оказывает токсического действия на исследуемые растения, а наоборот, способствует их росту и накоплению биомассы. Такой эффект в большей степени проявляется для салата. Аналогично характеру влияния насыщенных кислот, наибольшее положительное влияние оказывает двухосновная ненасыщенная малеиновая кислота.

В ходе работы нами определено содержание свинца и кадмия в надземной части растений. По результатам анализа был рассчитан относительный показатель – коэффициент биологического поглощения металла овсом и салатом (A_x). Он характеризует долю ТМ, перешедшего в надземную часть растения, выращенного на загрязненной почве. Характер влияния природы уксусной и

янтарной кислот на величину коэффициента биологического поглощения свинца и кадмия овсом посевным и салатом листовым представлен на рис. 3.

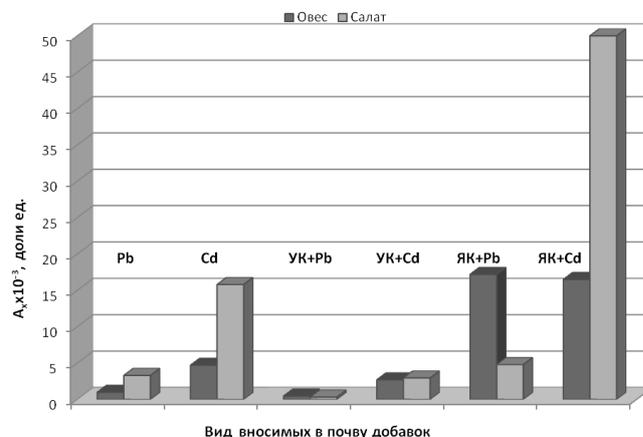


Рис. 3. Характер влияния насыщенных кислот (уксусной и янтарной) на коэффициент биологического поглощения металлов из загрязненной почвы овсом посевным и салатом листовым. Концентрация свинца (24 мг/кг или 0,116 мг-атом/кг), кадмия (2 мг/кг или 0,017 мг-атом/кг), уксусной и янтарной кислот (К) – 0,232 Ммоль/кг, Pb:К = 0,116:0,232, Cd:К = 0,017:0,034 Ммоль/кг

Fig. 3. The influence of saturated acids (acetic and succinic) on the biological absorption coefficient of metals from contaminated soil by cultivated oat and cutting lettuce. Concentration of lead (24 mg/kg or 0.116 mg-atom/kg), of cadmium (2 mg/kg or 0.017 mg-atom/kg), of acetic and succinic acids (Ac) – 0.232 mmole/kg, Pb:Ac = 0.116: 0.232, Cd:Ac = 0.017:0.034 mmole/kg

Видно, что в присутствии уксусной кислоты степень извлечения как свинца, так и кадмия значительно ниже, чем у растений, выращенных на почве, загрязненной только металлом. Растения плохо усваивают свинец – даже при его высоком содержании в почве вследствие того, что он, чаще всего, находится в почве в виде малоподвижных соединений.

В литературе [7] отмечено, что на корнях индийской горчицы, генетически предрасположенной к поглощению ТМ, образуется нерастворимый слой, который состоит, преимущественно, из карбоната свинца; такой же слой образуется и на корнях кукурузы. Из наиболее распространенных токсичных солей уксусной кислоты можно отметить ацетаты свинца (свинцовый сахар и свинцовый уксус).

Поскольку все опыты проводились при температурах около 20-22°C, можно предположить, что в почве происходит процесс комплексообразования ТМ с карбоновыми кислотами, а не циклизации, которая имеет место при повышенных температурах [2].

Коэффициент биологического поглощения кадмия из почвы в присутствии янтарной кисло-

ты, примерно, на порядок выше, чем этот же показатель для свинца. Это можно объяснить образованием более устойчивых комплексов кадмия с янтарной кислотой, что способствует росту мобильности данного металла и повышению его миграционной способности в системе «почва-растение». Данное предположение подтверждается значениями логарифмов констант устойчивости янтарной кислоты с кадмием и свинцом, которые в водном растворе составляют, соответственно, 2,40 и 1,54 [8]. Результаты ряда исследований [9, 10] свидетельствуют о том, что ингибирующее действие кадмия на фотосинтезирующие функции растений обусловлено дезактивацией им ферментов, ответственных за процесс фотосинтеза.

Несмотря на то, что концентрация металлов, в первую очередь кадмия, в растениях достаточно высока, растения развиваются нормально. Следовательно, детоксикация кадмия и свинца происходит в самом организме растения. Известны данные [10] о взаимосвязи между резистентностью растений к фитотоксикантам и содержанием в растениях аскорбиновой и щавелевой кислот. Кроме кислот, защитную роль в отношении токсичных веществ выполняют сахара (фруктоза, глюкоза, сахароза и др.). В работе [11] обнаружен эффект генерации растениями фенолов и тиолов в ответ на поступление свинца и кадмия. Так, при кадмиевом стрессе в пшенице вырабатываются полифенолы, в горохе – тиолы, в ярутке – как полифенолы, так и тиолы. Накопление ионов металлов в свободном пространстве клеточной стенки определяется значением ионообменного коэффициента, который в значительной степени зависит от количества гистидильных групп белков, а также карбоксильных групп, размещенных на поверхности пектинов.

Характер влияния ненасыщенных карбоновых кислот на миграцию свинца и кадмия в надземную часть растений показан на рис. 4.

Из номограммы видно, что внесение в почву акриловой кислоты практически не влияет на степень извлечения свинца и кадмия в надземную часть растений. Известно, что акриловая кислота легко полимеризуется, что может способствовать снижению подвижности металлов и снижению их поступления в растения. Напротив, присутствие двухосновной ненасыщенной малеиновой кислоты (аналогично действию двухосновной насыщенной янтарной кислоты) способствует увеличению концентрации обоих металлов в растениях. В литературе [9] имеются сведения, что при недостатке в растениях микроэлементов их корни выделяют в почву органические соединения, которые образуют комплексы с металлами,

содержащимися в почве, и делают их доступными для растений. Показано, что ячмень и кукуруза выделяют с этой целью мугеиновую и дезоксимугеиновую кислоты, а овес – авениковую кислоту. Эти кислоты способствуют поступлению в растения многих микроэлементов: меди, цинка, марганца и др.

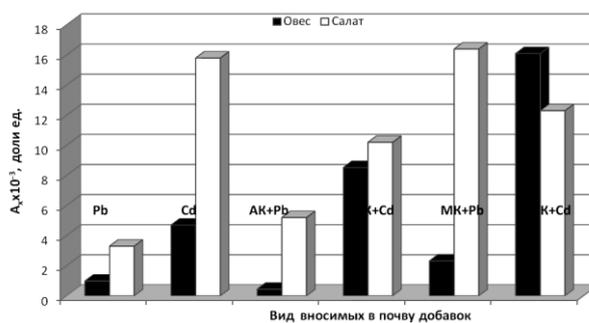


Рис. 4. Характер влияния ненасыщенных кислот (малеиновой и акриловой) на степень извлечения металлов из загрязнённой почвы овсом посевным и салатом листовым. Условия: концентрация свинца (24 мг/кг или 0,116 мг-атом/кг), кадмия (2 мг/кг или 0,017 мг-атом/кг), акриловой и малеиновой кислот (К) – 0,232 Ммоль/кг, для Pb:K = 0,116: 0,232, для Cd:K = 0,017: 0,034 Ммоль/кг

Fig. 4. The influence of unsaturated acids (maleic and acrylic) on metals extraction degree from contaminated soil by cultivated oat and cutting lettuce. Conditions: the concentration of lead (24 mg/kg or 0.116 mg-atom/kg), of cadmium (2 mg/kg or 0.017 mg-atom/kg), of acrylic and maleic acids (Ac) – 0.232 mmole/kg, for Pb:Ac = 0.116:0.232, for Cd:K = 0.017:0.034 mmole/kg

Малеиновая кислота является геометрическим изомером фумаровой кислоты, которая весьма часто встречается в тканях различных видов растений. Между этими кислотами под действием ультрафиолетового облучения имеет место динамическое равновесие. Малеиновая и фумаровая кислоты образуются из яблочной кислоты, также часто обнаруживаемой в биомассе растений. На дезактивацию ТМ в самом растении существенное влияние оказывают фитохелатины, обнаруженные почти у всех видов растений, а также некоторых видов грибов. При этом известно, что специфическим активатором фитохелатинов является кадмий.

Так как малеиновая кислота также относится к двухосновным карбоновым кислотам, ее свойства в отношении влияния на систему «почва – растение» отчасти аналогичны свойствам янтарной кислоты. В связи с близостью ОН-групп происходит отщепление молекулы воды и замыкание цикла с получением ангидрида.

В заключение можно сделать следующие выводы.

Положительное влияние алифатических карбоновых кислот на вегетационную устойчивость исследуемых растений, выращенных на

почвах, загрязненных свинцом или кадмием, может быть связано с образованием в почве малоподвижных форм свинца и кадмия. Весьма вероятным в этом случае является усиление компенсаторного эффекта в процессе вегетации растений, как ответной защитной реакции на токсическое действие ТМ. В то же время, на процесс извлечения свинца и кадмия из загрязненной почвы в большей степени влияет количество карбоксильных групп, а не кратность связей в алифатических карбоновых кислотах.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Стульникова Ю.В., Володин Н.И., Невский А.В.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2009. 52. Вып. 5. С. 125 – 127;
Stulnikova Yu.V., Volodin N.I., Nevsky A.V. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2009. V. 52. N 5. P. 125 – 127 (in Russian).
2. **Кабата-Пендиас А., Пендиас Х.** Микроэлементы в почвах и растениях: Пер. с англ. М.: Мир. 1989. 439 с.;
Kabata-Pendias A, Pendias Kh. Microelements in soils and plants. M.: Mir. 1989. 439 p. (in Russian).
3. **Линдиман А.В., Шведова Л.В., Тукумова Н.В., Курьяновская А.П., Невский А.В.** // Вестник МИТХТ. 2010. Т. 5. № 5. С. 102-105;
Lindiman A.V., Shvedova L.V., Tukumova N.V., Kupriyanovskaya A.P., Nevsky A.V. // Vestnik MITKHT. 2010. V. 5. N 5. P.102 – 105 (in Russian).
4. **Фомин Г.С., Фомин А.Г.** Почва. Контроль качества и экологической безопасности по международным стандартам. Справочник. М.: Наука. 2001. 299 с.;
Fomin G.S., Fomin A.G. Quality control and environmental safety on the international standards. Handbook. M.: Nauka. 2001. 299 p. (in Russian).
5. ГН 2.1.7.2511-09 Ориентировочно-допустимые концентрации (ОДК) химических веществ в почве;
GN 2.1.7.2511-09 Approximate allowable concentrations (AAC) of chemical substances in soil. (in Russian).
6. **Барсукова В.С.** Физико-гигиенические аспекты устойчивости растений к тяжелым металлам. Новосибирск: Ин-т почвоведения и агрохимии. 1997. 63 с.;
Barsukova V.S. Physical-hygienic aspects of plants stability to heavy metals. Novosibirsk. Institute of Soil Science and Agricultural Chemistry. 1997. 63 p. (in Russian).
7. Биоиндикация загрязнения наземных экосистем. Пер. с нем. / Под ред. Шуберта Р. М.: Мир. 1988. 350 с.;
Bioindication of pollution of land ecosystems. Transl. from German. / Edited by Shubert R. M.: Mir. 1988. 350 p. (in Russian).
8. **Бычкова С.А., Тукумова Н.В., Козловский Е.В., Шарнин В.А., Катровцева А.В.** // XXIII Международная конференция по координационной химии. Одесса. 2007. С. 439;
Bychkova S.A., Tukumova N.V., Kozlovskiy E.V., Sharnin V.A., Katrovitseva A.V. // XXIII International Conference on Coordination Chemistry. Odessa. 2007. P. 439 (in Russian).
9. **Феник С.И., Трофимьяк Т.Б., Блюм Я.Б.** // Успехи совр. биол. 1995. Т. 115. Вып. 3. С. 261-275;
Fenik S.I., Trofimyak T.B., Blyum Ya.B. // Uspekhi sovr. biol. 1995. V. 115. N 3. P. 261 – 275 (in Russian).
10. **Ильин В.Б.** Тяжелые металлы в системе почва-растение. Новосибирск: Наука. 1991. 151 с.;
Ilyin V.B. Heavy metals in soil-plant system. Novosibirsk: Nauka. 1991. P. 151 (in Russian).
11. **Елькина Г.Я., Табаленкова Г.Н., Куренкова С.В.** // Агрохимия. 2001. № 8. С. 73-78;
Elkina G.Ya., Tabalenkova G.N., Kurenkova S.V. // Agrokimiya. 2001. N 8. P. 73 – 78 (in Russian).

Кафедра общей химической технологии

А.С. Вашурин*, А.А. Воронина*, С.Г. Пуховская*, И.А. Кузьмин*,
Л.А. Кузьмичева**, О.А. Голубчиков*

ИММОБИЛИЗАЦИЯ ТЕТРАСУЛЬФОФТАЛОЦИАНИНА КОБАЛЬТА НА ПОЛИМЕРНЫХ МАТРИЦАХ

(*Ивановский государственный химико-технологический университет,

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

e-mail: asvashurin@mail.ru

Получены гибридные материалы, содержащие в своей структуре тетрасульфопфталоцианин кобальта и полимерную матрицу. Показано, что плазмохимическая активация полипропиленовой матрицы приводит к закреплению до 80 % макроцикла. При закреплении фталоцианина в кремнийорганическую матрицу фиксируется до 65 % макроцикла.

Ключевые слова: металлофталоцианин, полимерные матрицы, поверхностная модификация

Селективное окисление соединений типа R-SH молекулярным кислородом в качестве окислителя в целевые продукты в настоящее время является приоритетным направлением катализа при очистке нефти и нефтепродуктов и предполагает использование металлокомплексных катализаторов [1-6]. Помимо теоретического интереса проблема селективного окисления соединений типа R-SH весьма актуальна и с практической точки зрения, так как решаются задачи органического синтеза практически важных дисульфидов [7-12]. Среди них тоннажными продуктами являются производные дитиокарбаминовых кислот, так называемые тиурамилсульфиды. Использование в процессах их получения кислорода воздуха улучшает качество целевого продукта, а так же способствует сохранению окружающей среды [13-16].

Процессам окисления, катализируемым комплексами металлов, закрепленных на поверхности полимеров или минеральных носителей (кремнеземы, цеолиты), посвящены многочисленные исследования [17-19]. Преимуществом использования гетерогенного катализатора является возможность отделения его от продуктов окисления и последующего использования. Однако дезактивация, вследствие сорбции полярных продуктов и растворителя в порах цеолита, остается серьезным фактором, снижающим эффективность катализатора.

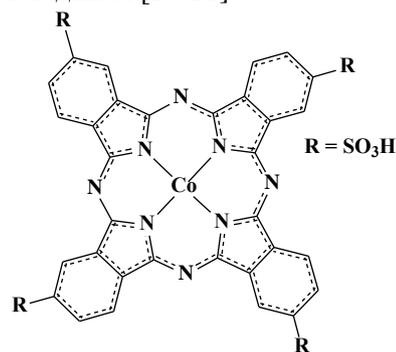
Этих недостатков лишены синтетические полимерные материалы на основе углеводородов. Они имеют замечательные физико-механические свойства, сочетающиеся с высокой химической и фотохимической стойкостью. Очевидную идею их поверхностной модификации до последнего времени реализовать не удавалось именно из-за химической индифферентности этих материалов.

Иммобилизация комплексов фталоцианинов на активированных полимерах за счет сочетания ковалентных и координационных взаимодействий может быть эффективным способом регулирования как химической стойкости, так и каталитической активности этих соединений. Это будет способствовать созданию высокоэффективных каталитических систем на основе гибридных материалов.

В настоящей работе рассматривается гетерогенизация CoPc на полимерных матрицах органического (полипропилен) и неорганического (диоксид кремния) происхождения.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Кобальтовый комплекс тетрасульфопфталоцианина (CoPc) синтезирован и очищен по известным методикам [20-21].



В качестве твердофазного носителя использовали коммерческий нетканый полипропилен (ПП) (Россия), удельная плотность 400 г/м², толщиной 4 мм и лавсан (ЛВ) (Россия), удельная плотность 200 г/м².

Иммобилизацию на органический полимер проводили из водных растворов с концентрацией ~5·10⁻⁵ моль/л. Образец нетканого материала размерами 5×5 см погружали в 100 мл раствора фта-

лацианина, выдерживали в течение 2 – 4 ч при 25°C и растворитель упаривали. Затем образец промывали, выдерживая его 40 мин в 100 мл дистиллированной воды и снова медленно высушивали при 40°C. Количество иммобилизованного комплекса контролировали по электронным спектрам поглощения (ЭСП) промывных растворов.

Для получения гибридного материала на основе диоксида кремния и фталоцианина была использована модифицированная золь-гель методика [22]. Полученный материал высушивали под вакуумом, постепенно поднимая температуру до 80°C. Высушивание прекращали после достижения постоянной массы образца. Выход целевого гибридного материала составил 22 %. После высушивания гибридный материал 3 раза промывали водой. Объем промывной жидкости в каждом из промываний составлял 20 мл, суспензию перемешивали в течение 5 мин, центрифугировали, раствор отделяли от преципитата. Все порции промывной жидкости сливали и определяли суммарное количество не закрепившегося фталоцианина.

ЭСП регистрировали на спектрофотометре марки Shimadzu UV-1800 в спектральном диапазоне от 300 до 1000 нм. Для регистрации ЭСП использовались кварцевые кюветы толщиной 10 мм. ИК спектры образцов снимали на ИК-Фурье-спектрофотометре Avatar 360 FT-IR ESP в частотном диапазоне 400 – 4000 см⁻¹.

ИК спектр исследуемого полипропиленового материала (рис. 1) совпадает с данными, имеющимися в литературе [23]. В спектре CoPc (рис. 1) наблюдается большинство полос, характерных для фталоцианинов [24]. Интенсивные полосы при 700, 1032-1035, 1192-1197 см⁻¹ обусловлены наличием в молекуле сульфогрупп [25]. Поглощение в области 839-855 обусловлено колебаниями C-H 1,2,4 трехзамещенных ядер бензола, присоединенных к порфиразиновому кольцу [24].

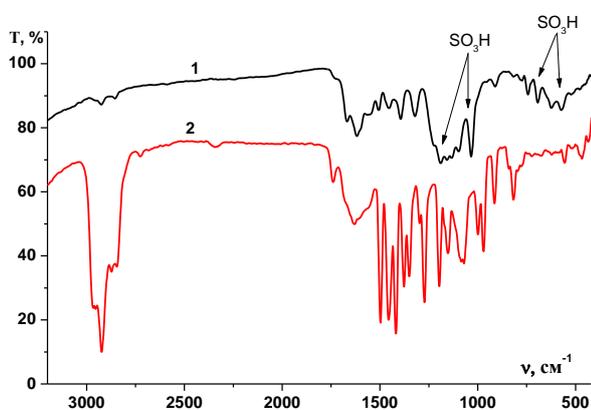


Рис. 1. ИК спектры (1) CoPc, (2) ПП
Fig.1. IR-spectra of CoPc (1), Polypropylene (2)

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Исследование электронных спектров поглощения (ЭСП) водного раствора CoPc (рис. 2.) показало, что в концентрационном диапазоне от $2 \cdot 10^{-4}$ до $6 \cdot 10^{-6}$ моль·л⁻¹ макроцикл ассоциирован. До концентраций $3 \cdot 10^{-6}$ моль·л⁻¹ для полосы димерной формы (630 нм) соблюдается закон Ламберта – Бугера – Бера, что позволяет контролировать концентрацию фталоцианина по его ЭСП.

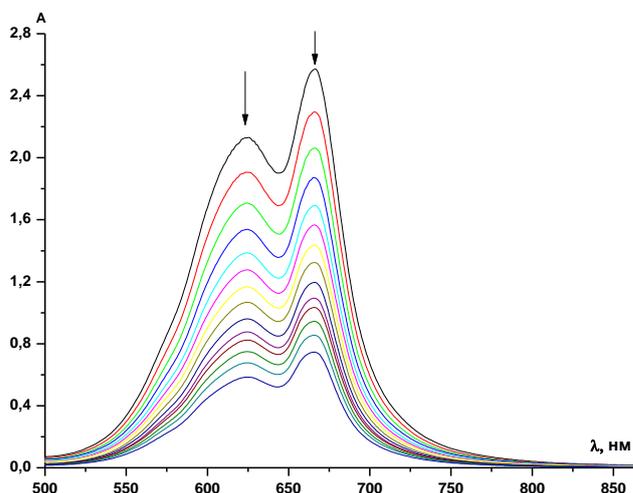


Рис. 2. Изменение в ЭСП при разбавлении водного раствора CoPc (в концентрационном диапазоне $9 \cdot 10^{-5}$ до $3 \cdot 10^{-6}$ моль·л⁻¹)
Fig.2. Change in UV-VIS spectra at dilution of water solution of CoPc (in the concentration range from $9 \cdot 10^{-5}$ up to $3 \cdot 10^{-6}$ mol·l⁻¹)

При закреплении CoPc на поверхности полипропиленового образца важную роль играет предварительная подготовка носителя, в результате которой на поверхности инертного материала образуются функциональные группы. При иммобилизации тетрапиррольных макрогетероциклических соединений связь макроцикла с полимерным носителем может осуществляться как за счет ковалентных и ионных связей с активными функциональными группами, присутствующими на поверхности полимерной матрицы, так и за счет координационного взаимодействия центрального катиона металла с электронодонорной группой полимера [26-30].

В настоящей работе активацию проводили двумя методами: 1) действием на образец микроволнового излучения; 2) предварительной плазмохимической обработкой.

При активации полимерной матрицы микроволновым излучением мощностью 750 Вт происходит разрыхление ее структуры и появление поляризованных групп на поверхности [27]. Варьируя время предварительной активации образца, можно получать гибридный материал с различной степенью закрепления фталоцианина.

Экспериментальные данные (рис. 3) показывают возможность получения гибридного материала путем иммобилизации CoPc на активированную поверхность полимера. Следует отметить, что определенная доля иммобилизованного макроцикла связана с поверхностью носителя слабыми неспецифическими взаимодействиями.

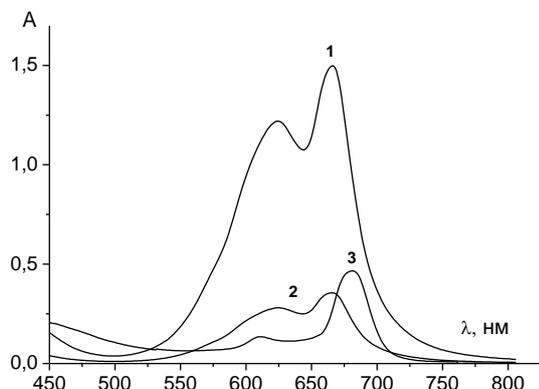


Рис. 3. ЭСП водного раствора CoPc (1), ЭСП промывного раствора (2), ЭСП гибридного материала в хинолине (3)
Fig. 3. UV-VIS spectra of water solution of CoPc (1), UV-VIS spectra of washing solution (2), UV-VIS spectra of hybrid material in quinoline (3)

Использование МРс в качестве гомогенных катализаторов для растворных систем затрудняется ввиду их склонности к самоассоциации в растворах [3,4, 31-33].

Для определения характера состояния фталоцианина при гетерогенизации на полимерной матрице подобрана среда (хинолин), показатель преломления которой практически равен показателю преломления полимера-носителя. Это позволяет свести светорассеяние нетканого материала к минимуму. Электронный спектр поглощения гибридного материала, погруженного в хинолин (кювета сравнения – чистый хинолин) (рис. 3), характерен для неассоциированной формы макроцикла, но следует отметить, что часть фталоцианина все же присутствует в виде ассоциата ($\lambda = 630$ нм).

Однозначного ответа о влиянии процессов самоассоциации тетрапиррольных макрогетероциклических соединений на их каталитическую активность нет. Часть исследователей небезосновательно полагают, что ассоциация МРс значительно снижает их каталитическую активность т.к. центральный катион металла фталоцианиновой молекулы становится недоступным [34-35]. Однако в литературе имеются работы, рассматривающие ассоциативный механизм катализа на МРс [34, 36]. Так, в частности, авторы [34] полагают, что к снижению каталитической активности ведет как ассоциация, так и стабильность мономерных форм МРс в растворах.

Для определения качества иммобилизации образцы гетерогенного катализатора многократно промывали порциями дистиллированной воды до получения бесцветных экстрактов. Судя по ЭСП суммы водных экстрактов, на поверхности полимера прочно закрепляется 65 – 70 % катализатора, что соответствует $\sim 3,25 \cdot 10^{-6}$ моль фталоцианина.

По аналогичной методике CoPc был закреплен на ЛВ. Из данных рис. 4 следует, что ПП является более перспективной основой, так как средний порог закрепления достигается уже при 8 мин активации.

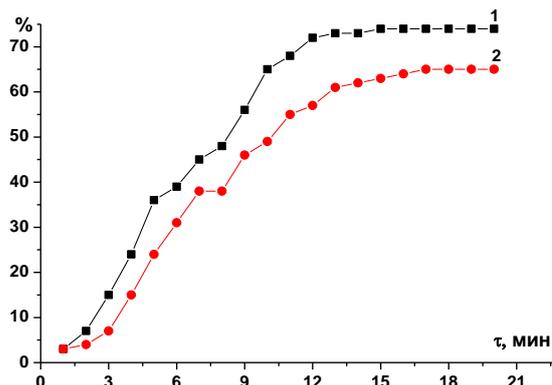


Рис. 4. Зависимость степени закрепления (%) CoPc в полимерном материале от времени активации: (1) ПП, (2) ЛВ
Fig. 4. The dependence of fixing degree (%) of CoPc into the polymeric material on the activation time: (1) polypropylene, (2) polyester

Интересные данные получены при предварительной активации полимерного образца с использованием газового разряда. При обработке в кислородсодержащей плазме происходит окисление поверхности и появление кислородсодержащих функциональных групп [28-29]. Это, по сути, можно принимать как стадию инициирования процессов радикальной прививочной сополимеризации на поверхности материала с включением макроциклической компоненты [26, 27, 30].

Вначале обработку полимерных матриц проводили с использованием торцевого разряда, возбуждаемого в объеме раствора при значениях pH растворов от 5 до 12 и варьировании времени горения разряда от 5 до 25 мин ($I_{разр} = 1$ А).

ИК спектры полученных гибридных материалов при плазмохимической обработке как в кислой, так и в щелочной средах совпадают (рис. 5). Трансформации подвергаются полосы в области $1032 - 1039$ cm^{-1} , отвечающие за колебания сульфогрупп, входящих в состав фталоцианиновой молекулы. Также различное положение имеет полоса в области 1465 cm^{-1} , которая характеризует связывание сульфогрупп с поверхностными группами полимера. При плазмохимической обработке

в кислом растворе и последующей иммобилизации CoPc данная полоса смещается в область 1459 см^{-1} . При аналогичной обработке в щелочном растворе смещение более значительно – до 1448 см^{-1} .

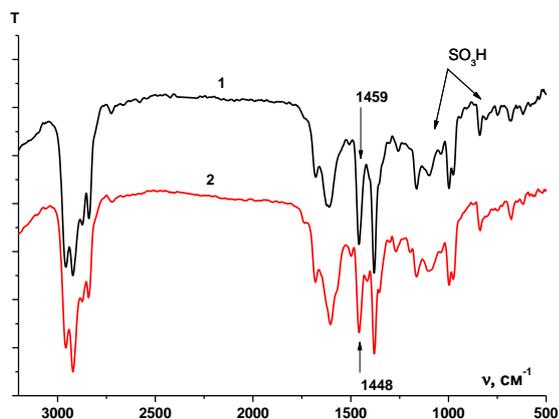


Рис. 5. ИК спектры гибридного материала CoPc – ПП, полученные при активации матрицы торцевым разрядом:

(1) pH 6, (2) pH 10. Время горения разряда 20 мин

Fig. 5. IR-spectra of hybrid material CoPc - Polypropylene obtained by mechanical activation of matrix with butt discharge: (1) pH 6, (2) pH 10. The time of discharge action is 20 minutes

Анализ зависимости степени закрепления от времени горения разряда и от pH среды показывает, что оптимальным является иммобилизация на образце, активированном при 20 мин горения торцевого разряда в водно-щелочном растворе при pH 10. При горении разряда более 25 мин наблюдается разогрев раствора, что в некоторых случаях приводит к разрушению структуры полимерного образца.

На следующем этапе работы активацию полимерного материала проводили в растворе электролита под воздействием тлеющего разряда атмосферного давления ($I_{разр} = 10 \div 50 \text{ мА}$). В качестве электролита использовали водно-щелочной раствор с pH 10. Контроль за иммобилизацией CoPc осуществляли с помощью спектров ИК и ЭСП. Степень закрепления составляет 85 – 90 %. Установлено, что оптимальным временем обработки является 17 мин при токе разряда 45 мА.

Полимерные образцы с нанесенным на поверхность CoPc обладают каталитической активностью в реакции мягкого окисления диэтилдитиокарбамата натрия. По сравнению с некаталитическим окислением, эффективная константа скорости в присутствии таких катализаторов увеличивается до 30 раз [37] и до 5 раз – по сравнению с гомогенным катализом в присутствии CoPc.

Далее проводили закрепление CoPc в неорганической матрице диоксида кремния. Иммобилизацию осуществляли двумя способами: 1) адсорбцией в готовую матрицу; 2) добавлением макроцикла в процессе золь-гель синтеза.

Установлено, что степень закрепления комплекса в матрице составляет 63 – 65 % при совместном формировании матрицы и нанесении фталоцианина и 8 – 9 % при адсорбции макроцикла на уже сформированный диоксид кремния. При совместной полимеризации ортокремниевой кислоты и CoPc, последний ковалентно закрепляется в объеме полимерной матрицы, что предотвращает его вымывание в дальнейшем. Гибридный материал на основе полимерной матрицы диоксида кремния также обладает каталитической активностью при окислении диэтилдитиокарбамата натрия, однако активность, в данном случае, увеличивается всего в 2 раза по сравнению с гомогенным вариантом катализа в присутствии CoPc [22]. Также следует отметить, что матрицы на основе полипропилена более технологичны, так как имеют связанную структуру по сравнению с порошком диоксида кремния. В то же время они уступают ему по устойчивости к износу.

Таким образом, в работе получена серия гибридных материалов на основе полимерных матриц (органического и неорганического происхождения). Показано, что наиболее технологичными являются полипропиленовые матрицы, подвергшиеся плазмохимической обработке.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, гранты № 13-03-00615, 13-03-01343.

ЛИТЕРАТУРА

1. Das G., Sain B., Kumar S. // Catalysis Today. 2012. V. 198. N 1. P. 228-232.
2. Aboul-Gheit A. K., Ahmed S.M. // Studies in Surface Science and Catalysis. 2001. V. 135. P. 324- 325.
3. Iliev V., Mihaylova A. // Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry. 2002. V. 149. N 1-3. P. 23-30.
4. Iliev V., Ilieva A. // Journal of Molecular Catalysis A: Chemical. 1995. V. 103. N 3. P. 147-153.
5. Вaшурин А.С., Пуховская С.Г., Семейкин А.С., Голубчиков О.А. // Макрогетероциклы. 2012. Т. 5. № 1. С. 72-75; Vashurin A.S., Pukhovskaya S.G., Semeikin A.S., Golubchikov O.A. // Macroheterocycles. 2012. V. 5. N 1. P. 72-75 (in Russian).
6. Schneider G., Wohrle D., Spiller W., Stark J. and Schultze G. // Photochemistry and Photobiology A: Chemistry. 1994. V. 60. N 4. P. 333-342.
7. Вaшурин А.С., Тихомирова Т.В., Футерман Н.А., Пуховская С.Г., Майзлиш В.Е., Шапошников Г.П. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2012. Т. 55. Вып. 8. С. 122-124; Vashurin A.S., Tikhomirova T.V., Futerman N.A., Puhovskaya S.G., Maizlish V.E., Shaposhnikov G.P. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved., Khim. Khim. Tekhnol. 2012. V. 55. N 8 P. 122-124 (in Russian).
8. Nemykin V.N., Polshyna A.E., Borisenkova S.A., Strelko V.V. // Journal of Molecular Catalysis A: Chemical. 2007. V. 264. N 1-2. P. 103-109.
9. Шарипов А.Х. // Химия и технология топлив и масел. 1994. № 4 С. 4-7;

- Sharipov A.Kh.** // Khim. Tekhnol. Topl. Masel. 1994. N 4. P. 4-7 (in Russian).
10. **Мазгаров А.М., Вильданова Ф.** // Нефтехимия. 1999. Т. 39. № 5 С. 371-378;
Mazgarov A.M., Vil'danov A.F. // Petroleum Chemistry. 1999. V. 39. P. 336-343.
 11. **Борисенкова С.А., Вильданов А.Ф., Мазгаров А.М.** // Рос. хим. журнал. 1995. Т. 39. № 5. С. 87-94;
Borisenkova S.A., Vil'danov A.F., Mazgarov A.M. // Ross. Khim. Zh. 1995. V. 39. N 5. P. 87-94 (in Russian).
 12. **Мазгаров А.М., Вильданов А.Ф., Сухов С.Н.** // Химия и технология топлив и масел. 1996. Т. 40. № 6. С. 11-15;
Mazgarov A.M., Vil'danov A.F., Sukhov S.N. // Khim. Tekhnol. Topl. Masel. 1996. V. 40. N 6. P. 11-15 (in Russian).
 13. **Goifman A., Guna J., Gitisa V., Kamyshny A., Leva J.O.** // Applied Catalysis B: Environmental. 2004. V. 54. N 4. P. 225-235.
 14. **Hassanein M., Gerges S., Abdo M., El-Khalafy S.** // Journal of Molecular Catalysis A: Chemical. 2005. V. 240. P. 22-26.
 15. **Ochoa G., Gutierrez C., Ponce I., Paez M., Pavez J., Zagal J., Silva J.F.** // J. Electroanal. Chem. 2010. V. 639. P. 88-94.
 16. **Kimura M., Yamaguchi Y., Koyama T.** // J. Porphyrins & Phthalocyanines. 1997. V. 1. N 4. P. 309-313.
 17. **Tao Y., Kanoh H., Abrams L., Kaneko K.** // Chem. Rev. 2006. V. 106. P. 896-910.
 18. **Bemur T.H., Srinivas D., Sivasanker S.** // Journal of Molecular Catalysis A: Chemical. 2004. V. 207. P. 163-171.
 19. **Karakhanov E.A., Kardasheva Yu.S., Maksimov A.L., Predeina V.V., Runova E.A., Utukin A.M.** // Journal of Molecular Catalysis A: Chemical. 1996. V. 107. P. 235-240.
 20. **Шапошников Г.П., Майзлиш В.Е., Кулинич В.П.** Модифицированные фталоцианины и их структурные аналоги. М.:Красанд. 2012. 480 с.;
Shaposhnikov G.P., Maizlish V.E., Kulnich V.P. Modified phthalocyanines and their structural analogues. M.:Krasand. 2012. 480 p. (in Russian).
 21. **Кулинич В.П., Шапошников Г.П., Горелов В.Н., Черняева Е.А.** // Журн. общ. химии. 2006. Т. 76. № 8. С. 1387-1392;
Kulnich V.P., Shaposhnikov G.P., Gorelov V.N., Chernyaeva E.A. // Russian Journal of General Chemistry. 2006. V. 76. N 8. P. 1331-1336.
 22. **Marfin Y.S., Vashurin A.S., Rumyantsev E.V., Puhovskaya S.G.** // J. Sol-Gel Sciences and Technology. 2013. V. 66. N 2. P. 306-311.
 23. **Купцов А.Х., Жижин Г.Н.** Фурье -КР и Фурье-ИК спектры полимеров. М.:Физматлит. 2001. 656 с.;
Kuptsov A. Kh., Zhizhin G.N. Handbook of FT-Raman and FT-IR spectra of polymers. Amsterdam. Elsevier 1998. V. 45. P. 56 (in series "Physical science data").
 24. **Сидоров А.Н., Котляр И.П.** // Оптика и спектроскопия. 1961. Т. 11. № 2. С. 175-184;
Sidorov A. N., Kotlyar I.P. // Optics and Spectroscopy. 1961. V. 11. P. 92-101.
 25. **Przywarska - Boniecka H.** // Roczn. Chem. 1967. V. 1. P. 1703-1709.
 26. **Титов В.А., Кривых Е.С., Агеева Т.А., Шикова Т.Г., Соловьева А.Б.** // Высокомолекулярные соединения: Серия А. 2008. Т. 50. № 8. С. 1454-1462;
Titov V.A., Krivykh E.S., Ageeva T.A., Shikova T.G., Solovyeva A.B. // Polymer science. Series A. 2008. V. 50. N 8. P. 841-847.
 27. **Койфман О.И., Агеева Т.А.** // Высокомолекулярные соединения: Серия С. 2004. Т. 46. № 12. С. 2187-2215;
Koifman O.I., Ageeva T.A. // Vysokomolekularnye soedineniya. Series C. 2004. V. 6. N 12. P. 2187-2215 (in Russian).
 28. **Кутепов А.М., Захаров А.Г., Максимов А.И.** Вакуумно-плазменное и плазменно-растворное модифицирование полимерных материалов. М.:Наука. 2004. 496 с.;
Kutepov A.M., Zakharov A.G., Maximov A.I. Vacuum-plasma and plasma-solution modification of polymeric materials. M.:Nauka. 2004. 496 p. (in Russian).
 29. **Titov V.A., Rybkin V.V., Shikova T.G., Ageeva T.A., Golubchikov O.A., Choi H.-S.** // Surf. and Coat. Technol. 2005. V. 199. N 2-3. P. 231-236.
 30. **Choi H.-S., Kim Y.-S., Zhang Y., Tang S., Muynq S.-W., Shin B.-C.** // Surf. and Coat. Technol. 2004. V. 182. N 1. P. 55-64.
 31. **Lebedeva N.Sh., Kumeev R.S., Al'per G.A., Parfenyuk E.V., Vashurin A.S., Tararykina T.V.** // Journal of Solution Chemistry. 2007. V. 36. N 6. P. 793-801.
 32. **Abel E.W., Pratt J.M., Whelan R.** // J.Chem.Soc. Dalton. 1976. P. 509-512.
 33. **Вашурин А.С., Лебедева Н.Ш., Вьюгин А.И., Тарарыкина Т.В., Майзлиш В.Е., Шапошников Г.П.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2009. Т. 52. Вып. 8. С. 46-50;
Vashurin A.S., Lebedeva N.Sh., Vyugin A.I., Tararykina T.V., Maizlish V.E., Shaposhnikov G.P. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2009. V. 52. N 8. P. 46-50 (in Russian).
 34. **Майзлиш В.Е., Шапошников Г. П.** В кн. Успехи химии порфиринов том 4. / Под ред. О.А. Голубчикова. СПб: НИИ Химии СПбГУ. 2004. С. 327-356;
Maizlish V.E., Shaposhnikov G.P. in Uspehi khimii porfirinov. / Ed. Golubchikov O.A.Saint-Petersberg. 2004. V. 4. P. 327-356 (in Russian)..
 35. **Kimura M., Yamaguchi Y., Koyama T.** // J. Porphyrins & Phthalocyanines. 1997. V. 1. N 4. P. 309-313.
 36. **Cruen L.C., Blagrove R.J.** // Aust. J. Chem. 1973. V. 26. P. 319-323.
 37. **Вашурин А.С., Бадаукайте Р.А., Футерман Н.А., Пуховская С.Г., Шапошников Г.П., Голубчиков О.А.** // Нефтехимия. 2013. Т. 53. № 3. С. 221-225;
Vashurin A.S., Badaukaite R.A., Futerman N.A., Puhovskaya S.G., Shaposhnikov G.P., Golubchikov O.A. // Petroleum Chemistry. 2013. V. 53. N 3. P. 197-200.

Кафедра неорганической химии,
кафедра органической химии

О.Г. Циркина*, М.Б. Ермолаев**, А.Л. Никифоров**

КЛАСТЕРНЫЙ АНАЛИЗ ПОКАЗАТЕЛЕЙ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ТЕКСТИЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ ПРИ ИЗМЕНЕНИИ УСЛОВИЙ ИХ ОБРАБОТКИ В ОТДЕЛОЧНОМ ПРОИЗВОДСТВЕ

(*Ивановская государственная текстильная академия,
 **Ивановский государственный химико-технологический университет)
 e-mail: ogtsirkina@mail.ru, ermol_mb@mail.ru, anikiforoff@list.ru)

Проанализирована зависимость диэлектрических показателей целлюлозосодержащих тканей от состава технологических растворов и исходной влажности материалов. С помощью кластерного анализа решена задача многомерной классификации данных и выявления в ней соответствующей структуры. Для каждого кластера создана математическая модель, позволяющая выявить факторы, оказывающие наибольшее влияние на диэлектрические характеристики материалов и эффективность их нагрева в поле токов высокой частоты; определена степень выраженности этого влияния.

Ключевые слова: диэлектрические свойства, тангенс угла диэлектрических потерь, текстильный материал, кластерный анализ, математическая модель

Технологические растворы, применяемые в отделочном производстве с целью облагораживания текстильных материалов, содержат различные электролиты. Их химическая природа и концентрация способны в значительной степени влиять на диэлектрические характеристики ткани, в частности, на величину тангенса угла диэлектрических потерь – $\text{tg}\delta$ и диэлектрическую проницаемость материала – ϵ . От суммарного значения данных величин напрямую зависит и эффективность нагрева текстильного материала в поле токов высокой или сверхвысокой частот.

В нашей работе объектами исследования являлись хлопчатобумажные ткани, обладающие разными объемными характеристиками (поверхностной плотностью и толщиной), а также водные растворы с различным содержанием красителя, щелочного агента, нейтрального электролита и мочевины. На основании созданной базы данных, связывающих величину $\text{tg}\delta$ с составом технологических растворов, концентрацией компонентов и исходной влажностью материалов, нами проведен множественный корреляционный анализ влияния указанных показателей на диэлектрические характеристики тканей [1]. Это явилось первым этапом математической обработки данных. В настоящей работе изменения показателя $\text{tg}\delta$ рассмотрены с учетом взаимосвязи данной величины с еще большим количеством внешних факторов. При этом выдвигалась гипотеза о существовании неких типологических групп условий протекания опыта, в рамках которых имеют место свои частные закономерности воздействия на показатель $\text{tg}\delta$. Выделение таких групп осуществлялось на

основе кластерного анализа характеристик диэлектрических свойств текстильных материалов.

Кластерный анализ представляет собой математическую процедуру многомерного анализа, которая позволяет на основе множества показателей, характеризующих ряд объектов, сгруппировать их в классы (кластеры) таким образом, чтобы объекты, входящие в один класс, были более однородными, сходными по сравнению с объектами, входящими в другие классы. Сложность задач кластерного анализа состоит в том, что изучаемые объекты являются многомерными, то есть описываются не одним, а несколькими параметрами [2].

Статистическая база исследования была сформирована на основе более 500 опытов, по каждому из которых фиксировались величины $\text{tg}\delta$ в зависимости от состава и концентрации компонентов технологических растворов. Условия проведения эксперимента характеризовались значениями 9 показателей: переменными x_1, x_2, \dots, x_9 и результатом каждого опыта - значением $\text{tg}\delta$ (переменной y). Поставленная задача включает в себя выявление факторов, в наибольшей степени влияющих на результирующий показатель, а также определение вида зависимости, позволяющей предсказывать значения y ($\text{tg}\delta$) по известным значениям факторов x_1, x_2, \dots, x_9 , где x_1 – поверхностная плотность ткани, г/м^2 ; x_2 – толщина ткани, м ; x_3 – влажность ткани, $\%$; x_4 – частота внешнего электромагнитного поля, Гц ; x_5 – диэлектрическая проницаемость материала; x_6 – напряженность внешнего электромагнитного поля, В/м ; x_7 – концентрация мочевины в пропиточном растворе, г/л ;

x_8 – концентрация щелочного агента (сода), г/л; x_9 – концентрация красителя в растворе, г/л.

Кластерный анализ численно реализован с помощью пакета прикладных программ STATISTICA 9.0 итеративным методом группировки – методом k -средних.

На предварительном этапе была произведена нормировка исходного массива данных по формуле:

$$y_{ij} = \frac{x_{ij} - \bar{x}_i}{\sigma_i}, \quad (1)$$

где x_{ij} – значение переменной x_i в j -м опыте; \bar{x}_i и σ_i – соответственно среднее значение и стандартное отклонение переменной x_i по всем опытам; y_{ij} – нормированное значение.

В результате нормировки исходные данные приводятся к сопоставимому виду. Данная операция является необходимым этапом, так как несовместимость единиц измерений переменных может отразиться на результатах кластерного анализа.

В процессе численной реализации метода k -средних последовательно выбирали число кластеров от 2 до 15. Качество кластеризации оценивали с помощью F -критерия Фишера. Оптимальным считали число кластеров, которому соответствует максимальное из минимальных значений F -статистик кластеризуемых переменных (принцип «максимина»). При этом значимость по всем переменным должна соответствовать принятому уровню $\alpha=0,001$.

В результате были выделены четыре кластера, отражающие некоторые типичные условия проведения опытов. В кластер №1 вошло 258 наблюдений; в кластер №2 – 98; в кластер №3 – 94; в кластер №4 – 56.

Следующим этапом работы явилось построение модели множественной регрессии внутри каждого кластера. Главная особенность построения и анализа множественной регрессии связана с тем, что результирующая переменная y испытывает воздействие не одной, а нескольких объясняющих переменных, которые, в свою очередь, определенным образом влияют друг на друга [3].

Наиболее простыми моделями множественной регрессии являются линейные модели:

$$y = \alpha_0 + \alpha_1 x_1 + \alpha_2 x_2 + \dots + \alpha_n x_n, \quad (2)$$

где α_0 определяет значение зависимой переменной при отсутствии какого-либо влияния на нее, а параметры $\alpha_1, \dots, \alpha_n$ – степень влияния соответствующих факторов. Однако в нашем случае ограничиться только линейными моделями не представляется возможным. Некоторые зависимости $tg\delta$ носят экстремальный характер, в частности, зави-

симости от концентраций щелочного агента, нейтрального электролита и мочевины в технологических растворах. В данных условиях показать взаимосвязь между результирующей и объясняющими переменными можно с помощью нелинейных регрессионных моделей.

В качестве возможных вариаций нелинейности рассматривали операцию логарифмирования, примененную и к результирующей, и к некоторым объясняющим переменным; а также возведение в квадрат применительно к переменным x_7 и x_8 .

В результате проведенной нами математической обработки массива данных получили следующие выражения $tg\delta$ внутри отдельно взятых кластеров:

для кластера 1 выбрана модель:

$$\ln(tg\delta) = -13,613 + 0,4098 \ln(x_4) + 0,6720(x_5) - 0,0081x_7 + 0,2141x_9,$$

которая после преобразования имеет вид:

$$tg\delta = \exp(-13,613 - 0,0081x_7 + 0,2141x_9)x_4^{0,4098}x_5^{0,6720}$$

для кластера 2 наиболее удачными являются линейная модель:

$$tg\delta = 0,0000612 + 0,004974x_5 - 0,000632x_7 + 0,0055x_8 + 0,00624x_9,$$

а также модель вида:

$$\ln(tg\delta) = -13,596 + 2,557 \ln(x_5) - 0,01674x_7 + 0,0845x_8 + 0,2284x_9$$

для кластера 3 – модель:

$$tg\delta = 0,384 + 0,000026x_3 + 0,08036 \ln(x_5) - 0,00036x_7 - 0,07456x_8 + 0,00000122x_7^2 + 0,00238x_8^2$$

для кластера 4 – модель:

$$\ln(tg\delta) = -287,352 + 5,4606 \ln(x_1) + 0,4564 \ln(x_3) + 1,2104 \ln(x_5) + 19,3048 \ln(x_6),$$

или

$$tg\delta = \exp(-287,352)x_1^{5,4606}x_3^{0,4564}x_5^{1,2104}x_6^{19,3048}$$

Качество полученных уравнений оценивали на основе ряда показателей. Основным показателем оценки качества регрессии, имеющим универсальный характер, является так называемый коэффициент детерминации R^2 [4]. На практике при значительном числе наблюдений, чем ближе значение R^2 к единице, тем качественнее построенное уравнение регрессии и тем сильнее влияние переменных x_1, x_2, \dots, x_m на переменную y . В нашем случае число наблюдений в каждом кластере в несколько раз превосходит число объясняющих переменных. Коэффициент детерминации R^2 , рассчитанный для каждого кластера в отдельности и лежащий в пределах от 0,85 до 0,92, говорит о высоком качестве полученных математических моделей.

Статистическую значимость полученных моделей множественной регрессии оценивали с помощью F -критерия Фишера. Полученные значения также свидетельствуют о значимости регрессий в целом.

Еще одним показателем общего качества построенной модели является статистическая значимость коэффициентов (t -статистика), устанавливаемая на основе критерия Стьюдента. Соответственно, нами были выбраны статистически значимые коэффициенты при переменных x . Эмпирические значения соответствующих t -статистик были рассчитаны на основе выходной информации, полученной при использовании пакета «Анализ данных». При сравнении этих значений с критическим значением, при том же уровне значимости $\alpha=0,001$, была установлена значимость параметров при указанных в полученных математических моделях переменных.

Кафедра химической технологии волокнистых материалов

ЛИТЕРАТУРА

1. Циркина О.Г., Ермолаев М.Б. // Изв. вузов. Технология текстильной промышленности. 2010. № 8. С. 51-54; Tsirkina O.G., Ermolaev M.B. // Izv. vuzov. Tekhnol. Text.Promyshlennosti. 2010. N 8. P. 51-54 (in Russian).
2. Сахарова С.Г., Степанова Т.Ю., Таланова В.А. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2010. Т. 53. Вып. 6. С. 76-78; Sakharova S.G., Stepanova T.Yu., Talanova V.A. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2010. V. 53. N 6. P. 76-78 (in Russian).
3. Дрейпер Н., Смит Г. Прикладной регрессионный анализ. В 2-х кн. М.: Финансы и статистика. 2008. С. 912; Dreiper N., Smith G. Applied Regression Analysis. M.: Finance and statistics. 2008. P. 912 (in Russian).
4. Кендалл М.Дж., Стьюарт А. Статистические выводы и связи. М.: Наука. 1973. С. 466; Kendall M.J., Styuart A. Statistical conclusions and relations. M.: Nauka. 1973. P. 466 (in Russian).

УДК 678.675

Я.О. Межуев, С.В. Осадченко, Ю.В. Коршак, М.И. Штильман

СИНТЕЗ И ФИЛЬТРАЦИОННЫЙ ДИАПАЗОН НОВОЙ ВЫСОКОПРОИЗВОДИТЕЛЬНОЙ МЕМБРАНЫ С СЕЛЕКТИВНЫМ СЛОЕМ НА ОСНОВЕ СИСТЕМЫ ПОИАНИЛИН – ПОЛИ-(N-ВИНИЛПИРРОЛИДОН)

(Российский химико-технологический университет им. Д.И.Менделеева)
e-mail: valsorja@mail.ru, Osad4enko@Gmail.com, yukorshak@yandex.ru, shtilmanm@yandex.ru

Синтезирована новая мембрана высокой производительности, исследовано химическое строение селективного слоя, а также проведена оценка ее фильтрационного диапазона.

Ключевые слова: мембрана, нанофильтрация, полианилин, окислительная полимеризация, поли-(N-винилпирролидон)

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время коммерческие полимерные мембраны, обладающие значительной селективностью, в области отсеки веществ с молекулярной массой от 1000 до 5000 получают методом фазовой инверсии, что обуславливает их низкую производительность (проницаемость) [1]. Низкая производительность мембран, полученных методом фазовой инверсии, связана со значительной толщиной плотного разделительного слоя (селективного слоя), а также с присущей ему гидрофобностью [1]. В настоящей работе с целью создания высокопроницаемых мембран, обладающих значительной селективностью в области молекулярных масс выше 1000, была синтезирована композиционная мембрана с селективным слоем на основе системы полианилин – поли-(N-винилпирролидон),

нанесенным на поверхность полисульфоновой подложки. Полученная мембрана обладает высокой селективностью по веществам с молекулярной массой больше 1000 и высокой производительностью, характерной для ультрафильтрационного диапазона.

Полианилин не растворим в подавляющем большинстве растворителей, образуя истинные растворы в N-метилпирролидоне и ДМФА [2]. Однако показано, что полианилин (ПАНИ) дает устойчивые водные дисперсии в присутствии поли-(N-винилпирролидона) (ПВП) [3]. Последнее обстоятельство позволяет рассчитывать на формирование гидрофилизированного селективного слоя, где ПВП придает гидрофильность и способствует повышению проницаемости мембраны, а полианилин обеспечивает селективные свойства.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез мембраны осуществляли эмульсионной окислительной полимеризацией анилина, диффундирующего из органической фазы в водную фазу, содержащую пероксидисульфат аммония (окислитель) и ПВП, предварительно нанесенную на поверхность коммерческой ультрафильтрационной полисульфоновой мембраны ПС-100 производства ЗАО НТЦ «Владипор» с отсечкой по веществам с молекулярной массой более 100000. В 48 мл дважды дистиллированной воды последовательно растворяют 0,5 г ПВП с молекулярной массой 40000 и 1,5 г персульфат аммония, после чего для обеспечения растекания водной фазы по поверхности полисульфоновой подложки (ПС-100) добавляют 2 мл 1% водного раствора лаурилсульфата натрия. В 30 г *n*-гептана растворяют 0,15 г анилина. Полисульфоновую подложку (ПС-100) погружают сначала в водную фазу на 5 мин, а затем выдерживают в органической фазе в течение 10 мин. Затем подложку с нанесенными растворами извлекают и выдерживают 10 мин при 25°C, после 1 час вымачивают в 100 мл дважды дистиллированной воды и сушат 15 мин в сушильном шкафу при 50°C.

Кривая молекулярно-массового отсечения для полученной мембраны строилась по данным о ее селективности по отношению к 0,001% (масс.) водным растворам красителей: прямой чистой голубой (888,32 г/моль), хромовый темно-синий (518,82 г/моль), метиловый оранжевый (327,34 г/моль), контроль селективности осуществлялся спектрофотометрическим методом. Также была определена селективность по отношению к водному раствору сульфата магния (120,37 г/моль), массовой долей 0,05%, контроль селективности осуществлялся кондуктометрическим методом.

Измерения селективности и производительности по всем указанным выше веществам проводились при температуре 25°C и избыточном давлении 1 атм.

Строение селективного слоя полученной мембраны было исследовано методом ИК-Фурье спектроскопии нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Полианилин получают окислительной полимеризацией анилина под действием пероксидисульфата аммония, а также ряда других окислителей (схема 1) [2,4].

Как было показано ранее авторами [3] методом ИК-спектроскопии, стабильность системы обеспечивается образованием более устойчивых

водородных связей C=O---H-N между амидным карбонилем ПВП и вторичной аминогруппой аминокислотных фрагментов полианилина внутри агрегатов по сравнению с водородными связями C=N---H-N между аминокислотными и хинондииминными фрагментами полианилина. Таким образом, при взаимодействии цепей полианилина и ПВП происходит перераспределение двойных связей в соответствии со схемой 2.

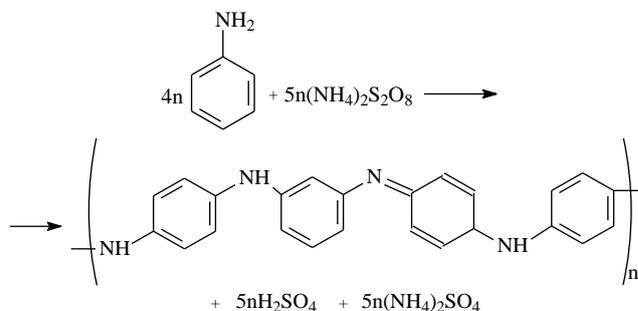
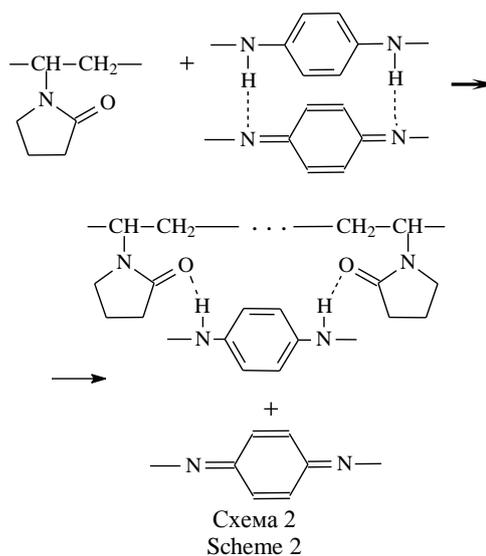


Схема 1
Scheme 1



Перераспределение водородных связей в соответствии со схемой 2, согласуется с данными, полученными ранее [3], так увеличение волнового числа, соответствующего валентным колебаниям связей C=N хинондииминных фрагментов с 1591 см⁻¹, для полианилина до 1623 см⁻¹ для системы полианилин – ПВП свидетельствует о разрушении водородных связей =N---H-N (рис. 1). Также в ИК спектре системы полианилин – ПВП появляется второй сигнал амидного карбонила, участвующего в образовании водородной связи C=O--H-N при 1639 см⁻¹, однако полоса поглощения амидного карбонила ПВП 1658 см⁻¹, не связанного водородными связями, остается, так как система была получена в десятикратном избытке ПВП (рис. 1).

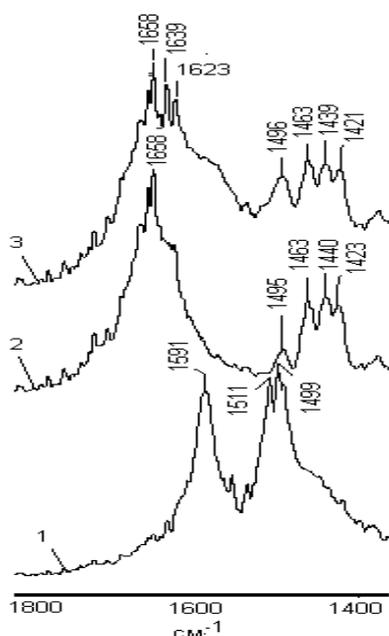


Рис. 1. ИК спектры: 1–полианилина; 2–ПВП; 3– системы полианилин – ПВП, полученной лиофильной сушкой соответствующей водной дисперсии
 Fig. 1. IR-spectra: 1– polyaniline; 2–PVP, 3–polyaniline–PVP, obtained by vacuum drying of appropriate water dispersion

Неожиданным результатом стала потеря растворимости пленок полианилин – ПВП на поверхности полисульфоновой подложки, полученных в условиях эмульсионной окислительной полимеризации анилина в присутствии ПВП на полисульфоновой подложке ПС-100. После промывки и сушки на поверхности подложки (ПС-100) образовывалась тонкая пленка, более не растворимая в воде. Нерастворимость системы полианилин – ПВП, полученной эмульсионной полимеризацией анилина на поверхности полисульфоновой подложки, согласуется с неизменностью селективности и производительности, а также вида ИК-Фурье НПВО спектров поверхности соответствующей мембраны во времени, при пропускании сквозь нее дистиллированной воды в течение 3 часов под давлением 1 атм. Полученные ИК-Фурье НПВО спектры поверхности мембраны с селективным слоем полианилин – ПВП обнаруживают интенсивную полосу поглощения в области 1654 см^{-1} , отвечающую валентным колебаниям амидного карбонила, практически не принимающего участия в образовании водородной связи $\text{C}=\text{O}\cdots\text{H}-\text{N}$ между цепями полианилина и ПВП. Вместе с тем, в ИК-Фурье НПВО спектре системы полианилин–ПВП на поверхности полисульфоновой подложки наблюдаются два сигнала 3265 см^{-1} и 3240 см^{-1} , отвечающих валентным колебаниям $\text{N}-\text{H}$ -связей, участвующих в образовании водородных связей с амидным карбонилем ПВП и сульфоновой группы полисульфона соответственно (рис. 2).

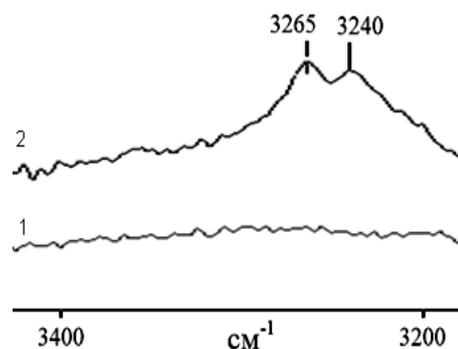


Рис. 2. ИК-Фурье НПВО спектры в области $3200 - 3400\text{ см}^{-1}$: 1– полисульфоновой подложки; 2–композиционной мембраны с селективным слоем полианилин – ПВП
 Fig. 2. ATR FT-IR spectra in the range of wavenumbers of $3200 - 3400\text{ см}^{-1}$: 1– polysulfone substrate; 2 – composite membrane with selective layer based on polyaniline – PVP

Незначительная степень участия амидного карбонила ПВП в образовании водородной связи с вторичными аминогруппами полианилина (ПВП находится в значительном избытке по отношению к полианилину) позволяет предположить существование кластеров ПВП в селективном слое мембраны, тогда как для системы полианилин – ПВП, полученной лиофильной сушкой водной дисперсии, наблюдается беспорядочное переплетение цепей и ярко выраженное наличие соответствующей водородной связи [3]. Вместе с тем, почти все вторичные аминогруппы полианилина задействованы в образовании водородных связей $\text{S}=\text{O}\cdots\text{H}-\text{N}$ (рис. 2), что свидетельствует об образовании слоя полианилина на поверхности пористой полисульфоновой подложки. Поглощение в области 3265 см^{-1} подтверждает наличие водородных связей $\text{C}=\text{O}\cdots\text{H}-\text{N}$ в составе селективного слоя, что, вероятно, объясняется повышенной плотностью сегментов полианилина на внешней поверхности селективного слоя. Повышенная плотность сегментов полианилина на поверхности селективного слоя полианилин – ПВП также, вероятно, служит причиной его нерастворимости в воде.

Таким образом, эмульсионная полимеризация анилина на поверхности полисульфоновой подложки в присутствии ПВП кардинально изменяет структуру системы полианилин – ПВП по сравнению с получаемой окислительной полимеризацией анилина в водном растворе ПВП.

Данные ИК-Фурье НПВО спектроскопии также позволяют высказать предположение о механизме формирования селективного слоя полианилин – ПВП на поверхности полисульфоновой подложки. При погружении подложки с нанесенной водной фазой, содержащей пероксидисульфат аммония и ПВП в раствор анилина в гептане, начинается диффузия анилина в водную фазу, в ко-

торой инициируется окислительная полимеризация анилина. Так как растворимость анилина в воде достаточно велика, а толщина водной пленки мала, более того существует сродство анилина и его олигомеров к поверхности полисульфоновой подложки за счет образования прочных водородных связей S=O---H-N, то следует ожидать первоначального образования олигомеров анилина, а затем и полианилина непосредственно на поверхности подложки. Одновременно с образованием слоя олигомеров анилина и полианилина на поверхности подложки происходит формирование адсорбционной ПВП, связанной со слоем полианилина посредством водородных связей C=O---H-N. Диффузия анилина в водную фазу продолжается, однако поверхность полисульфоновой подложки уже заблокирована слоем полианилина, что приводит к образованию сначала олигомеров анилина, а затем и агрегатов полианилина в объеме пленки. Образование агрегатов полианилина в объеме пленки способствует увеличению ее вязкости, что создает препятствия дальнейшей диффузии анилина вглубь водной фазы, так что процесс может продолжаться лишь на внешней поверхности пленки, что приводит к увеличению там локальной концентрации полианилина, как это было отмечено ранее.

Окислительную полимеризацию анилина следует считать эмульсионной, благодаря проникновению анилина в объем водной фазы, а не его полимеризации на поверхности раздела фаз [5].

Для определения фильтрационного диапазона композиционной мембраны, были использованы вещества с молекулярными массами в диапазоне 100-900 г/моль: краситель прямой чистой голубой (888,32 г/моль), краситель хромовый темно-синий (518,82 г/моль), краситель метиловый оранжевый (327,34 г/моль), а также сульфат магния (120,37 г/моль). Зависимость селективности композиционной мембраны на основе ПС-100 с селективным слоем полианилин – ПВП от молекулярной массы фильтруемых веществ, приведена на рис. 3. Производительность мембраны для всех фильтруемых растворов была одинаково избыточной и составила $G=0,27 \text{ см}^3/\text{см}^2\text{мин}$ при давлении 1 атм и температуре 25°C, что на порядок превышает типичную производительность нанофильтрационных мембран, получаемых методом фазовой инверсии.

Композиционные мембраны с селективным слоем на основе системы полианилин – ПВП входят в нанофильтрационный диапазон фильтрации (рис. 3), обеспечивая эффективное отсеечение соединений с молекулярной массой более 900, при этом обладая повышенной производительностью,

характерной для типичных мембран ультрафильтрационного диапазона. Очевидно, что установленные разделительные характеристики мембран перспективны для их использования в отделении ряда фармакологических препаратов.

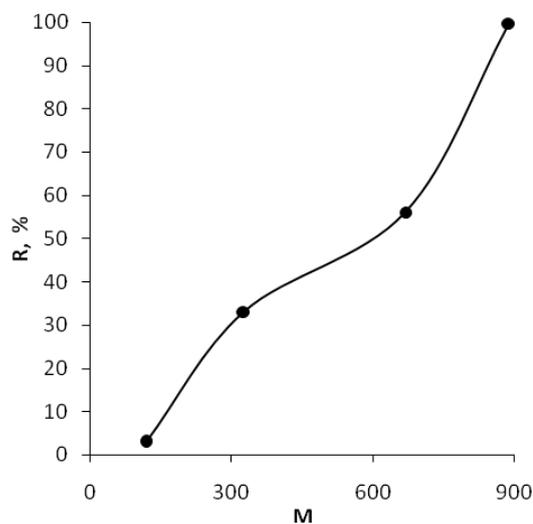


Рис. 3. Зависимость селективности (R) композиционной мембраны от молекулярной массы (M) отделяемых веществ. (P=1 атм, t=25°C, G=0,27 см³/(см²мин))

Fig. 3. Dependence of selectivity (R) of composite membrane on molecular weight (M) of separating substances (P= 1 atm., t=25°C, G= 0.27 cm³/(cm²min))

Методики получения мембран весьма просты и могут быть организованы непрерывным методом, что позволяет рассчитывать на их перспективность в области высокопроизводительной нанофильтрации.

ВЫВОДЫ

Получены новые высокопроизводительные нанофильтрационные мембраны с селективным слоем на основе системы полианилин – поли-(N-винилпирролидон).

Показана нерастворимость системы полианилин – ПВП, полученной на поверхности полисульфоновой подложки эмульсионной полимеризацией анилина.

Исследован фильтрационный диапазон полученных мембран, показана их высокая селективность в отделении веществ с молекулярной массой более 900.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Мулдер М.** Введение в мембранную технологию. М.: Мир. 1999. 513 с.; **Mulder M.** Introduction to membrane technology. M.: Mir. 1999. 513 p. (in Russian).
2. **Gospodinova N., Terlemezyan L.** // Prog. Polymers. Sci. 1998. V. 23. P. 1443.
3. **Osadchenko S.V., Korshak Yu.V., Mezhev Ya.O., Salop M.A., Shtilman M.I.** // 3rd Russian – Hellenic Symposium

with international participation and young scientist's school. 6-13 May 2012 Crete-Greece. Heraklion. P. 48.

4. **Межуев Я.О., Коршак Ю.В., Штильман М.И., Коледенков А.А., Устинова М.С.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2011. Т. 54. Вып. 2. С. 83 – 86;
Mezhuev Ya.O., Korshak Yu.V., Shtilman M.I., Koledenkov A.A., Ustinova M.S. // Izv. Vyssh. Uchebn.

Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2011. V. 54. N 2. P. 83 – 86 (in Russian).

5. **Киреев В.В.** Высокомолекулярные соединения. М.: Высшая школа. 1992. 512 с.;
Kireev V.V. High-molecular compounds. M.: Vysshaya Shkola. 1992. 512 p. (in Russian).

УДК 621.37

М.Ю. Колобов

АКТИВАЦИЯ ЭМУЛЬСИОННОГО ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА В ДЕЗИНТЕГРАТОРЕ

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

Приведены результаты экспериментальных исследований по активации эмульсионного поливинилхлорида способом высокоскоростного нагружения в дезинтеграторе. Показано, что при обработке поливинилхлорида в дезинтеграторе имеют место физико-химические процессы, ведущие как к повышению, так и к снижению вязкости растворов полимера в циклогексаноне. Оптимизация режимов обработки ПВХ-Е позволяет целенаправленно воздействовать на протекание этих процессов.

Ключевые слова: механоактивация, эмульсионный поливинилхлорид, дезинтегратор

Механоактивация твердых и жидких систем имеет большое фундаментальное и прикладное значение, поскольку при этом могут существенно измениться структурно-чувствительные свойства активированных систем. При активации, как правило, протекают механохимические реакции, особенно на границах раздела, и с участием компонентов атмосферы или другой окружающей среды. Поэтому для дальнейшего развития этой области науки необходимо понимание механизмов как активации, так и химических реакций, сопровождающих эту активацию.

Самым распространенным видом механического активирования является измельчение или диспергирование твердых фаз [1-4]. Известно, что на изменение свойств продуктов измельчения большое влияние оказывают способ разрушения частиц материала, скорость нагружения, вид напряженного состояния, кратность нагружения, среда, наличие добавок и свойства самого материала.

Проведены экспериментальные исследования по активации эмульсионного поливинилхлорида (ПВХ-Е) способом высокоскоростного нагружения в дезинтеграторе. Роторы дезинтегратора приводятся во вращение посредством клиноременной передачи от электродвигателей. Число оборотов роторов изменялось путем соответствующего набора шкивов на валах электродвигателей и роторов дезинтегратора. Загрузка измельчаемого материала

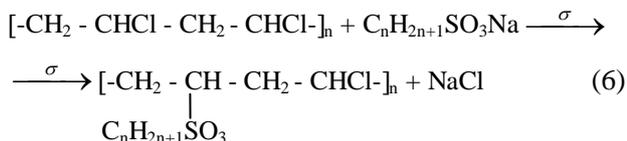
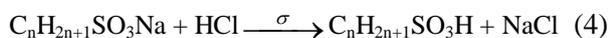
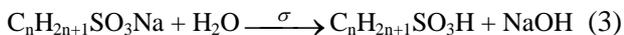
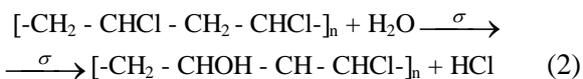
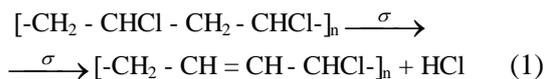
осуществлялась шнековым питателем, расположенным внутри полого вала одного из роторов. Выгрузка готового продукта осуществлялась в циклон с пылесборником. Воздух из циклона отводился через рукавный фильтр. Скорость нагружения обрабатываемого материала определялась скоростью, с которой частица встречается с ударным элементом последнего ряда дезинтегратора. Кратность обработки определялась количеством пропусков материала через дезинтегратор.

В исследованиях степень активации ПВХ-Е оценивалась по вязкости 0,5% раствора полимера в циклогексаноне, энергии активации дегидрохлорирования, тангенсу угла диэлектрических потерь, которые в совокупности с другими методами позволяют раскрыть механизм процесса активации эмульсионного поливинилхлорида в мельницах дезинтеграторного типа.

При обработке ПВХ-Е в дезинтеграторе развиваются высокие температуры, что приводит к реакции дегидрохлорирования с изменением конформаций полимерных цепей. На свойства ПВХ оказывают влияние поверхностно-активные вещества (ПАВ), которые имеются в промышленном ПВХ, например, натриевые соли алкилсульфонокислот, а также среда, например, пары воды, в которой проходит обработка полимера.

Таким образом, в дезинтеграторе в про-

цессе обработки эмульсионного поливинилхлорида возможны следующие реакции:



Исследовано изменение pH водных вытяжек системы ПВХ-Е - H₂O в зависимости от кратности обработки ПВХ-Е в дезинтеграторе. Зависимость имеет экстремальный характер. При механической обработке частицы ПВХ-Е измельчаются (рис. 1), что приводит к вскрытию ПАВ. Наличие экстремального значения pH после однократной обработки (рис. 2) указывает на максимальный выход из ПВХ-Е в водную среду ПАВ, которые в результате гидролиза и увеличивают щелочность среды.

Снижение pH среды при увеличении кратности обработки вызывается нейтрализацией щелочи хлористым водородом, который выделяется при деструкции ПВХ. Влияние кратности обработки ПВХ-Е в дезинтеграторе на содержание HCl в поливинилхлориде выявлено по результатам термогравиметрических исследований и приведено на рис. 3. С увеличением кратности обработки снижается содержание хлористого водорода в полимере, что подтверждается также уменьшением отношения интегральных интенсивностей резонансных линий (площадей, ограниченных их контурами), соответствующих группам CHCl и CH₂ [5], полученных методом ЯМР ¹H).

Проведены спектрофотометрические исследования эмульсионного ПВХ на спектрометре SPECORD 75-IR. Рассмотрение полученных спектров в зависимости от кратности обработки полимера в дезинтеграторе при скорости нагружения 140 м/с позволило выявить максимумы поглощения для характеристических частот. Новых частот не появилось. Относительные приращения оптической плотности за счет механической обработки мало зависят от характеристических частот, а максимум приращения соответствует однократному пропусканию в дезинтеграторе, что находится в согласии с наличием экстремальных значений вязкости растворов ПВХ-Е в циклогексаноне.

Проход, %

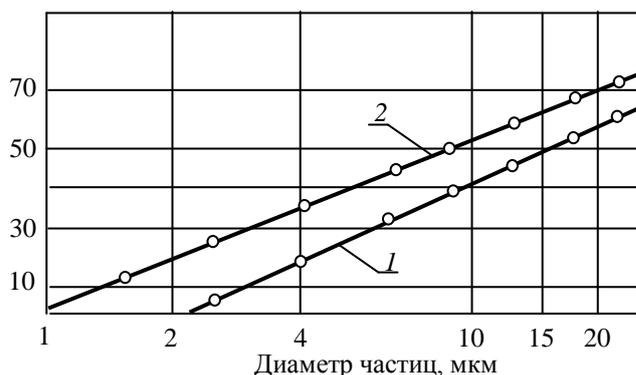


Рис. 1. Гранулометрический состав ПВХ-Е: 1 – исходный материал; 2 – измельченный продукт

Fig. 1. Particle size distribution of PVC-E: 1 – starting material; 2 – milled product. Pass is expressed in %

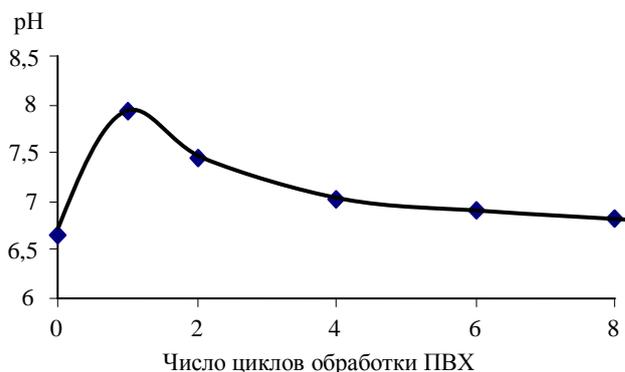


Рис. 2. Зависимость pH водных вытяжек из ПВХ-Е от кратности обработки

Fig. 2. The dependence of the pH of the aqueous extracts from PVC-E on the number of cycles of the polymer treatment

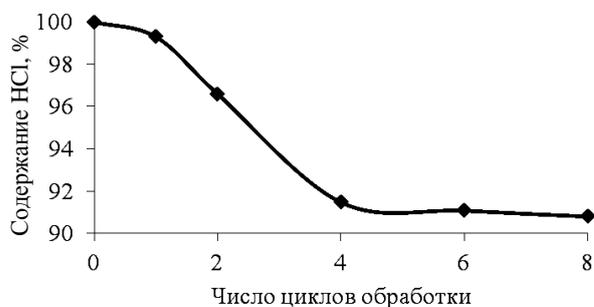


Рис. 3. Зависимость содержания HCl в ПВХ-Е от кратности обработки в дезинтеграторе

Fig. 3. The dependence of the content of HCl in PVC-E on the number of cycles of the polymer treatment in disintegrator

Наблюдаемое на опыте приращение оптической плотности образцов ПВХ после нагружения эквивалентно увеличению концентрации молекул (связей). Молекулы вещества находятся в окружении других молекул и взаимодействуют с ними. Для полимеров ПВХ-Е характерно образование глобул, мицелл и т.д. Наличие взаимодействия в таких образованиях между различными специфическими группами молекул на ИК спектре

проявляется в уширении полос поглощения. Интенсивная механическая обработка должна сопровождаться ростом энергетического уровня фрагментов молекулярных образований с изменением их укладки. Происходят конформационные превращения. Можно утверждать, что при этом образуются более открытые структуры с большим запасом свободной энергии и меньшим межмолекулярным взаимодействием. Соответственно в ИК спектре можно ожидать сужение полос поглощения и соответствующее увеличение оптической плотности после нагружения образцов. Развитые представления находят подтверждение в ИК спектрах.

Данные по экстраполяции вязкости эмульсионного поливинилхлорида в циклогексаноне на нулевую концентрацию показали, что молекулярная масса ПВХ-Е после однократного пропуска через дезинтегратор практически не изменилась, что указывает на сохранение молекулярной массы, а увеличение структурной вязкости в этом случае может указывать на увеличение взаимодействия ПВХ-Е с циклогексаноном. Энергия механического нагружения, связанная с процессом измельчения, расходуется на разрушение агрегатов и конформационные превращения макромолекул.

На рис. 4 и 5 представлены зависимости вязкости растворов ПВХ-Е в циклогексаноне от кратности обработки и скорости нагружения в дезинтеграторе. Очевидно, что изменение вязкости растворов ПВХ-Е начинается с некоторой скорости нагружения V_0 . Экспериментально установлено, что эта скорость равна 55 м/с.

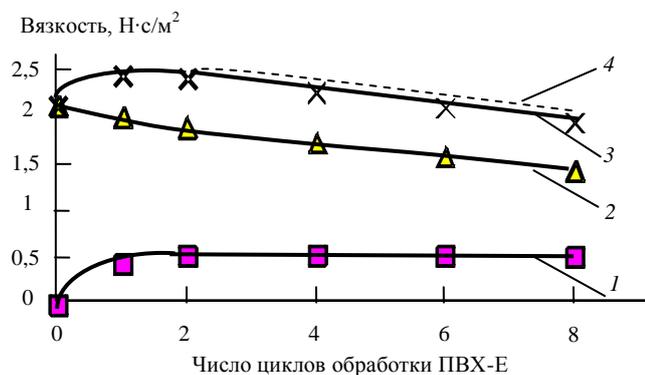


Рис. 4. Зависимость вязкости растворов ПВХ-Е в циклогексаноне от числа циклов обработки полимера в дезинтеграторе: 1 – по уравнению; 2 – по уравнению; 3 – из опыта; 4 – суммарная кривая

Fig. 4. The dependence of the viscosity of solutions of PVC-E in cyclohexanone on the number of cycles of the polymer treatment in a disintegrator: 1 – according to the equation; 2 – according to the equation; 3 – from the experiment; 4 – total curve

Кафедра механики и компьютерной графики

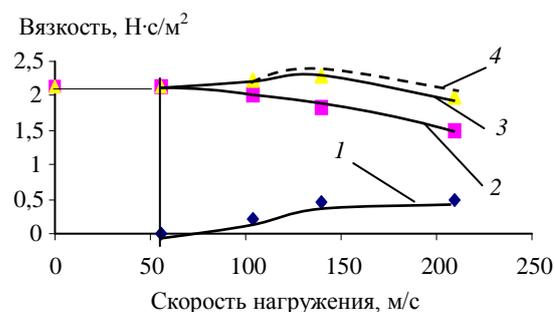


Рис. 5. Зависимость вязкости растворов ПВХ-Е в циклогексаноне от скорости нагружения полимера в дезинтеграторе: 1 – по уравнению; 2 – по уравнению; 3 – из опыта; 4 – суммарная кривая

Fig. 5. The dependence of the viscosity of solutions of PVC-E in cyclohexanone on the rate of loading the polymer in a disintegrator: 1 – according to the equation; 2 – according to the equation; 3 – from the experiment; 4 – total curve

Таким образом, при обработке ПВХ-Е в дезинтеграторе имеют место физико-химические процессы, ведущие как к повышению, так и к снижению вязкости растворов ПВХ-Е. Процессы дегидрохлорирования, разрыва молекул приводят к снижению вязкости, а образование органических кислот и сополимеров – к повышению. Причем эти процессы необратимы. Конформационные превращения макромолекул способствуют росту вязкости растворов ПВХ-Е и носят обратимый характер. Оптимизация режимов обработки эмульсионного поливинилхлорида в дезинтеграторе позволяет целенаправленно воздействовать на протекание физико-химических процессов в системе.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Ходаков Г.С.** Физика измельчения. М.: Наука. 1972. 307 с., **Khodakov G.S.** Physics of grinding. M.: Nauka. 1972. 307 p. (in Russian).
2. **Щупляк И.А.** Измельчение твердых материалов в химической промышленности. Л.: Химия. 1972. 59 с., **Shuplyak I.A.** Solid materials milling in chemical industry. L.: Khimiya. 1972. 59 p.
3. **Авакумов Е.Г.** Механические методы активации химических процессов. Новосибирск: Наука. 1986. 305 с., **Avakumov E.G.** Mechanical methods of activation of chemical processes. Novosibirsk: Nauka. 1986. 305 p. (in Russian).
4. **Лапшин В.Б., Колобов М.Ю., Колобова В.В., Рязанцева А.В.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2004. Т. 47. Вып. 8. С. 71-75; **Lapshin V.B., Kolobov M.Yu., Kolobova V.V., Ryzantseva A.V.** // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Tekhnol. 2004. T. 47. N 8. P. 71-75 (in Russian).
5. **Рот Г.-К., Келлер Ф., Шнайдер Х.** Радиоспектроскопия полимеров. М.: Мир. 1987. 380 с.; **Rot G.-K., Keller F., Schneider H.** Radiospectroscopy of polymers. M.: Mir. 1987. 380 p. (in Russian).

Я.О. Межуев, Ю.В. Коршак, М.И. Штильман, И.В. Соловьева, М.А. Салоп, И.Х. Нагаев

КИНЕТИКА ОКИСЛИТЕЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ АНИЛИНА В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ ПОЛИЭТИЛЕНГЛИКОЛЯ

(Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева)

e-mail: valsorja@mail.ru, yukorshak@yandex.ru, shtilmanm@yandex.ru, solovyovasolo@gmail.com, melfalas@bk.ru, islamn@yandex.ru

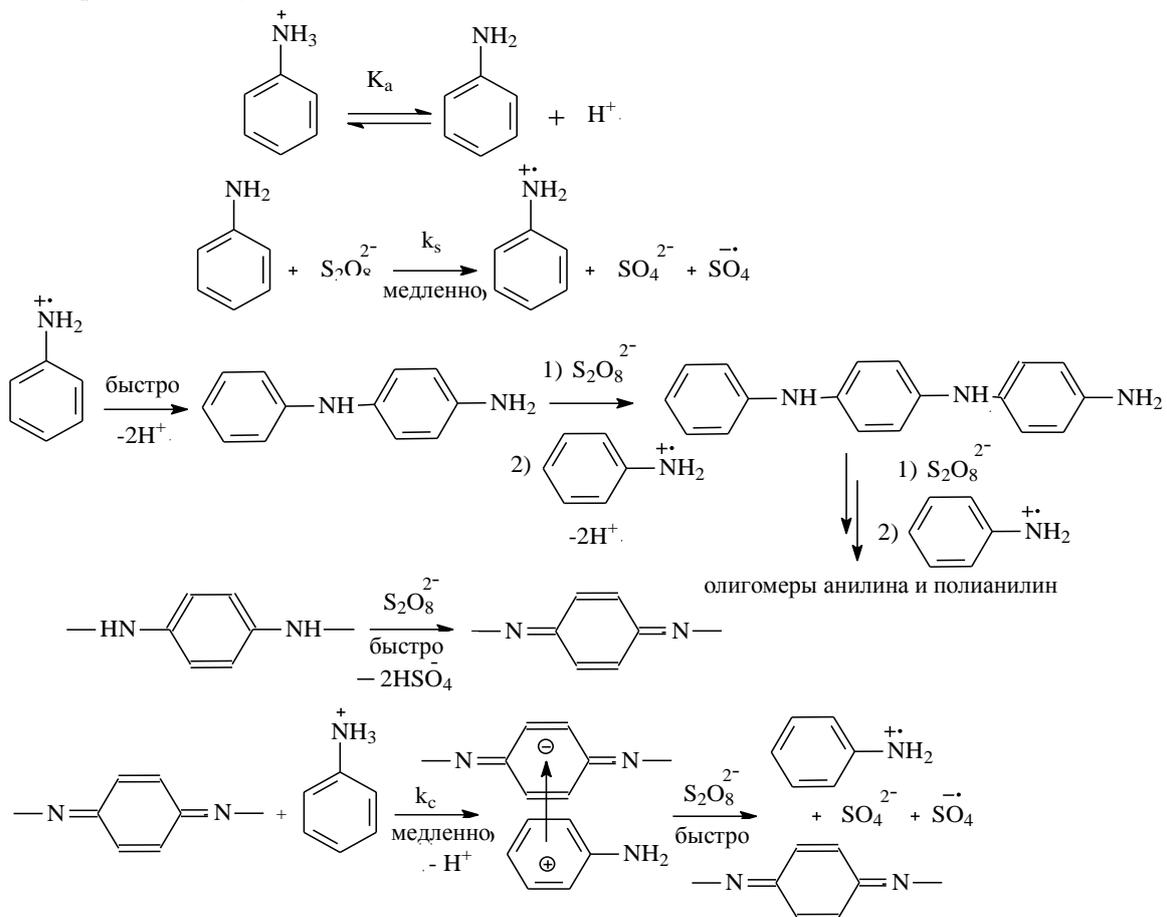
Установлено влияние полиэтиленгликоля на константы скорости и энергии активации стадий окислительной полимеризации анилина, протекающей в водном растворе под действием пероксидисульфата аммония.

Ключевые слова: полианилин, анилин, кинетика, полиэтиленгликоль, константа скорости, энергия активации

ВВЕДЕНИЕ

Кинетика и механизм окислительной полимеризации анилина широко обсуждается в литературе [1-4]. Вместе с тем, надежно установлено, что олигомеры анилина, начиная с тетрамера, не растворимы в воде, что приводит к формированию осадка полианилина [1], а полимеризация протекает гетерогенно, что необходимо учитывать при количественном описании наблюдаемых закономерностей. Также известно, что полианилин способен образовывать устойчивые водные дис-

персии в присутствии некоторых водорастворимых полимеров, таких как поли-(N-винилпирролидон) (ПВП), полиэтиленгликоль (ПЭГ) и поливиниловый спирт (ПВС) [5]. Следует ожидать, что стабилизация образующегося полианилина должна оказывать существенное влияние на скорость и энергии активации элементарных стадий окислительной полимеризации анилина, особенно, если принять во внимание автокаталитический характер течения процесса.

Схема
Scheme

Ранее авторами на основании анализа кинетических закономерностей был предложен механизм окислительной полимеризации анилина, объясняющий наличие автокатализа образованием комплекса с переносом заряда между мономером и хинондииминными фрагментами растущей цепи (схема 1) [6,7].

На основании предложенного механизма была построена кинетическая модель процесса, а также определены константы скорости и энергии активации стадий комплексообразования и одноэлектронного переноса в условиях окислительной полимеризации анилина в воде и в водном растворе ПВП. Принимая, что медленными стадиями процесса являются одноэлектронный перенос с основной формы анилина на пероксидисульфат-ион [8], а также комплексообразование [6,7], происходящее в адсорбционном слое на поверхности олигомеров анилина, авторами было выведено кинетическое уравнение (1) [7]:

$$W = W_s + W_c = -d[\text{AniH}^+]/dt = K_a k_s [\text{AniH}^+][\text{Ox}]/[\text{H}^+] + k_c([\text{AniH}^+]_0 - [\text{AniH}^+])[\text{AniH}^+]/(1 + K[\text{AniH}^+]), \quad (1)$$

где W – суммарная (наблюдаемая) скорость окислительной полимеризации анилина; W_s – скорость одноэлектронного переноса с молекулы анилина на пероксидисульфат-ион; W_c – скорость комплексообразования анилина с хинондииминными фрагментами цепи n -меров анилина; k_s – константа скорости одноэлектронного переноса; k_c – константа скорости комплексообразования; $[\text{Ox}]$ – текущая концентрация окислителя; $[\text{H}^+]$ – текущая концентрация протонов; $[\text{AniH}^+]$ – концентрация протонированной формы анилина; K_a – константа кислотности катиона фениламмония; K – константа адсорбционного равновесия анилина на поверхности агрегатов n -меров анилина; t – время.

В настоящей работе впервые исследована кинетика окислительной полимеризации анилина в водных растворах полиэтиленгликоля (ПЭГ), а также проведен количественный анализ полученных экспериментальных данных.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Так как в процессе окислительной полимеризации анилина выделяются протоны, то глубину протекания реакции удобно контролировать потенциометрически, измеряя pH реакционной системы через равные промежутки времени.

0.44 г ПЭГ «Merck», молекулярной массой 12000 растворяют в 50 мл дважды дистиллированной воды при интенсивном перемешивании. Солянокислый анилин «ч.д.а.», массой 1.29 г (0.01 моль) последовательно растворяют в 50 мл приготовленного водного раствора ПЭГ. Пероксиди-

сульфат аммония «ч.д.а.» массой 2.85 г (0.0125 моль) также растворяют в 50 мл дважды дистиллированной воды. Приготовленные растворы термостатируют в течение 30 мин, затем смешивают. За ходом реакции следят, измеряя pH реакционной системы (pH-метр Экотест 2000) через каждые 30 сек до достижения постоянного значения pH. Зависимости pH реакционной системы от времени были получены при температурах 25, 35, 40 и 45°C.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Кинетическое уравнение (1), описывающее кинетику окислительной полимеризации анилина в общем виде, не может быть проинтегрировано аналитически. Однако использование дополнительных приближений позволяет получать аналитические решения уравнения (1). Так как в процессе окислительной полимеризации анилина выделяются протоны, то первое слагаемое в уравнении (1) быстро убывает с ростом конверсии мономера. Последнее обстоятельство дает возможность считать скорость одноэлектронного переноса постоянной в начальный момент времени ($t=0$) и незначительной уже при малых конверсиях анилина (менее 1%), что позволяет записать уравнение (2), которое в отличие от уравнения (1), может быть проинтегрировано аналитически.

$$-d[\text{AniH}^+]/dt = W_s + k_c([\text{AniH}^+]_0 - [\text{AniH}^+])[\text{AniH}^+]/(1 + K[\text{AniH}^+]) \quad (2)$$

В соответствии с уравнением (2), порядок скорости окислительной полимеризации по концентрации мономера изменяется в пределах от первого до второго в зависимости от величины константы адсорбционного равновесия (K).

Если $K[\text{AniH}^+] \gg 1$, то порядок скорости окислительной полимеризации анилина по концентрации мономера будет первым:

$$-d[\text{AniH}^+]/dt = W_s + k_{c1}([\text{AniH}^+]_0 - [\text{AniH}^+]), \quad (3)$$

где $k_{c1} = k_c/K$ – константа скорости комплексообразования первого порядка.

Напротив, если $K[\text{AniH}^+] \ll 1$, то порядок скорости окислительной полимеризации анилина по концентрации мономера будет вторым:

$$-d[\text{AniH}^+]/dt = W_s + k_{c2}([\text{AniH}^+]_0 - [\text{AniH}^+])[\text{AniH}^+], \quad (4)$$

$k_{c2} = k_c$ – константа скорости комплексообразования второго порядка.

Как было ранее показано авторами [7], первый порядок наблюдается для окислительной полимеризации анилина в воде, тогда как второй порядок наблюдается при окислительной полимеризации анилина в водных растворах ПВП. Предполагается, что изменение порядка происходит в силу уменьшения константы адсорбционного рав-

новесия анилина на агрегатах олигомеров анилина в присутствии ПВП, так как последний сам взаимодействует с полианилином посредством образования водородных связей N-H...O=C и затрудняет подход мономера к хинондииминным фрагментам [7].

Экспериментальные зависимости pH реакционной системы от времени в процессе окислительной полимеризации анилина в водном растворе ПЭГ приведены на рис. 1.

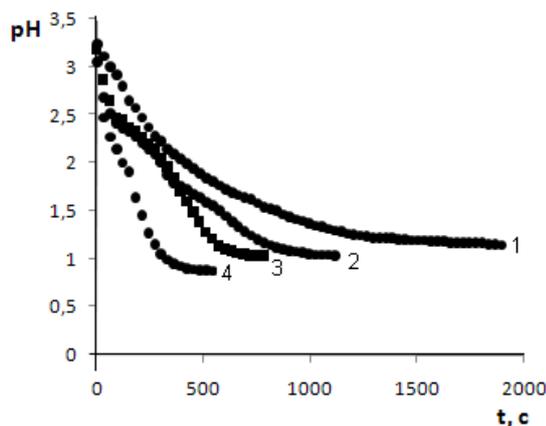


Рис. 1. Зависимости pH реакционной системы от времени в процессе окислительной полимеризации анилина в водном растворе ПЭГ при различных температурах: 1 – 25; 2 – 35; 3 – 40; 4 – 45°C

Fig. 1. Time dependences of pH values of the reaction system during oxidative polymerization of aniline in an aqueous solution of PEG at different temperatures: 1 – 25; 2 – 35; 3 – 40; 4 – 45°C

Текущие концентрации анилина в любой момент времени могут быть рассчитаны исходя из значения pH реакционной системы:

$$[\text{AniH}^+] = [\text{AniH}^+]_0 - (10^{-\text{pH}} - [\text{H}^+]_0)/k, \quad (5)$$

где $[\text{AniH}^+]_0$, $[\text{AniH}^+]$ – начальная и текущая концентрации солянокислого анилина; $k = ([\text{H}^+]_k - [\text{H}^+]_0)/[\text{AniH}^+]_0$ – количество протонов, выделяющихся на один моль вступившего в реакцию солянокислого анилина; $[\text{H}^+]_0$, $[\text{H}^+]_k$ – начальная и конечная концентрации протонов в реакционной системе.

С целью определения порядка реакции по концентрации мономера, кинетические уравнения (3) и (4) были проинтегрированы в пределах от начальной концентрации солянокислого анилина ($[\text{AniH}^+]_0$) до текущей концентрации ($[\text{AniH}^+]$), а также от 0 до t , принимая во внимание условие: $W_s \ll k_2([\text{AniH}^+]_0 - [\text{AniH}^+])$ при $t > 0$.

Интегральная форма уравнения (3) первого порядка выражается уравнением (6), линейным в координатах $\langle \ln([\text{AniH}^+]_0 - [\text{AniH}^+]) - t \rangle$.

$$\ln([\text{AniH}^+]_0 - [\text{AniH}^+]) = \ln(W_s/k_{c1}) + k_{c1}t \quad (6)$$

Интегральная форма уравнения (4) второго порядка подчиняется уравнению (7) и линейна в

координатах $\langle \ln([\text{AniH}^+]_0 - [\text{AniH}^+])/[\text{AniH}^+] - t \rangle$.

$$\ln([\text{AniH}^+]_0 - [\text{AniH}^+])/[\text{AniH}^+] = a + k_{c2}[\text{AniH}^+]_0 t, \quad (7)$$

где

$$a = \ln\left(\frac{([\text{AniH}^+]_0^2 + 4W_s/k_{c2})^{1/2} - [\text{AniH}^+]_0}{([\text{AniH}^+]_0^2 + 4W_s/k_{c2})^{1/2} + [\text{AniH}^+]_0}\right); \quad (8)$$

Экспериментальные данные по текущей концентрации анилина в процессе его окислительной полимеризации в водных растворах ПЭГ обнаруживают линейность лишь в координатах $\langle \ln([\text{AniH}^+]_0 - [\text{AniH}^+])/[\text{AniH}^+] - t \rangle$ (рис. 2), что свидетельствует о втором порядке скорости комплексообразования. Таким образом, кинетика исследуемого процесса подчиняется уравнению автотокатализа второго порядка (7).

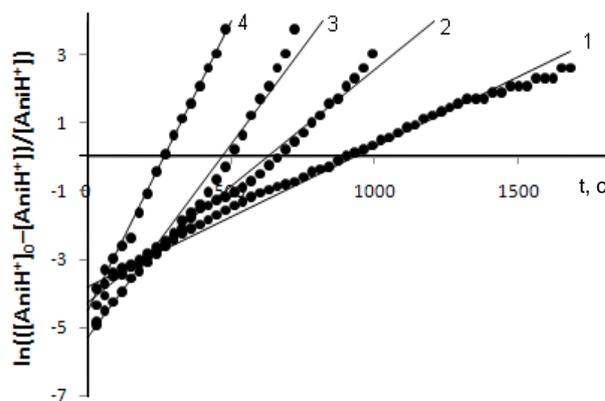


Рис. 2. Зависимости в координатах $\langle \ln([\text{AniH}^+]_0 - [\text{AniH}^+])/[\text{AniH}^+] - t \rangle$, в условиях окислительной полимеризации анилина в водном растворе ПЭГ, протекающей под действием пероксида аммония. $[\text{AniH}^+]_0 = 0.1\text{M}$, $[\text{Ox}]_0 = 0.125\text{M}$, $C_{\text{ПЭГ}} = 0.44\text{ г/дл}$. 1 – 25; 2 – 35; 3 – 40; 4 – 45°C

Fig. 2. Dependences in the coordinates $\langle \ln([\text{AniH}^+]_0 - [\text{AniH}^+])/[\text{AniH}^+] - t \rangle$ during oxidative polymerization of aniline in an aqueous solution of PEG. $[\text{AniH}^+]_0 = 0.1\text{M}$, $[\text{Ox}]_0 = 0.125\text{M}$, $C_{\text{ПЭГ}} = 0.44\text{ г/дл}$. 1 – 25; 2 – 35; 3 – 40; 4 – 45°C

Константы скорости комплексообразования (k_{c2}) составляют 0,041; 0,072; 0,113; 0,168 л/(моль·с) при температуре 25; 35; 40 и 45°C соответственно. Энергия активации комплексообразования – 55 кДж/моль.

В присутствии ПЭГ энергия активации комплексообразования возрастает с 20,5 кДж/моль [7] до 55 кДж/моль, что, вероятно, связано с пространственными препятствиями комплексообразованию со стороны цепей полимерного стабилизатора, находящихся на поверхности агрегатов полианилина. Аналогичный эффект увеличения энергии активации комплексообразования был отмечен ранее для случая окислительной полимеризации анилина в водных растворах ПВП [7].

Константы скорости одноэлектронного переноса были рассчитаны по величине отрезка (a), отсекаемого прямой в координатах

$\langle \ln([AniH^+]_0 - [AniH^+]) / [AniH^+] \rangle - t$ на оси ординат (рис. 2) в соответствии с уравнением (9). Уравнение (9) может быть получено выражением константы скорости одноэлектронного переноса из уравнения (8):

$$k_s = (k_{c2}[AniH^+]_0[H^+]_0 / (4K_a[Ox]_0)) \times ((1 + e^a)^2 / (1 - e^a)^2 - 1), \quad (9)$$

где $[H^+]_0$, $[AniH^+]_0$, $[Ox]_0$ – начальные концентрации протонов, солянокислого анилина и пероксидисульфата аммония (окислителя).

Принимая pK_a солянокислого анилина в водном растворе равными 4.6; 4.42; 4.33; 4.24 при температурах 25; 35; 40 и 45°C [9], соответственно, с учетом приведенных выше значений констант скоростей комплексообразования (k_{c2}) получим следующие значения констант скоростей одноэлектронного переноса (k_s): $7 \cdot 10^{-3}$; $16 \cdot 10^{-3}$; $41 \cdot 10^{-3}$; $80 \cdot 10^{-3}$ л/(моль·с) при температурах 25; 35; 40 и 45°C соответственно. Энергия активации одноэлектронного переноса составляет 93 кДж/моль.

Наличие ПЭГ практически не влияет на энергию активации одноэлектронного переноса с молекулы анилина на пероксидисульфат-ион, которая в отсутствие ПЭГ составляет 95 кДж/моль [8]. Это, вероятно, связано с тем, что сольватирующие способности растворителя (воды) и ПЭГ по отношению к переходному состоянию одноэлектронного переноса практически одинаковы. Напротив, как было установлено ранее, наличие в реакционной системе ПВП, эффективно сольватирующего переходное состояние одноэлектронного переноса, способствует понижению энергии активации до 4 кДж/моль [7].

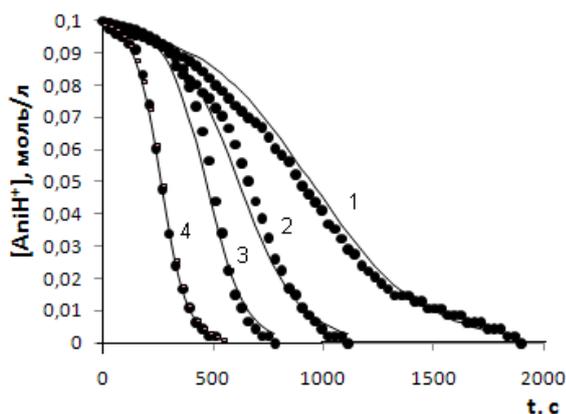


Рис. 3. Экспериментальные и теоретические кинетические кривые в условиях окислительной полимеризации анилина в водном растворе ПЭГ, протекающей под действием пероксидисульфата аммония. $[AniH^+]_0 = 0.1M$, $[Ox]_0 = 0.125M$, $C_{peg} = 0.44$ г/дл. 1 – 25; 2 – 35; 3 – 40; 4 – 45°C

Fig. 3. Experimental and theoretical kinetic curves during oxidative polymerization of aniline in an aqueous solution of PEG with ammonium persulfate as initiator. ($[AniH^+]_0 = 0.1M$, $[Ox]_0 = 0.125M$, $C_{peg} = 0.44$ g/dL). 1 – 25; 2 – 35; 3 – 40; 4 – 45°C

На основании найденных констант скоростей одноэлектронного переноса и комплексообразования проведен расчет теоретических кинетических кривых по уравнению (7) и их сопоставление с экспериментальными кинетическими кривыми, рассчитанными по уравнению (5) исходя из текущих значений pH реакционной системы. Экспериментальные и теоретические кинетические кривые в условиях окислительной полимеризации анилина в водных растворах ПЭГ при четырех различных температурах приведены на рис. 3. Теоретические кинетические кривые, рассчитанные по уравнению (7) обнаруживают хорошее соответствие с результатами эксперимента.

С учетом рассмотренных выше кинетических закономерностей окислительной полимеризации анилина в присутствии ПЭГ и установленных ранее закономерностей окислительной полимеризации анилина в присутствии ПВП [7], а также в его отсутствие, можно предположить общность кинетического уравнения (7) по отношению к процессам окислительной полимеризации ароматических аминов в водных растворах полимерных стабилизаторов.

ВЫВОДЫ

1. Установлено, что окислительная полимеризация анилина протекает автокаталитически в водном растворе полиэтиленгликоля.
2. Показано изменение порядка скорости комплексообразования при окислительной полимеризации анилина с первого на второй в присутствии полиэтиленгликоля в реакционной системе.
3. Установлено, что в присутствии полиэтиленгликоля энергия активации одноэлектронного переноса с молекулы мономера на пероксидисульфат-ион практически не изменяется, а энергия активации комплексообразования возрастает.

ЛИТЕРАТУРА

1. Yen Wei, Xun Tang, Yan Sun // J. Polymer. Sci. 1989. V. 27. P. 2385 – 2396.
2. Ida Mav, Majda Zigon // J. Polymer. Sci. 2001. V. 39. P. 2471 – 2481.
3. Yen Wei, Yan Sun, Xun Tang // J. Phys. Chem. 1989. V. 93. P. 4878 - 4881.
4. Gospodinova N., Terlemezyan L. // Prog. Polymers. Sci. 1998. V. 23. P. 1443.
5. Armes S.P., Aldissi M. // Mat. Res. Soc., Simp. Proc. 1990. V. 173. P. 311.
6. Межуев Я.О., Коршак Ю.В., Штильман М.И., Коледенков А.А., Устинова М.С. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2011. Т. 54. Вып. 2. С. 83 – 86; Mezhuев Ya.O., Korshak Y.V., Shtilman M.I., Koledenkov A.A., Ustinova M.S. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2011. V. 54. N 2. P. 83 – 86 (in Russian).

7. Межуев Я.О., Коршак Ю.В., Штильман М.И., Осадченко С.В., Страхов И.С. // Вестник ННГУ. 2012. № 6. С. 85 – 91;
 Mezhuев Ya.O., Korshak Yu.V., Shtilman M.I., Osadchenko S.V., Strakhov I.S. // Vestnik NNGU. 2012. N 6. P. 85 – 91 (in Russian).
8. Межуев Я.О., Коршак Ю.В., Штильман М.И., Коледенков А.А., Устинова М.С. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2011. Т. 54. Вып. 9. С. 78 – 80;
 Mezhuев Ya.O., Korshak Yu.V., Shtilman M.I., Koledenkov A.A., Ustinova M.S. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved., Khim. Khim. Tekhnol. 2011. V. 54. N 9. P. 78 – 80 (in Russian).
9. Bolton P.D., Hall F.M. // Austral. Chem. 1967. V. 20. P. 1797 - 1781.

УДК 519.21: 547.458.61

В.А. Падохин*, Ю.В. Хохлова*, Г.А. Зуева**, Е.А. Калабин**

МАТРИЧНЫЕ МАРКОВСКИЕ МОДЕЛИ МЕХАНОДЕСТРУКЦИИ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СИСТЕМ

(*Институт химии растворов им. Г.А.Крестова РАН,
 **Ивановский химико-технологический университет)
 e-mail: vap@isc-ras.ru

На основе теории марковских цепей и дискретных процессов построены матричные модели деструкции макромолекул полимеров. Приведен пример применения марковской матричной модели деструкции для описания деградации макромолекул крахмала в процессе его модификации.

Ключевые слова: деструкция, механодеструкция, полимеры, математическое моделирование, стохастический марковский процесс, марковские цепи, матричные уравнения, молекулярно-массовое распределение

Ранее нами были рассмотрены диффузионные и интегро-дифференциальные модели деструкции макромолекул полимеров при механических и иных воздействиях, приводящих к разрыву межмолекулярных связей [1,2]. Базисом для построения этих моделей послужила теория дискретно-непрерывных и диффузионных марковских процессов. Наиболее простыми и, вместе с тем, информативными, являются матричные модели процесса деструкции, фундаментом для построения которых является теория цепей Маркова. Матричные марковские модели хорошо приспособлены для описания процессов деструкции при ярко выраженном дискретном случайном характере воздействий на полимеры. Они особенно удобны тогда, когда роль времени в процессе воздействия факторов той или иной природы на высокомолекулярные системы играет, например, число циклов нагружения.

Основным следствием деструкции макромолекул полимеров является, как правило, уменьшение их средней молекулярной массы и, одновременно, эволюция молекулярно-массового распределения [3-6]. В технологиях переработки

полимеров, в механохимических технологиях синтеза полимерных композитов и нанокompозитов для прогнозирования свойств конечных продуктов важно знать, как в результате деструкции изменяется молекулярно-массовое распределение макромолекул.

Будем полагать, как и ранее [1,2], что процесс деструкции полимеров является случайным и марковским. Для определенности будем рассматривать далее процесс механодеструкции макромолекул. Следует, однако, подчеркнуть, что последующие выкладки имеют весьма общий характер и модели, рассматриваемые ниже, применимы к описанию деструкции макромолекул, вызванной факторами не только механической, но и любой другой природы: термической, радиационной и т.п. Предположим также, что значения молекулярной массы макромолекул $r(t)$ и времени t дискретны.

Тогда, используя математический аппарат теории марковских цепей [7,8], процесс деструкции макромолекул полимера можно описать следующим уравнением Маркова для переходной вероятности:

$$\pi(r_k, n | r_i, m) = \sum_{j=1}^K \pi(r_k, n | r_j, q) \pi(r_j, q | r_i, m). \quad (1)$$

Здесь $\pi(r_k, n | r_i, m)$ обозначает вероятность перехода макромолекул высокомолекулярной системы от любого из значений случайной величины r_i характеризующей массу макромолекул после m нагружений к любому значению r_k после n нагружений. В уравнении (1) суммирование ведется по всем возможным промежуточным состояниям j . Для марковского однородного процесса деструкции макромолекул уравнение (1) можно записать в виде:

$$\pi(r_k | n - m, r_i) = \sum_{j=1}^K \pi(r_k | n - q, r_j) \pi(r_j | q - m, r_i). \quad (2)$$

Введем более лаконичное обозначение для вероятности перехода за s актов нагружения $\pi(r_k | s, r_i) = \pi_{ik}(s)$.

Тогда, уравнения (1) и (2) будут иметь, соответственно, следующий вид:

$$\pi_{ik}(m, n) = \sum_{j=1}^K \pi_{ij}(m, q) \pi_{jk}(q, n). \quad (3)$$

$$\pi_{ik}(m - n) = \sum_{j=1}^K \pi_{ij}(m - q) \pi_{jk}(q - n), \quad i, k = \overline{1, K}. \quad (4)$$

Безусловную вероятность состояния макромолекул, на основании теоремы полной вероятности, можно вычислить по формуле:

$$p_k(n) = \sum_{i=1}^K p_i(m) \pi_{ik}(m, n). \quad (5)$$

Здесь $p_k(n)$ – абсолютная вероятность нахождения макромолекул в k -ом состоянии (которому соответствует молекулярная масса r_k) после n нагружений; $\pi_{ik}(m, n)$ – вероятность того, что макромолекулы находятся в состоянии k (которому соответствует молекулярная масса r_k) после n нагружений, если после m нагружений они были в состоянии i (соответствующем массе r_i), или, иначе, вероятность перехода макромолекул из состояния i в состояние k за $(n - m)$ нагружений.

Очевидно, что при этом должны выполняться условия нормировки:

$$\sum_{k=1}^K p_k(n) = 1; \quad p_k(n) \geq 0; \quad n = \overline{0, N}. \quad (6)$$

$$\sum_{k=1}^K \pi_{ik}(m, n) = 1; \quad \pi_{ik}(m, n) \geq 0; \quad i = \overline{1, K}. \quad (7)$$

Если ввести квадратную матрицу $\pi(m, n) = \{\pi_{ik}(m, n)\}$, элементами которой являются вероятности перехода макромолекул из состояния r_i в r_k и матрицу строку $\mathbf{P}^T(n) = \{p_k(n)\}$ с элементами $p_k(n)$, то уравнения (3) и (4) в матричной форме можно записать следующим образом:

$$\mathbf{P}^T(n) = \mathbf{P}^T(m) \pi(m, n). \quad (8)$$

$$\pi(m, n) = \pi(m, q) \pi(q, n). \quad (9)$$

$$n > q > m \geq 0.$$

Как известно, транспонированное произведение матрицы равно произведению транспонированных матриц, взятых в обратном порядке. Используя это правило, соотношение (8) можно записать иначе:

$$\mathbf{P}(n) = \pi^T(m, n) \mathbf{P}(m). \quad (10)$$

Здесь $\mathbf{P}(n)$ и $\mathbf{P}(m)$ – матрицы столбцы, характеризующие распределение макромолекул полимера по массам, соответственно, после m -ого и n -ого циклов нагружений. Для определения матрицы $\pi(m, n)$ при всех $m \leq n$ достаточно знать последовательность матриц одношаговых вероятностей перехода

$$\pi(0, 1), \pi(1, 2), \dots, \pi(n, n+1), \dots \quad (11)$$

Полагая в уравнении (8) $m = 0$, получим

$$\mathbf{P}^T(n) = \mathbf{P}^T(0) \pi(0, n), \quad (12)$$

где $\mathbf{P}^T(0) = \{p_k^0\}$ – матрица строка, соответствующая вероятностям начального состояния макромолекул.

Рассмотрим более подробно модели процесса деструкции на базе простых однородных цепей Маркова. Введем обозначение для матрицы перехода за один шаг – $\pi(1) = \pi$ и для одношаговых вероятностей перехода этой матрицы – $\pi_{ik} = \pi_{ik}(1)$. Нетрудно показать, что для модели процесса деструкции, построенной с помощью простой однородной цепи Маркова, матрица вероятностей перехода за n последовательных нагружений равна n -ой степени матрицы одношаговых вероятностей перехода. Иначе

$$\pi(n) = \pi^n. \quad (13)$$

Формула (8) с учетом того, что $\pi(m, n) = \pi(n - m) = \{\pi_{ik}(n - m)\}$, будет иметь вид:

$$\mathbf{P}^T(q + m) = \mathbf{P}^T(m) \pi^q. \quad (14)$$

Здесь $\mathbf{P}^T(n)$ – матрица строка абсолютных вероятностей состояний макромолекул после n нагружений.

В частности, при $m = 0$ формула (14) принимает вид:

$$\mathbf{P}^T(q) = \mathbf{P}^T(0) \pi^q. \quad (15)$$

Здесь $\mathbf{P}^T(0)$ – матрица строка вероятностей начального состояния высокомолекулярной системы, характеризующая начальное молекулярно-массовое распределение.

$$\mathbf{P}^T(0) = [p_1^0, p_2^0, \dots, p_k^0]. \quad (16)$$

Далее для упрощения формы записи будем опускать символ "T", специально указывая, с каким вариантом матричного уравнения процесса деструкции мы имеем дело.

Запишем (12) в виде

$$\mathbf{P}(q+1) = \mathbf{P}(q) \pi, \quad q = 0, 1, 2, \dots \quad (17)$$

$$\mathbf{P}(q)|_{q=0} = \mathbf{P}(0).$$

Проанализируем модель процесса деструкции (17), используя z -преобразование. Приме-

ним z -преобразование к уравнению (17). Обозначив z -преобразование вектора $\mathbf{P}(q)$ символом $\mathbf{\Pi}(z)$, получим:

$$z^{-1}[\mathbf{\Pi}(z) - \mathbf{P}(0)] = \mathbf{\Pi}(z) \boldsymbol{\pi}. \quad (18)$$

Отсюда

$$\mathbf{\Pi}(z) = \mathbf{P}(0)(\mathbf{I} - z\boldsymbol{\pi})^{-1}. \quad (19)$$

Таким образом, чтобы получить искомое решение задачи, нужно просуммировать строки матрицы $(\mathbf{I} - z\boldsymbol{\pi})^{-1}$ с весами, равными начальному распределению вероятностей и взять, затем, обратное преобразование от каждой компоненты, получившегося в результате вектора. В итоге искомый вектор вероятностей состояний высокомолекулярной системы в любой марковский момент времени будет иметь вид:

$$\mathbf{P}(q) = \mathbf{P}(0)\mathbf{H}(q). \quad (20)$$

Очевидно, что в (20) $\mathbf{H}(q) = \boldsymbol{\pi}^q$. Из теории цепей Маркова известно, что матрицу $\mathbf{H}(q)$ можно представить в виде:

$$\mathbf{H}(q) = \mathbf{S} + \mathbf{T}(q), \quad (21)$$

где \mathbf{S} – стохастическая матрица, строки которой равны между собой, и, при этом, каждая из них будет вектором предельных вероятностей состояний процесса деструкции. Вектор предельных вероятностей в данном случае имеет вид $(100\dots 0)$, т.е. при бесконечно большом значении числа нагружений, иначе, при $q \rightarrow \infty$ все макромолекулы высокомолекулярной системы переходят в класс наименьших масс. Матрица \mathbf{S} является стационарной составляющей матрицы $\mathbf{H}(q)$, а матрица $\mathbf{T}(q)$ – переходной составляющей матрицы $\mathbf{H}(q)$. Матрица $\mathbf{T}(q)$ представляет собой сумму некоторого числа дифференциальных матриц с коэффициентами, убывающими со скоростью геометрической прогрессии при возрастании q . Таким образом, с помощью уравнения (17) можно определить долю макромолекул каждой фракции в любой "марковский" момент времени q .

Уравнение, описывающее процесс деструкции на основе формального аппарата марковских процессов с непрерывным временем и с дискретными состояниями, имеет вид:

$$\pi(r_k, t / r_i, t_0) = \sum_j \pi(r_k, t / r_j, t') \pi(r_j, t' / r_i, t_0). \quad (22)$$

Здесь мы не будем останавливаться на физическом смысле уравнения (22). Он аналогичен смыслу уравнения (1).

Из (22) несложно получить систему дифференциальных уравнений для переходных вероятностей и абсолютных вероятностей состояний. Так как эти уравнения по форме одинаковы и хорошо известны в специальной литературе [8], здесь приведем лишь уравнение для эволюции абсолютных вероятностей состояний (дифферен-

циальных функций распределения макромолекул по массам):

$$\frac{dp_{ik}(t)}{dt} = -a_{ik}(t) p_{ik}(t) + \sum_j a_{ij}(t) p_{ij}(t) \varphi_{jk}(t). \quad (23)$$

Рассмотрим частные случаи модели кинетики деструкции (23). Предположим, что все $a_k(t)$ равны одной и той же постоянной a , а φ_{jk} не зависят от t . Заменим систему дифференциальных уравнений (23) матричным дифференциальным уравнением

$$d\mathbf{P}(t)/dt = \mathbf{A}\mathbf{P}(t); \quad (24)$$

$$\mathbf{P}(0) = \mathbf{P}_0.$$

Решение уравнения (24) имеет вид

$$\mathbf{P}(t) = \mathbf{P}_0 e^{\mathbf{A}t} \quad (25)$$

Здесь $\mathbf{P}(t)$ – вектор вероятностей состояний, характеризующий распределение макромолекул по массам в произвольный момент времени t ; \mathbf{P}_0 – вектор вероятностей состояний, характеризующий молекулярно-массовое распределение макромолекул в начальный момент времени $e^{\mathbf{A}t}$ – матричная экспоненциальная функция. Нетрудно заметить, что матрица \mathbf{A} марковской модели процесса деструкции (24), и матрица переходных вероятностей $\boldsymbol{\pi}$ модели (17) связаны соотношением:

$$\mathbf{A} = \ln \boldsymbol{\pi}. \quad (26)$$

Таким образом, зная матрицу \mathbf{A} , можно найти матрицу $\boldsymbol{\pi}$ и перейти от математического описания процесса деструкции с помощью дискретного марковского процесса к его описанию с помощью цепи Маркова; возможен и обратный переход. Рассмотрим далее в качестве иллюстрации пример применения дискретной марковской модели деструкции для описания изменения дифференциальной функции молекулярно-массового распределения макромолекул одной из фракций крахмала в процессе его фосфатирования [9,10].

В работе [9] весь диапазон возможного изменения молекулярных масс макромолекул крахмала (M) был разбит на пять классов:

$$M_5 \geq 32 \times 10^6 \text{ Da} > M_4 \geq 16 \times 10^6 \text{ Da} > M_3 \geq 8 \times 10^6 \text{ Da} > \\ > M_2 \geq 4 \times 10^6 \text{ Da} > M_1 \geq 2 \times 10^6 \text{ Da}.$$

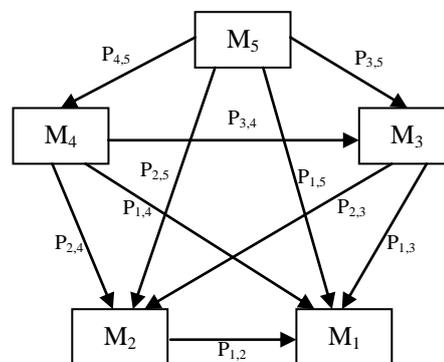


Рис. 1. Структура стохастической модели
Fig. 1. The stochastic model structure

Схематично возможные переходы между состояниями высокомолекулярной системы показаны стрелками на рис. 1. Предполагалось, что в процессе деструкции при фосфатировании крахмала молекулярная масса макромолекул не может быть меньше некоторой предельной величины, $-M_1$.

Так как в процесс деструкции макромолекул их молекулярная масса уменьшается, матрица A является нижнетреугольной и имеет следующий вид:

$$A = \begin{pmatrix} a_{5,5} & 0 & 0 & 0 & 0 \\ a_{4,5} & a_{4,4} & 0 & 0 & 0 \\ a_{3,5} & a_{3,4} & a_{3,3} & 0 & 0 \\ a_{2,5} & a_{2,4} & a_{2,3} & a_{2,2} & 0 \\ a_{1,5} & a_{1,4} & a_{1,3} & a_{1,2} & 1 \end{pmatrix}. \quad (27)$$

Вектор состояния высокомолекулярной системы $p(t_n)$ в конечный момент времени t_n имеет вид

$$p(t_n) = [p_5(t_n) \quad p_4(t_n) \quad p_3(t_n) \quad p_2(t_n) \quad p_1(t_n)]. \quad (28)$$

Неизвестные вероятности переходов a_{ji} найдены исходя из экспериментальных данных, приведенных в статье [9]. Для этого была решена система из пяти дифференциальных уравнений вида:

$$\frac{dp_i}{dt} = \sum_{k,k \neq i} (a_{i,k} \cdot p_k(t)) - p_i(t) \cdot \sum_{j,j \neq i} a_{j,i} \quad (29)$$

с начальным условием

$$p(t_0) = [1 \quad 0 \quad 0 \quad 0 \quad 0]. \quad (30)$$

В качестве примера на рис. 2 приведены конечные дифференциальные кривые молекулярно-массового распределения макромолекул крахмала, полученные в ходе вычислительного и «натурного» экспериментов по фосфатированию одной из его выделенных фракций (M_4).

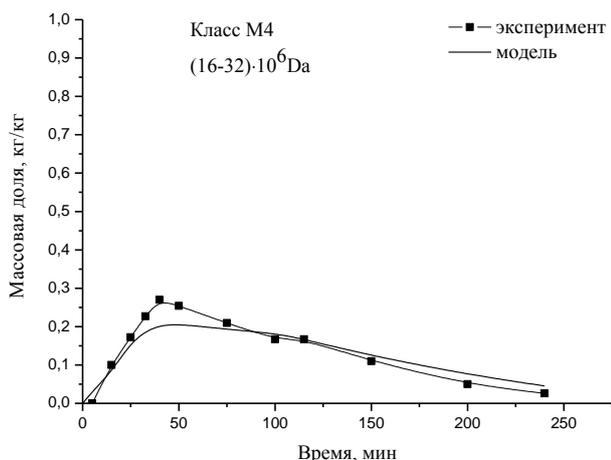


Рис. 2. Изменение массовой доли молекул крахмала, принадлежащих классу M_4 , в ходе процесса деструкции при $T=143\text{ }^\circ\text{C}$

Fig. 2. Change in mass fraction of starch molecules belonging to the M_4 class during the process of destruction at $T = 143\text{ }^\circ\text{C}$

Проведенный статистический анализ показал хорошую сходимость экспериментальных и численных данных. Построенная стохастическая модель позволяет выявить оптимальные условия для производства модифицированных продуктов из крахмала с заданным молекулярно-массовым распределением. Таким образом, с помощью математического аппарата теории цепей Маркова и дискретных марковских процессов построены обобщенные модели механодеградации высокомолекулярных систем. На иллюстративном примере доказана работоспособность построенных моделей.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проекты № 12-08-00737 а, № 12-08-976-08 р_центр_а).

ЛИТЕРАТУРА

1. **Падохин В.А., Кочкина Н.Е., Грошев А.С., Калабин Е.В., Коккина Н.Р.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2012. Т. 55. Вып. 8. С. 101-103;
Padokhin V.A., Kochkina N.E., Groshev A.S., Kalabin E.A., Kokina N.R. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2012. V. 55. N 8. P. 101-103 (in Russian).
2. **Кочкина Н.Е., Падохин В.А., Хохлова Ю.В., Грошев А.С., Коккина Н.Р.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2012. Т. 55. Вып. 9. С. 44-46;
Kochkina N.E., Padokhin V.A., Khokhlova Yu.V., Groshev A.S., Kokina N.R. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2012. V. 55. N 9. P. 44-46. (in Russian).
3. **Грасси Н.** Химия процессов деструкции полимеров. М.: Изд-во иностр. лит.-ры. 1959. 252 с.;
Grassie N. Chemistry of polymer degradation processes. M.: Inostr. Literatura. 1956. 252 p. (in Russian).
4. **Шарпатый В.А.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2006. Т. 49. Вып. 9. С. 3-10;
Sharpatyi V.A. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2006. V. 49. N 9. P. 3-10 (in Russian).
5. **Барамбойм Н.К.** Механохимия высокомолекулярных соединений. М.: Химия. 1978. 384 с.;
Baramboim N.K. Mechanochemistry of polymers. London. MaclarenSons. Ltd. 1964. 261 p.
6. **Нарисава И.** Прочность полимерных материалов. М.: Химия. 1987. 400 с.;
Narisava I. Strength of polymeric materials. Tokyo. Ohmsha. 1982. 400 p.
7. **Падохин В.А.** // Сб. Докладов III Международной конференции «теоретические и экспериментальные основы создания нового оборудования». Иваново-Плѣс. 1997. 258 с.;
Padokhin V.A. // Coll. of presentations of III Int. Conf. "Theoretical and experimental bases of creation of new equipments". Ivanovo. 1997. 258 p. (in Russian).
8. Фракционирование полимеров. / Под ред. М. Кантова. М.: Мир. 1971. 444 с.;
Polymer fractionation. / Ed. M. J. R. Cantow. New York. London. Academic Press. 1967. 181 p.
9. **Тихонов В.И., Миронов М.А.** Марковские процессы. М.: Сов. Радио. 1977. 488 с.
Tikhonov V.I., Mironov M.A. Markov processes. M.: Sov. Radio. 1977. 488 p. (in Russian).
10. **Gyenis J., Dencs J, Nos G., Marton G.** // Ind. Eng. Chem. Res. 2007. 46. 7900-7907.

Е.М. Кувшинова, А.С. Семейкин, С.А. Сырбу, О.А. Голубчиков

СИНТЕЗ НИТРОПРОИЗВОДНЫХ 5,15-ДИФЕНИЛТЕТРАМЕТИЛТЕТРАЭТИЛПОРФИНА И КИНЕТИКА ОБРАЗОВАНИЯ ИХ КОМПЛЕКСОВ С ЦИНКОМ (II) В ОРГАНИЧЕСКИХ РАСТВОРИТЕЛЯХ

(Ивановский государственный химико-технологический университет)

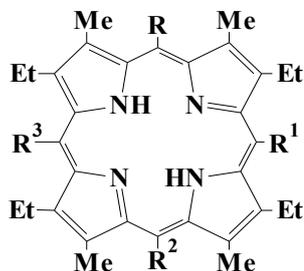
e-mail: kuvshinova@isuct.ru

Осуществлен синтез нитропроизводных 5,15-дифенилтетраметилтетраэтилпорфина и проведено исследование реакций комплексообразования нитропроизводных 5,15-дифенилтетраметилтетраэтилпорфина с ацетатом цинка в пиридине и смешанном растворителе уксусная кислота-бензол (7:3). Нитрогруппы в 5,15-дифенилтетраметилтетраэтилпорфине находятся в мезо-положениях тетрапиррольного макроцикла и (или) пара-положениях фенильных колец. Установлено, что скорость реакций образования цинковых комплексов в пиридине при введении нитрогрупп в 5,15-дифенилтетраметилтетраэтилпорфин увеличивается по мере нарастания степени деформации тетрапиррольного макроцикла и уменьшения прочности его N-H-связей. В бинарном растворителе уксусная кислота-бензол (7:3) эффект деформации макроцикла ведет к уменьшению скорости реакции, что обусловлено специфической сольватацией реакционного центра порфина молекулами уксусной кислоты.

Ключевые слова: нитропроизводные-5,15-дифенилтетраметилтетраэтилпорфина, ацетат цинка, макроцикл, пиридин, уксусная кислота-бензол

В работах [1-3] установлено, что деформация ароматического тетрапиррольного макроцикла нарастает по мере накопления объемных заместителей в мезо- и β-положениях порфина. Исследование кинетики координации таких лигандов показало [4-12], что скорость реакции тем выше, чем сильнее деформирован порфириновый макроцикл.

С целью дальнейшего исследования влияния структуры порфириновых молекул на кинетические параметры реакций комплексообразования с солями 3d-металлов осуществлен синтез порфиринов I-IV и изучена кинетика образования комплексов цинка (II) с нитропроизводными 5,15-дифенилтетраметилтетраэтилпорфина в пиридине и бинарном растворителе уксусная кислота-бензол (7:3).



- I: $R=R^2=Ph$, $R^3=R^1=H$
 II: $R=R^2=4-NO_2Ph$, $R^1=R^3=H$
 III: $R=R^2=Ph$, $R^3=H$, $R^1=NO_2$
 IV: $R=R^2=Ph$, $R^1=R^3=NO_2$
 V: $R=Ph$, $R^2=4-NO_2Ph$, $R^1=R^3=NO_2$
 VI: $R=R^2=4-NO_2Ph$, $R^1=R^3=NO_2$

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

5,15-Дифенилтетраметилтетраэтилпорфин (I), 5,15-бис(4'-нитрофенил)тетраметилтетраэтилпорфин (II), 5,15-дифенил-10-нитротетраметилтетраэтилпорфин (III), 5,15-дифенил-10,20-динитротетраметилтетраэтилпорфин (IV), 5(4'-нитрофенил)-15-фенил-10,20-динитротетраметилтетраэтилпорфин (V), 5,15-бис(4-нитрофенил)-10,20-динитротетраметилтетраэтилпорфин (VI) синтезировали по методике [11, 13, 14].

Нитрование порфиринов (общая методика): к раствору приблизительно 50 мг порфирина в 3 мл трифторуксусной кислоты при комнатной температуре и перемешивании добавляли эквивалентное количество нитрита натрия. Смесь перемешивали при комнатной температуре, анализируя ее состав с помощью ТСХ на силуфоле. По прохождении реакции, смесь выливали в 50 мл воды, нейтрализовали 25%-ным раствором аммиака до перехода окраски с зеленой до краснокоричневой. Осадок нитропорфирина отфильтровывали, промывали водой и высушивали на воздухе при комнатной температуре до постоянного веса. Для очистки нитропорфиринов растворяли в 30 мл бензола и хроматографировали на колонке (1,5×25 см) с силикагелем 60 (230-400), элюируя бензолом. Элюат упаривали до минимального объема и продукт реакции осаждали метанолом, отфильтровывали, промывали метанолом и высушивали при комнатной температуре до постоян-

ного веса. Электронные спектры поглощения порфиринов не отличались от приведенных в работе [11,13,14].

Ацетат цинка(II) марки «х.ч.» очищали перекристаллизацией из водной уксусной кислоты и обезвоживали при 370-390 К.

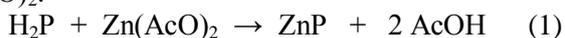
Пиридин марки «ч» выдерживали над гидроксидом калия и дважды перегоняли с дефлегматором [15]. Уксусную кислоту марки «х.ч.» обезвоживали дробным вымораживанием и перегоняли с дефлегматором. Бензол марки «ч.д.а.» перегоняли с дефлегматором. Содержание воды в растворителях контролировали титрованием по методу Фишера [16], оно составляло не более 0.03%.

Скорость реакций образования цинковых комплексов порфиринов I–VI исследовали спектрофотометрическим методом на приборе Hitachi U-2000 в термостатируемых кюветах на шлифах в интервале температур от 318 до 338 К. Колебание температуры не превышало ± 0.1 К.

В спектрах всех реагирующих систем наблюдались четкие изобестические точки. В ходе каждого опыта проводили 15 – 25 замеров оптической плотности раствора через определенные промежутки времени на определенной длине волны. Средняя квадратичная погрешность определения эффективных констант скорости ($k_{эф}$) составляла не более 10 %. Кинетические параметры реакций образования цинковых комплексов порфиринов I–VI представлены в табл. 1 – 3.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Комплексообразование порфиринов I–VI с $Zn(АсО)_2$:



подчиняется кинетическому уравнению:

$$d[H_2P]/dt = -k [H_2P] [Zn(АсО)_2]^n, \quad (2)$$

где H_2P – порфирин, ZnP – его цинковый комплекс, k – константа скорости реакции (1).

Образование цинковых комплексов порфиринов I–VI во всех случаях имеет первый кинетический порядок по порфирину. опыты проводили в условиях значительного (100-кратного) избытка соли по отношению к порфирину, поэтому эффективные константы скорости ($k_{эф}$), рассчитанные по уравнению первого порядка:

$$k_{эф} = 1/\tau \ln [A_0 - A_\infty]/[A - A_\infty], \quad (3)$$

сохраняли удовлетворительное постоянство (табл. 1).

В уравнении (3) A_0 , A , A_∞ – оптические плотности раствора в начальный момент, в момент времени τ и по окончании реакции соответственно.

Порядок реакции по $Zn(АсО)_2$ в пиридине и бинарном растворителе уксусная кислота-бензол (7:3) равен 1 [17].

Константы скорости второго порядка рассчитывали по уравнению (4):

$$k = k_{эф}/c_{Zn(АсО)_2}. \quad (4)$$

Энергию активации реакций образования $Zn(I-VI)$ рассчитывали, исходя из уравнения Аррениуса (5):

$$k = Ae^{-E/RT}. \quad (5)$$

Предэкспоненциальный множитель (A) рассчитывали по уравнению (6):

$$\ln A = \ln k_{1+n} + E/RT. \quad (6)$$

Результаты (табл. 1, 3), полученные при исследовании кинетики образования металлокомплексов с порфиринами I–VI в пиридине показывают, что по мере увеличения искажения планарности тетрапиррольного ароматического макроцикла наблюдается увеличение скорости реакции комплексообразования, при этом энергия активации (E_a) и предэкспоненциальный множитель (A) уменьшаются. Самыми реакционноспособными в реакциях образования металлокомплексов оказались порфирины (IV, VI), искажение ароматического макроцикла у которых максимально, благодаря наличию в мезо-положениях нитрогрупп. Порфирины (IV) более активны в реакции комплексообразования, чем порфирин (V). По-видимому, это связано с тем, что в исходном состоянии порфирин (V) более сольватирован, чем в переходном состоянии из-за наличия в пара-положении фенильного кольца электроноакцепторного заместителя (NO_2). Иная картина наблюдается при исследовании реакции комплексообразования порфиринов (I–VI) с ацетатом цинка в смешанном растворителе уксусная кислота – бензол (7:3) (табл. 2, 3). Крайне низкой реакционной способностью при комплексообразовании обладает порфирин (V). В этом случае эффект искажения способствует росту основности третичных атомов азота, они образуют прочные водородные связи с молекулами уксусной кислоты, блокирующими координационный центр порфирина. Незначительное увеличение скорости реакции комплексообразования при переходе от V к VI, по-видимому, связано с тем, что эффект искажения, симметрия молекулы и –I-эффект NO_2 -групп в фенильных кольцах оказывают противоположное влияние на скорость реакции образования металлопорфиринов. Нитрогруппа в фенильном кольце может влиять на порфириновый цикл только своим индуктивным эффектом, к тому же, ослабленным фенильным кольцом, не затрагивая при этом геометрическую структуру. Скорость реакций комплексообразования порфиринов (II) с $Zn(АсО)_2$ в бинарном растворителе уксусная кислота-бензол (7:3) на несколько порядков выше, чем в пиридине, что обусловлено стабилизацией

первой сольватной оболочки соли при переходе от уксусной кислоты к пиридину.

Таблица 1

Эффективные константы скорости реакции координации порфиринов (I-VI) ацетатом цинка в пиридине, $C(\text{Zn}(\text{AcO})_2)=3,5 \cdot 10^{-3}$ моль/л
Table 1. Effective rate constants for the complexation of porphyrins I-VI with zinc acetate in pyridine, $C(\text{Zn}(\text{AcO})_2)=3.5 \cdot 10^{-3}$ mol/L

Порфирин	Аналитическая длина волны λ , нм	T , К	$k_{\text{эф}} \cdot 10^3$, с^{-1}	Энергия активации, E_a , кДж/моль
I	507	Реакция не протекает в течение 3-х суток		
II	554	318 328 338	0,001±0,0001 0,0034±0,0002 0,01±0,0003	100±1
III	564	318 328 338	0,078±0,004 0,18±0,005 0,39±0,02	72±1
IV	543	318 328 338	0,44±0,02 0,86±0,03 1,6±0,08	57±1
V	587	318 328 328	0,37±0,02 0,78±0,04 1,55±0,08	64±1
VI	586	318 328 338	0,48±0,01 0,84±0,03 1,42±0,04	48±1

Таблица 2

Эффективные константы скорости реакции координации порфиринов (I-VI) ацетатом цинка в смешанном растворителе уксусная кислота-бензол (7:3), $C(\text{Zn}(\text{AcO})_2)=3,5 \cdot 10^{-3}$ моль/л
Table 2. Effective rate constants for the complexation of porphyrins I-VI with zinc acetate in acetic acid - benzene (7:3), $C(\text{Zn}(\text{AcO})_2)=3.5 \cdot 10^{-3}$ mol/L

Порфирин	Аналитическая длина волны λ , нм	T , К	$k_{\text{эф}} \cdot 10^3$, с^{-1}	Энергия активации, E_a , кДж/моль
I	574			
II	577	318 328 338	0,44±0,02 0,90±0,03 1,80±0,12	62±1
III	543	318 328 338	0,0331±0,001 0,12±0,006 0,41±0,02	110±2
IV	709	318 328 338	0,031±0,001 0,097 ±0,004 0,28±0,008	98±2
V	713	318 328 338	0,036±0,001 0,09±0,004 0,21±0,009	78±2
VI	586	318 328 338	0,042±0,002 0,1±0,005 0,225±0,01	74±1

Таблица 3

Кинетические параметры реакции координации порфиринов (I-VI) ацетатом цинка в смешанном растворителе уксусная кислота-бензол (7:3) и пиридине
Table 3. Kinetic parameters of the formation reaction of zinc complexes of porphyrins I-VI in acetic acid - benzene (7:3) and pyridine

Порфирин	Уксусная кислота-бензол (7:3)			Пиридин		
	$k_1^{318} \cdot 10^3$, л/(моль·с)	E_a , кДж/моль	A , с^{-1}	$k_2^{318} \cdot 10^3$, л/(моль·с)	E_a , кДж/моль	A , с^{-1}
I	Реакция не протекает в течение 3-х сут					
II	126±2,5	62±1	1,94·10 ⁹	0,3±0,013	100±1	8,2·10 ¹²
III	9,4±0,35	110±2	1,11·10 ¹⁶	22,2±1,1	72±1	1,5·10 ¹⁰
IV	10,2±0,4	78±2	6,67·10 ¹⁰	126±7,5	57±1	2,9·10 ⁸
V	8,85±0,26	98±2	1,13·10 ¹⁴	106±5,3	64±2	3,5·10 ⁷
VI	12±0,48	74±1	1,74·10 ¹⁰	137±4,1	48±1	1,06·10 ⁷

Работа выполнена при финансовой поддержке ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» (соглашение № 14.В37.21.0807) и гранта Президента РФ для государственной поддержки ведущих научных школ РФ (НШ-3993.2012.3).

ЛИТЕРАТУРА

- Голубчиков О.А., Коровина С.Г., Кувшинова Е.М., Семейкин А.С., Шульга А.М., Перфильев В.А., Сырбу С.А., Березин Б.Д. // Журн. орган. химии. 1988. Т. 24. Вып. 11. С. 2378-2383; Golubchikov O.A., Korovina S.G., Kuvshinova E.M., Semeikin A.S., Shul'ga A.M., Perfil'ev V.A., Syrbu S.A., Berezin B.D. // Zhurn. Organ. Khimii. 1988. V. 24. N 11. P. 2378-2383 (in Russian).
- Голубчиков О.А., Кувшинова Е.М., Коровина С.Г., Семейкин А.С., Сырбу С.А., Березин Б.Д. // ЖФХ. 1989. Т. 63. № 4. С. 912-918; Golubchikov O.A., Kuvshinova E.M., Korovina S.G., Semeikin A.S., Syrbu S.A., Berezin B.D. // Zhurn. Phys. Khimii. 1989. V. 63. N 4. P. 912-918 (in Russian).
- Кувшинова Е.М., Голубчиков О.А., Березин Б.Д. // ЖОХ. 1991. Т. 61. Вып. 8. С. 1799-2171; Kuvshinova E.M., Golubchikov O.A., Berezin B.D. // Zhurn. Obshcheiy. Khimii. 1991. V. 61. N 8. P. 1799-2171 (in Russian).
- Кувшинова Е.М., Дудкуна Н.С., Пуховская С.Г., Семейкин А.С., Голубчиков О.А. // ЖОХ. 2000. Т. 70. Вып. 6. С. 1010-1012; Kuvshinova E.M., Dudkuna N.S., Pukhovskaya S.G., Semeikin A.S., Golubchikov O.A. // Zhurn. Obshcheiy. Khimii. 2005. V. 79. N 6. P. 1010-1013 (in Russian).
- Кувшинова Е.М., Кузьмин Д.Л., Пуховская С.Г., Семейкин А.С., Голубчиков О.А. // ЖОХ. 2003. Т. 73. Вып. 4. С. 691-693; Kuvshinova E.M., Kuzmin D.A., Pukhovskaya S.G., Semeikin A.S., Golubchikov O.A. // Zhurn. Obshcheiy. Khimii. 2003. V. 73. N 4. P. 691-693 (in Russian).
- Кувшинова Е.М., Пуховская С.Г., Семейкин А.С., Голубчиков О.А. // ЖОХ. 2004. Т. 74. Вып. 10. С. 1733-1738;

- Kuvshinova E.M., Pukhovskaya S.G., Semeikin A.S., Golubchikov O.A.** // Zhurn. Obshcheiy. Khimii. 2004. V. 74. N 10. P. 1733-1738 (in Russian).
7. **Кувшинова Е.М., Пуховская С.Г., Семейкин А.С., Голубчиков О.А.** // ЖФХ. 2005. Т. 79. № 6. С. 1010 - 1013;
Kuvshinova E.M., Pukhovskaya S.G., Semeikin A.S., Golubchikov O.A. // Zhurn. Phys. Khimii. 2005. V. 79. N 6. P. 1010-1013 (in Russian).
 8. **Кувшинова Е.М., Семейкин А.С., Сырбу С.А., Голубчиков О.А.** // Изв. вузов. Химия и хим. технол. 2007. Т. 50. Вып.6. С. 18-20;
Kuvshinova E.M., Semeikin A.S., Syrbu S.A., Golubchikov O.A. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2007. V. 50 N 6. P. 18-20 (in Russian).
 9. **Кувшинова Е.М., Семейкин А.С., Вершинина И.А., Сырбу С.А., Голубчиков О.А.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2008. Т. 51. Вып. 11. С. 63-66;
Kuvshinova E.M., Semeikin A.S., Vershinina I.A., Syrbu S.A., Golubchikov O.A. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2008. V. 51. N 11. P. 63-66 (in Russian).
 10. **Кувшинова Е.М., Семейкин А.С., Сырбу С.А., Голубчиков О.А.** // ЖФХ. 2010. Т. 84. № 9. С. 1666-1669;
Kuvshinova E.M., Semeikin A.S., Golubchikov O.A. // Zhurn. Phys. Khimii. 2010. V. 84. N 9. P. 1666-1669 (in Russian).
 11. **Кувшинова Е.М., Семейкин А.С., Колодина Е.А., Сырбу С.А., Голубчиков О.А.** // ЖОХ. 2012. Т. 82. Вып. 3. С. 495-500;
Kuvshinova E.M., Semeikin A.S., Kolodina E.A., Syrbu S.A., Golubchikov O.A. // Zhurn. Obshcheiy. Khimii. 2012. V. 82. N 3. P. 495-500 (in Russian).
 12. **Кувшинова Е.М., Семейкин А.С., Сырбу С.А., Голубчиков О.А.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2012. Т. 55. Вып. 7. С. 47-50;
Kuvshinova E.M., Semeikin A.S., Syrbu S.A., Golubchikov O.A. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2012. V. 55 N 7. P. 47-50 (in Russian).
 13. **Семейкин А.С., Любимова Т.В., Сырбу С.А.** // Химия гетероциклических соединений. 2004. № 10. С. 1464-1472;
Semeikin A.S., Lubimova T.V., Syrbu S.A. // Khimiya. Heterocyclic. Soedineniy. 2004. N 10. С. 1464-1472 (in Russian).
 14. **Колодина Е.А., Сырбу С.А., Семейкин А.С., Койфман О.И.** // Журн. орг. химии. 2010. Т. 46. Вып. 1. С. 136-141;
Kolodina E.A., Syrbu S.A., Semeikin A.S., Koifman O.I. // Zhurn. Organ. Khimii. 2010. V. 46. N 1. P. 136-141 (in Russian).
 15. **Гордон А., Форд Р.** Спутник химика. М.: Мир. 1976. С. 541;
Gordon A., Ford P. Guide of chemist. M.: Mir. 1976. P. 541 (in Russian)
 16. **Денеш И.** Титрование в неводных средах. М.: Мир. 1971. С. 13;
Denesh I. Titration in nonaqueous media. M.: Mir. 1971. P. 130 (in Russian).
 17. **Березин Б.Д., Голубчиков О.А.** Координационная химия сольват-комплексов солей переходных металлов. М.: Наука. 1992. 234 с.;
Berezin B.D., Golubchikov O.A. Coordination chemistry of solvate-complexes of transition metals salts. M.: 1992. 234 p. (in Russian).

Кафедра органической химии

УДК 661.525:666.913

Т.А. Воробьева, Н.В. Костина, Д.А. Савенков, А.В. Савенков, А.В. Янков

ИССЛЕДОВАНИЯ ФИЗИКО – МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ УДОБРЕНИЙ НА ОСНОВЕ АММОНИЙНОЙ СЕЛИТРЫ С НЕОРГАНИЧЕСКИМИ ДОБАВКАМИ

(Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева,
Новомосковский институт РХТУ им. Д.И. Менделеева)
e-mail: k_htnv@dialog.nirhtu.ru

Экспериментально изучена возможность введения в плав аммонийной селитры дигидрата и полугидрата сульфатов кальция, добываемых ООО «Кнауф гипс Новомосковск». Проведены исследования влияния различного соотношения гипс, полугидрат : доломит на рН удобрения, гигроскопическую точку и прочность гранул удобрений.

Ключевые слова: аммонийная селитра, гипс, полугидрат сульфата кальция, физико-механические и химические свойства

С переходом на выпуск удобрения, получаемого введением в плав аммонийной селитры доломита (CAN), коллективами ОАО НАК «Азот» и кафедры «Химическая технология неорганических веществ» НИ РХТУ им. Д.И. Менделеева ведутся исследования по улучшению физико-механических и физико-химических свойств данного удобрения. Была поставлена задача по введению в CAN дигидрата (гипса) и полугидрата сульфата кальция [1].

Фундаментальные исследования последних лет агрохимиков, почвоведов и физиологов растений значительно расширили представления о многофункциональной роли серы в жизни растений. Сера входит в состав белков, участвует в формировании большинства ферментов, растительных масел, играет важную роль в окислительно-восстановительных процессах. При недостатке серы в питании растений наблюдается снижение фотосинтеза до 40%. Установлено, что сера по своему значению для растений является незаменимой никаким другим элементом, даже родственным ей селеном, который лишь включается в органические структуры, но не может выполнять ее физиологические функции. Сера отнесена к первоэлементам, непременным участникам белковых молекул ДНК и РНК. Недостаток серы у большинства растений имеет сходство с признаками недостатка азота, но при серном голодании он проявляется на молодых листьях – листья мелкие, стебли жесткие, рост растений ослабленный, окраска листьев равномерно бледно-зеленая [2].

Агрохимиками установлено, что ежегодно один гектар пашни в среднем выносит 80 кг азота, 40 кг фосфора, 70 кг калия и 45 кг серы при урожайности 25 центнеров. Поэтому в последние годы возник большой спрос на удобрения, содержащие аммонийную селитру и серу, а, следовательно, проводятся многочисленные научные исследования по введению в состав аммонийной селитры солей серной кислоты.

Для получения удобрения в лабораторных условиях были использованы: гранулированная аммонийная селитра и доломит с ОАО Новомосковская АК «Азот»; гипс и полугидрат сульфата кальция с ООО «Кнауф гипс Новомосковск». Результаты анализов исходного сырья представлены в табл. 1.

Научному коллективу кафедры «Химическая технология неорганических веществ» НИ РХТУ им. Д.И. Менделеева было выдано ОАО НАК «Азот» техническое задание по введению в состав удобрений CAN серы. В качестве серосодержащих солей предложены гипс и полугидрат. Запасы гипса в Новомосковске велики, добываются и перерабатываются компанией «Кнауф гипс Новомосковск». Заказчиком определены и установлены границы содержания в удобрениях азота и серы. Поставлена задача: получить аммонийную селитру с добавкой доломита при замене его части на гипс или полугидрат, причем, в готовом продукте должно быть азота $27 \pm 1\%$, а серы – $4 \pm 2\%$ [1].

Аммонийная селитра теоретически содержит 35 % азота и при влажности 0,2 % [3] его содержание будет равно 34,93 % (табл.1.). По аналогии с известково-аммонийной селитрой, которая выпускается в промышленности в гранулирован-

ном виде с различными массовыми соотношениями $\text{NH}_4\text{NO}_3 : \text{CaCO}_3$ от 80 : 20 до 53 : 47, нами были просчитаны различные варианты соотношений гипс : доломит; полугидрат : доломит.

Таблица 1

Данные анализа исходного сырья
Table 1. Results of the analysis of initial raw material

Вещество	Формула	Молярная масса, г/моль	Состав, %				pH	Влага
			N	CaO	MgO	S		
Аммонийная селитра	NH_4NO_3	80	34,6	–	–	–	5,5	0,80
Доломит	$\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$	184	–	31,85	19,0	–	8,25	0,15
Дигидрат сульфата кальция (гипс)	$\text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	172	–	23,26	–	18,60	7,65	0,20
Полугидрат сульфата кальция	$\text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	145	–	27,59	–	22,10	7,45	0,88

Так как, согласно «Техническому заданию ОАО НАК «Азот»», установлены пределы содержания азота, нами был выделен соответствующий интервал варьирования азота 26 – 28 %, который представлен на рис. 1 в увеличенном масштабе и находится в пределах 19,8 – 25,5 % [45].

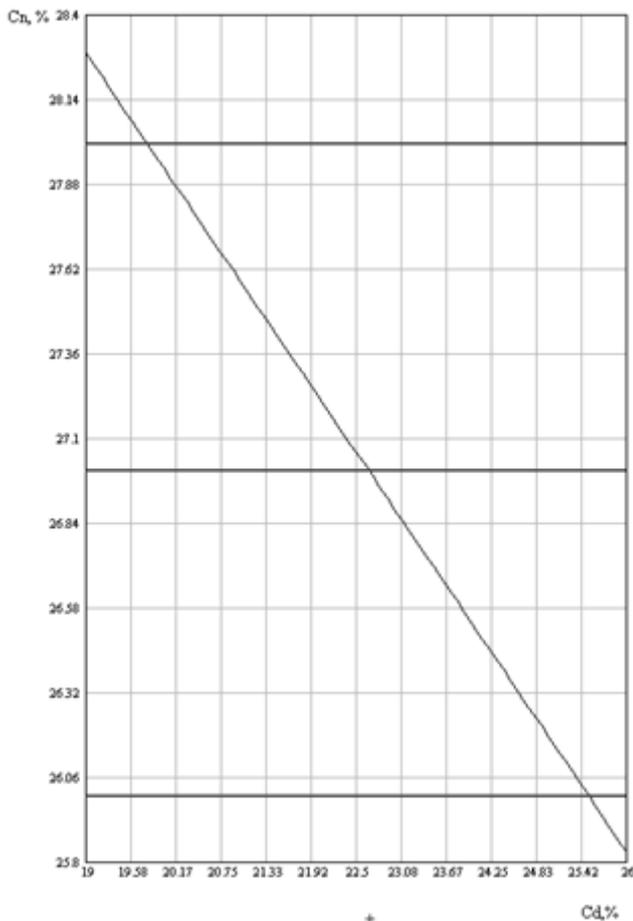


Рис. 1. Зависимость содержания азота в удобрении от количества добавки в заданных пределах

Fig. 1. Dependence of nitrogen content in a fertilizer on amount of additive within specified limits

По требованиям ГОСТа 2–85[3] значения pH 10 %-го водного раствора для всех сортов аммонийной селитры должно быть не менее 5,0, а с сульфатно-фосфатными добавками – не менее 4,0. Уменьшение значения pH для аммонийной селитры с вышеприведенными добавками связано с введением в состав удобрения добавок, имеющих кислотные свойства (серная кислота, фосфорная кислота). Аммонийная селитра с добавкой нитрата магния, выпускаемая на НАК «Азот», имеет значение pH 5,5, CAN – pH 6,0. Увеличение pH CAN связано с введением в аммонийную селитру доломита, который имеет pH 8,3. При замене части доломита на гипс или полугидрат сульфата кальция pH колеблется в малых пределах, имеет значение pH 6,1÷6,3 и не зависит от времени воздействия аммонийной селитры с исследуемыми добавками и их природы. Значения pH лабораторных образцов удобрений с различными соотношениями (гипс; полугидрат): доломит приведены в табл. 2.

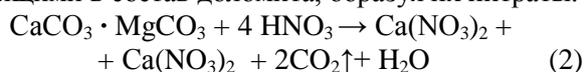
Примеси или специально введенные в состав аммонийной селитры добавки влияют на ее физико-механические свойства, в частности, на гигроскопическую точку, в большинстве случаев, понижая ее значение. Гигроскопическая точка (h) соответствует относительной влажности воздуха (h_a), при которой вещество не увлажняется и не подсыхает [6]. Следовательно, вещество поглощает влагу из воздуха, если $h_a > h$; и подсыхает, если $h_a < h$. Гигроскопическая точка для чистой аммонийной селитры при 25°C $h=62,7\%$, а для известково-аммонийной селитры $h=48,0\%$ [7]. Введение добавок доломита, гипса или полугидрата сульфата кальция, изменение их количества и соотношения приводит к снижению гигроскопической точки по отношению к чистой аммонийной селитре.

Гигроскопические точки полученных удобрений приведены в табл. 3.

В растворах аммонийной селитры после аппарата ИТН содержится 2 ÷ 5 г/л свободной азотной кислоты, а после донейтрализатора содержится 0,1 ÷ 0,2 г/л аммиака. Далее на стадии упаривания раствора аммонийной селитры до состояния плава при $t = 180\text{ }^{\circ}\text{C}$ в выпарном аппарате он вновь может стать кислым, так как при температуре выше $t = 110\text{ }^{\circ}\text{C}$ аммонийная селитра разлагается на исходные вещества [8], то есть имеет место реакция:



Выделившаяся азотная кислота легко вступает в реакцию с карбонатами кальция и магния, входящими в состав доломита, образуя их нитраты.



Нитрат кальция и нитрат магния весьма гигроскопичны, присоединяя четыре и шесть молекул воды, соответственно, тем самым ухудшая физико-механические свойства продукта.

Таблица 2

Изменение pH удобрений с различными соотношениями добавок (гипс; полугидрат: доломит)

Table 2. Change in pH of fertilizers with different proportions of additives (gypsum, semi-hydrate) dolomite

№	τ , мин	Удобрение	Соотношение добавка : доломит	Значения pH	
				гипс	полугидрат
1	–	Аммонийная селитра	–	5,5	
2	–	Аммонийная селитра+доломит	–	6,0	
3	5	Аммонийная селитра+добавка	$\frac{1,50}{0,25} = 6,0$	6,3	6,3
4			$\frac{1,50}{0,20} = 7,5$	6,2	6,2
5			$\frac{1,50}{0,15} = 10,0$	6,2	6,2
6			$\frac{1,50}{0,10} = 15,0$	6,2	6,2
7	10	Аммонийная селитра+добавка	$\frac{1,50}{0,25} = 6,0$	6,3	6,3
8			$\frac{1,50}{0,20} = 7,5$	6,2	6,2
9			$\frac{1,50}{0,15} = 10,0$	6,2	6,2
10			$\frac{1,50}{0,10} = 15,0$	6,1	6,1
11	15	Аммонийная селитра+добавка	$\frac{1,50}{0,25} = 6,0$	6,3	6,3
12			$\frac{1,50}{0,20} = 7,5$	6,2	6,2
13			$\frac{1,50}{0,15} = 10,0$	6,2	6,2
14			$\frac{1,50}{0,10} = 15,0$	6,1	6,1

Таблица 3

Гигроскопические точки полученных лабораторных образцов удобрений

Table 3. Hygroscopic points of obtained laboratory samples of fertilizers

№	Удобрение	Гигроскопическая точка в образцах при различных соотношениях добавки (гипс; полугидрат : доломит), %				
		0	1,50 : 0,10 (15)	1,50 : 0,15 (10)	1,50 : 0,20 (7,5)	1,50 : 0,25 (6)
1	Аммонийная селитра	62,7	—	—	—	—
2	Аммонийная селитра + доломит	58,8	—	—	—	—
3	Аммонийная селитра+гипс: доломит	—	50,2	54,1	54,3	55,5
4	Аммонийная селитра + полугидрат : доломит	—	47,8	52,7	53,8	57,7

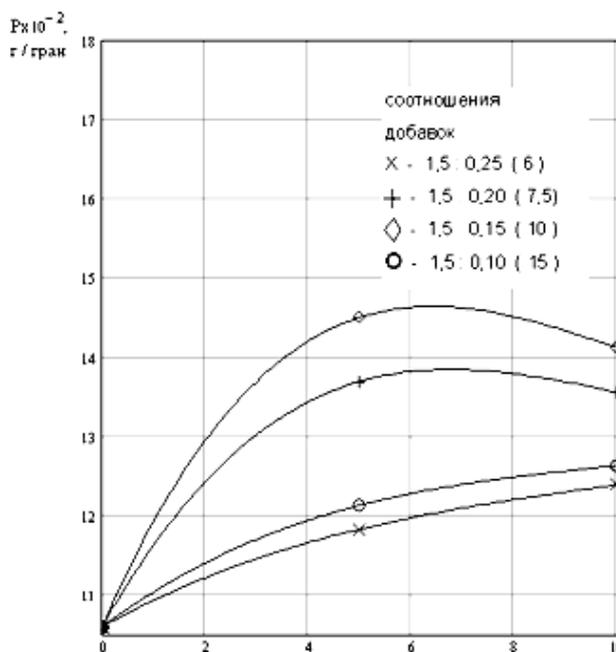
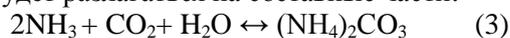


Рис. 2. Зависимость прочности гранул (d=2мм) лабораторных образцов удобрений с добавкой гипс : доломит от времени перемешивания

Fig. 2. Dependence of the strength of pellets (d = 2 mm) of laboratory samples of fertilizers with the addition of gypsum: dolomite on the stirring time

Теоретически могут иметь место взаимодействия аммиака, диоксида углерода и воды, выделившихся по реакциям 1 и 2, с образованием углекислого аммония. Но он не стойкий и при данных условиях будет разлагаться на составные части:



Таким образом, образующиеся в продукте кристаллогидраты нитрата кальция и нитрата магния в количестве 0,4 ÷ 1,2 % [8] ухудшают физико-механические свойства, в частности, повышают гигроскопичность удобрения, что приводит к снижению прочности гранул и увеличению слеживаемости готового продукта.

Зависимости прочности гранул ($d=2$ мм) образцов удобрений с добавкой гипс : доломит от времени перемешивания приведены на рис. 2 и полугидрат : доломит – на рис. 3.

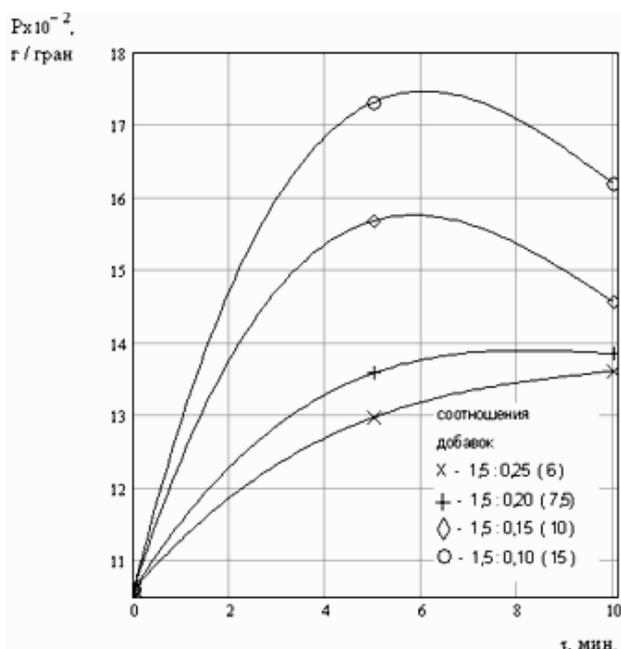


Рис. 3. Зависимость прочности гранул ($d=2$ мм) лабораторных образцов удобрений с добавкой полугидрат : доломит от времени перемешивания

Fig. 3. Dependence of the granules strength ($d = 2$ mm) of laboratory samples of fertilizer with additive of semi-hydrate:dolomite on the stirring time

Нулевой образец фракции 2 мм соответствует выпускаемому на ОАО НАК «Азот» удобрению CAN, имеет прочность 1066 г/гран. (10,66 Н/гран.). Введение в состав удобрения гипса или полугидрата сульфата кальция приводит к увеличению прочности гранул. Данная зависимость имеет нелинейный характер. При оптимальном времени взаимодействия 4÷6 мин прочность гранул с гипсом увеличилась в 1,65 раза и составила 1731 г/гран. (17,31 Н/гран.) при соотношении гипс : доломит = 1,50 : 0,10.

Увеличение прочности гранул при введении гипса или полугидрата объясняется положительным влиянием этих веществ. По всей видимости, это связано как с уменьшением содержания

нитратов кальция и магния, так и с возможным осаждением на поверхности гранул водных сульфатов кальция, которые блокируют нитраты. Рассматривая природу сульфатных добавок, установлено: образцы с добавкой гипса имеют прочность гранул в 1,2 раза выше, чем образцы с добавкой полугидрата сульфата кальция.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Воробьева Т.А., Янков А.В.** // XXVII научная конференция профессорско-преподавательского состава и сотрудников НИ РХТУ им. Д.И. Менделеева. Новомосковск. Ч. II. 2009. С. 6;
Vorobyova T.A., Yankov A.V. // XXVII conference of teaching staff of NO MUCTR. D.I. Mendeleev. Novomoskovsk. 2009. Ch. II. P. 6. (in Russian).
2. **Каталымов М.В.** Микроэлементы и микроудобрения. М.: Химия. 1987. 330 с.;
Katalymov M.V. Trace elements and micro fertilizers. M.: Khimiya. 1987. 330 p. (in Russian).
3. ГОСТ 2 – 85. Аммиачная селитра. Технические условия. М.: Изд-во стандартов. 1981. 39 с.;
RF State Standard 2 – 85. Ammonium nitrate. Specifications. M. Publishing House of Standards. 1981. 39 p. (in Russian).
4. **Антипова Т.В., Антипова Е.В., Воробьева Т.А., Янков А.В.** // XIII научно-техническая конференция молодых учёных, аспирантов, студентов. Тезисы докладов. Ч. II / РХТУ им. Д.И. Менделеева. Новомосковский институт (филиал). 2011. С. 10;
Antipova T.V., Antonova E.V., Vorobyova T.A., Yankov A.V. // XIII scientific - technical conference of young scientists, post-graduate students, and students. Abstracts. Ч. II / HPE MUCTR. D.I. Mendeleev Novomoskovskiy Institute (branch). 2011. P. 10 (in Russian).
5. **Антонова Е.В., Антипова Т.А., Анросов И.В., Воробьева Т.А., Янков А.В.** // XIII научно-техническая конференция молодых учёных, аспирантов, студентов. Тезисы докладов. Ч. II / РХТУ им. Д.И. Менделеева. Новомосковский институт (филиал). 2011. С. 10;
Antonova E.V., Antipova T.V., Androsov I.V., Vorobyova T.A., Yankov A.V. // XIII scientific - technical conference of young scientists and students. Abstracts. Ч. II / HPE MUCTR. Mendeleev Novomoskovskiy Institute (branch). 2011. P. 10 (in Russian).
6. **Караваев М.М., Чернышов А.К., Ильченко А.Ф.** Справочник азотчика. 2 изд. перераб. М.: Химия. 1987. 464 с.;
Karavaev M.M., Chernyshev A.K., Il'chenko A.F. Handbook of engineer-chemist. 2 ed. Rev. M.: Khimiya. 1987. 464 p. (in Russian).
7. **Миниович М.А.** Производство аммиачной селитры. М.: Химия. 1974. 240 с.;
Miniovich M.A. Production of ammonium nitrate. M.: Khimiya. 1974. 240 p. (in Russian).
8. **Позин М.Е.** Технология минеральных удобрений: Учебник для вузов. – 6-е изд., перераб. Л.: Химия. 1989. 352 с.
Posin M.E. Technology of mineral fertilizers. Textbook for high schools. L.: Khimiya. 1989. 352 p. (in Russian).

ВЛИЯНИЕ ЗЕРНОВОГО СОСТАВА ГИДРОСИЛИКАТА МАГНИЯ В КАЧЕСТВЕ МОДИФИКАТОРА СМАЗОЧНОГО МАТЕРИАЛА НА ТРЕНИЕ СТАЛЬНОЙ ПАРЫ

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

Исследован зерновой состав силикатов магния, полученных гидротермальным и золь-гель способами. Установлено влияние зернового состава силикатов магния, используемого в качестве модификаторов трения металлоплакирующего смазочного материала для стальной пары.

Ключевые слова: трение, смазочный материал, модификатор, зерно, сталь, коэффициент скольжения

ВВЕДЕНИЕ

Большое значение в смазочном материале (СМ) имеют модификаторы трения (МТ) в виде силикатов магния, которые оказывают сильное влияние на трибологические показатели стальной пары трения [1]. Размер частиц порошков силикатов, а также их твердость являются главными параметрами, характеризующими свойства МТ. Так, крупные и твердые частицы силикатов, попадая в зону трения, приводят к повышенному износу, высокому коэффициенту трения и, как следствие, быстрому выходу из строя узла трения. Проведено много исследований по влиянию порошков силикатов в смазочных материалах на триботехнические показатели узлов трения, частицы которых варьируются, в основном, от наноразмеров до 10 мкм. Однако в технической литературе нет конкретных исследований по зерновому составу силикатов, влияющих на трибологические показатели узлов трения.

Задачей данной работы является исследование влияния гидросиликатов магния $[Mg_3Si_2O_5]_2(OH)_4$ разного зернового состава при использовании полученных порошков в составе металлоплакирующего смазочного материала (МСМ) [2] на процесс трения в стальной паре.

МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ

С целью исследования порошков МТ широкого гранулометрического диапазона применены разные методики получения силикатов магния: гидротермальным (ГТ) и золь-гель (ЗГ) способы. Определение зернового состава материалов проводилось с помощью программного комплекса «Autoscan». С его помощью осуществлялась визуальная автоматическая обработка изображений зерна порошков силиката и количественный стереологический анализ получаемой информации.

Для решения поставленной задачи был выбран строго определенный перечень и порядок

исполнения необходимых функций. Определение зернового размера исследуемых порошков включало следующие этапы:

- фракционирование силиката через сито 0071;
- фиксация изображения (изображение в системе на основе «Autoscan» формировалось цифровой видеокамерой);
- калибровка зерна для задания масштаба;
- разбивка по классам в соответствии с интервалом размеров частиц порошка;
- автоматическое сканирование, обработка и запоминание необходимых измерений.

Необходимо отметить, что измерения зернового состава порошков производились по параметрам длины и ширины. В статье приводятся данные только по среднему габариту частиц порошков.

В исследованиях применены основные положения трибологии. Основой трибологического исследования МСМ являлось влияние МТ разного зернового состава на трение стальной пары, состоящей из диска (сталь 45 - HRC 56) и частичного вкладыша (сталь 40X - HRC 43). Экспериментальные исследования по измерению трения проводились на машине трения СМТ-1.

Для оценки результатов исследований применялись методы математической статистики.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты исследования зернового состава порошков силикатов магния, полученных ГТ и ЗГ способами, приведены в таблице.

Гистограммы распределения объектов по среднему габариту (долей по количеству и по массе) исследуемых порошков представлены на рис. 1, 2.

Гидросиликат магния, полученный золь-гель способом, имеет зерновой состав: 65,8% частиц порошка с размером до 2,5 мкм, 25,7% – до 5 мкм и 6,42% – до 10 мкм, что, в целом, составляет 98%. Основная доля по массе порошка образует 2 класс (25,5%) с размером до 5 мкм.

Таблица

Зерновой состав порошков силикатов
Table. Grain composition of silicates powder

Класс	Количество	Интервал, мкм	Доля по количеству	Доля по массе
ГТ способ				
1	122	0-10	45,19%	5,26%
2	88	10-20	32,59%	15,85%
3	29	20-30	10,74%	16,79%
4	16	30-40	5,93%	17,70%
5	4	40-50	1,48%	9,18%
6	6	50-60	2,22%	15,20%
7	3	60-70	1,11%	11,14%
8	2	70-80	0,74%	8,88%
9	0	80-90	0,00%	0,00%
ЗГ способ				
1	318	0-2,5	65,84%	12,39%
2	124	2,5-5	25,67%	25,49%
3	20	5-7,5	4,14%	13,21%
4	11	7,5-10	2,28%	13,31%
5	5	10-12,5	1,04%	10,16%
6	1	12,5-15	0,21%	3,63%
7	2	15-17,5	0,41%	8,41%
8	1	17,5-20	0,21%	5,96%
9	1	20-22,5	0,21%	7,44%
10	0	22,5-25	0,00%	0,00%

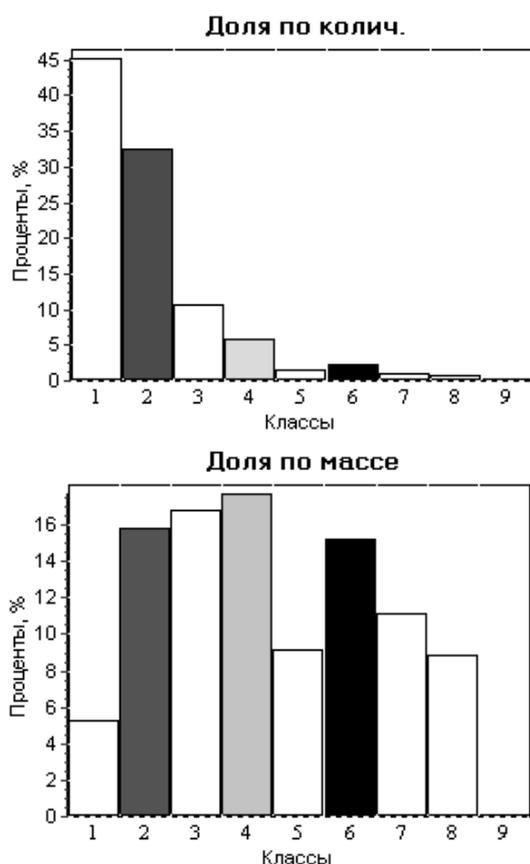


Рис. 1. Гистограмма распределения объектов по среднему габариту порошка силиката магния, полученного гидротермальным способом

Fig. 1. Histogram of objects distribution on average size of magnesium silicate powder obtained with hydrothermal method

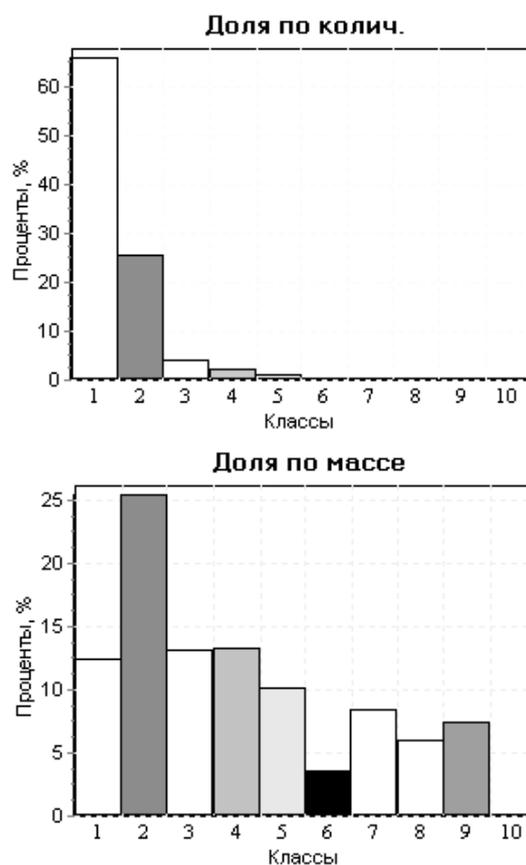


Рис. 2. Гистограмма распределения объектов по среднему габариту порошка силиката магния, полученного золь-гель способом

Fig. 2. Histogram of objects distribution on average size of magnesium silicate obtained with zol-gel method

Силикат, полученный гидротермальным способом, имеет более крупный зерновой состав: 45,2% частиц порошка имеют размеры до 10 мкм, 32,6% – 10÷20 мкм, 16,6% – 20÷40 мкм, то есть содержание частиц с размерами до 10 мкм в порошке ЗГ-силиката больше, чем ГТ-силиката в 2,17 раз, а содержание остальных частиц с размером более 10 мкм – меньше в 24,6 раза. Отметим, что частицы ГТ-силиката до 10 мкм составляют 5,26% массы всего порошка. Природный силикат (змеевик) имеет, в основном, крупные частицы порошка: 75% с размером до 40 мкм, остальные – размером выше [1].

Влияние зернового состава исследуемых силикатов на трение стальной пары проводилось в одинаковых условиях (0,75% масс. МТ в МСМ) при возрастании нагрузки (Р) в контакте от 0,20 до 1 кН (рис. 3).

Результаты исследований показали, что при использовании композиции МСМ + ЗГ-силикат в диапазоне заданных нагрузок коэффициенты трения стальной пары имеют наименьшие значения, в среднем $f=0,007$. Необходимо отметить, что

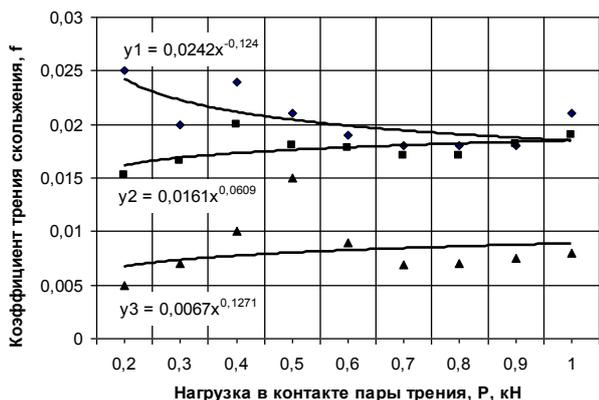


Рис.3. Зависимости коэффициента трения от нагрузки в контакте пары трения (сталь 45 – сталь 40X): У1 – МСМ + змеевик; У2 – МСМ + ГТ силикат; У3 – МСМ + ЗГ силикат
 Fig. 3. Coefficient of friction vs loading in contact of the friction pair (steel 45 – steel 40X): У1 – MLM + natural silicate; У2 – MLM + GT silicate; У3 – MLM + ZG silicate

закономерность изменения коэффициента трения в зависимости от нагрузки у природного гидросиликата (змеевик) представляет вогнутую кривую. Предполагается, что при увеличении нагрузки в процессе трения происходит активная приработка стальной пары в МСМ со змеевиком и с момента выше $P \geq 900$ Н устанавливается стационарный режим трения. Коэффициент трения скольжения f в

стальной паре при использовании МСМ + ЗГ-силикат в сравнении с МСМ + ГТ-силикат уменьшается в зависимости от нагрузки P :

$$f = 2,4 P^{-0,07}.$$

Результаты исследований показывают, что использование гидросиликата магния (ЗГ-силикат) в МСМ, где состав порошка имеет размер зерна до 10 мкм, уменьшает коэффициент трения скольжения стальной пары в среднем в 2,5 раза при контактной нагрузке от 200 до 1000 Н в сравнении с модификатором трения (ГТ-силикат), который имеет зерна размером до 10 мкм (45% состава порошка) и более крупные частицы (>10 мкм).

ЛИТЕРАТУРА

1. Киселев Б.Р., Зарубин В.П., Филатова Н.В., Замятина Н.И. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2011. Т. 54. Вып. 11. С. 136-139;
Kiselev B.R., Zarubin V.P., Filatova N.V., Zamyatina N.I. // *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2011. V. 54. N 11. P. 136-139 (in Russian).
2. Киселев Б.Р., Замятина Н.И., Березин К.Г., Егоров С.А., Комарова Т.Г. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2010. Т. 53. Вып. 9. С. 116-119;
Kiselev B.R., Zamyatina N.I., Berezin K.G., Egorov S.A., Komarova T.G. // *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2010. V. 53. N 9. P. 116-119 (in Russian).

Кафедра механики и компьютерной графики

Е.В. Фесик, В.И. Заражевский*, Г.Д. Мальчиков**

РЕНИЙСОДЕРЖАЩИЕ КАТАЛИЗАТОРЫ ПРОЦЕССОВ НЕЙТРАЛИЗАЦИИ ВЫХЛОПНЫХ ГАЗОВ АВТОМОБИЛЯ. III. НАТУРНЫЕ (БЛОЧНЫЕ) ОБРАЗЦЫ КАТАЛИТИЧЕСКИХ АВТОМОБИЛЬНЫХ НЕЙТРАЛИЗАТОРОВ

(Самарский государственный аэрокосмический университет им. академика С.П. Королева
(национальный исследовательский университет),

*ООО «РосЭко»,

**Сибирский федеральный университет СФУ)

e-mail: 1707-fesik@mail.ru

Результаты исследования на моторном стенде натуральных образцов Re-(Pt/Pd)-содержащих катализаторов подтвердили, что эффективность приведенных составов не уступает известным промышленным образцам на основе Rh, Pt, Pd, соответствующим нормам Евро-3. Этот факт указывает на принципиальную возможность полной замены дорогостоящего Rh и частичной замены Pt и Pd на более дешевый компонент - Re. С точки зрения долговечности использования катализатора состав Re-Pd кажется нам наиболее предпочтительным.

Ключевые слова: рений, гетерогенные катализаторы, платиновые металлы, каталитический автонеутрализатор

Каталитическая очистка выхлопных газов от вредных компонентов CO [1], C_xH_y, NO_x представляется пока единственным экономичным и доступным способом, обеспечивающим законодательное ограничение [2] выбросов вредных компонентов выхлопных газов автомобиля, работающего на бензиновом двигателе.

Проблема снижения содержания вредных веществ CO, C_xH_y, NO_x в отходящих газах двигателей внутреннего сгорания решается с использованием трехмаршрутных катализаторов (TWC – Three Way Catalyst), позволяющих одновременно превращать CO, C_xH_y, NO_x в CO₂, H₂O, N₂ [3] соответственно. Состав таких катализаторов включает оксидный смешанный композит (Al, Zr, Ce и др.) [4] и функциональные каталитические центры, традиционно представленные металлами платиновой группы (Pt, Pd, Rh), которые определяют каталитические свойства автонеутрализаторов и 60 - 80% стоимости готового изделия. Таким образом, перед изготовителями возникает важная проблема – снижение себестоимости продукции, которая решается с использованием фундаментальных и прикладных основ как гетерогенного катализа [5, 6], так и за счет снижения содержания драгметаллов или их полной замены на более дешевые компоненты [7, 8].

Актуальность настоящей работы определяется необходимостью разработки новых высокоэффективных каталитических систем нейтрализации выхлопных газов автомобиля, которые удовлетворяли бы современным техническим и

экологическим требованиям и позволили снизить себестоимость изделия.

В работах [9, 10] были приведены результаты исследований каталитических свойств Re-содержащих систем в процессах окисления C_xH_y [9], CO и восстановления NO_x [10]. При сравнении их активностей с рядом бинарных каталитических составов было установлено, что они проявляют сопоставимую активность конверсии C_xH_y, CO и NO_x.

Настоящее сообщение является заключительным в цикле работ [9, 10], исследования каталитических свойств Re-содержащих систем в процессах окисления CO, C_xH_y и восстановления NO_x с целью полной и частичной замены дорогостоящего Rh, Pt и Pd, соответственно, и посвящено результатам разработки и исследованию эффективности натуральных (блочных) образцов ренийсодержащих автомобильных катализаторов в процессах нейтрализации выхлопных газов автомобилей.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для приготовления Re-содержащих каталитических составов в работе использовали соединения - предшественники активной фазы H₂PtCl₆, Pd(NO₃), NH₄ReO₄ (производства «Красцветмет», им. В.Н. Гулидова) и другие вспомогательные реактивы квалификации «х.ч.» или «ч.».

Изготовление натуральных (блочных) образцов Re-содержащих каталитических автомобильных нейтрализаторов включало две операции:

- приготовление вторичного носителя "Washcoat" суспензии оксидно-композиционного состава, содержащей оксиды (Al, Ce, Zr, и др.) и каталитически активные компоненты (Re, Pt, Pd);
- нанесение суспензии на металлический носитель, представленный на рисунке.



Рис. Металлический носитель
Fig. Metal carrier

Оксидно-композиционный материал (порошок) производства ООО "РосЭко", г. Тольятти [11], содержащий оксиды металлов (Al, Ce, Zr и др.), пропитывали разбавленными растворами солей – предшественников активных компонентов (Pt, Pd, Re), разбавляли водой, проводили размол суспензии до частиц со средним размером 5 - 7 мкм.

Готовую суспензию наносили на поверхность металлического блока цилиндрической формы с расположенной внутри него скрученной специальным образом гофрированной металлической фольгой нержавеющей стали с толщиной стенки 40 мкм и плотностью 63 яч/см² (рис.), предварительно прокаленной при 550°C в течение 2 ч.

В состав металлического носителя входит алюминий, который при термической обработке диффундирует из объема носителя на поверхность и окисляется кислородом воздуха до γ -Al₂O₃. Таким образом, формируется промежуточный каталитический слой, на котором в результате адгезии закрепляются оксидные частицы вторичного носителя (суспензия).

Нанесение каталитически активных слоев (суспензия) на металлический носитель проводили путем вакуумного всасывания дозированного количества суспензии, излишки которой удаляли сжатым воздухом на технологическом оборудовании с последующей сушкой при 100-130 °C и прокалкой при 550 °C в течение 6 ч в атмосфере воздуха.

В технических условиях на автомобильный каталитический нейтрализатор имеется тре-

бование о его стабильной работе в течение 80 - 100 тыс. км пробега автомобиля (Евро-3). Эквивалентом реальному старению автонеурализатора на автомобиле приняты методики искусственного старения – термическое [12] или гидротермальное воздействие [13]. В данной работе использовали испытание, принятое в настоящее время на производстве: термическое старение – прокалка образца катализатора при 900 °C в течение 4 ч.

ОБОРУДОВАНИЕ

Динамометрический моторный стенд, двигатель внутреннего сгорания (ДВС) - модель ВАЗ 21124, рабочий объем 1,6 л., 16 клапанов, 2000 об/мин, массовый расход воздуха 36 кг/час, 4 цикла переходов «богатая» – «бедная» - «бедная» – «богатая» всего (8 переходов), переход между точками происходил в течение 30 с. Изменение топливоподачи (при постоянном расходе воздуха) осуществляли по схеме «богатая – «бедная» – «богатая» – «бедная» – «богатая» (состав смеси – 0.95-1.05-0.95-1.05-0.95) настроено таким образом, чтобы переход между точками происходил в течение 300 с, при этом использовался испытательный нагрузочный цикл № 4 [2]. Стенд оснащен электронной системой управления на базе серийного блока управления М 7.9.7, (Bosch) и блоком управления с оригинальным программным обеспечением ООО "РосЭко" (г. Тольятти, Россия).

Диагностический адаптер АМД-4СО, предназначенный для регистрации параметров работы и управления исполнительными механизмами электронной системы управления двигателем, как при проведении испытаний, так и для диагностических работ. Регистрация показаний прибора, а так же анализ записей производился на ПК через сетевой интерфейс с помощью программы «MT-10».

Персональный компьютер со специализированным программным обеспечением «STARS Administrator» (GDR), для обработки результатов испытаний.

Газоанализатор МЕХА-7500D ("HORIBA", Германия), предназначенный для определения концентрации веществ: CO, C_xH_y, CO₂, NO_x и O₂ в отходящих газах двигателя внутреннего сгорания автомобиля. Работа прибора осуществлялась в исследовательском режиме с посекундным замером концентраций токсичных компонентов: CO, C_xH_y, NO_x, а также CO₂, O₂ до и после нейтрализатора. Были определены следующие параметры: конверсия CO, C_xH_y, NO_x (X, %), способность к накоплению кислорода (OSC, мг), λ (при X (CO, NO_x) = 80%).

Результаты испытаний на моторном стенде натуральных (блочных) образцов Re-содержащих ка-

талитических автомобильных нейтрализаторов в исходном и состаренном состоянии сопоставляли с экспериментальными данными промышленного образца (серийный блок) производства ООО "РосЭко" (г. Тольятти, Россия), соответствующего уровню норм Евро-3. Опытные натурные образцы были испытаны по процедуре выходного контроля предприятия, согласно национальному стандарту РФ ГОСТ Р 41.83-2004 (правила ЕЭК ООН № 83) [2].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Параметры Re-содержащих натуральных образцов сопоставляли с данными серийного образца промышленного каталитического автонеитрализатора, изготовленного для ОАО «АВТОВАЗ», соответствующего нормам Евро-3 (образец №3).

В табл. 1 приведены средние значения конверсии токсичных компонентов в отработанных газах для исходных и состаренных образцов каталитических нейтрализаторов.

Таблица 1

Конверсия токсичных компонентов выхлопных газов
Table 1. Conversion of toxic components of exhaust gases

Натурные образцы	Соотношение активных металлов	Средняя конверсия, % для исходного/состаренного образцов		
		CO	C _x H _y ,	NO _x
1	Pd:Re = 1:1	90.8/89.3	95.6/94.5	96.2/92.2
2	Pt:Re = 1:1	90.1/86.4	97.0/92.9	99.1/97.6
3	Pd:Rh = 5:1	92.1/90.6	97.4/95.0	96.3/94.2

В исходном состоянии Re-содержащие образцы уступают серийному образцу (№3) в реакциях окисления CO, а после старения конверсия CO на рениевых системах снижается, особенно это заметно (№2).

По конверсии C_xH_y наиболее близким к параметрам серийного (№3) в исходном состоянии оказался (№2), а после старения - (№1).

В реакции восстановления NO_x исходные и состаренные Re-содержащие системы показали высокую активность – образец (№2). Активность свежего образца (№1) близка к серийному (№3), однако после старения незначительно ему уступает.

Сопоставляя данные табл. 1, отметим, что Re-содержащие катализаторы в процессах окисления CO, C_xH_y и восстановления NO_x показали близкие значения конверсии к серийному образцу. Однако, образец (№2) для изученных процессов кажется нам более предпочтительным с точки зрения долговечности работы катализатора.

Результаты измерений по накоплению кислорода при переходе из «богатой» смеси в «бедную» и наоборот, а также суммарное накопление кислорода (OSC) на натуральных Re-содержащих

образцах в исходном и состаренном состоянии приведены в табл. 2.

Таблица 2

Накопление кислорода на исходных и состаренных образцах каталитических автонеитрализаторов
Table 2. Oxygen accumulation on the initial and made old samples of the catalytic converters

Натурные образцы	Соотношение активных металлов	Накопление кислорода, мг в для исходного/состаренного образцов		
		Богатая – бедная	Бедная – богатая	Суммарное накопление
1	Pd:Re= 1:1	522/485	367/246	889/731
2	Pt:Re= 1:1	761/517	407/259	1168/776
5	Pd:Rh=5:1	287/188	196/140	483/328

Очевидно, что при переходе «богатая» – «бедная» смесь Re-содержащие катализаторы более активны, чем при переходе «бедная» – «богатая», а по суммарному накоплению кислорода лучшим оказался образец (№ 2). Отметим, что Re-содержащие образцы как в исходном, так и в состаренном состоянии превосходят серийный (№3) по кислородной емкости в 2 – 2,4 раза. Это означает, что они должны быть более активны в процессах, имеющих элементарные стадии взаимодействия с адсорбированным кислородом.

В табл. 3 приводятся характеристики «окна бифункциональности» 80% степени конверсии для исходных и состаренных натуральных Re-содержащих образцов в сравнении с серийным блоком.

Таблица 3

Окно бифункциональности 80%-ной конверсии CO и NO_x на исходных/состаренных Re-содержащих образцах нейтрализаторов
Table 3. The range of bifunctionality of 80% conversion of CO and NO_x on initial/ made old Re-containing samples of converters

Натурные образцы	Соотношение активных металлов	λ в зоне «богатой» смеси при 80% конверсии CO	λ в зоне «бедной» смеси при 80% конверсии NO _x	Величина окна 80% конверсии
1	Pd:Re=1:1	0.985/0.987	1.005/1.006	0.02/0.019
2	Pt:Re=1:1	0.985/0.987	1.008/1.004	0.023/0.017
3	Pd:Rh=5:1	0.992/0.994	1.007/1.006	0.015/0.012

Примечание: λ – соотношение топливо/воздух
Note: λ – ratio of fuel/air

По данным табл. 3 видно, что величина λ для исследуемых образцов не только соответствует нормам Евро-3, но и превосходит их: в исходном состоянии у образца (№ 2) и после старения – (№ 1, 2), следовательно, эти катализаторы эффективнее серийного образца. Эти значения хорошо согласуются с данными по накоплению кислорода, где предлагаемые системы также превосходят серийный образец.

Таким образом, результаты данной работы показывают, что Re-содержащие катализаторы эффективны в процессах:

окисления углеводородов – в свежем состоянии состав Re:Pt (№2), после старения – Re:Pd (№1);

окисления CO – состав Re:Pd (№1) после старения;

восстановления NO_x – состав Re:Pt (№2) свежий и после старения и состав Re:Pd (№1) свежий.

Re-содержащие системы обладают сопоставимой активностью с серийным образцом (№3), а катализатор состава Re:Pd (№1) кажется нам более предпочтительным с точки зрения долговечности работы катализатора. Все это указывает на принципиальную возможность полной замены дорогостоящего родия и частичной замены платины и палладия на более дешевый компонент – рений.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Ильин А.А., Ильин А.П., Курочкин В.Ю.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология 2010. Т. 53. Вып. 5. С. 90-93;
Ilyin A.A., Ilyin A.P., Kurochkin V.U. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2010. V. 53. N 5. P. 90-93 (in Russian).
2. Единообразные предписания, касающиеся сертификации транспортных средств в отношении выбросов вредных веществ в зависимости от топлива, необходимого для двигателей. ГОСТР 41.83-2004 (Правила ЕЭК ООН №83); The uniform instructions concerning certification of vehicles concerning emissions of harmful substances depending on fuel, necessary for engines. GOST P 41.83-2004 (I Rules UNECE N 83) (in Russian).
3. **Курзина И.А.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1998. Т. 41. Вып. 5. С. 67-71;
Kurzina I.A. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 1998. V. 41. N 5. P. 67-71 (in Russian).
4. **Аликин Е.А., Бочкарев С.Ю., Денисов С.П., Данченко Н.М., Рычков В.Н., Волков А.С., Карпов А.С.** // Катализ в промышленности. 2012. № 2. С. 25-34;
Alikin E.A., Bochkarev S.Yu., Denisov S.P., Danchenko N.M., Rychkov V.N., Volkov A.S., Karpov A.S. // Katal. v Promysl. 2012. N 2. P. 25-34 (in Russian).
5. Катализ в промышленности. / Под ред. В.Лич. М.: Мир. 1986. Т. 2. С. 292;
6. Catalysis in the industry. Ed. V. Lich. M.: Mir. 1986. V. 2. P. 292 (in Russian).
7. http://www.os1.ru/article/ecologist/2008_03_A_2008_11_21-18_13_06
8. **Che Seman Mahmood, Mohd. Ambar Yarmo, Sharifah Bee Derouane-Abd Hamid** // J. of Mol. Cat. A: Chemical. V. 161. N 1-2. P. 11-16.
9. **Дуплякин В.К.** // Пленарные доклады III конференции РФ и СНГ «Научные основы приготовления и технологии катализаторов». Ярославль. 1996г. С. 5-7;
Duplyakin V.K. // Plenary reports of III Russian Federation and CIS conference "Scientific bases of preparation and technology of catalysts". Yaroslavl. 1996. P. 5-7 (in Russian).
10. **Фесик Е.В., Заражевский В.И., Мальчиков Г.Д.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2012. Вып. 3. С. 83-87;
Fesik E.V., Zarazhevsky V.I., Malchikov G.D. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2012. N 3. P. 83-87 (in Russian).
11. **Фесик Е.В., Заражевский В.И., Мальчиков Г.Д.** // Изв. вузов. Химия и хим. техноогия. 2012. Вып. 4. С. 92-96.;
Fesik E.V., Zarazhevsky V.I., Malchikov G.D. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2012. N 4. P. 92-96 (in Russian).
12. **Бычек Е.А., Гребнев В.В., Заражевский В.И., Морозов А.Б., Мальчиков Г.Д.** // Катализ в промышленности. 2008. № 4. С. 26-31;
Bychek E.A., Grebnev V.V., Zarazhevsky V.I., Morozov A.B., Malchikov G.D. // Katal. v Prom. 2008. N 4. P. 26-31 (in Russian).
13. **Аликин Е.А.** Синтез, физико-химические и каталитические свойства наноструктурированных композиций Al₂O₃-Ce_xZr_{1-x}O_{2-δ} и катализаторов Pt, Pd, Rh/Al₂O₃-Ce_xZr_{1-x}O_{2-δ}. Дис. ... к.х.н. Екатеринбург. Урал. федерал. ун.-т. 2012. 121 с.;
Alikin E.A. Synthesis, physical and chemical and catalytic properties of the nanostructured compositions of Al₂O₃-Ce_xZr_{1-x}O_{2-δ} and catalysts Pt, Pd, Rh/Al₂O₃-Ce_xZr_{1-x}O_{2-δ}. Dissertation for candidate degree on chemical sciences. Yekaterinburg. UFU. 2012, 121 p. (in Russian).
14. **Порсин А.В.** Разработка термостабильного Me/Al₂O₃ (Me = Pt, Pd, Rh) катализатора, модифицированного оксидами Ce_xPr_{1-x}O₂, для очистки отходящих газов бензиновых двигателей. Дис. ... к.х.н. Томский гос. ун.-т. 2010. 129 с.;
Porsin A.V. Development of thermostable Me/Al₂O₃ (Me = Pt, Pd, Rh) the catalyst modified by Ce_xPr_{1-x}O₂ oxides for purification of flue gases of petrol engines. Dissertation for candidate degree on chemical sciences. TSU. 2010. 129 p. (in Russian).

Кафедра теории двигателей летательных аппаратов

В.И. Елизаров, Д.В. Елизаров, С.Г. Дьяконов

ПРИБЛИЖЕННЫЙ МЕТОД РАСЧЕТА ЧИСЛА ТЕОРЕТИЧЕСКИХ И ДЕЙСТВИТЕЛЬНЫХ СТУПЕНЕЙ РАЗДЕЛЕНИЯ ГАЗОВЫХ СМЕСЕЙ В ПРОЦЕССАХ АБСОРБЦИИ

(Казанский национальный исследовательский технологический университет)
e-mail: atpp.nchti@mail.ru

Предлагается простой метод приближенного расчета числа теоретических и действительных ступеней разделения газовых смесей в процессах абсорбции. При определении числа действительных ступеней разделения используется метод расчета эффективности ступени и аппарата на основе гидродинамической аналогии процессов переноса импульса и массы в барботажном слое. Приведенные примеры расчета числа теоретических и действительных ступеней разделения в процессах изотермической и неизотермической абсорбции показали удовлетворительное согласование полученных результатов с известными данными.

Ключевые слова: абсорбция, ступень разделения, эффективность

Основными расчетными параметрами процесса абсорбции являются размеры аппарата (диаметр и высота) и расход поглотителя. При расчете процесса абсорбции обычно задается расход и состав газовой смеси, начальная и требуемая конечная концентрация извлекаемого компонента, а также его начальная концентрация в жидкой фазе. Диаметр аппарата определяется по величине расхода газовой смеси, а высота аппарата со ступенчатым контактом фаз – по числу действительных ступеней разделения. Высота насадочного аппарата H рассчитывается в зависимости от высоты слоя насадки, которая находится по общему числу единиц переноса N_{or} и высоте единицы переноса h_{or} ($H=N_{or}h_{or}$) или по числу теоретических ступеней разделения N_T и высоте эквивалентной теоретической ступени (ВЭТС) [1]: $H=N_T h_{or}(ВЭТС)$.

При определении числа теоретических ступеней N_T используют различные методы: графические, аналитические, схема «от тарелки к тарелке», программные пакеты HySys, ChemCad и др. Для определения числа действительных ступеней разделения N_D используют значение эффективности (к.п.д.) аппарата, которая связывает число теоретических и действительных ступеней:

$$\eta_0 = N_T / N_D. \quad (1)$$

Значение η_0 обычно принимается из эксперимента или рассчитывается по эмпирическим данным [1, 2], получаемым в результате обобщения опыта эксплуатации действующих установок.

В действительности эффективность колонны является интегральной характеристикой процессов переноса в двухфазном слое на контактных устройствах и представляет собой среднее значение от эффективности всех ступеней:

$$\eta_0 = \sum_{i=1}^N \eta_i / N_D. \quad (2)$$

Эффективность ступени имеет сложную зависимость от конструкции контактного устройства, теплофизических и режимных параметров процесса.

В работе эффективность ступени предлагается определять на основе гидродинамической аналогии процессов переноса импульса и массы в барботажном слое [3-8] при полном перемешивании жидкости и перекрестном токе жидкости и газа на контактном устройстве:

$$\eta_i = 1 - \exp(-K_{yV_i} / G_i), \quad (3)$$

G_i – расход извлекаемого компонента газовой смеси на i -ой ступени ($\text{м}^3/\text{с}$).

Здесь

$$K_{yV} = (K_y A)_r, \quad \frac{1}{(K_y A)_r} = \frac{1}{(\beta A)_r} + \frac{m}{(\beta A)_ж}, \quad (4)$$

$(\beta A)_r, (\beta A)_ж$ – коэффициенты массоотдачи в газовой и жидкой фазах ($\text{м}^2/\text{с}$); A – поверхность переноса массы (м^2), m – коэффициент распределения, β – местный коэффициент массоотдачи ($\text{м}/\text{с}$).

$$(\beta A)_s = \frac{u_{*s} \left[(\rho_r w_0^2 / 2 + \rho_{жg} h_{CT}) S_0 - S_k \rho_r w_k^2 / 2 \right]}{\arctg \sqrt{R_{1s} S c_s} \sqrt{R_{1s} (\rho_s u_{*s}^2 + 2\sigma / R_s)}}, \quad (5)$$

$$R_{1s} = 11.6 u_s / u_{*s} \sqrt{C_{js} / 2},$$

$$u_r = w_0,$$

$$u_{rp} = u_{*ж} R_{1ж}^{1/2} (\pi/2 + R_{1ж}^{1/2}), \quad \text{Re}_s = 0,5 u_s h_\phi / 2 \nu_s,$$

$$C_{js} = 0.058 \text{Re}_s^{-0.2}, \quad u_{ж} = u_{rp},$$

$s = r$ – газовая фаза, $s = ж$ – жидкая фаза;

$$u_{*s} = 0.5 \left[(\rho_r (w_0^2 - w_k^2) + 2\rho_{жg} h_\phi) / \rho_s \right]^{1/2}.$$

Здесь S_k, S_0 – площадь сечения аппарата и свободное сечение тарелки; w_0, w_k – скорость газа в отверстиях тарелки и колонны; h_{CT} – высота столба жидкости на тарелке; σ – поверхностное натяжение; R_s – эквивалентный радиус отверстия;

$\rho_g, \rho_{ж}$ – плотность газа и жидкости; Re_s – число Рейнольдса; u_* – динамическая скорость трения в пограничном слое газа и жидкости на границе раздела фаз; R_1 – число Рейнольдса для вязкого слоя; $u_{гп}=u_{ж}$ – скорость жидкости на границе газовой струи (факела); u_g – скорость газа в струе.

Поверхность переноса массы $A=A_a Sc^{1/2}$ в уравнениях (5) находится по значению поверхности переноса импульса газа A_a [3, 5], которая определяется по величине потери энергии газового потока на «активном» входном участке барботажного слоя A_a . На этом участке передается основная масса вещества (до 75-100%) [9,10]. Потеря энергии газа на поверхности A_a определяется из уравнения баланса: $\Delta J_a = \bar{\tau} A = \Delta J_0 - \Delta J_{п}$, где $\bar{\tau}$ – среднее значение потока импульса на поверхности раздела A_a ; $\Delta J_{п}$ – потеря энергии газа в пенном слое пузырей; ΔJ_0 – потеря энергии в барботажном слое.

Пренебрегая потерей энергии газового потока на поверхности пузырей, в силу малой скорости движения пузырей и количества жидкости в пенном слое, $\Delta J_{п} \approx 0$, получим:

$$A_a = \frac{\Delta J_0}{\bar{\tau}} = \left[\left(\frac{\rho_g w_0^2}{2} + \rho_{ж} g h_{сг} \right) S_0 - \frac{\rho_g w_k^2}{2} S_k \right] \bar{\tau}^{-1},$$

где среднее значение $\bar{\tau}$ принимается в виде среднего значения потери импульса на трение и поверхностное натяжение на границе газовой струи (факела): $\bar{\tau} = \rho_{ж} u_{*ж}^2 + 2\bar{\sigma} / R_3$.

При определении скорости жидкости на границе раздела фаз рассматривается турбулентный пограничный слой на поверхности струи газа. Поток импульса поперек пограничного слоя считается постоянным, поле скорости в вязком подслое пограничного слоя имеет линейный характер:

$$\bar{\tau} = \rho_{ж} u_{*ж}^2 = \nu_{ж} \rho_{ж} \frac{\partial u_{ж}}{\partial y} = \nu_{ж} \rho_{ж} \frac{u_{гп} - u_1}{\delta_1}. \quad (6)$$

Здесь $\bar{\tau}$ – поток импульса в пограничном слое; $\nu_{ж}, \rho_{ж}$ – кинематическая вязкость и плотность жидкости; $u_{ж}$ – распределение скорости жидкости в пограничном слое; y – поперечная координата пограничного слоя; $u_{гп}, u_1$ – скорости жидкости на границе струи газа и на границе вязкого подслоя пограничного слоя; δ_1 – толщина вязкого подслоя. Из уравнения (6) следует:

$$u_{гп} = u_1 + u_{*ж} R_{1ж}, R_{1ж} = u_{*ж} \delta_1 / \nu_{ж}. \quad (7)$$

Для определения скорости жидкости на границе вязкого подслоя u_1 используем соотношение аналогии Рейнольдса:

$$j = \bar{\tau}(x_1 - x_0) / \rho_{ж}(u_1 - u_{\infty}), \quad (8)$$

где j – поток массы вещества в турбулентной области пограничного слоя; x_1, x_0 – концентрация

вещества на границе вязкого подслоя и в ядре барботажного слоя; u_{∞} – скорость жидкости за пределами турбулентного слоя ($u_{\infty}=0$).

Из уравнения (8) найдем движущую силу массоотдачи в турбулентной области пограничного слоя:

$$x_1 - x_0 = j \rho_{ж} u_1 / \bar{\tau}. \quad (9)$$

Поток массы вещества в диффузионном подслое:

$$j = \frac{D}{\delta_D} (x_{гп} - x_1), \quad (10)$$

где D – коэффициент молекулярной диффузии; δ_D – толщина диффузионного подслоя, связанная с толщиной вязкого в системе газ–жидкость соотношением $\delta_D = \delta_1 Sc_{ж}^{-1/2} = R_{1ж} \nu_{ж} Sc_{ж}^{-1/2} / u_{*ж}$; $x_{гп}$ – концентрация вещества на границе раздела фаз; $Sc_{ж}$ – число Шмидта для жидкой фазы.

Уравнение (10) перепишем в виде:

$$x_{гп} - x_1 = j R_{1ж} Sc_{ж}^{1/2} / u_{*ж}. \quad (11)$$

Сложим уравнения (9) и (11), получим:

$$x_{гп} - x_0 = j \frac{\rho_{ж} u_1}{\bar{\tau}} \left(1 + \frac{R_{1ж} \bar{\tau} Sc_{ж}^{1/2}}{\rho_{ж} u_1 u_{*ж}} \right) \quad (12)$$

Поток вещества в турбулентном пограничном слое $j = \beta (x_{гп} - x_0)$.

Подставим в уравнение (12) значения потока j и напряжения $\bar{\tau} = \rho_{ж} u_{*ж}^2$, а в скобках

$\bar{\tau} = \nu_{ж} \rho_{ж} \frac{u_1}{\delta_{1ж}}$, найдем

$$\beta_{ж} = \frac{u_{*ж}^2}{u_1} \frac{1}{1 + Sc_{ж}^{1/2}}. \quad (13)$$

Сопrotивление массоотдачи в вязком подслое турбулентного пограничного слоя записывается в виде:

$$\frac{1}{\beta_s} = \int_0^{\delta_{1s}} \frac{dy}{D_s + D_{Ts}}. \quad (14)$$

Коэффициент турбулентной диффузии D_{Ts} , согласно модели диффузионного пограничного слоя [11], запишем в виде:

$$D_{Ts} = u_{*s} \delta_{1s} (y / \delta_{1s})^2 \quad (15)$$

Здесь вместо пульсационной скорости принимаем динамическую скорость трения u_{*s} .

Из уравнения (14) с учетом коэффициента турбулентной диффузии (15), найдем

$$\beta_s = \frac{u_{*s}}{\arctg \sqrt{R_{1s} Sc_s} \sqrt{R_{1s} Sc_s}}.$$

Разлагая тригонометрическую функцию в ряд, считая для жидкости $Sc_{ж} \approx 10^3$, получим

$$\arctg \sqrt{R_{1ж} Sc_{ж}} \approx \frac{\pi}{2}, \beta_{ж} = u_{*ж} / \frac{\pi}{2} R_{1ж}^{1/2} Sc_{ж}^{1/2}. \quad (16)$$

Сравнивая выражения (13) и (16) и, допус-

кая $1 + Sc_{ж}^{1/2} \approx Sc_{ж}^{1/2}$, найдем значение u_1 , а по уравнению (7) значение $u_{ГР}$:

$$u_1 = \frac{\pi}{2} u_{*ж} R_{1ж}^{1/2}.$$

Динамическая скорость трения на границе газового факела определяется из обобщенного уравнения Бернулли для вязкой среды:

$$P_0 + \frac{\rho_{Г} w_0^2}{2} = P_k + \frac{\rho_{Г} w_n^2}{2} + \Delta P_T, \text{ где } P_0, P_k, w_0, w_n - \text{давление, средняя скорость газа в сечении входа и сечении распада факела на пузыри, } \Delta P_T = \bar{\tau} - \text{потеря импульса газа на трение на поверхности факела без учета сил внутреннего трения.}$$

$\Delta P_T = \rho_{Г} u_{*Г}^2 = \rho_{ж} u_{*ж}^2$; $P_0 - P_k = \rho_{ж} g h_{\phi}$; $w_n = w_k / \varphi$, где h_{ϕ} – высота факела, φ – газосодержание барботажного слоя.

Уравнения для расчета числа действительных ступеней разделения

Для определения числа ступеней разделения вводится в рассмотрение относительная величина степени извлечения компонента. Относительная величина степени извлечения компонента жидкой и газовой фазы представляет собой отношение между количеством извлеченного на ступени компонента и количеством этого компонента, поступающего на ступень при противотоке:

по газовой фазе

$$\varphi_{yi} = (G_{i-1} y_{i-1} - G_i y_i) / G_{i-1} y_{i-1},$$

по жидкой фазе

$$\varphi_{xi} = (L_i x_i - L_{i+1} x_{i+1}) / L_{i+1} x_{i+1},$$

где G_i, L_i – расход газовой и жидкой смеси на выходе; а G_{i-1}, L_{i+1} – на входе ступени; y_i, x_i – концентрация компонента в газовой и жидкой фазах на выходе, а y_{i-1}, x_{i+1} – на входе ступени.

Относительная степень извлечения на первой с низа ступени (отсчет ступеней снизу вверх) по газовой и жидкой фазам составляет:

$$\varphi_{y1} = \frac{G_0 y_0 - G_1 y_1}{G_0 y_0}; \varphi_{x1} = \frac{L_1 x_1 - L_2 x_2}{L_2 x_2}; \quad (17)$$

Количество извлекаемого компонента на первой ступени по газовой и жидкой фазам равно:

$$G_1 y_1 = (1 - \varphi_{y1}) G_0 y_0, L_1 x_1 = L_2 x_2 (1 + \varphi_{x1}) \quad (18)$$

На второй ступени степень извлечения по газовой и жидкой фазам составляет:

$$\varphi_{y2} = \frac{G_1 y_1 - G_2 y_2}{G_1 y_1}, \varphi_{x2} = \frac{L_2 x_2 - L_3 x_3}{L_3 x_3}. \quad (19)$$

Используя выражения (18) в уравнениях (19), найдем:

$$\frac{G_2 y_2}{G_0 y_0} = (1 - \varphi_{y1})(1 - \varphi_{y2}), \frac{L_1 x_1}{L_3 x_3} = (1 + \varphi_{x1})(1 + \varphi_{x2}).$$

Поступая аналогично при определении степени извлечения на третьей ступени, получим:

$$\frac{G_3 y_3}{G_0 y_0} = (1 - \varphi_{y1})(1 - \varphi_{y2})(1 - \varphi_{y3}),$$

$$\frac{L_1 x_1}{L_4 x_4} = (1 + \varphi_{x1})(1 + \varphi_{x2})(1 + \varphi_{x3}).$$

Продолжая процесс преобразований до N -ой ступени, приходим к уравнениям:

$$\frac{G_N y_N}{G_0 y_0} = \prod_{i=1}^N (1 - \varphi_{yi}), \frac{L_1 x_1}{L_N x_N} = \prod_{i=1}^N (1 + \varphi_{xi}). \quad (20)$$

В частном случае, когда степень извлечения на ступенях одинакова или равна среднему значению $\varphi_{yi} = \bar{\varphi}_y, \varphi_{xi} = \bar{\varphi}_x$, из уравнений (20) получим

$$\frac{G_N y_N}{G_0 y_0} = (1 - \bar{\varphi}_y)^N, \frac{L_1 x_1}{L_N x_N} = (1 + \bar{\varphi}_x)^N.$$

Логарифмируя эти выражения, получим число действительных ступеней разделения в расчетах по газовой N_G или жидкой фазам $N_{ж}$:

$$\ln \frac{G_N y_N}{G_0 y_0} = N \ln(1 - \bar{\varphi}_y), \ln \frac{L_1 x_1}{L_N x_N} = N \ln(1 + \bar{\varphi}_x);$$

$$N_G = \ln \frac{G_N y_N}{G_0 y_0} / \ln(1 - \bar{\varphi}_y), N_{ж} = \ln \frac{L_1 x_1}{L_N x_N} / \ln(1 + \bar{\varphi}_x). \quad (21)$$

Метод приближенного расчета числа ступеней разделения при изотермической абсорбции

Рассмотрим метод расчета ступеней разделения газовой смеси, поступающей в абсорбер в количестве G_0 кмоль/ч с начальной концентрацией y_0 моль.доли, давлением P_0 МПа.

На орошение подается абсорбент с концентрацией извлекаемого вещества x_N (моль.доли) при температуре t (°C). Требуемая степень извлечения компонента в аппарате составляет $s = (G_0 y_0 - G_k y_k) 100 / G_0 y_0, \%$, где $G_0 y_0, G_k y_k$ – количество извлекаемого вещества в газовой смеси на входе и выходе аппарата.

Из уравнения материального баланса определяется количество извлекаемого вещества $M = s G_0 y_0$ (кмоль/ч), величина расхода газа G_k на выходе аппарата $G_k = G_0 - M$ и конечная концентрация газа $y_k = (G_0 y_0 - M) / G_k$.

Определяется константа фазового равновесия $m_{px} = y^* / x$, и равновесная концентрация компонента в жидкости $x^* = P_1 / m_{px}$, где $P_1 = P_0 y_0$ – парциальное давление компонента в поступающем газе.

Определяется расход абсорбента. Если расход абсорбента на входе задан $L = L_H$, то на выходе аппарата $L_k = L_H + M$. Если расход не задан, то сначала находится $L = L_{\min}$. Полагая, что при минимальном расходе абсорбента на выходе аппарата достигается равновесие и концентрация $x_k = x^*(y_0)$, запишем $L_{\min} = M / x^*$.

Принимая коэффициент избытка ороше-

ния $\beta=1.3$, получим расход абсорбента на входе в аппарат: $L_H=1.3L_{\min}$. Расход абсорбента на выходе $L_k=L_H+M$, а концентрация компонента в уходящей жидкости $x_k=M/L_k$.

Определяется средняя концентрация газа, а по уравнению рабочей линии средняя концентрация жидкости в аппарате x_{CP} :

$$y_{CP} = \frac{y_0 + y_k}{2}, y_{CP} = \frac{(y_0 - \ell_0 x_k) - (y_0 - \ell_0) x_{CP}}{(1 - \ell_0 x_k) - (1 - \ell_0) x_{CP}}, \quad (22)$$

где $\ell_0 = L_k/G_0$.

Определяется средний расход жидкости и газа: $G_{CP} = (G_0 + G_k)/2$, $L_{CP} = (L_H + L_k)/2$,

Для ступени, расположенной в области средних значений параметров процесса составляется уравнение материального баланса:

$$L_{CP} \cdot x_{CP} + G_{CP} y_{CP} = Lx + Gy. \quad (23)$$

Пренебрегая изменением расхода жидкости и газа на ступени, принимается $L=L_{CP}$, $G=G_{CP}$. Здесь x , y – концентрации жидкости и газа, покидающих ступень; x_{CP} , y_{CP} – концентрации жидкости и газа, поступающих на ступень.

Из уравнения (23) выразим значение y :

$$y = y_{CP} + L(x_{CP} - x)/G.$$

Введем эффективность ступени при средних значениях параметров жидкой фазы $E_x = (x - x_{CP})/(x^* - x_{CP})$.

$$\text{Отсюда} \quad x = x_{CP} + E_x(x^* - x_{CP}). \quad (24)$$

Подставляя значение x из (24) в (23), получим

$$y = y_{CP} - \frac{L}{G} E_x(x^* - x_{CP}). \quad (25)$$

Записывается уравнение равновесия в виде $x^* = y/m_{xy}$ и, подставляя его в (25), получим:

$$y = \left(y_{CP} + \frac{L}{G} E_x x_{CP} \right) / \left(1 + \frac{L}{G} \frac{E_x}{m_{xy}} \right) \quad (26)$$

Эффективность E_x , выраженная в концентрациях газовой фазы E_y , равна [1, 8]:

$$E_x = \frac{E_y}{A_* + (1 - A_*)E_y}, \quad (27)$$

$A_* = \frac{L_k}{G_0 m_{xy}}$ – фактор процесса массопередачи.

Определяется степень извлечения компонента на ступени при средних значениях параметров:

$$\bar{\varphi}_y = (y_{CP} - y)/y_{CP}, \quad (28)$$

где значение y находится из уравнения (26).

По уравнению (21) и значению $\bar{\varphi}_y$ (28) находится число действительных ступеней разделения N_d . При значении $E_x=1$ из уравнений (21), (26), (28) находится число теоретических ступеней N_T .

Пример 1 [1]. Рассчитать число теоретических ступеней и высоту насадочного абсорбера для поглощения CO_2 водой из газа состава (объемных %): $\text{CO}_2=30.2$; $\text{CO}=4$; $\text{H}_2=48$; $\text{N}_2=17.8$. Расход газа $G_0=905$ кмоль/ч, давление 1.6 МПа. На орошение подается вода с температурой 25°C и концентрацией CO_2 ($x_N = 0$). Требуемая степень извлечения составляет $s=95\%$.

Мольная доля двуокиси углерода в поступающем газе $y_0=0.302$, а его количество $G_0 y_0 = 905 \cdot 0.302 = 273$ кмоль/ч.

Количество поглощенной двуокиси углерода CO_2 $M=273 \cdot 0.95=259$ кмоль/ч; $G_k=G_0 - M=646$ кмоль/ч; $y_k=(G_0 y_0 - M)/G_k=14/646=0.02168$ моль.доли.

Константа фазового равновесия [1] при $t=25^\circ\text{C}$:

$m_{px} = 170$ МПа, $x^*(y) = 0.483/170 = 0.00284$ моль.доли.

Минимальный расход абсорбента $L_{\min} = 259/0.00284 = 91200$ кмоль/ч.

Расход абсорбента на входе в аппарат $L_H=1.3L_{\min}+M=122000+259=122259.5$ кмоль/ч.

Концентрация CO_2 в уходящей жидкости $x_k=259/122259.5=0.002118$ моль.доли.

Средняя концентрация газа и жидкости по уравнениям (22):

$y_{CP} = (0.302 + 0.02168) / 2 = 0.162$ моль.доли, $x_{CP} = 0.00088$ моль.доли.

Средний расход газа и жидкости:

$G_{CP} = (905 + 646)/2 = 775.5$ кмоль/ч; $L_{CP} = (122259 + 122000)/2 = 122129.5$ кмоль/ч.

Для расчета числа теоретических ступеней принимаем эффективность $E_x=1$, тогда концентрация газа, уходящего со ступени (26):

$y = (0.162 + 157.48 \cdot 0.00088) / (1 + 157.48/105) = 0.12$ моль.доли.

Здесь $L_{CP} = G_{CP} = 122129.5/775.5 = 157.48$, $m_{xy} = m_{px}/P_0 = 167.5/1.6 = 105$ [1].

Степень извлечения CO_2 на ступени (28) $\bar{\varphi}_y = (0.162 - 0.12)/0.162 = 0.259$.

Число теоретических ступеней по уравнению (21) равно:

$$N_T = \frac{\ln 14 / 273}{\ln(1 - 0.259)} = \frac{\ln 0.05}{\ln 0.74} = \frac{-3}{-0.3} = 10.$$

Для определения высоты слоя насадки выбираем регулярную рулонную насадку [12, 13], для которой ВЭТС (высота эквивалентная теоретической ступени), получена равной 0,4 м. Тогда высота слоя данной насадки $H=10 \cdot 0.4=4$ м.

Для насадки из колец Рашига диаметром 50 мм внавал высота слоя получена через число N_{or} и высоту единицы переноса h_{or} , $H=N_{or}h_{or}=5$ м [1]. ВЭТС для такой насадки равна $ВТЭС=H/N_T=5/10=0.5$ м.

По предложенному методу проведен расчет числа действительных ступеней разделения рассматриваемой газовой смеси в колонне с ситчатыми тарелками диаметром 3.2 м, свободным сечением $F_c=8.2\%$.

При средних значениях параметров в колонне $x_{CP}, y_{CP}, L_{CP}, G_{CP}, t$ по уравнениям (4), (5) определяются кинетические параметры массопереноса по жидкости и газу: $\beta_{ж}=0.0265$ м/с; $\beta_{г}=68$ м/с; $K_I=0.00682$ м/с; поверхность массопередачи $A=A_a S_{ж}^{1/2}=1.221 \cdot 28.3=34.5$ м² ($S_{ж}=800$); кинетический параметр $K_I A=0.235$ м³/с, расход газа $G=(775.5 \cdot M)/\rho_I=(775.5 \cdot 44)/(3600 \cdot 13.2)=0.3264$ м³/с. Здесь M – молекулярная масса CO₂, ρ_I – плотность газа при давлении $P=1.6$ МПа.

Эффективность ступени (к.п.д.) по уравнению (3) $E_y=\eta=0.51$. Эффективность ступени, выраженная в концентрациях жидкой фазы $E_x=0.41$; концентрация газа, уходящего со ступени, согласно уравнению (26) $y=0.1355$ моль.доли; степень извлечения $\bar{\varphi}_y=(0.162-0.1355)/0.162=0.1636$. Число

$$N_D = \frac{\ln G_k y_k / G_0 y_0}{\ln(1 - \bar{\varphi}_y)} = \frac{\ln 14 / 273}{\ln(1 - 0.1636)} = \frac{-3}{-0.1786} = 16.8 \approx 17.$$

С помощью программного пакета Nусys, с расчетным к.п.д. тарелки (принимается одинаковым для всех ступеней) $\eta=0.51$ и числом действительных ступеней разделения $N_D=17$ проведен расчет концентраций компонентов газовой смеси по высоте колонны по схеме «от тарелки к тарелке». Значения концентрации диоксида углерода на выходе колонны $y_k=0.0047$ моль.доли, концентрация CO₂ на выходе абсорбента $x_k=0.0022$ моль.доли. Расчетное количество поглощенного диоксида углерода $M_p=L_H \cdot x_k=122259 \cdot 0.0022=269$ кмоль/ч. Степень извлечения составляет 98%.

Пример 2. Расчет процесса адиабатической абсорбции [14].

Абсорбцию паров *n*-гексана из смеси с метаном предполагается проводить парафинистым поглотительным маслом, содержащим 1% (моль) гексана. Концентрация гексана в исходной смеси 18% (моль), ее расход 0.1 кмоль/с, температура 25°C. Расход поглотительного масла 0.07 кмоль/с.

Процесс абсорбции протекает при нормальном давлении в адиабатических условиях. Начальная температура абсорбента 25°C, его теплоемкость 300 кДж/кмоль·К. Требуемая степень извлечения гексана $s=95\%$. Летучестью масла и растворимостью в нем метана пренебречь.

Равновесное распределение гексана между поглотительным маслом и метаном описывается зависимостью [14]:

$$y^* = 9930 x \exp\left(-\frac{2637.5}{224.37 + t}\right), \text{ моль.доли,} \quad (29)$$

где t – температура, °C.

Мольные энтальпии жидкости и газа определяются по уравнениям [14]:

$$i = [196x + 300(1-x)]t, \\ I = [196y + 35.9(1-y)]t + 31200y \quad (30)$$

где i, I – соответственно энтальпия жидкости и газа.

Существующий метод расчета [14] представляет собой итерационный процесс по схеме «от тарелки к тарелке» при заданном числе теоретических ступеней N_T . На каждом этапе расчета от тарелки к тарелке методом последовательных приближений уточняются параметры материального и теплового балансов. При достижении заданной степени извлечения получают число теоретических тарелок. Если требования не выполняются, то задается новое число N_T и процедура поиска повторяется до достижения заданной степени извлечения.

Здесь предлагается приближенный метод, исключающий расчет по схеме «от тарелки к тарелке», внешний цикл по определению количества ступеней N_T , сохраняется лишь процедура последовательных приближений по определению температуры в области средних значений параметров процесса.

1. Примем в качестве первого приближения температуру газа на выходе равной $t_H=27^\circ\text{C}$.

Из уравнений материального баланса найдем:

$$M = sG_{HyH} = 0.95 \cdot 0.1 \cdot 0.18 = 0.0171, \text{ кмоль/с;}$$

$$G_k = G_H - M = 0.1 - 0.0171 = 0.0829, \text{ кмоль/с;}$$

$$L_k = L_H + M = 0.07 + 0.0171 = 0.0871, \text{ кмоль/с;}$$

$$x_k = \frac{L_k - L_H(1 - x_H)}{L_k} = \frac{0.0871 - 0.07(1 - 0.01)}{0.0871} =$$

$$0.2044, \text{ моль. доли;}$$

$$y_k = \frac{G_k - G_H(1 - y_H)}{G_k} = \frac{0.0829 - 0.1(1 - 0.18)}{0.0829} =$$

$$= 0.01086, \text{ моль. доли.}$$

По уравнениям (30) определяются конечная энтальпия газа при $t=27^\circ\text{C}$ и температура жидкости при x_k : $I_k=1360$ кДж/кмоль; $t_{ж.к}=46.7^\circ\text{C}$.

2. Вычисляется средняя температура в аппарате $t_{CP}=(27+46.7)/2=36.85^\circ\text{C}$ и коэффициент распределения в уравнении равновесия (29) при $t_{CP}=36.85^\circ\text{C}$:

$$m_y = 9930 \exp\left(-\frac{2637.55}{224.37 + t_{CP}}\right) = 0.325$$

3. Определяется средняя концентрация газа и жидкости в аппарате

$$y_{CP} = (y_H - y_k)/2 = (0.18 + 0.01086)/2 = 0.09543, \text{ моль. доли.}$$

Среднее значение концентрации жидкости находится из уравнения материального баланса (29) при $y=y_{CP}$, $x_{CP}=0.082$, моль.доли

Средние величины расходов равны:

$$G_{CP}=(0.1+0.0829)/2=0.09145 \text{ кмоль/с};$$

$$L_{CP}=(0.07+0.0871)/2=0.07855 \text{ кмоль/с}.$$

4. При средних значениях параметров вычисляются энтальпия газа и температура жидкости:

$$I_{CP}=[196 y_{CP} + 35.9(1 - y_{CP})]t_{CP} + 31200 y_{CP};$$

$$i_{CP}=[196 x_{CP} + 300(1 - x_{CP})]t_{ж.ср};$$

$$t_{ж.ср} = \frac{i_{CP}}{196 x_{CP} + 300(1 - x_{CP})}; \quad i_{CP}^{(2)} = \frac{G_H I_H + L_H i_H - G_{CP} I_{CP}}{L_{CP}};$$

$$I_{CP}^{(2)} = [196 \cdot 0.09543 + 35.9(1 - 0.09543)]36.85 + 31200 \cdot 0.09543 = 4863 \text{ кДж/кмоль};$$

$$i_{CP}^{(2)} = \frac{0.1 \cdot 7230 + 0.07 \cdot 7470 - 0.09145 \cdot 4863}{0.07855} = 10199.87 \text{ кДж/кмоль};$$

$$t_{ж.ср}^{(2)} = \frac{i_{CP}^{(2)}}{196 x_{CP} + 300(1 - x_{CP})} = \frac{10199.87}{291.47} = 35^\circ\text{C}$$

Определяется следующее приближение $t_{ж.ср}^{(3)}$, используя $t_{ж.ср}^{(2)}$:

$$I_{CP}^{(3)} = 196 \cdot 0.09543 + 35.9(1 - 0.9543) \cdot 35 + 31200 \cdot 0.08543 = 4768.35 \text{ кДж/кмоль};$$

$$i_{CP}^{(3)} = \frac{723 + 522.9 - 0.09145 \cdot 4768.35}{0.07855} = 10310.6$$

$$\text{кДж/кмоль}; \quad t_{ж.ср}^{(3)} = \frac{10310.6}{291.47} = 35.37^\circ\text{C}$$

Принимаем для расчета $t_{ж.ср}=35^\circ\text{C}$. Тогда

$$m_{yx}^{(3)} = 9930 \exp\left(-\frac{2697.55}{224.37 + 35}\right) = 0.302.$$

5. Определяется концентрация газа, уходящего со ступени при средних значениях параметров и эффективности $E_x=1$:

$$y = (0.09543 + 0.859 \cdot 0.082) / \left(1 + \frac{0.859}{0.302}\right) = 0.044 \text{ моль.доли}.$$

6. Степень извлечения гексана на ступени при средних значениях параметров составляет:

$$\bar{\varphi}_y = \frac{y_{CP} - y}{y_{CP}} = \frac{0.09543 - 0.044}{0.09543} = 0.539.$$

7. Число теоретических ступеней будет равно:

$$N_T = \ln \frac{G_k y_k}{G_H y_H} / \ln(1 - \bar{\varphi}_y) = \ln \frac{0.0829 \cdot 0.01086}{0.1 \cdot 0.18} / \ln 0.46 = 3.86.$$

Принимаем 4 теоретические ступени.

В работе [14] приводится итерационный расчет от тарелки к тарелке на двух теоретических ступенях. При этом степень извлечения газовой смеси составляет $s=0.885$.

По предлагаемому методу приведем расчет теоретических ступеней при заданной степени извлечения $s=0.885$ и условиях примера.

Из уравнений материального баланса получим:

$$M=0.885 \cdot 0.1 \cdot 0.18=0.01593 \text{ кмоль/с};$$

$$G_k=0.08407 \text{ кмоль/с}; \quad L_k=0.08593 \text{ кмоль/с};$$

$$x_k=0.935 \text{ моль.доли}; \quad y_k=0.0246 \text{ моль.доли}.$$

Из уравнений теплового баланса имеем:

$$I_k=1843 \text{ кДж/кмоль}; \quad i_k=12695.8 \text{ кДж/кмоль};$$

$$t_{ж.к}=45.366^\circ\text{C}.$$

3. Средняя температура, концентрация газа и жидкости равны:

$$t_{CP}^{(1)} = 36.18^\circ\text{C}; \quad y_{CP}=0.102 \text{ моль.доли};$$

$$x_{CP}=0.079 \text{ моль.доли};$$

$$L_{CP}=0.07796 \text{ кмоль/с}; \quad G_{CP}=0.092 \text{ кмоль/с}$$

4. При средних значениях параметров вычисляем энтальпию газа и жидкости: $I_{CP}^{(2)}=5074.6$ кДж/кмоль; $i_{CP}^{(2)}=9992.8$ кДж/кмоль; $t_{ж.ср}^{(2)}=34.25^\circ\text{C}$

Найдем третье приближение температуры жидкости при $t_{ж.ср}^{(2)}=34.25^\circ\text{C}$, получим $I_{CP}^{(3)}=4871.2$ кДж/кмоль; $i_{CP}^{(3)}=10114.8$ кДж/кмоль; $t_{ж.ср}^{(3)}=34.7^\circ\text{C}$

Принимаем $t_{CP}=35^\circ\text{C}$.

Константа фазового равновесия при этой температуре равна $m_{yx}=0.302$.

5. Концентрация уходящего со ступени газа, согласно (22), равна $y=0.04$ моль.доли.

6. Степень извлечения гексана на ступени $\bar{\varphi}_y=0.6$.

7. Число теоретических ступеней будет равно:

$$N_T = \ln \frac{0.08407 \cdot 0.0246}{0.1 \cdot 0.18} / \ln(1 - 0.6) = \frac{\ln 0.1099}{\ln 0.4} = \frac{-2.2}{-0.9163} = 2.4$$

Принимаем число теоретических ступеней $N_T=2$, что согласуется с результатами потарелочного расчета [14].

ЛИТЕРАТУРА

1. **Рамм В.М.** Абсорбция газов. М.: Химия. 1976. 656 с.; **Ramm V.M.** Absorption of gases. M.: Khimiya. 1976. 656 p. (in Russian).
2. Расчет основных процессов и аппаратов нефтепереработки. Справочник. / Под ред. Судакова Е.Н. М.: Химия. 1979. 568 с.; Calculations of basic processes and equipment of oil processing. / Ed. Sudakov E.N. M.: Khimiya. 1979. 568 p. (in Russian).
3. **Дьяконов С.Г.** Теоретические основы проектирования промышленных аппаратов химической технологии на базе сопряженного физического и математического моделирования. Казань: КГТУ. 2009. 456 с.; **Dyakonov S.G.** Theoretical foundations of the design of industrial apparatus of chemical technology based on coupled physical and mathematical modeling. Kazan: Kazan Nation. Research Technol. Univers. 2009. 456 p. (in Russian).
4. **Дьяконов С.Г.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1990. Т. 33. Вып. 4. С. 108-111; **Dyakonov S.G.** // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 1990. V. 33. N 4. P. 108-111 (in Russian).

5. **Дьяконов С.Г.** // Теор. основы хим. технол. 1991. Т. 25. № 6. С. 783-795;
Dyakonov S.G. // Theor. Osnovy Khim. Tekhnologii. 1991. V. 25. N 6. P. 783-795 (in Russian).
6. **Дьяконов С.Г.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1991. Т. 34. Вып. 8. С. 3-13;
Dyakonov S.G. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 1991. V. 34. N 8. P. 3-13 (in Russian).
7. **Лаптев А.Г.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1991. Т. 34. Вып. 6. С. 97-101;
Laptev A.G. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 1991. V. 34. N 6. P. 97-101 (in Russian).
8. **Кафаров А.В.** Основы массопередачи: 2-е изд., перераб. и доп. М.: Высшая школа. 1972. 496 с.;
Kafarov V.V. Fundamentals of mass transfer. M.: Vysshaya Shkola. 1972. 496 p. (in Russian).
9. **Васильев А.С.** // Теор. основы хим. технол. 1967. Т. 1. № 3. С. 349-352;
Vasiliev A.S. // Theor. Osnovy Khim. Tekhnologii. 1967. V. 1. N 3. P. 349-352 (in Russian).
10. **Колтунова Л.Н.** // Теор. Основы хим. технол. 1982. Т. 16. № 2. С. 161-166;
Koltunova L.N. // Theor. Osnovy Khim. Tekhnologii. 1982. V. 16. N 2. P. 161-166 (in Russian).
11. **Левич В.Г.** Физико-химическая гидродинамика. М.: Наука. 1959. 537 с.;
Levich V.G. Physical-chemical hydrodynamics. M.: Nauka. 1959. 537 p. (in Russian).
12. **Дьяконов С.Г.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2003. Т. 46. Вып. 5. С. 143-147;
Dyakonov S.G. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2003. V. 46. N 5. P. 143-147 (in Russian).
13. **Дьяконов С.Г.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2003. Т. 46. Вып. 5. С. 148-151;
Dyakonov S.G. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2003. V. 46. N 5. P. 148-151 (in Russian).
14. Основные процессы и аппараты химической технологии: Пособие по проектированию: 3-е изд. стереотип. / Под ред. Дытнерского Ю.И. М.: Альянс. 2007. 496 с.;
Basic processes and apparatuses of chemical technology: Textbook on design: / Ed. Dytnersky Yu.I. M.: Alyans. 2007. 496 p. (in Russian).

Кафедра автоматизации технологических процессов и производств

УДК 621.929.6:531.3

М.В. Волков, М.Ю. Таршис, А.И. Зайцев

ИССЛЕДОВАНИЕ СМЕСИТЕЛЯ СЫПУЧИХ МАТЕРИАЛОВ ОТКРЫТОГО ТИПА С РАБОЧИМИ ЛОПАСТЯМИ

(Ярославский государственный технический университет)
e-mail: mutarshis@yahoo.com

Исследуется процесс смешивания в смесителе открытого типа с перемешивающими лопастями. Устанавливаются механизмы процесса. Полученные кривые смешивания аппроксимируются с помощью экспонент.

Ключевые слова: смеситель, исследование, критерий, однородность

Приготовление однородных сыпучих смесей связано с рядом трудностей. Основная из них – сегрегация частиц смешиваемых компонентов по физико-механическим свойствам: их средним размерам, плотностям и геометрическим формам. Причина сегрегации в циркуляционных смесителях в том, что более плотные частицы «тонут» в разреженном поверхностном потоке, а мелкие просачиваются через слой более крупных частиц. Таким образом, более плотные и более мелкие частицы локализуются в центре циркуляции, а остальные – в поверхностном слое и слое, прилегающем к стенке корпуса. Это приводит к появлению ядра сегрегации, имеющего форму, близкую

к эллиптической. Для подавления сегрегации используются как конструктивные методы (установка перемешивающих элементов в области сегрегации), так и технологические, например, поочередная подача компонентов по мере увеличения плотности и размеров их частиц. К устройствам, в которых могут быть реализованы оба метода, относится смеситель открытого типа [1]. Рабочая емкость смесителя (рис. 1), образована укрепленными на горизонтальном валу дисками 1 и огибающей их и ролики (натяжные 2 и приводной 3) бесконечной лентой 4. Перемешивающие лопасти 5 установлены на сосной валу спиральной ленте 6, связанной с дисками.

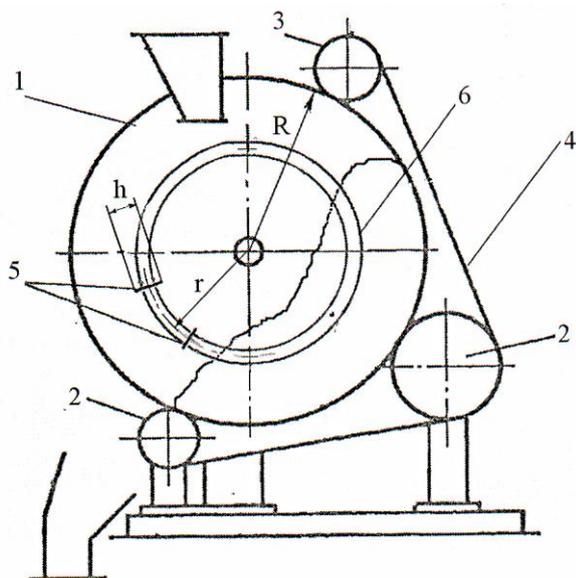


Рис. 1. Схема смесителя
Fig. 1. The scheme of the mixer

В соответствии с методом системно-структурного анализа [2], этапу выбора метода математического моделирования физико-механической системы предшествуют качественные исследования механизмов процессов, происходящих в системе. Целью исследований смесителя [1] являлось установление доминирующих механизмов процесса смешивания и возможностей подавления процессов сегрегации. Исследования процесса смешивания осуществлялись бесконтактным методом [3] с использованием фотосъемки поперечного сечения смеси с последующей компьютерной обработкой фотоизображений. Применялся интегральный критерий однородности смеси V_c^i [4], являющийся функцией размера пробы s в диапазоне возможных значений $0 \leq s \leq S$, где S – площадь поперечного сечения слоя смеси. Исследования проводились при следующих параметрах смесителя: ширина рабочей зоны камеры $B = 0,05$ м, радиус рабочей поверхности $R = 0,117$ м, число вспомогательных лопастей $z=8$, частота вращения дисков 30 об/мин, радиус установки лопастей $r = [0,06; 0,07; 0,08; 0,1]$ м, высота лопасти $h = [0,02; 0,03]$ м. Параметры компонентов: средние диаметры частиц фракций (проса и чечевицы) $d_1=2 \cdot 10^{-3}$ м, $d_2=3 \cdot 10^{-3}$ м, отношение максимального размера семян чечевицы к минимальному: $d_2^{\max}/d_2^{\min} = 2$, насыпные плотности соответственно $\rho_1 = 850$ кг/м³, $\rho_2 = 870$ кг/м³, коэффициенты загрузки $k_3 = [0,3; 0,4]$, концентрация смеси $c = [0,35; 0,5]$, число оборотов дисков $N \in [1, 2, 3, 4, 5, 10, 15, 25, 40]$, об.

Результаты исследований представлены на рис. 2 – 4. На них показаны кривые, отражающие связь интегрального критерия однородности с

числом оборотов дисков при различных параметрах смесителя и смеси.

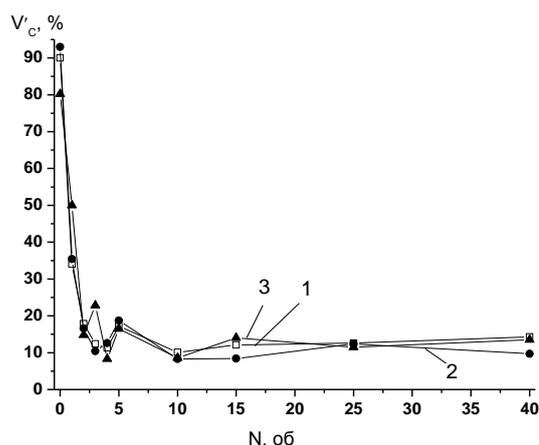


Рис. 2. Зависимость критерия однородности от числа оборотов дисков $c = 0,35$, $h = 0,02$ м, 1 – $r = 0,08$ м, 2 – $r = 0,07$ м, 3 – $r = 0,08$ м

Fig. 2. Dependence of homogeneity factor on the number of revolutions of disks $c = 0,35$, $h = 0,02$ м, 1 – $r = 0,08$ м, 2 – $r = 0,07$ м, 3 – $r = 0,08$ м

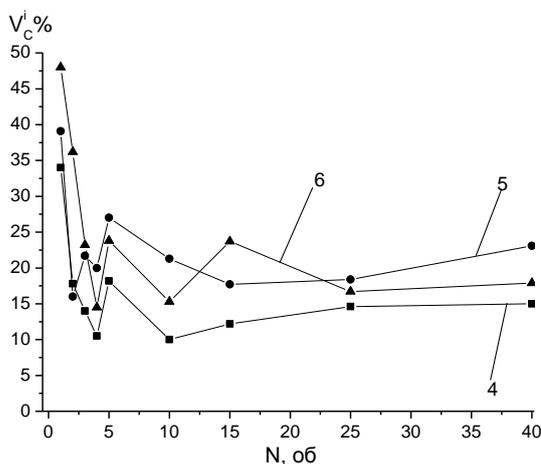


Рис. 3. Зависимость критерия однородности от числа оборотов дисков $c = 0,5$, $h = 0,02$ м, 4 – $r = 0,08$ м, 5 – $r = 0,07$ м, 6 – $r = 0,06$ м

Fig. 3. Dependence of homogeneity factor on the number of revolutions of disks $c = 0,5$, $h = 0,02$ м, 4 – $r = 0,08$ м, 5 – $r = 0,07$ м, 6 – $r = 0,06$ м

В работе [2] процесс смешивания в аппарате с гладкой рабочей поверхностью (при доминировании диффузионных механизмов) описан с помощью кинетического уравнения типа Фоккера-Планка в изотропном приближении, без учета эффектов сноса. Решение его позволило выразить критерий однородности, как функцию параметров процесса, которая близка к экспоненциальной [5]. В целях установления доминирующих механизмов процесса смешивания полученные экспериментальные кривые также аппроксимировались экспонентой

$$V_c^i = V_0 + Ae^{-N/B}.$$

При этом минимизировалась сумма квадратов отклонений $Q = \sum_{i=1}^n V_{ci}^2 - V_c^2$ экспериментальных значений критериев однородности (V_{ci}^3) от соответствующих им значений критериев однородности (V_{ci}^T), взятых с аппроксимирующей экспоненты: $Q \rightarrow Q_{\min}$. На рис. 4 пунктиром нанесены также графики аппроксимирующих экспонент.

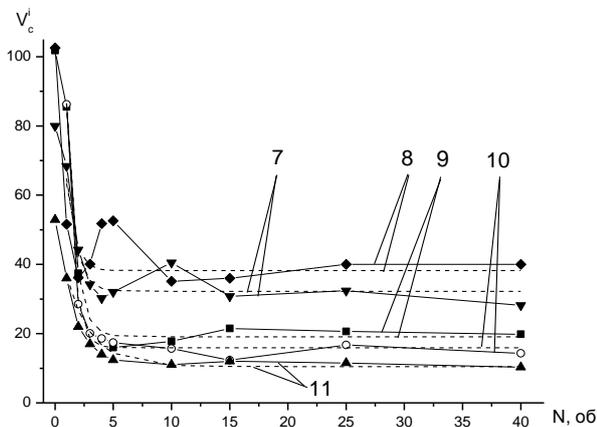


Рис. 4. Зависимость критерия однородности от числа оборотов дисков 7 – $c = 0.35$, 8 – $c = 0.5$ (без лопастей), 9 – $r = 0.01$ м, 10 – $r = 0.07$ м, , 11 – $r = 0.06$ м, ($h = 0.03$ м, $c = 0.5$).
Fig. 4. Dependence of homogeneity factor on the number of revolutions of disks 7 – $c = 0.35$, 8 – $c = 0.5$ (no blades), 9 – $r = 0.01$ m, 10 – $r = 0.07$ m, , 11 – $r = 0.06$ m, ($h = 0.03$ m, $c = 0.5$)

Таблица

Сопоставление экспериментальных кривых смешивания и аппроксимирующих экспонент
Table. Comparison of experimental mixing curves and approximating exponents

	№ кривой на рис. 2-4										
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
$A \cdot 10^{-2}$	1	1.2	5	1.1	14	0.67	1.25	10.5	2.45	3.64	0.42
$B \cdot 10$	6.4	6.2	3.8	6.2	2.3	12.8	8.1	70	7.7	6.1	21
V_0	12.7	11.4	13.4	13.39	20.6	18.2	32.2	38.27	19.1	15.9	10.5
Q_{\min}	5.7	13.4	24.8	8.2	14.4	20.0	16.5	35.7	3.7	4.4	3.65
k_{cor}	0.92	0.86	0.89	0.88	0.78	0.88	0.92	0.62	0.99	0.99	0.98

Кафедра теоретической механики

В таблице приведены значения параметров A , B , V_0 , а также Q_{\min} и корреляционные отношения k_{cor} для каждой из кривых 1 – 11 (рис. 2 - 4).

По результатам исследований можно сделать вывод о доминировании в рабочем объеме смесителя диффузионных механизмов смешивания. Конвективные механизмы присутствуют в течение первых нескольких секунд и при применении лопастей, значения высот которых меньше размера поперечного сечения ядра сегрегации. При описании процесса возможно применение диффузионных моделей. Кривые смешивания исследуемого смесителя могут быть аппроксимированы с помощью экспонент, которые, в свою очередь, могут использоваться при инженерных расчетах.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Таршис М.Ю.** Патент РФ № 2466778. 2012; **Tarshis M.Yu.** RF Patent № 2466778. 2012. (in Russian).
2. **Бытев Д.О.** Основы теории и методы расчета оборудования для переработки гетерогенных систем в дисперсно-пленочном состоянии. Дис. ... д.т.н. ЯГТУ. 1995. 545с.; **Bytev D.O.** Bases of the theory and methods of calculation of the equipment for processing heterogeneous systems in a disperse-film condition. Dissertation for doctor degree on technical sciences. Yaroslavl.. YSTU. 1995. 545 p. (in Russian).
3. **Королев Л.В., Таршис М.Ю.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2002. Т. 45. Вып. 1. С. 98-100; **Korolev L.V., Tarshis M.Yu.** // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2002. V. 45. N 1. P. 98-100 (in Russian).
4. **Королев Л.В., Таршис М.Ю.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2002. Т. 45. Вып. 7. С. 99-100; **Korolev L.V., Tarshis M.Yu.** // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2002. V. 45. N 7. P. 99-100 (in Russian).
5. **Таршис М.Ю., Королев Л.В., Зайцев А.И.** Теория и принципы моделирования процесса смешивания сыпучих материалов и создания устройств с гибкими элементами. ЯГТУ. 2011. 102 с.; **Tarshis M.Yu., Korolev L.V., Zaiyitsev A.I.** The theory and principles of grain materials mixing process modeling and creations of devices with flexible elements. YSTU. 2011. 102p. (in Russian).

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

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ ОПИСАНИЕ ПРОЦЕССА РЕКТИФИКАЦИИ БИНАРНЫХ СИСТЕМ В РЕКТИФИКАЦИОННОЙ КОЛОННЕ С ПАКЕТНОЙ ВИХРЕВОЙ НАСАДКОЙ

(Ивановский государственный химико-технологический университет)
e-mail: voroshin.a@yandex.ru, chagin@isuct.ru, blinich@isuct.ru)*Предложено математическое описание процесса ректификации водно-этанольной смеси в ректификационной колонне с пакетной вихревой насадкой.***Ключевые слова:** ректификация, математическое моделирование

Кинетические методики расчета, предлагаемые А.И. Бояриновым [1] и И.А. Александровым [2], представляют большой интерес для проектирования ректификационных колонн, однако в связи со сложностью тепло- и массообменных процессов на каждой тарелке, зависимостью поверхностей и коэффициентов тепло- и массопередачи как от конструкций массообменных устройств, так и гидродинамических режимов работы колонн, а также в связи с отсутствием этих реальных расчетных зависимостей, данные методики расчета процессов ректификации на практике не используются. Переход от теоретических тарелок к реальному числу тарелок в колонне осуществляется обычно с использованием коэффициентов полезного действия, значения которых возможно в настоящее время получить только экспериментальным путем в зависимости от конструкций массообменного устройства.

Поэтому расчет проводят от тарелки к тарелке, записывая для них уравнения материальных и тепловых балансов, задаваясь условным к.п.д. тарелки и гидродинамическим режимом потоков пара и жидкой фазы [3-5].

Условный к.п.д. тарелки очень сильно зависит от гидродинамических режимов потоков пара и жидкой фазы, так и ее конструктивного оформления.

В данной статье предлагается метод расчета ректификационной колонны, в которой тарелки заменены на пакетную вихревую насадку.

Пакетная вихревая насадка, в отличие от других насадок, позволяет проводить процессы тепло- и массообмена при высоких скоростях пара или газа (до 5-5,5 м/с). Обычные насадки работают в пленочном режиме при скоростях газа или пара до 2 м/с. На рис. 1 показано изображение одного пакета вихревой насадки.

В рабочем режиме, когда фазы движутся противотоком, внутри вихревой ячейки образуются интенсивные вихревые движения за счет взаимодействия газа и жидкости, что приводит к вы-

сокой турбулизации фаз и созданию развитой межфазной поверхности, большей, чем создают известные пакетные насадки. Увеличение межфазной поверхности осуществляется за счет образования и моментального осаждения на стенках ячейки большого количества капель, так как каждая ячейка за счет сложного характера движения газового потока обладает свойствами генерации и быстрой сепарации капель.

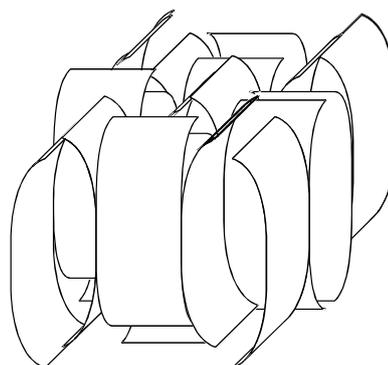


Рис. 1. Пакетная вихревая насадка
Fig. 1. Batch vortex nozzle

Под условной тарелкой в ректификационной колонне подразумевается пакет одинаковых вихревых ячеек, в которых в турбулентном режиме протекают тепло- и массообменные процессы между жидкой и паровой фазами.

В связи с таким интенсивным турбулентным, вихревым течением жидкости и паровой фаз, каждая ячейка представляет собой миниаппарат идеального смешения. При переходе от ячейки к ячейке скачкообразно изменяются как концентрации паровой и жидкой фаз, так и их массовые расходы.

Так как размеры ячеек одинаковы во всей колонне, то естественно, время пребывания жидкой и паровой фаз в ячейке является по высоте аппарата переменной величиной.

$$\tau_{np} = \frac{V_{яч}}{V_i} \quad (1)$$

$$\tau_{np} = \frac{V_{яч}}{L_i} \quad (2)$$

где $V_{яч}$ – объем ячейки, V_i, L_i – переменные расходы паровой и жидкой фаз.

В целом, по высоте колонны наблюдается противоточное движение жидкой и паровой фаз с переменными их расходами.

Для составления математического описания процесса ректификации этилового спирта в колонне с пакетной вихревой насадкой мы принимаем балансовую модель изменения концентрации легкокипящего компонента по высоте насадки, которая описывает стационарную работу ректификационной колонны непрерывного действия.

Исходная смесь, состоящая из жидкой фазы L_F , паровой фазы V_F , концентрацией легколетучего компонента в жидкости x_F и концентрацией легколетучего компонента в паре y_F поступает в среднюю часть колонны. В верхнюю часть колонны на насадку поступает часть продукта-дистиллята с расходом F_{n+1} и концентрацией легколетучего компонента x_{n+1} , которая отбирается из дефлегматора. Обедненный этим компонентом остаток с расходом W и концентрацией легколетучего компонента x_W отводится в качестве нижнего продукта из куба-испарителя. Образующиеся в нем пары поднимаются по колонне, контактируя в ячейках от 1 до n со стекающей жидкостью, и поступают в дефлегматор, откуда часть образовавшегося конденсата, флегма, возвращается обратно в верхнюю часть колонны.

При разработке математического описания были приняты следующие допущения:

- давление в каждом пакете насадки постоянно;
- жидкость находится при температуре кипения, пар – при температуре точки росы;
- разделяемые бикомпонентные смеси близки к идеальным;
- физико-химические свойства компонентов постоянны на данном контактном устройстве и усреднены в возможном диапазоне концентраций;
- концентрации жидкости и пара изменяются скачкообразно от ячейки к ячейке;
- жидкая и паровая фаза идеально перемешаны в каждой ячейке.

Рассмотрим математическую модель ректификационной колонны с одним вводом питания, имеющей n условных тарелок.

Целью математической модели является прогнозирование технологических и конструктивных параметров колонны.

Запишем уравнения относительно концентрации легколетучего компонента в дефлегматоре:

$$x_D = y_n + (y_n^* - y_n) \cdot \eta_D \quad (3)$$

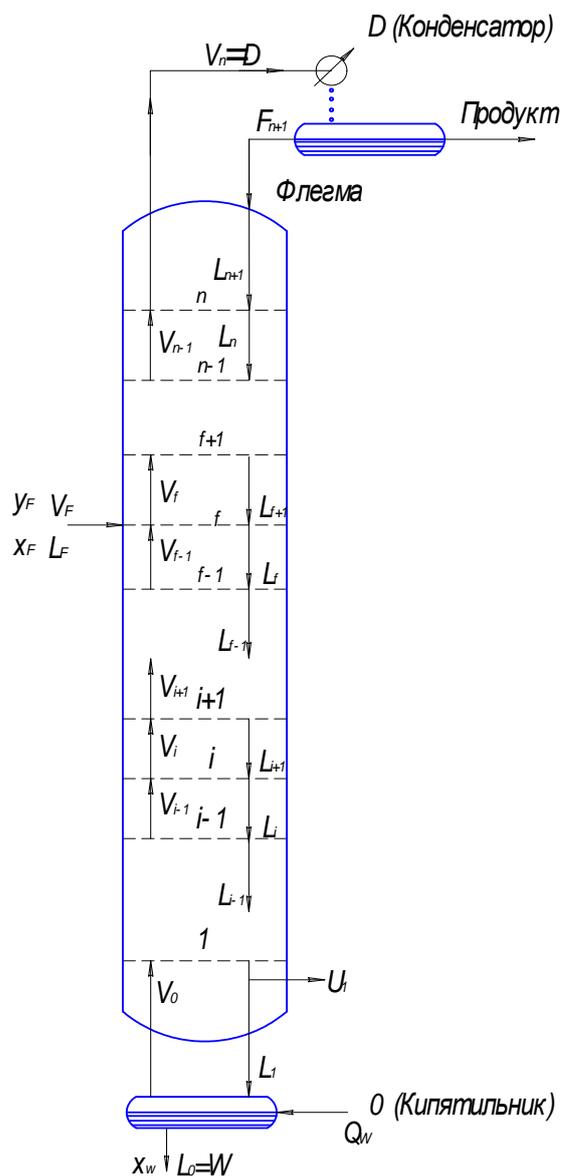


Рис. 2. Схема потоков в ректификационной колонне непрерывного действия

Fig. 2. Flows scheme in a distillation column of continuous operation

где η_D – эффективность дефлегматора, $0 \leq \eta_D \leq 1$; y_n – концентрация легколетучего компонента в паровой фазе; y_n^* – равновесная концентрация легколетучего компонента в паровой фазе; x_D – концентрация легколетучего компонента в жидкой фазе.

Для полного конденсатора $\eta_D=0$, тогда $x_D=y_n$.

Для частичного конденсатора $\eta_D=1$, тогда $x_D=y_n^*$, т.е. существует дополнительное разделение.

Концентрация легколетучего компонента в кубе-испарителе может быть записана следующим образом:

$$y_0 = x_0 + (y^*(x_0) - x_0) \cdot \eta_0, \quad (4)$$

где η_0 – эффективность кипятильника; $0 \leq \eta_0 \leq 1$.

Для полного испарителя $\eta_0=0$, тогда $y_0=x_0$.

Для парциального испарителя $\eta_0=1$, тогда $y_0=y^*(x_0)$.

Записываем систему уравнений, описывающих значения расходов и концентрации жидкой и паровой фаз в i -ой ячейке (тарелке):

Расход пара:

$$V_i = V_{i-1} \pm \Delta V, i = 1, 2, \dots, n; i \neq f, \quad (5)$$

f – номер тарелки питания, ΔV – изменение расхода пара за счет частичной конденсации труднолетучего компонента и добавки доли легколетучего компонента.

Расход жидкости:

$$L_i = \begin{cases} \Delta V'_{i-1} + U + W, & i < f \\ \Delta V'_{i-1} + U - F_{n+1}, & i > f \end{cases} \quad (6)$$

где $\Delta V'_{i-1}$ – количество жидкости вследствие конденсации труднолетучего компонента; U – унос жидкости; W – расход кубовой жидкости; F_{n+1} – расход жидкости дистиллята.

Концентрация легколетучего компонента в жидкости:

$$x_i = \begin{cases} \frac{1}{\Delta V_{i-1} + U + W} (V_{i-1} y_{i-1} + U x_{i-1} + W x_0), & i < f \\ \frac{1}{\Delta V_{i-1} + U - F_{n+1}} (V_{i-1} y_{i-1} + U x_{i-1} - F_{n+1} x_{n+1}), & i > f \end{cases} \quad (7)$$

Концентрация легколетучего компонента в паре:

$$y_i = y_{i-1} + (y_i^* - y_{i-1}) \eta_i, i \neq f, \quad (8)$$

где η_i – эффективность контактного устройства (тарелки), $0 < \eta_i \leq 1$.

$$y_i^* = y^*(x_i, P). \quad (9)$$

Модель имеет один параметр настройки – η_i . В частном случае, когда $\eta_i=1$, модель не имеет параметров настройки, т.е. описывает так называемую теоретическую тарелку при $U=0$.

В ходе проведенных экспериментальных исследований процесса ректификации водно-спиртовой смеси получена зависимость для изменяющегося к.п.д. тарелки, как функция Re по жидкой и паровой фазам и начальной концентрации легколетучего компонента:

$$\eta_i = 1.676 \cdot 10^{-3} \cdot Re_{i,ж}^{0.496} \cdot Re_{i,n}^{0.715} \cdot x^{-0.461} \quad (10)$$

$$Re_{i,ж} = \frac{\Pi_i b \rho_{i,ж}}{\mu_{i,ж}} \quad (11)$$

$$Re_{i,n} = \frac{v_{i,n} b \rho_{i,n}}{\mu_{i,n}} \quad (12)$$

где Π – плотность орошения жидкостью, $m^3/m^2 \cdot c$; b – ширина пакетной вихревой ячейки, m ; $\rho_{ж}$, $\rho_{п}$ – плотность жидкости и пара, kg/m^3 ; $\mu_{ж}$, $\mu_{п}$ – коэф-

фициент динамической вязкости жидкости и пара, $Pa \cdot c$; v_n – скорость пара, m/c , x – начальная концентрация легколетучего компонента, %.

Номер тарелки питания определим по количеству шагов расчета концентрации легколетучего компонента в жидкости, когда $x_p \leq x_i$.

Записываем балансовые уравнения, описывающие расходы и концентрации жидкой и паровой фаз на тарелке питания, на которой встречаются потоки жидкой фазы, поступающей на разделение, а также потоки пара, поднимающиеся из куба и входящего с исходной смесью со своими концентрациями легколетучего компонента и теплосодержанием.

$$V_f = \frac{V_{f-1}(H_{f-1} - h_f) - U_{f-1}(h_{f-1} - 2h_f + h_{f+1}) + F(h_{f+1} - h_f)}{H_f - h_{f+1}} + \frac{L_f(h_f - H_{f-1})}{H_f - h_{f-1}} + V_F \quad (13)$$

где f – номер тарелки питания; H – энтальпия пара; h – энтальпия жидкости; V_F – поступление потока пара легколетучего компонента при подаче питания; F – поток пара за счет испарения части флегмы.

$$y_f = \{y_{f-1} + (y^* - y_{f-1}) \eta_f\} (V_f - V_F) + L_f(1 - q)y_F / V_f \quad (14)$$

где η_f – эффективность контактного устройства; q – относительная величина минимального содержания легколетучего компонента в кубе колонны; y_F – концентрация легколетучего компонента в паровой части расхода питания [7]:

$$y_F = (\alpha_1 - (\alpha_1 - 4\alpha_2\alpha_3)^{0.5}) / 2\alpha_2 \quad (15)$$

где α – коэффициент относительной летучести разделяемых компонентов в условиях разделения.

$$\alpha_1 = (\alpha - 1)(x_F - q) + \alpha, \quad (16)$$

$$\alpha_2 = (\alpha - 1)(1 - q), \quad (17)$$

$$\alpha_3 = \alpha x_F, \quad (18)$$

$$V_F = (1 - q)F_F \quad (19)$$

$$x'_F = (x_F - (1 - q)y_F) / q, \quad (20)$$

$$x_f = \frac{1}{L_f} (V_{f-1} y_{f-1} + U_{f-1} x_{f-1} + W x_0), \quad (21)$$

$$L_f = V_{f-1} + U_{f-1} + W \quad (22)$$

Расчет концентрации легколетучего компонента в жидкости на i -слое колонны заканчиваем при условии $x_D \leq x$.

Производим корректировку расходов жидкой и паровой фаз с использованием формул:

$$L'_i = L_i - x_i L_i, \quad V'_i = V_i - y_i V_i, \quad i \leq f; \quad (23)$$

$$L'_i = x_i L_i, \quad V'_i = y_i V_i, \quad i \leq f. \quad (24)$$

Рассчитываем новые значения y_i и x_i с учетом корректировки расхода жидкой и газовой фазы до тарелки питания по уравнениям 7 и 8, на тарелке питания – по уравнениям 10, 11, 18, 19 и после тарелки питания – по уравнениям 7 и 8.

Рассчитываем температуру на каждой тарелке.

Поскольку итерационные методы предполагают наличие начального приближения, зададим начальный профиль температур линейной интерполяцией между предполагаемой температурой верхней и нижней частями колонны:

$$\Delta T = (-T_{\text{верх}} + T_{\text{низ}})/(n-1) \quad (25)$$

$$T_1 = T_{\text{верх}}, \quad (26)$$

$$T_i = T_{i-1} + \Delta T, \quad 2 \leq i \leq n. \quad (27)$$

Самым сложным вопросом в расчете ректификационных колонн является определение ее высоты:

$$H = H_{\text{нас}} \cdot n \quad (28)$$

где $H_{\text{нас}}$ – высота ячейки пакетной вихревой насадки, n – число условных тарелок, определяется как функция заданной начальной и конечной концентрации легколетучего компонента и реального к.п.д. на каждой условной тарелке.

Например, задавая начальную концентрацией легколетучего компонента 10% и конечной концентрацией 96%, используя уравнение (10), расчет показывает $n=187$ шагов и при высоте пакета насадки 30 мм, общая высота насадки составляет 5610 мм.

Зная расход пара в колонне, определяем ее диаметр при оптимальной скорости (около 2 м/с).

Данный подход позволит проводить математическое моделирование процесса ректификации смеси спирт-вода наиболее близко к реальному процессу.

Предложенная математическая модель позволяет рассчитывать высоту ректификационной колонны и ее диаметра с учетом переменных расходов паров и жидкости и изменяющегося к.п.д. тарелок по высоте колонны.

Кафедра машин и аппаратов химических производств

ЛИТЕРАТУРА

1. **Бояринов А.И., Кафаров В.В.** Методы оптимизации в химической технологии. М.: Химия. 1975. 576 с.; **Boyarinov A.I., Kafarov V.V.** Optimization methods in chemical engineering. M.: Khimiya. 1975. 576 p. (in Russian).
2. **Александров И.А.** Массопередача при ректификации многокомпонентных смесей. Л.: Химия. 1975. 320 с.; **Alexandrov I.A.** Mass transfer at distillation of multicomponent mixtures. L.: Khimiya. 1975. 320 p. (in Russian).
3. **Петлюк Ф.Б., Серафимов Л.А.** Многокомпонентная ректификация. Теория и расчет. М.: Химия. 1993. 393 с.; **Petlyuk F.B., Serafimov L.A.** Multicomponent distillation. Theory and Calculation. M.: Khimiya. 1993. 393 p. (in Russian).
4. **Семенов И.А., Ульянов Б.А., Щелкунов Б.И.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2008. Т. 51. Вып. 6. С. 69-72.; **Semenov I.A., Ulyanov B.A., Shchelkunov B.I.** // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2008. V. 51. N 6. P. 69-72 (in Russian).
5. **Краснобородко Д.А., Пунин А.Е., Холоднов В.А., Русинов Л.А.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2005. Т.48. Вып. 11. С. 99-102.; **Krasnoborodko D.A., Punin A.E., Kholodnov V.A., Rusinov L.A.** // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2005. V. 48. N 11. P. 99-102 (in Russian).
6. **Повтарев И.А.** Гидродинамика и массообмен в колонном аппарате с пакетной вихревой насадкой (на примере процесса абсорбции углекислого газа раствором диэтанолamina). Дис. ... к.т.н. ИГХТУ. 2013. 113 с.; **Povtarev I.A.** Hydrodynamics and mass transfer in a column apparatus with batch vortex nozzle (by example, the process of absorption of carbon dioxide with a solution of diethanolamine). Dissertation for candidate degree on technical sciences. Ivanovo. ISUCT. 2013. 113 p. (in Russian).
7. **Анисимов И.В., Бодров В.И., Покровский В.Б.** Математическое моделирование и оптимизация ректификационных установок. М.: Химия. 1975. 216с.; **Anisimov I.V., Bodrov V.I., Pokrovskiy V.B.** Mathematical modeling and optimization of distillation units. M.: Khimiya. 1975. 216 p. (in Russian).

Е.А. Дубкова, С.В. Натареев, Т.Е. Никифорова, И.С. Харченко

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ ОПИСАНИЕ ПРОЦЕССА ИОНООБМЕННОГО ИЗВЛЕЧЕНИЯ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ НА ПРИРОДНОМ И СИНТЕТИЧЕСКОМ СОРБЕНТАХ

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

Исследована сорбция ионов Cu^{2+} природными сорбентами на основе сердцевины стеблей топинамбура и волокон льна из водного раствора $CuSO_4$ в горизонтальном аппарате с неподвижным слоем адсорбента. Проведено сравнение сорбционных свойств целлюлозосодержащих сорбентов с сульфокислотным катионитом Lewatit S-100. Предложена математическая модель динамики ионного обмена и установлена ее адекватность реальному процессу.

Ключевые слова: ионный обмен, целлюлозосодержащий сорбент, катионит, выходные кривые

ВВЕДЕНИЕ

Одним из наиболее эффективных методов извлечения ионов тяжелых металлов из промышленных сточных вод, получивший широкое применение в химической, машиностроительной и других отраслях промышленности, является ионный обмен. Обычно данный процесс проводят в ионитовых фильтрах путем пропускания загрязненной воды сверху вниз через неподвижный слой адсорбента. Для обработки значительных количеств растворов целесообразно применение горизонтальных адсорберов, имеющих, по сравнению с традиционными фильтрами, большее поперечное сечение. В связи с высокой стоимостью синтетических ионитов все большее внимание уделяется природным сорбентам, получаемым на основе возобновляемого сырья растительного происхождения, например, древесины, льна, хлопка и других материалов, а также отходов целлюлозно-бумажной, деревообрабатывающей и пищевой промышленности. Для улучшения сорбционно-кинетических свойств природных сорбентов существует много различных способов их модификации: обработка сырья растворами кислот, щелочей, комплексонов и ПАВ, низкотемпературной плазмой и другие [1]. При выборе того или иного сорбента для практического применения кроме равновесных и кинетических характеристик необходимо иметь сведения о динамике ионного обмена.

Данная работа посвящена разработке математического описания процесса ионообменной сорбции ионов тяжелых металлов в горизонтальном аппарате с неподвижным слоем сорбента, установлению соответствия теоретических выводов результатам экспериментального исследования ионообменной очистки водных растворов от ионов меди на природных сорбентах, полученных из

льна и сердцевины стеблей топинамбура. Для сравнения сорбционных свойств природных и синтетического сорбентов в работе также проведены исследования ионного обмена $Cu^{2+} - H^+$ на сульфокислотном катионите Lewatit S-100 (Германия).

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Исследование динамики ионного обмена проводили в лабораторной установке, одним из основных элементов которой являлся горизонтальный аппарат с неподвижным слоем адсорбента (рис. 1). Аппарат был изготовлен из полипропилена и имел диаметр 100 мм и длину 260 мм. Между дренажным устройством и сеткой, проходящей через диаметр аппарата, находился слой сорбента высотой 35 мм. Производительность аппарата по раствору принималась в интервале от $25 \cdot 10^{-6}$ до $33 \cdot 10^{-6}$ м³/с. В аппарат загружали $8.35 \cdot 10^{-4}$ м³ сорбента, что составляло в пересчете на воздушно-сухой топинамбур 31 г, лен – 70 г, катионит Lewatit S-100 – 430 г. Исследования проводили с растворами сульфата меди концентраций от 0.01 до 0.05 н.

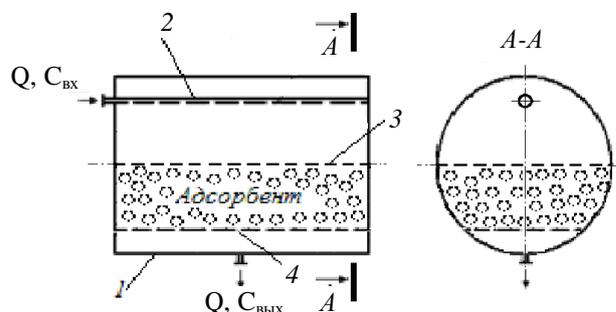
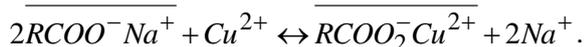


Рис. 1. Схема горизонтального адсорбера: 1 – корпус аппарата, 2 – распределительное устройство, 3 – сетка, 4 – дренажное устройство

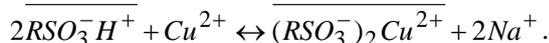
Fig. 1. The scheme of a horizontal adsorber: 1 – device body, 2 – distribution device, 3 – mesh, 4 – drainage device

Исследование процесса ионного обмена в горизонтальном аппарате заключалось в пропускании сверху вниз исходного раствора через слой сорбента, помещенного в аппарат, и снятии выходных кривых ионного обмена. Для получения каждой точки экспериментальной выходной кривой через определенное время проводили отбор раствора на выходе из аппарата. Для определения в растворе ионов меди использовали йодометрический метод [2].

Для проведения опытов сорбенты готовили по следующим методикам. Белую губчатую сердцевину топинамбура высушивали, измельчали и просеивали через сита с диаметром отверстий от 0.6 до 1.4 мм. Топинамбур и льняное волокно обрабатывали щелочным раствором. Щелочная активация целлюлозосодержащих сорбентов позволила, по сравнению с природными образцами, увеличить размер пор, удельную поверхность и способствовала переводу карбоксильных групп в Na-форму [3]. Ионнообменная сорбция ионов меди на природных сорбентах происходит по следующей реакции:



Катионит Lewatit S-100 использовали в H-форме. Его подготовку проводили по методике, описанной в работе [4]. Процесс ионного обмена на катионите Lewatit S-100 протекает по следующей реакции:



МАТЕМАТИЧЕСКОЕ ОПИСАНИЕ ПРОЦЕССА

Сформулируем основные допущения математического описания процессов ионного обмена в горизонтальном адсорбере. Полагаем, что аппарат загружен монодисперсным ионитом высотой H . Отдельные волокна сорбента из льна имеют форму неограниченного цилиндра. Частицы топинамбура и синтетического катионита представляют собой шары. Начальное содержание сорбируемого иона в слое ионита и растворе между частицами твердой фазы равно нулю. В аппарат поступает исходный раствор с объемным расходом Q и концентрацией $C_{вх}$. На основании исследований статики ионного обмена, приведенных в работах [3, 5], считаем, что равновесие в системах природный сорбент – раствор и катионит Lewatit S-100 – раствор описываются уравнением Ленгмюра. Обработка результатов экспериментов [5, 6] методом графической интерпретации кинетических данных в виде $-\ln(1-F) - \tau$ и $F - \tau^{1/2}$ показала, что скорость процесса ионного обмена на природных и синтетическом сорбентах лимитируется внутренней диффузией. Здесь F – степень

завершенности процесса, τ – время. При движении раствора через слой сорбента отсутствует продольная диффузия, поскольку не выполняется условие преимущественной роли продольной диффузии в формировании профиля концентрации в слое [7]:

$$v_0 d_3 \ll 10^4, \quad (1)$$

где v_0 – фиктивная скорость движения раствора, см/с; d_3 – диаметр частицы, см.

Направление движения раствора совпадает с направлением координаты x . С учетом принятых допущений математическое описание процесса ионного обмена в горизонтальном адсорбере включает следующую систему дифференциальных уравнений:

уравнение материального баланса –

$$\varepsilon \frac{\partial C}{\partial \tau} + (1-\varepsilon) \frac{\partial \bar{C}_{cp}}{\partial \tau} + \varepsilon \frac{v_{вх} R}{\sqrt{R^2 - x^2}} \frac{\partial C}{\partial x} = 0, \quad 0 \leq x \leq H, \quad (2)$$

уравнение кинетики –

$$\frac{\partial \bar{C}}{\partial \tau} = \bar{D}_9 \left(\frac{\partial^2 \bar{C}}{\partial r^2} + \frac{A}{r} \frac{\partial \bar{C}}{\partial r} \right), \quad 0 \leq r \leq r_0, \quad (3)$$

начальные и граничные условия –

$$C|_{\tau=0} = 0, \quad (4)$$

$$C|_{x=0} = C_{вх}, \quad (5)$$

$$\bar{C}|_{\tau=0} = \bar{C}_{cp}|_{\tau=0} = 0, \quad (6)$$

$$\left. \frac{\partial \bar{C}}{\partial r} \right|_{r=0} = 0, \quad (7)$$

$$\bar{C}|_{r=r_0} = a_0 \frac{bC}{1+bC}, \quad (8)$$

уравнение, определяющее среднюю концентрацию в фазе ионита $\bar{C}_{cp}(r, \tau)$ через локальную концентрацию в частице $\bar{C}(r, \tau, z)$ –

$$\bar{C}_{cp}(r, \tau) = \frac{A+1}{r_0^{A+1}} \int_0^{r_0} r^A \bar{C}(r, \tau, x) dr, \quad (9)$$

где A – коэффициент, зависящий от формы частицы (для бесконечного цилиндра $A = 1$, для шара $A = 2$); a_0 – обменная емкость ионита, кг-экв/м³; C и \bar{C} – концентрация целевого компонента в растворе и ионите, соответственно, кг-экв/м³; \bar{D}_9 – коэффициент диффузии в твердой фазе, м²/с; H – высота слоя сорбента, м; r – радиальная координата внутри частицы, м; r_0 – радиус частицы, м; R – радиус аппарата, м; v – скорость раствора, м/с; x – координата, м; b – константа изотермы Ленгмюра; ε – порозность; τ – время, с; индекс: $вх$ – входящий, $ср$ – средний, 9 – эффективный.

Решение поставленной задачи было выполнено на ЭВМ методом конечных разностей [8].

Эффективный коэффициент диффузии ионов меди в сорбенте цилиндрической формы рассчитывали по уравнению [9]:

$$\bar{D}_s = 0.33 \frac{r_0^2 F \left[1 - \sqrt[3]{1-F} \left(1.25 \sqrt[3]{1-F} - 0.185 \right) \right]}{\tau^3 \sqrt[3]{1-F} \left(1.25 \sqrt[3]{1-F} - 0.185 \right)}. \quad (10)$$

Для катионита Lewatit S-100 значение \bar{D}_s приняты из работы [10] при допущении, что данный ионообменный материал является аналогом катионита КУ-2-8 [11]. Расчет \bar{D}_s также проводили по методике [12].

Значения предельной ионообменной адсорбции сорбентов принимали на основании исследования равновесия, выполненного в работах [2, 5].

Физико-химические характеристики ионообменных сорбентов приведены в таблице.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На рис. 2 и 3 приведены экспериментальные и расчетные данные изменения концентрации раствора на выходе из горизонтального аппарата в зависимости от времени процесса, полученные на природных и синтетическом сорбентах.

Таблица

Физико-химические характеристики сорбентов
Table. Physical and chemical characteristics of the sorbents

Наименование показателя	Сорбент		
	1	2	3
$d_s \cdot 10^{-4}$, м	10	2.5	5.8
a_0 , кг-экв/м ³	0.049	0.045	1.8
b	120	100	320
ε	0.4	0.2	0.38
$\bar{D}_s \cdot 10^{11}$, м ² /с			
C_{ex} , кг-экв/м ³			
0.005	–	1.63	–
0.01	4.07	2.21	1.54
0.03	6.43	–	–
0.05	–	–	2.34
0.1	–	–	5.77

Примечание: 1 – топинамбур, 2 – лен, 3 – катионит Lewatit S-100

Note: 1 – topinambour, 2 – flax, 3 – cationite Lewatit S-100

По результатам опытов установлено время защитного действия слоя сорбентов τ_{np} , которое зависит от концентрации внешнего раствора. Например, при пропускании 0.01 н и 0.03 н растворов сульфата меди через слой топинамбура пропуск ионов меди в фильтрате наблюдается, соответственно, через 55 и 36 с. Концентрация раствора, поступающего на очистку, значительно влияет на динамическую обменную емкость природных сорбентов до проскока ионов меди в фильтрате (E_{np}) и рабочую обменную емкость (E_0), установ-

ливаемую при равенстве концентрации сорбируемого иона в поступающем и выходящем растворах. При возрастании концентрации раствора CuSO_4 от 0.01 до 0.03 н значение E_{np} возрастает с 0.015 до 0.031 кг-экв/м³, а E_0 – от 0.03 до 0.047 кг-экв/м³.

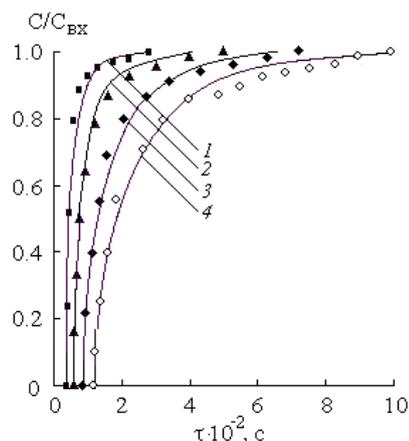


Рис. 2. Выходные кривые ионного обмена $\text{RNa}^+ - \text{Cu}^{2+}$ на природных сорбентах: 1, 2 – топинамбур; 3, 4 – лен. Точки – экспериментальные данные, линии – расчетные данные. $Q = 25 \cdot 10^{-6}$ м³/с; $C_{вх}$, кг-экв/м³: 2, 3 – 0.01; 1 – 0.03; 4 – 0.005
Fig. 2. Output curves of ion exchange of $\text{RNa}^+ - \text{Cu}^{2+}$ on the natural sorbents: 1, 2 – topinambour; 3, 4 – flax. Points – experimental data, lines – calculated data. $Q = 25 \cdot 10^{-6}$ м³/с; $C_{вх}$, кг-экв/м³: 1, 4 – 0.01; 3 – 0.03; 4 – 0.005

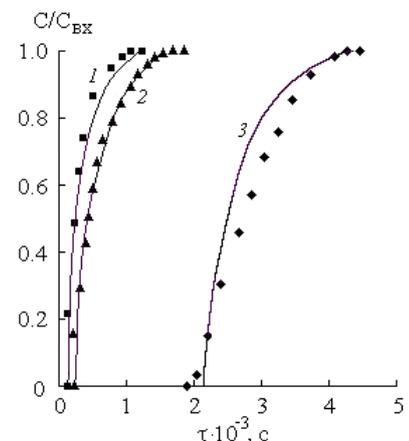


Рис. 3. Выходные кривые ионного обмена $\text{RNH}^+ - \text{Cu}^{2+}$ на катионите Lewatit S-100. Точки – экспериментальные данные, линии – расчетные данные. $Q = 33 \cdot 10^{-6}$ м³/с; $C_{вх}$, кг-экв/м³: 1 – 0.1; 2 – 0.05; 3 – 0.01

Fig. 3. Output curves of ion exchange of $\text{RNH}^+ - \text{Cu}^{2+}$ on cationite Lewatit S – 100. Points – experimental data, lines – calculated data. $Q = 33 \cdot 10^{-6}$ м³/с; $C_{вх}$, кг-экв/м³: 1 – 0.1; 2 – 0.05; 3 – 0.01

Аналогичные закономерности динамики обмена $\text{RNa}^+ - \text{Cu}^{2+}$ наблюдаются и для сорбента из льняного волокна. В указанных условиях проведения опытов значение E_0 изменяется от 0.036 до 0.043 кг-экв/м³. Несмотря на то, что время полной отработки слоя топинамбура наступает раньше, чем слоя льна, рабочая обменная емкость топинамбура в пересчете на грамм воздушно-сухого сор-

бента E_0^m выше, чем у льна. При одинаковых условиях проведения процесса ($Q = 25 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3/\text{с}$, $C_{\text{вх}} = 0.01 \text{ н}$) значение E_0^m топинамбура составляет 0.79 мг-экв/г, а льна – 0.49 мг-экв/г. Поскольку топинамбур является очень рыхлыми материалом, то следует рассмотреть возможность его применения в виде спрессованных частиц для повышения загрузки сорбента в аппарат.

Сравнение динамических процессов сорбции ионов меди на природных сорбентах и катионите Lewatit S-100 позволяет сделать вывод, что значения $\tau_{\text{пр}}$, $E_{\text{пр}}$, и E_0 синтетического сорбента намного выше, чем у природных. Из приведенных данных видно, что при исходной концентрации раствора 0.01 н время защитного действия слоя катионита Lewatit S–100 в среднем в 30 раз больше, чем слоя топинамбура и льна. Увеличение концентрации исходного раствора от 0.01 н до 0.1 н приводит к увеличению E_0 от 1.2 до 1.66 кг–экв/м³. В отличие от природных сорбентов обменная емкость катионита Lewatit S–100 до проскока меди в фильтрате мало зависит от концентрации исходного раствора и составляет в среднем 0.55 кг–экв/м³.

Сопоставление экспериментальных данные с результатами расчета указывает на их удовлетворительную сходимость, что свидетельствует о правильности принятых допущений при разработке математической модели (2) – (10). Имеющееся расхождение не более 15 % позволяет рекомендовать данную модель для практического применения.

ВЫВОДЫ

Установлены полная и рабочая обменная емкость модифицированных топинамбура и льна, а также катионита Lewatit S-100 в динамическом процессе сорбции ионов меди в горизонтальном аппарате с неподвижным слоем адсорбента. Анализ полученных выходных кривых ионного обмена позволяет рекомендовать природные сорбенты для извлечения меди из растворов. Для описания динамики ионного обмена в горизонтальном адсорбере предложена математическая модель, учитывающая нелинейность изотермы адсорбции, внутридиффузионную кинетику обмена ионов и отсутствие продольного перемешивания раствора.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Тарасевич Ю.И.** Природные сорбенты в процессах очистки воды. Киев: Наукова думка. 1981. 208 с.; **Tarasevich Yu.I.** Natural Sorbents in Water Purification Processes. Kiev: Naukova Dumka. 1981. 208 p.
2. **Васильев В.П.** Аналитическая химия. Учеб. для химико-технол. спец. вузов. М.: Высш. школа. 1989. 320 с.; **Vasil'ev V.P.** Analytical chemistry. M.: Vyssh. shkola. 1989. 320 p. (in Russian).
3. **Никифорова Т.Е., Козлов В.А., Натареев С.В., Соловьева (Дубкова) Е.А., Ефимов Н.А.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2012. Т. 55. Вып. 7. С. 22 – 27; **Nikiforova T.E., Kozlov V.A., Natareev S.V., Solov'eva (Dubkova) E.A., Efimov N.A.** // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Technol. 2012. V. 55. N 7. P. 22-27 (in Russian).
4. **Полянский Н.Г., Горбунов Г.В., Полянская Н.Л.** Методы исследования ионитов. М.: Химия. 1976. 208 с.; **Polyanskiy N.G., Gorbunov G.V., Polyanskaya N.L.** Methods of ionite studies. M.: Khimiya. 1976. 208 p. (in Russian).
5. **Кочетков А.Е.** Ионообменная очистка растворов и сточных вод от ионов двухвалентных металлов в аппарате с кипящим слоем ионита. Дис...к.т.н. Иваново: ИГХТУ. 2010. 115 с.; **Kochetkov A.E.** Ion exchange purification of solutions and sewage from bivalent metals ions in a device with a boiling ion layer. Ivanovo. Dissertation for candidate degree on technical sciences. ISUCT. 2010. 115 p. (in Russian).
6. **Никифорова Т.Е., Козлов В.А., Ефимов Н.А., Натареев С.В.** // Сборник материалов международной научно-технической конференции «Современные наукоемкие технологии и перспективные материалы текстильной и легкой промышленности (Прогресс – 2012)». Иваново. 2012. Часть 1. С. 218 – 219; **Nikiforova T.E., Kozlov V.A., Efimov N.A., Natareev S.V.** // Proceedings of Int. Scientific-Technical Conference “Modern science intensive technology and prospective materials of textile and light industry (Progress-2012)”. Ivanovo. 2012. Part 1. P. 218-219 (in Russian).
7. **Сенявин М.М., Рубинштейн Р.Н., Веницианов Е.В., Галкина Н.К., Комарова И.В., Никашина В.А.** Основы расчета и оптимизации ионообменных процессов. М.: Наука. 1972. 175 с.; **Senyavin M.M., Rubinshtein R.N., Venetsianov E.G., Galkina N.K., Komarova I.V., Nikashina V.A.** Calculation and optimisation of ion- exchange processes. M: Nauka. 1972. 175 p. (in Russian).
8. **Бахвалов Н.С., Жидков Н.П., Кобельков Г.Н.** Численные методы. М.: БИНОМ. Лаб. Знаний. 2003. 632 с.; **Bakhvalov N.S., Zhidkov N.P., Kobel'kov G.M.** Digital methods. M.: BINOM. Lab. Znaniy. 2003. 632 p. (in Russian).
9. Ионообменные процессы в гидрометаллургии цветных и редких металлов. Алма-Ата: ИМиО АН КазССР. 1972. 89 с.; **Ion exchange processes in the hydrometallurgy of nonferrous and rare metals.** Alma-Ata: IMiO AN KazSSR. 1972. 89 p. (in Russian).
10. **Константинов В.А.** Моделирование внутридиффузионного процесса ионного обмена на основе его кинетических закономерностей. Дис...к.т.н. Ленинград. 1980. 189 с.; **Konstantinov V.A.** The modelling intra-diffusion ion-exchange process on the base of its kinetic regularities. Dissertation for candidate degree on technical sciences. Leningrad. 1980. 189 p. (in Russian).
11. **Аширов А.** Ионообменная очистка сточных вод, растворов и газов. Л.: Химия. 1983. 295 с.; **Ashirov A.** Ion exchange purification of wastewater, solutions and gases. L.: Khimiya. 1983. 295 p. (in Russian).
12. **Dryden C.E. Kay W.B.** // Ind.Eng.Chem. 1954. V. 46. N 11. P. 2294–2300.

Кафедра машин и аппаратов химических производств

А.В. Митрофанов, В.Е. Мизонов, А.В. Огурцов

ДВУМЕРНАЯ ЯЧЕЕЧНАЯ МОДЕЛЬ ПСЕВДООЖИЖЕНИЯ В НЕОДНОРОДНОМ ПОТОКЕ ГАЗА

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

Для моделирования миграции и распределения концентрации частиц в кипящем слое использована двумерная цепь Маркова. Двумерная постановка задачи позволяет учитывать поперечное распределение скоростей газа и поперечное перемешивание материала. Эти факторы сделали возможным описание внутренней циркуляции частиц в кипящем слое.

Ключевые слова: псевдооживленный слой, вектор состояния, переходная матрица, распределение концентрации, циркуляция частиц

Разработка простых, но информативных моделей псевдооживления слоя твердых частиц является актуальной задачей химической инженерии. В ряде случаев для расчета технологических аппаратов с псевдооживленным слоем оказывается необходимым достаточно детальное описание его структурной неоднородности. Ранее на основе теории цепей Маркова нами была предложена модель аксиальной структуры псевдооживленного слоя, где распределение и миграции частиц по высоте аппарата определялись стесненностью их обтекания в слое и взаимодействием друг с другом [1]. Предложенная модель позволяет с удовлетворительной точностью прогнозировать расширение слоя и распределение содержания частиц по его высоте, однако, ряд вопросов (описание профиля скоростей газового потока, замкнутых циркуляций частиц в слое и т.п.) не может быть даже поставлен при использовании одномерной цепи Маркова. Указанные недостатки могут быть преодолены при использовании двумерных цепей Маркова, которые уже успешно апробированы для других процессов с сыпучими материалами, в частности, для описания поперечной неоднородности потока материала в смесителе [2]. Разработке модели миграции частиц в псевдооживленном слое на основе двумерных цепей Маркова посвящена настоящая статья.

Расчетная схема предлагаемой модели показана на рис. 1. Пространство аппарата разбито на n слоев ячеек по высоте и на $г$ колонок ячеек по ширине. Таким образом, аппарат состоит из сетки $n \times г$ ячеек идеального смешения высотой $\Delta y = H/n$ (H – высота рабочей части аппарата) и шириной $\Delta x = D/г$ (D – диаметр аппарата) каждая.

Осредненной характеристикой осаждения частиц в ячейке служит скорость витания одиночной частицы. В каждой ячейке локальная скорость

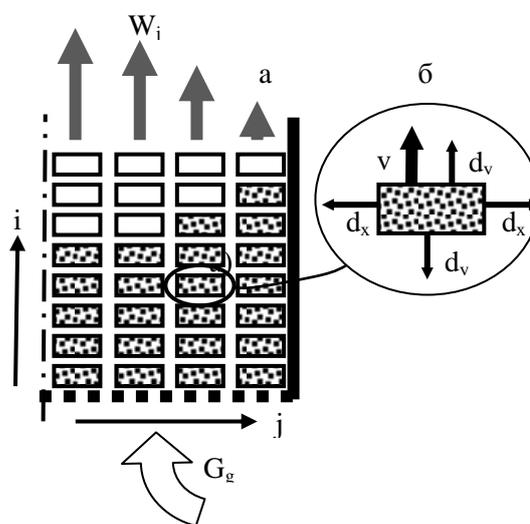


Рис. 1. Расчетная схема двумерной ячеечной модели псевдооживленного слоя (а) и направления переходов из отдельной ячейки (б)

Fig. 1. Design diagram of 2D cell model of fluidized bed (a) and directions of transitions from a separate cell (б)

обтекания частицы потоком зависит от концентрации всех частиц в ячейке, которая сама формируется с учетом скоростей обтекания, что делает предложенную модель нелинейной. Разность между скоростью осаждения частицы и локальной скоростью газа определяет фактическую скорость движения частицы. Рассматривая движение одиночной частицы в ячейке, можно определить долю частиц, которые за промежуток времени Δt будут вынесены потоком из объема ячейки. Таким образом, разность между скоростью осаждения частицы и локальной скоростью газа определяет вероятность конвективного переноса материала. Возможность случайных миграций частиц в соседние ячейки представлена через безразмерный дисперсионный коэффициент $d_y = D_y \Delta t / \Delta y^2$ (D_y – коэффициент продольной макродиффузии). В предло-

женном исследовании предусмотрена возможность случайного заброса частиц из наблюдаемой ячейки в любую другую: с этой целью коэффициент d_y нормально распределялся по всем ячейкам слоя. Детали построения модели изложены в [1]. Основные правила конструирования модели при двумерной постановке задачи остаются прежними, однако, основываются на блочных матрицах – матрицах, которые содержат в себе меньшие матрицы как элементы. Содержание частиц в ячейках удобно представить через блочный вектор состояния:

$$\mathbf{S} = \begin{Bmatrix} \mathbf{S}_1 \\ \mathbf{S}_2 \\ \dots \\ \mathbf{S}_j \\ \dots \\ \mathbf{S}_r \end{Bmatrix}, \quad (1)$$

где $\mathbf{S}_j = \{s_{1j} \ s_{2j} \ \dots \ s_{nj}\}^T$ - содержание частиц по ячейкам j -ой колонки ($j=1, 2, \dots, r$).

Описание миграции частиц по высоте каждой из r вертикальных цепей остается аналогичным тому, что было предложено в работе [1]. Стратегия построения модели движения частиц в поперечном направлении (между колонками) описывается схожим образом, однако, между колонками предлагается вводить только симметричные переходы, вероятности которых задаются через безразмерный дисперсионный коэффициент $d_x = D_x \Delta t / \Delta x^2$ (D_x – коэффициент поперечной макродиффузии). Переходная матрица может быть построена тем же путем, что и для линейных цепей, если рассматривать колонки как ячейки в одномерной цепи (одна колонка соответствует одной ячейке одномерной цепи). Блочная матрица переходных вероятностей содержит в качестве элементов меньшие по размеру матрицы, отвечающие за переходы между ячейками внутри колонок (на главной диагонали) и за переходы между ячейками внутри слоев (между ячейками соседних колонок). Для расчетной схемы, показанной на рис. 1, блочная переходная матрица будет иметь вид:

$$\mathbf{P} = \begin{bmatrix} \mathbf{P}_{11} & \mathbf{P}_{12} & 0 & 0 & 0 & \dots & 0 \\ \mathbf{P}_{21} & \mathbf{P}_{22} & \mathbf{P}_{23} & 0 & 0 & \dots & 0 \\ 0 & \mathbf{P}_{32} & \mathbf{P}_{33} & \mathbf{P}_{34} & 0 & \dots & 0 \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \mathbf{P}_{(j-1)j} & \dots & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \mathbf{P}_{jj} & \dots & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \mathbf{P}_{(j+1)j} & \dots & \mathbf{P}_{(r-1)r} \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \dots & \mathbf{P}_{rr} \end{bmatrix}, \quad (2)$$

На главной диагонали расположены переходные матрицы \mathbf{P}_{jj} , содержащие вероятности переходов по высоте j -ой колонки ($j=1, 2, \dots, r$). В развернутом виде эти матрицы имеют размер $n \times n$ и сформированы по правилам, которые подробно описаны в работе [1].

Матрицы переходных вероятностей для горизонтальных миграций частиц (между вертикальными колонками ячеек) в блочной матрице (2) имеют индексы $\mathbf{P}_{(j+1)j}$ и $\mathbf{P}_{(j-1)j}$ и содержат доли материала, переносимого вправо и влево (рис.1). Например, при трех ячейках в каждой колонке ($n=3$) матрица переходов для горизонтальных миграций частиц из колонки j в колонку $(j-1)$ будет иметь вид:

$$\mathbf{P}_{(j-1)j} = \begin{bmatrix} d_x & 0 & 0 \\ 0 & d_x & 0 \\ 0 & 0 & d_x \end{bmatrix}. \quad (3)$$

Эволюция системы описывается рекуррентным матричным равенством:

$$\mathbf{S}^{k+1} = \mathbf{P}(\mathbf{S}^k) \mathbf{S}^k, \quad (4)$$

где k – номер временного перехода.

На рис. 2 показаны результаты численных экспериментов с моделью, показывающие влияние продольного и поперечного перемешивания на распределение концентрации частиц (размер 6 мм, плотность 1600 кг/м³) в продольном сечении псевдоожиженного слоя с неоднородным потоком газа, поле скоростей которого показано в центре слоя графика. Поперечный размер слоя составлял 11 см, выбранные размеры ячеек $\Delta x = \Delta y = 1$ см ($n=50, r=11$), скорость газа в пустом сечении аппарата – 0,63 м/с.

На графиках рис. 2 а, б поперечное перемешивание отсутствует, и колонки ведут себя как отдельные аппараты с разными скоростями газа, причем эти скорости подобраны так, что в крайних колонках ячеек ожигание не наступает. В обоих случаях слой существенно неоднороден по ширине: его верхняя граница в центре достигает 40 ячеек, а по краям – 9 ячеек (исходная высота слоя). При наличии продольного перемешивания (график б) распределение концентрации несколько размывается по высоте, но, в целом, картина незначительно отличается от предыдущей.

Графики рис. 2 в, г относятся к наличию поперечного перемешивания. Из них видно, что даже незначительное поперечное перемешивание выравнивает распределение концентрации по ширине, в результате чего одновременно происходит и выравнивание верхней границы слоя. Особенно это заметно при интенсивном поперечном перемешивании (график г), которое при $d_y = d_x$ может быть названо изотропным. Здесь верхняя гра-

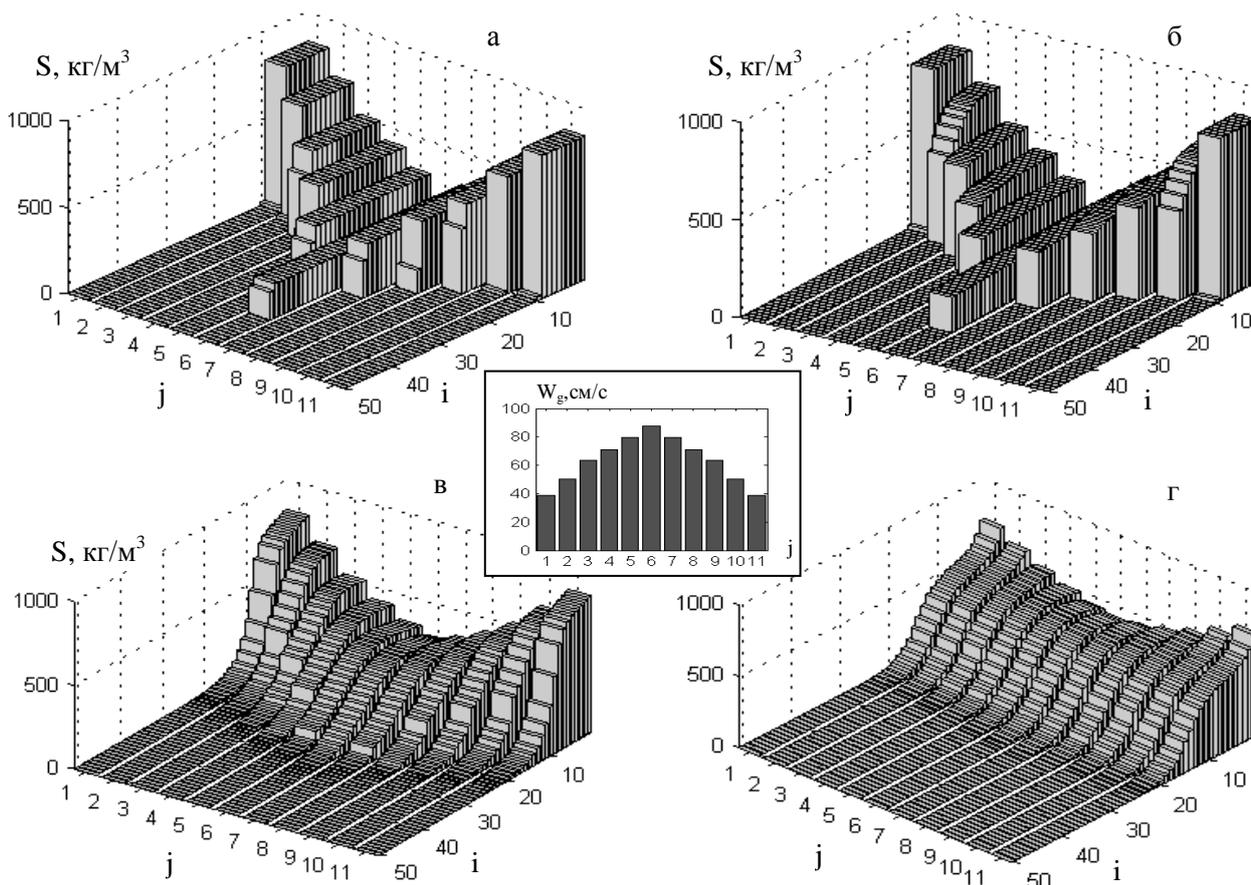


Рис. 2. Влияние продольного и поперечного перемешивания на распределение концентрации частиц: а) чисто конвективный продольный перенос ($d_y=0$; $d_x=0$); б) только продольное перемешивание ($d_y=0,1$; $d_x=0$); в) продольное и слабое поперечное перемешивание ($d_y=0,1$; $d_x=0,01$); г) изотропное перемешивание ($d_y=0,1$; $d_x=0,1$)

Fig. 2. Influence of longwise and crosswise mixing on particles concentration distribution: а) longwise convection transfer only ($d_y=0$; $d_x=0$); б) longwise mixing only ($d_y=0,1$; $d_x=0$); в) longwise and weak crosswise mixing ($d_y=0,1$; $d_x=0,01$); г) isotropic mixing ($d_y=0,1$; $d_x=0,1$)

ница слоя становится практически горизонтальной и находится на уровне в 22 ячейки, а у основания слоя, хотя и имеется неравномерность распределения концентрации, но она не распространяется высоко и является незначительной. Фактически слой снова возвращается к одномерному, но при неравномерном потоке газа. Последнее не может не влиять на протекание, например, массообменных процессов.

Таким образом, предложенная модель позволяет на основе универсального вычислительного алгоритма рассчитывать эволюцию и установившееся распределение содержания частиц по объему псевдооживленного слоя. В заключение необходимо отметить, что эффективным инструментом для моделирования сходных процессов является также теория клеточных автоматов [3],

однако сравнение обоих подходов выходит за рамки настоящей статьи.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Огурцов А.В., Митрофанов А.В., Мизонов В.Е., Огурцов В.А.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2007. Т. 50. Вып. 3. С. 100-103;
Ogurtsov A.V., Mitrofanov A.V., Mizonov V.E., Ogurtsov V.A. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2007. V. 50. N 3. P. 100-103 (in Russian).
2. **Хохлова Ю.В., Мизонов В.Е., Баранцева Е.А.** // Изв. вуз. Химия и хим. технология. 2007. Т. 50. Вып. 9. С. 118-120;
Khokhlova Yu.V., Mizonov V.E., Barantseva E. A. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2007. V. 50. N 9. P. 118-120 (in Russian).
3. **Бобков С.П.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2009. Т. 52. Вып. 3. С. 109-114;
Bobkov S.P. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol // 2009. V. 52. N 3. P. 109-114 (in Russian).

А.Н. Лабутин, В.Ю. Невиницын, А.Н. Девятьяров

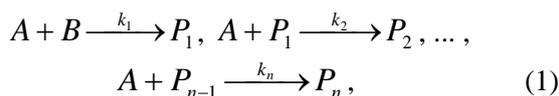
СИСТЕМА УПРАВЛЕНИЯ КАСКАДОМ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКТОРОВ ДЛЯ ПРОВЕДЕНИЯ ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНО-ПАРАЛЛЕЛЬНОЙ РЕАКЦИИ

(Ивановский государственный химико-технологический университет)
e-mail: lan@isuct.ru, nevinitsyn@gmail.com

В работе решена задача синергетического синтеза нелинейной системы управления концентрацией целевого компонента в каскаде реакторов идеального смешения с секционированной подачей общего реагента в аппараты. Синтез алгоритма управления концентрацией осуществлен с использованием метода аналитического конструирования агрегированных регуляторов.

Ключевые слова: химический реактор, синергетическая система управления, аналитическое конструирование агрегированных регуляторов, инвариантное многообразие, аттрактор, компьютерное моделирование

Многие промышленно-важные продукты и полупродукты в технологии основного органического и нефтехимического синтеза получают путем реализации последовательно-параллельных реакций:



где A и B – исходные реагенты; $P_1, P_2, \dots, P_{n-1}, P_n$ – продукты реакции; k_1, k_2, \dots, k_n – константы скоростей стадий. Целевым компонентом является вещество P_2 . В общем случае, при изменении спроса на продукты реакции целевым может быть и другой компонент или смесь ряда веществ.

Современным, научно обоснованным подходом к проектированию реакторных систем является интегрированный подход, предполагающий совместное проектирование непосредственно аппаратно-технологического оформления реакторного узла и системы управления узлом [1]. При решении задачи оптимального синтеза реакторной системы определяются аппаратно-технологическое оформление процесса и оптимальные условия реализации реакции (обеспечивающие максимальную селективность по целевому продукту). Для этого исследуется влияние температуры, концентраций и соотношения реагентов, типа реактора, способа введения реагентов в зону реакции и степени конверсии ключевого реагента B на селективность процесса по целевому продукту [2]. При этом необходимо учитывать характерную особенность современной экономики – периодически изменяющийся спрос на те или иные продукты реакции, что обеспечивает необходимость создания гибких реакторных систем [3]. Таким образом, можно сказать, что расширяются функ-

циональные задачи реакторной системы: она должна обеспечивать не только заданную производительность по целевым веществам, но и эффективно работать при переходе с одной производительности на другую.

В работе [4] показано, что эффективным способом управления селективностью по целевым продуктам для реакций рассматриваемого типа является их проведение в реакторах идеального вытеснения с распределенной по длине подачей общего реагента A или в каскаде реакторов идеального смешения с секционированным введением общего реагента A и организацией (при необходимости) рецикла промежуточных продуктов на вход реакторной системы.

Задачей системы автоматического управления является обеспечение оптимальных условий функционирования реакторного узла при действии внешних и внутренних возмущений, а также подзадача перевода химико-технологического процесса с одной производительности на другую.

В силу того, что химический реактор, как объект управления, является многомерным, многосвязным и нелинейным, синтез и использование линейных систем автоматического управления не позволяет обеспечить работоспособность комплекса «реактор – подсистема управления» при существенных возмущениях и отклонениях переменных состояния от номинальных значений. Эффективным и перспективным способом разработки алгоритмов управления динамическими объектами такого класса является метод аналитического конструирования агрегированных регуляторов (АКАР), базирующийся на синергетических принципах целевой самоорганизации нелинейных динамических систем [5].

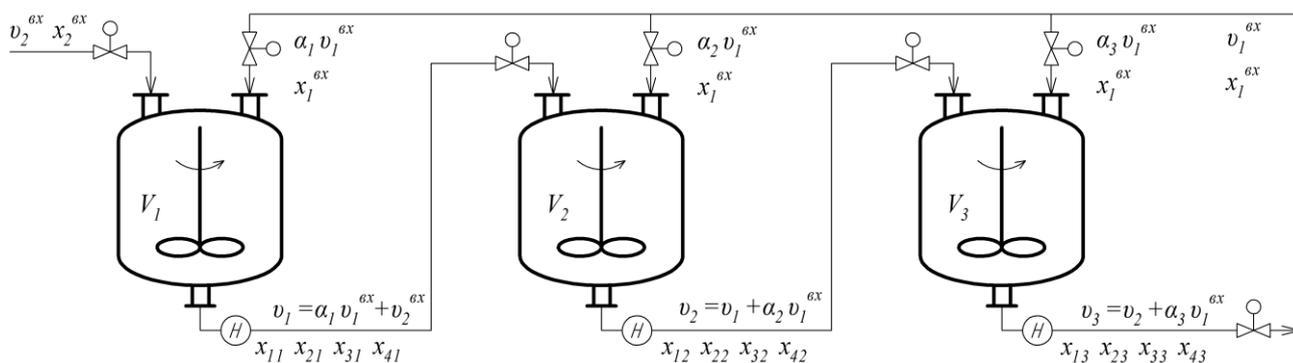


Рис. 1. Принципиальная схема реакторного узла
Fig. 1. The schematic representation of reactor unit

В работах [6, 7] поставлены и решены задачи разработки системы управления реакторами для проведения последовательных и последовательно-параллельных реакций, кинетика которых описывается линейными обыкновенными дифференциальными уравнениями (ОДУ). В работе [8] была решена задача синтеза системы управления концентрацией целевого вещества на выходе реакторного каскада, функционирующего в изотермическом режиме при реализации сложной реакции с нелинейной кинетикой. Проведенные исследования показали эффективность синтезированных законов управления при действии внутренних и внешних возмущений.

В настоящей работе решается задача синтеза системы управления концентрацией целевого компонента в каскаде реакторов идеального смешения с секционированной подачей общего реагента в аппараты (рис. 1).

На рис. 1 введены следующие обозначения: x_1^{ex}, x_2^{ex} – концентрации исходных реагентов A и B ; v_1^{ex}, v_2^{ex} – расход исходных реагентов на входе в реакторную систему; $\alpha_i, i = 1, \dots, 3$ – доля потока исходного реагента A на входе в i -й реактор; $\alpha_i v_1^{ex}, i = 1, \dots, 3$ – поток реагента A на входе в i -й реактор; $v_i, i = 1, \dots, 3$ – расход реакционной смеси на выходе из i -го аппарата; $x_{1i}, x_{2i}, x_{3i}, x_{4i}, i = 1, \dots, 3$ – концентрации компонентов A, B, P_1, P_2 в i -м реакторе; $V_i, i = 1, \dots, 3$ – объем реакционной смеси в i -м аппарате.

Учитывая, что цель функционирования объекта – это обеспечение на его выходе заданного оптимального значения концентрации целевого вещества (P_2), возможно сформулировать основную задачу системы управления: стабилизация концентрации целевого вещества в выходном потоке в условиях действия на объект внешних и внутренних возмущений.

Для успешного решения этой задачи прежде всего необходимо выбрать регулирующие

воздействия (управления), наиболее существенно влияющие на значения регулируемых переменных. Для этого следует проанализировать структуру уравнений математической модели третьего аппарата каскада.

Математическая модель третьего реактора узла при постоянной температуре реакционной смеси и постоянном объеме имеет вид:

$$\begin{aligned} \frac{dx_{13}}{d\tau} &= R_{13} + \frac{(x_{12} - x_{13})}{V_3} v_2 + \frac{(x_1^{ex} - x_{13})}{V_3} \alpha_3 v_1^{ex}, \\ \frac{dx_{23}}{d\tau} &= R_{23} + \frac{(x_{22} - x_{23})}{V_3} v_2 - \frac{x_{23}}{V_3} \alpha_3 v_1^{ex}, \\ \frac{dx_{33}}{d\tau} &= R_{33} + \frac{(x_{32} - x_{33})}{V_3} v_2 - \frac{x_{33}}{V_3} \alpha_3 v_1^{ex}, \\ \frac{dx_{43}}{d\tau} &= R_{43} + \frac{(x_{42} - x_{43})}{V_3} v_2 - \frac{x_{43}}{V_3} \alpha_3 v_1^{ex}, \end{aligned} \quad (2)$$

где

$$\begin{aligned} v_2 &= \alpha_1 v_1^{ex} + \alpha_2 v_1^{ex} + v_2^{ex}; \\ R_{13} &= -k_1 x_{13} x_{23} - k_2 x_{13} x_{33} - k_3 x_{13} x_{43}, \\ R_{23} &= -k_1 x_{13} x_{23}, \quad R_{33} = k_1 x_{13} x_{23} - k_2 x_{13} x_{33}, \\ R_{43} &= k_2 x_{13} x_{33} - k_3 x_{13} x_{43} \end{aligned}$$

– скорость реакции по компонентам.

Анализ структуры математической модели (2) показывает, что в качестве регулирующего воздействия для стабилизации концентрации целевого вещества на выходе реакторного узла может быть выбрана подача исходного реагента A на вход в третий аппарат каскада – поток $\alpha_3 v_1^{ex}$. Канал управления с учетом кинетических закономерностей (вид R_{43}) и структуры правых частей системы (2) выглядит следующим образом:

$$u \begin{array}{c} \rightarrow x_{13} \rightarrow \\ \rightarrow x_{43} \end{array}$$

где $u = \alpha_3 v_1^{ex}$ – регулирующее воздействие.

Учитывая структуру канала управления, был использован метод АКАР на основе последовательной совокупности инвариантных многообразий – аттракторов.

На первом этапе процедуры синергетического синтеза введем в рассмотрение макропеременную ψ_1 , задающую связь между x_{13} и регулируемой переменной x_{43} :

$$\psi_1 = x_{13} + v_1(x_{43}), \quad (3)$$

где $v_1(x_{43})$ – неизвестная пока функция от x_{43} .

Закон управления u синтезируется таким образом, чтобы осуществлялся перевод изображающей точки (ИТ) системы в фазовом пространстве из произвольного начального положения в окрестность притягивающего многообразия $\psi_1=0$. Изменение агрегированной макропеременной, играющей роль параметра порядка, подчиняется функциональному уравнению

$$T_1 \dot{\psi}_1 + \psi_1 = 0, \quad (4)$$

где T_1 – постоянная времени. Это уравнение устойчивой экстремали, доставляющей минимум оптимизирующему функционалу

$$J = \int_0^{\infty} (T_1^2 \dot{\psi}_1^2 + \psi_1^2) d\tau.$$

Уравнение (4) с учетом (3) примет вид

$$T_1 \left[\frac{dx_{13}}{d\tau} + \frac{\partial v_1}{\partial x_{43}} \cdot \frac{dx_{43}}{d\tau} \right] + x_{13} + v_1 = 0.$$

В силу уравнений объекта (2) это выражение запишется:

$$T_1 \left[R_{13} + \frac{(x_{12} - x_{13})}{V_3} v_2 + \frac{(x_1^{ex} - x_{13})}{V_3} u + \frac{\partial v_1}{\partial x_{43}} \cdot \left(R_{43} + \frac{(x_{42} - x_{43})}{V_3} v_2 - \frac{x_{43}}{V_3} u \right) \right] + x_{13} + v_1 = 0. \quad (5)$$

Из (5) получаем выражение для закона управления:

$$u = \left[-\frac{1}{T_1} (x_{13} + v_1) - R_{13} - \frac{(x_{12} - x_{13})}{V_3} v_2 - \frac{\partial v_1}{\partial x_{43}} \cdot \left(R_{43} + \frac{(x_{42} - x_{43})}{V_3} v_2 \right) \right] \left[\frac{(x_1^{ex} - x_{13})}{V_3} - \frac{\partial v_1}{\partial x_{43}} \cdot \frac{x_{43}}{V_3} \right]. \quad (6)$$

Управление u переводит ИТ системы в окрестность многообразия $\psi_1=0$, на котором реализуется связь $x_{13} = -v_1$ и наблюдается эффект «сжатия фазового пространства», т.е. снижение размерности системы уравнений (2). Уравнения декомпозированной системы с учетом соотношения $x_{13} = -v_1$ примут вид:

$$\begin{aligned} \frac{dx_{23}}{d\tau} &= k_1 v_1 x_{23} + \frac{(x_{22} - x_{23})}{V_3} v_2 - \frac{x_{23}}{V_3} u, \\ \frac{dx_{33}}{d\tau} &= v_1 (k_2 x_{33} - k_1 x_{23}) + \frac{(x_{32} - x_{33})}{V_3} v_2 - \frac{x_{33}}{V_3} u, \\ \frac{dx_{43}}{d\tau} &= v_1 (k_3 x_{43} - k_2 x_{33}) + \frac{(x_{42} - x_{43})}{V_3} v_2 - \frac{x_{43}}{V_3} u. \end{aligned} \quad (7)$$

Функцию v_1 в декомпозированной системе (7) можно рассматривать как «внутреннее» управление, под воздействием которого происходит движение объекта (7) вдоль многообразия $\psi_1=0$. На втором шаге процедуры синтеза закона управления осуществляется поиск выражения для v_1 . Для этого вводится в рассмотрение цель движения системы (7) в форме инвариантного многообразия, отражающего технологическое требование к системе (цель работы)

$$\psi_2 = x_{43} - \bar{x}_{43} = 0, \quad (8)$$

где \bar{x}_{43} – заданное значение концентрации целевого продукта на выходе узла.

Макропеременная ψ_2 удовлетворяет решению функционального уравнения

$$T_2 \dot{\psi}_2 + \psi_2 = 0,$$

которое в развернутом виде с учетом выражения (8) в силу модели декомпозированной системы (7) примет вид:

$$T_2 \left[v_1 (k_3 x_{43} - k_2 x_{33}) + \frac{(x_{42} - x_{43})}{V_3} v_2 - \frac{x_{43}}{V_3} u \right] + x_{43} - \bar{x}_{43} = 0. \quad (9)$$

Отсюда «внутреннее» управление запишется:

$$v_1 = -\frac{(x_{43} - \bar{x}_{43})}{T_2 (k_3 x_{43} - k_2 x_{33})} - \frac{(x_{42} - x_{43}) v_2}{V_3 (k_3 x_{43} - k_2 x_{33})} + \frac{x_{43} u}{V_3 (k_3 x_{43} - k_2 x_{33})}. \quad (10)$$

Закон (10) обеспечивает асимптотическое приближение ИТ ко второму притягивающему многообразию $\psi_2 = x_{43} - \bar{x}_{43} = 0$.

Частную производную $\partial v_1 / \partial x_{43}$ можно получить как аналитическим способом, так и с помощью численных методов.

Окончательное выражение для закона внешнего управления u можно получить путем подстановки в (6) функции v_1 и ее частной производной. Параметрами настройки закона управления, влияющими на качество динамики процессов в замкнутой системе «реакторный узел – управляющая подсистема», являются постоянные времени T_1, T_2 . Время переходного процесса регулирования концентрации определяется в соответст-

вии с оценкой: $\tau_p \approx (4 \div 5)[T_1 + T_2]T_1 + T_2$. Условие асимптотической устойчивости замкнутой системы «реакторный узел – управляющая подсистема», в целом, относительно макропеременных ψ_1 и ψ_2 имеет вид: $T_1 > 0, T_2 > 0$.

Из (10) следует, что в выражение для v_1 непосредственно входит регулирующее воздействие u . С учетом этого, предлагается следующий алгоритм реализации закона (6), (10). Предварительно вычисляется величина «внутреннего» управления v_1 и значение частной производной $\partial v_1 / \partial x_{43}$ при текущем значении регулирующего воздействия u . Затем вычисляется новое значение управления u при рассчитанных v_1 и $\partial v_1 / \partial x_{43}$.

Проведено исследование замкнутой системы «реакторный узел – управляющая подсистема» методами имитационного моделирования с целью определения работоспособности предложенного алгоритма управления.

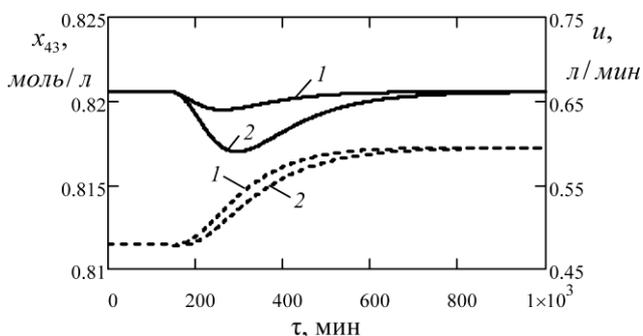


Рис. 2. Изменение регулируемой переменной x_{43} (сплошная линия) и управляющего воздействия u (пунктирная линия) при ступенчатом возмущении по x_2^{BX} , равном $\Delta x_2^{BX} = -0.05 x_2^{BX}$; 1 – $T_1 = T_2 = 10$, 2 – $T_1 = T_2 = 20$

Fig. 2. Change in controlled variable x_{43} (solid line) and control action u (dashed line) for step disturbance $\Delta x_2^{BX} = -0.05 x_2^{BX}$; 1 – $T_1 = T_2 = 10$, 2 – $T_1 = T_2 = 20$

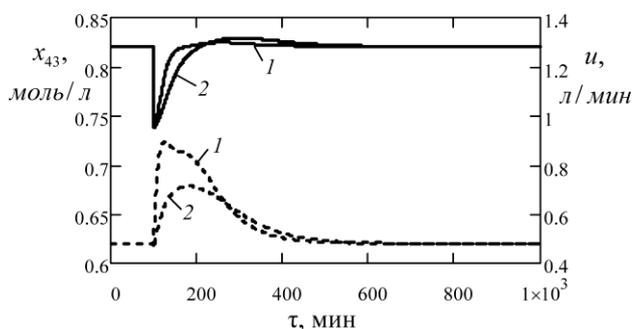


Рис. 3. Изменение регулируемой переменной x_{43} (сплошная линия) и управляющего воздействия u (пунктирная линия) при начальном отклонении переменных состояния от статики $\Delta x_{ji}^0 = -0.1 x_{ji}^0, j=1, \dots, 4, i=1, \dots, 3$; 1 – $T_1 = T_2 = 10$, 2 – $T_1 = T_2 = 20$

Fig. 3. Change in controlled variable x_{43} (solid line) and control action u (dashed line) at initial displacement of state variables from static regime $\Delta x_{ji}^0 = -0.1 x_{ji}^0, j=1, \dots, 4, i=1, \dots, 3$; 1 – $T_1 = T_2 = 10$, 2 – $T_1 = T_2 = 20$

Моделирование проводилось при следующих технологических и конструктивных параметрах реакторного узла: $V_1 = V_2 = V_3 = 200$ (л); $x_1^{BX} = 19.74$ (моль/л); $x_2^{BX} = 10.93$ (моль/л); $v_1^{BX} = 1.5$ (л/мин); $v_2^{BX} = 3.5$ (л/мин); $\alpha_1 = 0.33$; $\alpha_2 = 0.35$; $\alpha_3 = 0.32$; $v_1 = 3.995$ (л/мин); $v_2 = 4.52$ (л/мин); $v_3 = 5$ (л/мин); энергия активации $E_1 = 48635$ (Дж/моль); предэкспоненциальный множитель константы скорости k_1 $k_{10} = 109860$ (л/[моль·мин]); соотношения констант скоростей последовательных стадий $k_2/k_1 = 2$, $k_3/k_1 = 2.5$; заданное значение концентрации целевого продукта P_2 на выходе узла $\bar{x}_{43} = 0.8210$ (моль/л). При моделировании предполагалось, что измеряются все переменные состояния.

На рис. 2, 3 приведены примеры переходных процессов регулирования в замкнутой системе «реакторный узел – нелинейная управляющая подсистема» при различных входных воздействиях и параметрах алгоритма управления (6), (10). Для наглядности движение системы (переходные процессы) до момента приложения входного воздействия ($\tau = 100$ мин) приводится в статическом режиме.

Результаты имитационного моделирования замкнутой системы «реакторный узел – нелинейная управляющая подсистема» при использовании алгоритма (6), (10) показали инвариантность системы к возмущениям, ковариантность с задающим воздействием, асимптотическую устойчивость в целом, грубость при условии полной наблюдаемости объекта.

Таким образом, методами синергетической теории управления решена в нелинейной постановке задача аналитического синтеза закона стабилизации концентрации целевого продукта в каскаде химических реакторов с распределенной подачей исходного общего реагента в аппараты при проведении последовательно-параллельной реакции. Метод АКАР позволяет решать задачу управления в нелинейной постановке с учетом индивидуальных особенностей химических реакторов. Это указывает на перспективность и эффективность синергетического подхода для конструирования новых классов замкнутых систем «реактор – нелинейная система управления».

ЛИТЕРАТУРА

1. Дворецкий Д.С., Дворецкий С.И. // Вестник ТГТУ. 2003. Т. 9. № 3. С. 360-381; Dvoretzky D.S., Dvoretzky S.I. // Vestnik TGTU. 2003. V. 9. N 3. P. 360-381 (in Russian).
2. Лабутин А.Н. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1999. Т. 42. Вып. 1. С. 117-122; Labutin A.N. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 1999. V. 42. N 1. P. 117-122 (in Russian).

3. **Лабу́тин А.Н., Грине́вич П.В., Хализов Р.Л., Сучков М.Е.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1999. Т. 42. Вып. 3. С. 139-141;
Labutin A.N., Grinevich P.V., Khalizov R.L., Suchkov M.E. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 1999. V. 42. N 3. P. 139-141 (in Russian).
4. **Бояринов А.И., Кафаров В.В.** Методы оптимизации в химической технологии. М.: Химия. 1976. 676 с.;
Boyarinov A.I., Kafarov V.V. Optimization methods in chemical technology. M.: Khimiya. 1976. 676 p. (in Russian).
5. **Колесников А.А.** Синергетическая теория управления. М.: Энергоатомиздат. 1994. 344 с.;
Kolesnikov A.A. Control synergetic theory. M.: Energoatomizdat. 1994. 344 p. (in Russian).
6. **Лабу́тин А.Н., Семёнов Ю.В.** // Изв. вузов. Экономика, финансы и управление производством. 2011. № 4. С. 114-120;
Labutin A.N., Semenov Yu.V. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Economica, finansy i upravlenie proizvodstvom. 2011. N 4. P. 114-120 (in Russian).
7. **Лабу́тин А.Н., Кукушкин А.В.** // Изв. вузов. Экономика, финансы и управление производством. 2011. № 3. С. 81-86;
Labutin A.N., Kukushkin A.V. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Economica, finansy i upravlenie proizvodstvom. 2011. N 3. P. 81-86 (in Russian).
8. **Лабу́тин А.Н., Невиницын В.Ю.** // Изв. вузов. Экономика, финансы и управление производством. 2011. № 3. С. 86-92;
Labutin A.N., Nevinitsyn V.Yu. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Economica, finansy i upravlenie proizvodstvom. 2011. N 3. P. 86-92 (in Russian).

Кафедра технической кибернетики и автоматики

УДК: 678.01

Е.П. Рожкова, Е.А. Венедиктов

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ТЕМПЕРАТУРЫ НА ВЯЗКОСТЬ ЭПОКСИДНОЙ СМОЛЫ ЭД-20

(Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН)
e-mail: eav@isc-ras.ru

Установлен сложный характер температурной зависимости вязкости эпоксидной смолы ЭД-20, который связан с ее структурной неоднородностью.

Ключевые слова: эпоксидная смола, вязкость, энергия активации

Эпоксидные смолы являются важнейшими связующими для получения композитов различного назначения [1]. Вопросам реологии эпоксидных смол посвящено много работ [2-5], однако основное внимание в них уделяется рассмотрению поведения систем типа эпоксидная смола – отвердитель [2, 3]. Вместе с тем, данные о реологии чистых смол ограничены и противоречивы [4, 5].

Настоящая работа посвящена изучению температурной зависимости вязкости (η) диановой эпоксидной смолы.

В работе использовали промышленную эпоксидную смолу марки ЭД-20 (г. Дзержинск, ГОСТ 10587-84). Реологические исследования были выполнены на ротационном вискозиметре Брукфилда DV-II+ в интервале температур от 30 до 80°C при постоянной скорости сдвига. Время термостатирования образцов составляло 30 мин. Калориметрические измерения были проведены на приборе NETZSCH DSC 204 F1. Кривые ДСК были записаны при скорости нагрева образца 10°C/мин. Масса образца составляла 4.2 мг.

Таблица

Значения вязкости эпоксидной смолы ЭД-20 при различных температурах
Table. The values of viscosity of ED-20 epoxy resin at various temperatures

$T, ^\circ\text{C}$	30	40	50	60	70	80
$\eta, \text{мПа}\cdot\text{с}$	5675	1563	556	231	113	56

Результаты исследования макроскопической вязкости (η) эпоксидной смолы приведены в таблице. С увеличением температуры величина η падает. Из рис. 1 видно, что в координатах $\ln \eta$ от $1/T$ эта связь близка к линейной (коэффициент

корреляции 0.992). Следовательно, температурная зависимость η может быть описана следующим уравнением [6]:

$$\eta = A \exp(E/RT),$$

где R – газовая постоянная, T – абсолютная температура, E – энергия активации вязкого течения. Из этих данных была определена величина $E = 75.6 \pm 4.7$ кДж/моль.

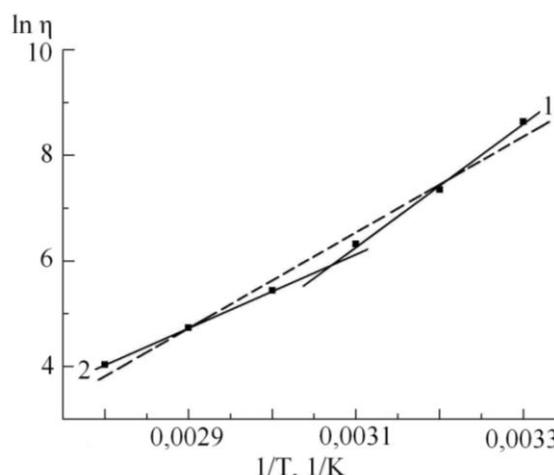


Рис. 1. Температурная зависимость вязкости эпоксидной смолы ЭД-20
Fig. 1. Temperature dependence of viscosity of ED-20 epoxy resin

Вместе с тем очевидно, что температурная зависимость η может быть разбита на два прямолинейных участка (прямые 1 и 2), которые пересекаются при «критической температуре» $\sim 55^\circ\text{C}$. Каждая из этих прямых позволяет получить значения E для различных температурных областей. Ниже «критической температуры» (прямая 1) величина E равна 96 ± 6 кДж/моль, в то время как выше ее

(прямая 2) она составляет 59 ± 1 кДж/моль. Такой температурный ход η может быть связан со структурной неоднородностью эпоксидной смолы [7, 8].

Для подтверждения этого предположения были выполнены calorиметрические исследования эпоксидной смолы. На рис. 2 представлена кривая ДСК, из которой следует, что температура стеклования эпоксидной смолы равна -15.2°C . Вместе с тем очевидно также, что выше этой температуры наблюдаются слабо выраженные переходы, заканчивающиеся до достижения «критической температуры», которые могут быть связаны с «расстекловыванием» структурно-неоднородных образований эпоксидной смолы.

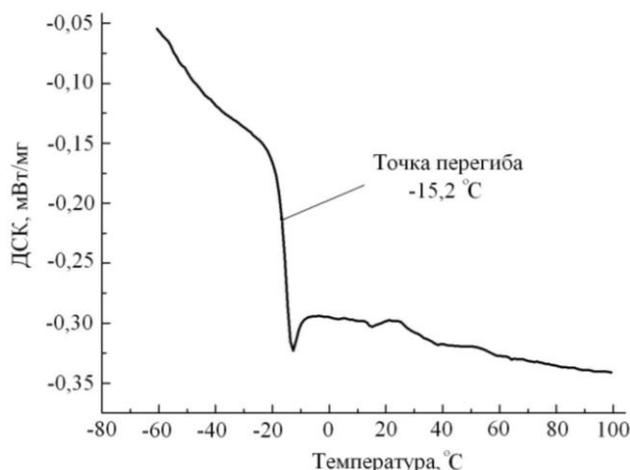


Рис. 2. ДСК кривая эпоксидной смолы ЭД-20 (I)
Fig. 2. DTA curve of ED-20(I) epoxy resin

На основании приведенных данных, можно сделать вывод о том, что сложный характер температурной зависимости вязкости эпоксидной смолы ЭД-20 связан с ее структурной неоднородностью.

Авторы выражают благодарность С.А. Кувшиновой и К.М. Литову за помощь в проведении вискозиметрических исследований, а также

В.П. Баранникову за выполнение calorиметрических измерений.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ли Х., Невилл К. Справочное руководство по эпоксидным смолам. М.: Энергия. 1973. 416 с.;
Lee H., Neville K. Handbook on epoxy resins. New-York. San Francisco. Toronto. London. Sydney.: McGraw-Hill Book Co. 1967.
2. Чалых А.Е., Кочнова З.А., Жаворонок Е.С., Бару Р.Л. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2007. Т. 50. Вып. 1. С. 43-47;
Chalykh A.E., Kochnova Z.A., Zhavoronok E.S., Baru R.L. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2007. V. 50. N 1. P. 43-47 (in Russian).
3. Красовский А.Н., Поташев М.Г., Филиппов В.Н., Мнацаканов С.С. // ЖПХ. 2006. Т. 79. Вып. 10. С. 1693-1700;
Krasovskiy A.N., Potashev M.G., Filippov V.N., Mnatsakanov S.S. // Russ. J. Appl. Chem. 2006. V. 79. N 10. P. 1673-1680
4. Коган Е.Г., Куцеба С.А., Куличихин В.Г. // Хим. волокна. 1988. № 3. С. 36-37;
Kogan E.G., Kutseba S.A., Kulichikhin V.G. // Fibre Chem. 1988. N 3. P. 206-209.
5. Суриков П.В., Трофимов А.Н., Кохан Е.И., Щеулова Л.К., Симонов-Емельянов И.Д. // Вестник МИТХТ. 2009. Т. 4. № 5. С. 87-90;
Surikov P.V., Trofimov A.N., Kokhan E.I., Shcheulova L.K., Simonov-Emelyanov I.D. // Vestnik MITHT. 2009. V. 4. N 5. P. 87-90 (in Russian).
6. Тагер А.А. Физико-химия полимеров.: М. Химия. 1968. 536 с.;
Tager A.A. Physical Chemistry of Polymers.: M. Khimiya. 1968. 536 c. (in Russian).
7. Нечитайло Л.Г., Герасимов И. Г., Палий А.И., Резникова М.З., Калинин А.С., Зайцев Ю.С. // ЖПС. Т. 46. № 2. С. 236-241;
Nechitaiylo L.G., Gerasimov I.G., Paliy A.I., Reznikova M.Z., Kalinkin A.S., Zaitsev Yu.S. // J. Appl. Spectrosc. V. 46. N 2. P. 159-163.
8. Сенчихин И.Н., Жаворонок Е.С., Высоцкий В.В., Ролдугин В.И. // ЖФХ. Т. 87. № 1. С. 117-120;
Senchikhin I.N., Zhavoronok E.S., Visotskiy V.V., Roldugin V.I. // Zhurn. Phys. Khimii. V. 87. N 1. P. 117-120 (in Russian).

В.А. Сиренек

ИССЛЕДОВАНИЕ РЕЛАКСАЦИОННОГО ХАРАКТЕРА МАССОПЕРЕНОСА В МЕТАЛЛАХ
НА ОСНОВЕ ВОЛНОВОЙ МОДЕЛИ ДИФФУЗИИ(Санкт-Петербургский государственный технологический институт)
e-mail: wasirenek@gmail.com

На основе гиперболического уравнения (волновой модели) массопереноса обработаны экспериментальные данные по исследованию кинетики диффузионных процессов в металлах с учетом релаксационных явлений. Приведены примеры расчета.

Ключевые слова: массоперенос, диффузия, металлы, волновая модель

К настоящему времени в мировой практике накоплен обширный экспериментальный материал по исследованию кинетики диффузии в различных гетерогенных системах “твердое тело – реагент”, демонстрирующий релаксационный характер массопереноса. С позиций классической теории диффузии речь идет об эффекте “запаздывания” диффузионных потоков. Линейная аппроксимация опытных данных в традиционно используемых координатах [интегральная характеристика массопереноса (количество переносимого вещества Q или ширина диффузионной зоны h) – корень квадратный из времени диффузии] становится в этих случаях возможной лишь спустя определенное время от начала процесса, а использование уравнения Фика приводит к грубым ошибкам в расчетах его начальной стадии. В различных диффузионных процессах наблюдаются, как минимум, две общие характерные лимитирующие стадии – начальная (неустойчивая, релаксационная) и стадия развитой диффузии, каждая из которых подчиняется своему закону массопереноса. Общеупотребительные способы учета отмеченного эффекта не приводят к теоретическому обоснованию и, тем более, к точному расчету основных стадий диффузии. Автором для описания диффузии в стеклах и полимерах с учетом отмеченного эффекта успешно использовалось гиперболическое уравнение массопереноса – волновая (релаксационная) модель [1,2].

Задача расчета начальной стадии образования диффузионной зоны в одномерном образце твердого тела на основе волновой модели имеет вид:

$$\tau \cdot \frac{\partial^2 c}{\partial t^2} + \frac{\partial c}{\partial t} = D^* \cdot \frac{\partial^2 c}{\partial x^2}; \quad c(x,0) = c_n, \quad \left. \frac{\partial c(x,t)}{\partial t} \right|_{t=0} = 0, \\ x > 0; \quad c(0,t) = c_{гр}, \quad t > 0, \quad (1)$$

где c_n , $c_{гр}$, $c(x, t)$ – концентрации переносимого вещества: начальная (в толще образца), на грани-

це, текущая; D^* – эффективный коэффициент диффузии; τ – время концентрационной релаксации. Асимптотические (по времени) формы уравнения (1) – волновое (при $t \ll \tau$) и параболическое (при $t \gg \tau$) уравнения – определяют законы лимитирующих стадий диффузии. Кинетику роста диффузионной зоны будем описывать с помощью средней эффективной ширины диффузионной зоны:

$$h(t) = \int_0^{+\infty} (c_{гр} - c(x,t)) dx / (c_{гр} - c_n). \quad (2)$$

Решение задачи (1) и соответствующее ему выражение (2) приведены в [1]. Для обработки данных с относительной погрешностью менее 8% предложены формулы:

$$h(t) = \sqrt{D^* t / \sqrt{(\pi/4)t + \tau}}$$

или

$$Q(t) = \sqrt{D^* (c_{гр} - c_n)^2 t / \sqrt{(\pi/4)t + \tau}}. \quad (3)$$

На начальной стадии (при $t \ll \tau$) выражение (3) переходит в “волновой” закон линейной зависимости от t : $h(t) = \sqrt{D^* / \tau} \cdot t$; на развитой стадии (при $t \gg \tau$) – в “параболический” закон линейной зависимости от \sqrt{t} : $h(t) = 2\sqrt{D^* t / \pi}$. Значение $t^* = (4/\pi)\tau$ определяет время смены асимптот $h(t)$; $h^* = h(t^*) \approx \sqrt{D^* \tau}$. Функция $h(t)$ при $t > t^*$ выходит на участок слабой нелинейности (квазистационарный режим), где может быть достаточно хорошо аппроксимирована отрезком прямой, выходящей из точки, сдвинутой вправо от начала координат. Это позволяет объяснить наблюдаемый в координатах (h, \sqrt{t}) или (Q, \sqrt{t}) эффект “запаздывания” массопереноса. Из выражения (3) получена линейная аппроксимация опытных данных в координатах $(t^2/Q^2(t), t)$:

$$t^2/Q^2(t) = at + b,$$

где

$$a = \pi/[4(c_{гр} - c_n)^2 D^*], \quad b = \tau/[(c_{гр} - c_n)^2 D^*]. \quad (4)$$

Формулы для расчета a и b из (4) на основе N опытных данных (Q_i, t_i), $i = 1, 2, \dots, N$ с учетом относительной погрешности ε измерения величины Q имеют вид [3]:

$$a = \frac{K_2 K_4 - K_5 K_1}{K_3 K_2 - K_1^2}; \quad b = \frac{K_3 K_5 - K_4 K_1}{K_3 K_2 - K_1^2}; \quad K_1 = \sum_{i=1}^N \frac{Q_i^4}{t_i^3};$$

$$K_2 = \sum_{i=1}^N \frac{Q_i^4}{t_i^4}; \quad K_3 = \sum_{i=1}^N \frac{Q_i^4}{t_i^2};$$

$$s^2 = \frac{1}{4(N-2)\varepsilon^2} (N + a^2 K_3 + b^2 K_2 - 2aK_4 + 2abK_1 - 2bK_5);$$

$$K_4 = \sum_{i=1}^N \frac{Q_i^2}{t_i}; \quad K_5 = \sum_{i=1}^N \frac{Q_i^2}{t_i^2}, \quad (5)$$

где s^2 – дисперсия адекватности – мера рассеяния данных около зависимости (4).

По значениям a и b определены оценки коэффициентов D^* , τ и зависимость $Q(t)$:

$$D^* = (\pi/4)[a(c_{гр} - c_n)^2], \quad \tau = (\pi/4)(b/a), \quad Q(t) = t / \sqrt{at+b}$$

Заметим, что коэффициент τ , а также выражение $Q(t)$ не зависят от $c_n, c_{гр}$ и D^* .

Формулы для расчета коэффициентов прямой $Q(t) = a_1 \sqrt{t} + b_1$ в координатах (Q, \sqrt{t}) при $t > t^*$ для N_1 опытных данных и дисперсии адекватности s_1^2 имеют вид:

$$a_1 = \frac{T_2 T_3 - T_1 T_4}{T_2 T_5 - T_4^2}; \quad b_1 = \frac{T_1 T_5 - T_3 T_4}{T_2 T_5 - T_4^2};$$

$$s_1^2 = \frac{1}{(N_1 - 2)\varepsilon^2} (N_1 + a_1^2 T_5 + b_1^2 T_2 - 2a_1 T_3 - 2b_1 T_1 + 2a_1 b_1 T_4);$$

$$T_1 = \sum_{i=1}^{N_1} \frac{1}{Q_i}; \quad T_2 = \sum_{i=1}^{N_1} \frac{1}{Q_i^2}; \quad T_3 = \sum_{i=1}^{N_1} \frac{\sqrt{t_i}}{Q_i}; \quad T_4 = \sum_{i=1}^{N_1} \frac{\sqrt{t_i}}{Q_i^2};$$

$$T_5 = \sum_{i=1}^{N_1} \frac{t_i}{Q_i^2}. \quad (6)$$

Уравнению Фика соответствует выражение $Q(t) = a_2 \sqrt{t}$ и дисперсия адекватности s_2^2 :

$$a_2 = L_1 / L_2; \quad s_2^2 = \frac{1}{(N-1)\varepsilon^2 L_3} (L_3 - 2a_2 L_1 + a_2^2 L_2);$$

$$L_1 = \sum_{i=1}^N Q_i \sqrt{t_i}; \quad L_2 = \sum_{i=1}^N t_i; \quad L_3 = \sum_{i=1}^N Q_i^2. \quad (7)$$

Расчетные формулы (5)-(7) получены аналитически методом наименьших квадратов.

Коэффициент диффузии D в последних двух случаях рассчитывается по формуле:

$$D = (\pi/4)(tg\alpha)^2 / (c_{гр} - c_n)^2,$$

где α – угол наклона прямой при аппроксимации данных в координатах (Q, \sqrt{t}).

В настоящей работе волновая модель диффузии использована при исследовании релаксационных явлений массопереноса в системах «металл – реагент». Изучение кинетики высоко-

температурных процессов кислородного окисления металлов (сист. А1), сплавов металлов (сист. А2) и сульфидирования металлов (сист. А3) (табл. 1) актуально в связи с широким применением новых прочных и жаропрочных материалов и покрытий. Механизм образования окалина сводят к явлениям реакционной диффузии. Стойкость металлов к окислению связывают с защитными свойствами возникающей на поверхности металла оксидной пленки, являющейся, вероятно, причиной релаксационного характера массопереноса.

Таблица 1

Объекты исследования кинетики диффузии. Системы А: «металл – реагент»

Table 1. Study objects of diffusion kinetics. A systems: «metal-reagent»

Системы	Авторы экспериментов	Металл, сплав металлов	Реагент	$T, ^\circ\text{C}$
A1	А.Е. Jenkins [4]; Р.Ф. Войтович [5]	Ti; Ti, Zr, Hf, Nb, Cd, Sc, Cu, Cr	кислород	700-1000
A2	Th. Neumann [6]; Р.Ф. Войтович [5]	Ni-Sb; Ti-Zr, Ti-Hf, Ti-Co, Ti-W	кислород	880-1250
A3	Н. Rickert [7]; В.А. Кудинова [8]	Ag; Cu	сера	200-450

Исходными для расчетов являлись опытные зависимости удельного прироста массы образца Q (мг/см²) или прироста наблюдаемой ширины диффузионной зоны h (см) от времени диффузионного отжига t , которые в координатах (Q, \sqrt{t}) или (h, \sqrt{t}) отражают эффект “запаздывания” диффузионных потоков и достаточно хорошо могут быть аппроксимированы отрезком не выходящей из начала координат прямой лишь при $t > t^*$. Пример расчета такого типового процесса по различным моделям диффузии – в табл. 2 и на рисунке; при этом $\varepsilon = 0.1$. В [9] в качестве толщины гипотетического слоя, ответственного за релаксационный эффект, использовалось $h^0 \approx (Dt_3)^{1/2}$, где $t_3 = b_1^2 / a_1^2$ – мнимое время “запаздывания” массопереноса. Нами в качестве такой характеристики принято $h^* \approx \sqrt{D^* \tau}$. Ввиду отсутствия данных о разности концентраций на границе раздела фаз “металл – газ”, вычислены лишь оценки $D^*(\Delta c)^2$ и $D(\Delta c)^2$ мг²см⁻⁴с⁻¹, где $\Delta c = (c_n - c_{гр})$. По этой причине не могут быть определены значения h^* . Для оценки точности моделей использованы: дисперсии адекватности (s^2, s_1^2, s_2^2); средние относительные отклонения расчетных значений от опытных ($\delta^2, \delta_1^2, \delta_2^2$); корреляционные отношения (η, η_1, η_2). Получены соотношения: $s^2 \approx s_1^2, s^2 < s_2^2$; $\bar{\delta} < \bar{\delta}_2, \eta_2 < \eta$.

Окисление Ti [4]
Table 2. Ti oxydation [4]

Диффузионная модель	Аппроксимация	Параметры кинетики диффузии	T, °C	
			900	925
Волновая модель диффузии [уравнение (1)]	$(t/Q(t))^2 = at + b$	$D^* \cdot (\Delta c)^2 \cdot 10^5, \text{ мг}^2\text{см}^{-4}\text{с}^{-1}$	237	396
		$\tau; t^*, \text{ ч}$	3.8; 4.8	3.6; 4.6
		$s^2; \bar{\delta}, \%; \eta$	2; 5; 0.99	2; 7; 0.99
Прямая квазистационарного режима	$Q(t) = b_1 + a_1 \sqrt{t}$	$D \cdot (\Delta c)^2 \cdot 10^5, \text{ мг}^2\text{см}^{-4}\text{с}^{-1}$	414	806
		$s_1^2; \bar{\delta}_1, \%; \eta_1$	5; 0.5; 0.999	3; 0.3; 0.999
Уравнение Фика	$Q(t) = a_2 \sqrt{t}$	$D \cdot (\Delta c)^2 \cdot 10^5, \text{ мг}^2\text{см}^{-4}\text{с}^{-1}$	250	410
		$s_2^2; \bar{\delta}_2, \%; \eta_2$	20; 25; 0.94	48; 40; 0.94

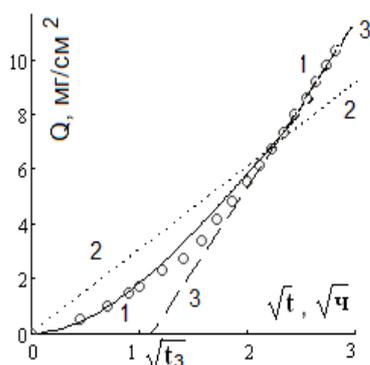


Рис. Окисление титана при 925 °C: \circ – данные эксперимента; 1,2,3 – расчет по моделям: 1 – волновая модель; 2 – уравнение Фика; 3 – прямая, аппроксимирующая данные эксперимента при выходе $Q(\sqrt{t})$ на квазистационарный режим (при $t > t^*$); $t_3 \cdot b_1^2 / a_1^2 = 1.3 \text{ ч}$

Fig. Titanium oxydation at 925 °C: \circ – experimental data; 1,2,3 – calculation on models: 1 – wave model, 2 – Feek’s model, 3 – line approximating the experimental data under outlet $Q(\sqrt{t})$ on quasi-stationary regime (under $t > t^*$); $t_3 \cdot b_1^2 / a_1^2 = 1.3 \text{ hour}$

Как показывают расчеты диффузионных процессов в металлах, волновая модель позволяет учесть экспериментально наблюдаемый эффект “запаздывания” диффузионных потоков. Интегральная характеристика массопереноса, соответствующая волновой модели, выходит из начала координат (что соответствует принципу непрерывности развития процесса во времени) и адекватно описывает кинетику диффузии в широком временном диапазоне, в том числе на начальной стадии, предшествующей первым экспериментально определяемым значениям результатов диффузии. Установлено, что время концентрационной релаксации может достигать значений, сравнимых со временем протекания процесса. Среднее относительное отклонение $\bar{\delta}$ значений Q

или h , рассчитанных на основе волновой модели, от опытных значений – не превышает 10% , что в несколько раз меньше, чем при расчете на основе уравнения Фика.

ЛИТЕРАТУРА

1. Сиренек В.А. // Физ. и хим. стекла. 2001. Т. 27. № 1. С. 91-100;
Sirenek V.A. // Phys. i Khimiya Stekla. 2001. V. 27. N 1. P. 91-100 (in Russian).
2. Сиренек В.А. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2002. Т. 45. Вып. 6. С. 113-116;
Sirenek V.A. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2002. V. 45. N 6. P. 113-116 (in Russian).
3. Сиренек В.А. // Физ. и хим. стекла. 2003. Т. 29. № 4. С. 507-519;
Sirenek V.A. // Phys. i Khimiya Stekla. 2003. V. 29. N 4. P. 507-519 (in Russian).
4. Jenkins A.E. // J. of the Institute of Metals. 1955. V. 84. N 3. P. 1-7.
5. Войтович Р.Ф., Головки Э.И. Высокотемпературное окисление металлов и сплавов. Справочник. Киев. Наукова думка. 1980. 595 с.;
Voityovich R.F., Golovko E.I. High temperature oxydation of metals and alloys. Handdbook. Kiev: Naukova Dumka. 1980. 595 p. (in Russian).
6. Neumann Th. Diffusion in metallischen Werkstoffen. Leipzig. 1970. 129 s.
7. Rickert H. // Zeitschrift fur Physikalische Chemie Neue Folge. 1960. Bd.23. S. 355-374.
8. Кудинова В.А. Кинетика и механизм реакционной диффузии в системах медь - сера и медь - селен: Автореф. ... к.т.н. Свердловск. 1974. 20 с.;
Kudinov V.A. Kinetics and mechanism of reactive diffusion in systems copper-sulfur and copper- selenium. Extended abstract of dissertation for candidate degree on technical science. Sverdlovsk. 1974. 20 p. (in Russian).
9. Белюстин А.А., Шульц М.М. // Физ. и хим. стекла. 1983. Т. 9. № 1. С. 3-27;
Belyustin A.A., Shulz M.M. // Phys. i Khimiya Stekla. 1983. V. 9. N 1. P. 3-27 (in Russian).

СОДЕРЖАНИЕ

ОБЗОРНЫЕ СТАТЬИ

Разговоров П.Б.

Модифицирование водорастворимых силикатов введением органических соединений 3

Матвеева О.В., Лакина Н.В., Долуда В.Ю., Сульман Э.М.

Современные тенденции применения оксидоредуктаз в промышленности 13

ХИМИЯ

(неорганическая, органическая, аналитическая, физическая,
коллоидная и высокомолекулярных соединений)

Ходжаев Г.Х.

Возможности использования аминных производных 1-аллил-4-про-паргилоксибензола в лигандообменных реакциях с гексакарбонилами молибдена и хрома 18

Крылов Е.Н., Зубанова Е.А., Белякова М.В.

Квантовохимические DFT-индексы реакционной способности полиметилбензолов как дескрипторы селективности реакции бромирования 23

Рожков С.С., Овчинников К.Л.

Синтез ариламидов и эфиров (1,2,3,4-тетрагидро-2-оксохиноксалил-3)-уксусной кислоты на основе производных малеиновой кислоты 29

Розаева Е.Е., Загуляева А.А., Бетнев А.Ф., Баженов И.А., Обухова Т.А.

Окисление *транс*-4-алкилциклогексил-*n*-толилкетонов. Кинетика. Валентные превращения компонентов катализатора. Механизм реакции 32

Соловьев М.Е., Курганова Е.А., Румянцева Ю.Б., Кошель Г.Н., Фролов А.С.

Анализ термодинамики реакции окисления этил- и изопропилбензола в присутствии *n*-гидроксифталимида с помощью квантово-химических расчетов 35

Сальникова М.А., Пригорелов Г.А., Сырбу С.А., Голубчиков О.А., Семейкин А.С.

Синтез фторалкильных производных тетрафенилпорфина 38

Мажаева О.А., Рублинецкая Ю.В., Слепушкин В.В., Коврига Ю.П.

Кулонометрический вариант локальной вольтамперометрии сплавов свинец-сурьма 41

Коновалов А.С., Смирнов С.А., Рыбкин В.В.

Влияние молекул воды на характеристики электронов в неравновесной плазме воздуха 44

Зиядова Т.М., Бурмистров В.А., Семейкин А.С., Койфман О.И.

Спектральные проявления окисления тетрафенилпорфирината кобальта (II) молекулярным кислородом 48

Сазонова А.Ю., Раева В.М., Фролкова А.К.

Сравнение эффективности экстрактивных агентов при разделении смеси акрилонитрил – вода 50

Бобкова Е.С., Сунгурова А.В., Кобелева Н.А.

Механизм разложения фенола в водных растворах в диэлектрическом барьерном разряде атмосферного давления в кислороде 57

Кирдянкин Д.И., Ефимов Н.Н., Диденко В.Д., Мельников А.А., Тюлюмджиев Э.А., Бушева Е.В.

Парамагнитные свойства твердых растворов $Cd_{1-x}Zn_xCr_2S_4$ 60

Царев Ю.В., Прохорова Ю.О., Тростин А.Н.

Исследование сенсорной чувствительности модифицированных оксидом цинка углеродных материалов 64

Линдиман А.В., Шведова Л.В., Куприяновская А.П., Невский А.В.

Влияние алифатических карбоновых кислот на процесс фитоэкстракции свинца и кадмия из загрязненных почв 68

Вашурин А.С., Воронина А.А., Пуховская С.Г., Кузьмин И.А., Кузьмичева Л.А., Голубчиков О.А.

Иммобилизация тетрасульфофталоцианина кобальта на полимерных матрицах	74
Циркина О.Г., Ермолаев М.Б., Никифоров А.Л.	
Кластерный анализ показателей диэлектрических свойств текстильных материалов при изменении условий их обработки в отделочном производстве	79
Межуев Я.О., Осадченко С.В., Коршак Ю.В., Штильман М.И.	
Синтез и фильтрационный диапазон новой высокопроизводительной мембраны с селективным слоем на основе системы полианилин – поли-(N-винилпирролидон)	81
Колобов М.Ю.	
Активация эмульсионного поливинилхлорида в дезинтеграторе	85
Межуев Я.О., Коршак Ю.В., Штильман М.И., Соловьева И.В., Салоп М.А., Нагаев И.Х.	
Кинетика окислительной полимеризации анилина в водных растворах полиэтиленгликоля	88
Падохин В.А., Хохлова Ю.В., Зуева Г.А., Калабин Е.А.	
Матричные марковские модели механодеструкции высокомолекулярных систем	92
Кувшинова Е.М., Семейкин А.С., Сырбу С.А., Голубчиков О.А.	
Синтез нитропроизводных 5,15-дифенилтетраметилтетраэтилпорфина и кинетика образования их комплексов с цинком (II) в органических растворителях	96

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ
(неорганических и органических веществ,
теоретические основы)

Воробьева Т.А., Костина Н.В., Савенков Д.А., Савенков А.В., Янков А.В.	
Исследования физико – механических свойств удобрений на основе аммонийной селитры с неорганическими добавками	100
Киселев Б.Р., Замятина Н.И.	
Влияние зернового состава гидросиликата магния в качестве модификатора смазочного материала на трение стальной пары	104
Фесик Е.В., Заражевский В.И., Мальчиков Г.Д.	
Ренийсодержащие катализаторы процессов нейтрализации выхлопных газов автомобиля.	
III. Натурные (блочные) образцы каталитических автомобильных нейтрализаторов	107
Елизаров В.И., Елизаров Д.В., Дьяконов С.Г.	
Приближенный метод расчета числа теоретических и действительных ступеней разделения газовых смесей в процессах абсорбции	111
Волков М.В., Гаршис М.Ю., Зайцев А.И.	
Исследование смесителя сыпучих материалов открытого типа с рабочими лопастями	117
Ворошин А.В., Чагин О.В., Блиничев В.Н.	
Математическое описание процесса ректификации бинарных систем в ректификационной колонне с пакетной вихревой насадкой	120
Дубкова Е.А., Натарева С.В., Никифорова Т.Е., Харченко И.С.	
Математическое описание процесса ионообменного извлечения тяжелых металлов на природном и синтетическом сорбентах	124
Митрофанов А.В., Мизонов В.Е., Огурцов А.В.	
Двумерная ячеечная модель псевдооживления в неоднородном потоке газа	128
Лабутин А.Н., Невиницын В.Ю., Деветьяров А.Н.	
Система управления каскадом химических реакторов для проведения последовательно-параллельной реакции	131

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

Рожкова Е.П., Венедиктов Е.А.	
Исследование влияния температуры на вязкость эпоксидной смолы ЭД-20	136
Сиренек В.А.	
Исследование релаксационного характера массопереноса в металлах на основе волновой модели диффузии	138

CONTENTS

REVIEWS

Razgovorov P.B.
Modification of water-soluble silicates by organic additives3

Matveeva O.V., Lakina N.V., Doluda V.Yu., Sulman E.M.
Current trends of application of oxyreductases in industry13

CHEMISTRY

(inorganic, organic, analytical, physical, colloid
and high-molecular compounds)

Khodzhaev G.Kh.
Possibility of use with chelate-forming groups of amino derivatives in ligand-exchanged reactions with hexacarbonyl derivatives of molybdenum and chromium18

Krylov E.N., Zubanova E.A., Belyakova M.V.
Quantum-chemical DFT-indexes of reactionary ability of polymethylbenzenes as descriptors of selectivity of bromination reaction23

Rozhkov S.S., Ovchinnikov K.L.
Synthesis of arylamides and esters of (1,2,3,4-tetrahydro-2-oxoquinoxaliny-3) acetic acid based on derivatives of maleic acid29

Rozaeva E.E., Zagulyaeva A.A., Betnev A.F., Bazhenov I.A., Obukhova T.A.
Oxidation of *trans*-4-alkylcyclohexyl-*p*-tolylketones. Kinetics. Valence transformations of catalyst components. Reaction mechanism32

Soloviev M.E., Kurganova E.A., Rumyantseva Yu.B., Koshel G.N., Frolov A.S.
Analysis of reaction thermodynamics of oxidation of ethyl and isopropylbenzene in presence of *n*-hydroxyphthalimide by means of quantum-chemical calculations35

Salnikova M.A., Prigorelov G.A., Syrbu S.A., Golubchikov O.A., Semeikin A.S.
Synthesis of fluoroalkyl derivatives of tetraphenylporphyrin38

Mazhaeva O.A., Rublinskaya Yu.V., Slepshkin V.V., Kovriga Yu. P.
Coulometric version of local voltammetry of lead-stibium alloys41

Konovalov A.S., Smirnov S.A., Rybkin V.V.
Water molecule influence on electrons parametrs in non-equilibrium air plasma44

Ziyadova T.M., Burmistrov V.A., Semeikin A.S., Koifman O.I.
Spectral manifestations of cobalt (II) tetraphenylporphyrin oxidation by molecular oxygen48

Sazonova A.Yu., Raeva V.M., Frolova A.K.
Comparison of extractive agents efficiency at mixture separation of acrylonitrile and water50

Bobkova E.S., Sungurova A.V., Kobeleva N.A.
Mechanism of phenol decomposition in aqueous solutions in dielectric barrier discharge of atmospheric pressure in oxygen57

Kirlyankin D.I., Efimov N.N., Didenko V.D., Melnikov A.A., Tyulyumdzhev E.A., Busheva E.V.
Paramagnetic properties of $Cd_{1-x}Zn_xCr_2S_4$ solid solution60

Tsarev Yu.V., Prokhorova Yu.O., Trostin A.N.
Research of sensor sensitivity of carbon materials modified by zinc oxide64

Lindiman A.V., Shvedova L.V., Kupriyanovskaya A.P., Nevsky A.V.
Influence of aliphatic carboxylic acids on phytoextraction process of lead and cadmium from polluted soils ...68

Vashurin A.S., Voronina A.A., Pukhovskaya S.G., Kuzmin I.A., Kuzmicheva L.A., Golubchikov O.A.
Immobilization of cobalt tetrasulfophthalocyanine on polymer matrixes74

Tsirkina O.G., Ermolaev M.B., Nikiforov A.L. Cluster analysis of textile materials dielectric properties at change of conditions of their treatment in finishing	79
Mezhuev Ya.O., Osadchenko S.V., Korshak Yu.V., Shtilman M.I. Synthesis and filtration range of new high-performance membrane with selective layer based on polyaniline-poly (N-vinylpyrrolidone).....	81
Kolobov M.Yu. Activation of emulsion polyvinylchloride in disintegrator	85
Mezhuev Ya.O., Korshak Yu.V., Shtilman M.I., Solovyova I.V., Salop M.A., Nagaev I.Kh. Kinetics of oxidative polymerization of aniline in aqueous solutions of polyethyleneglycol.....	88
Padokhin V.A., Khokhlova Yu.V., Zueva G.A., Kalabin E.A. Markov matrix models of mechanical destruction of high-molecular systems	92
Kuvshinova E.M., Semeikin A.S., Syrbu S.A., Golubchikov O.A. Synthesis of nitroderivatives of 5,15- diphenyltetramethyltetraethylporfin and formation kinetics of their complexes with zinc (II) in organic solvents.....	96

CHEMICAL TECHNOLOGY

(inorganic and organic substances.
Theoretical fundamentals)

Vorobyova T.A., Kostina N.V., Savenkov D.A., Savenkov A.V., Yankov A.V. Researches of physical - mechanical properties of fertilizers based on ammonium salpêtre with inorganic additions	100
Kiselev B.R., Zamyatina N.I. Influence of grain composition of magnesium hydrosilicate as modifier of lubricant on friction of steel couple.....	104
Fesik E.V., Zarazhevskiy V.I., Malchikov G.D. Rhenium-containing catalysts of neutralization processes of exhaust gases of car. III. Full-scale (block) samples of catalytic car neutralizers	107
Elizarov V.I., Elizarov D.V., Dyakonov S.G. Approximate method for calculating theoretical and actual steps of gas mixtures separation in absorption processes	111
Volkov M.V., Tarshis M.Yu., Zaitsev A.I. Research of grain materials mixer of open type with working blades	117
Voroshin A.V., Chagin O.V., Blinichev V.N. Mathematical description of rectification of binary systems in distillation column with batch vortex nozzle ..	120
Dubkova E.A., Natareev S.V., Nikiforova T.E., Kharchenko I.S. Mathematical description of ion exchange extraction of heavy metals on native and synthetic sorbents	124
Mitrofanov A.V., Mizonov V.E., Ogurtzov A.V. Two-dimensional cell model of fluidization in non-uniform gas flow	128
Labutin A.N., Nevinitsyn V.Yu., Devetyarov A.N. Control system of chemical reactor cascade for series-parallel reaction realization	131

SHORT COMMUNICATIONS

Rozhkova E.P., Venediktov E.A. Investigation of temperature influence on viscosity of ED-20 epoxy resin	136
Sirenek V.A. Study of relaxation nature of mass-transfer in metals on base of diffusion wave model.....	138

A B S T R A C T S

*P.B. RAZGOVOROV***MODIFICATION OF WATER-SOLUBLE SILICATES BY ORGANIC ADDITIVES**

The actuality of studying the water-soluble silicate systems modified by introduction of organic additives was shown. Throughout last half a century the analysis of works of the domestic and foreign scientists studying questions of creation of new composite materials on the base of water-soluble silicates for the chemical industry and building industry was presented.

Key words: water-soluble silicates, liquid glasses, inorganic additives

*O.V. MATVEEVA, N.V. LAKINA, V.Yu. DOLUDA, E.M. SULMAN***CURRENT TRENDS OF APPLICATION OF OXYREDUCTASES IN INDUSTRY**

Oxydoreductases are the class of enzymes widely used in pharmaceutic, food and biotechnology industries, medicine and analytical chemical as efficient and environmentally friendly biocatalysts for oxidation-reduction reactions. In given review the current trends of application of laccases, peroxydases and glucooxydases were presented.

Key words: biocatalysts, oxydoreductase, biotechnological methods, immobilization

*G.Kh. KHODZHAEV***POSSIBILITY OF USE WITH CHELATE-FORMING GROUPS OF AMINO DERIVATIVES IN LIGAND-EXCHANGED REACTIONS WITH HEXACARBONYLE DERIVATIVES OF MOLYBDENUM AND CHROMIUM**

In this article the experimental data are given on the reaction study between the amine derivatives of 1-allyl-4-propargyl-oxybenzene, $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_2-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_2\text{NR}_2$ ($\text{R}=\text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5$), and hexacarbonyles of molybdenum and chromium which reacting in CH_3CN medium result in a new mono nuclear mixed ligand-derivatives of these metals

The obtained complexes are characterized by ^1H NMR, IR, UV adsorption methods. Thus from the reactants only one molecule of the organic ligand is included to composition of forming complexes.

Key words: molybdenum and chromium hexacarbonyles, mononuclear metal-carbonyle complexes, mixed-ligand derivatives, chelate-forming ligand

*E.N. KRYLOV, E.A. ZUBANOVA, M.V. BELYAKOVA***QUANTUM-CHEMICAL DFT-INDEXES OF REACTIONARY ABILITY OF POLYMETHYLBENZENES AS DESCRIPTORS OF SELECTIVITY OF BROMINATION REACTION**

The analysis of reaction ability (substrat and position selectivity) was carried out for polymethylbenzenes within the framework of indexes theory of reactionary ability determining on the base of Fukui 's DFT-function as local parameter and global parameters electrophilicity, hardness and softness of aromatic compounds. Dynamic indexes were shown to describe adequately the dynamics of electronodonor ability of polymethylbenzenes in aromatic bromination reactions that corresponds to close to linear correlations of logarithmic anamorphoses of reaction ability (in a form of relative rate constants) and values of appropriated IRA.

Key words: benzene, polymethylbenzenes, bromination, relative reaction ability, Pearson's theory of hard and soft acids and bases, Fukui's function, hardness, electrophilicity, softness

*S.S. ROZHKOV, K.L. OVCHINNIKOV***SYNTHESIS OF ARYLAMIDES AND ESTERS OF (1,2,3,4-TETRAHYDRO-2- OXOQUINOXALINYL-3) ACETIC ACID BASED ON DERIVATIVES OF MALEIC ACID**

The method of synthesis of (1,2,3,4-tetrahydro-2-oxoquinoxaliny-3) acetic acid arylamides was improved. It was shown that the use of (Z)-4-oxo-4-arylamino-2-butene acids in contrast to N-aryl maleimides as starting compounds in these reactions allows to reduce the synthesis by one step and to increases in yield. The possibility of using monoesters of maleic acid for the synthesis of esters of (1,2,3,4-tetrahydro-2-oxoquinoxaliny-3) acetic acid was shown.

Key words: maleinamide, maleinimide, 1,2-phenylenediamine, activated double bond

E.E. ROZAEVA, A.A. ZAGULYAEVA, A.F. BETNEV, I.A. BAZHENOV, T.A. OBUKHOVA
OXIDATION OF TRANS-4-ALKYLCYCLOHEXYL-P-TOLYLKETONES. KINETICS. VALENCE
TRANSFORMATIONS OF CATALYST COMPONENTS. REACTION MECHANISM

The reaction of catalytic oxidation of trans-4-alkylcyclohexyl-p-tolylketones was investigated. The process kinetics was studied. The rate constants of oxidation were calculated. The valence transformations of catalyst components were investigated by a method of electronic spectroscopy.

Key words: liquid-phase oxidation, trans-4-alkylcyclohexyl-p-tolylketones, trans-4-alkylcyclohexanoylbenzoic acids, kinetics, catalyst components valence transformations, reaction mechanism

M.E. SOLOVIEV, E.A. KURGANOVA, Yu.B. RUMYANTSEVA, G.N. KOSHEL, A.S. FROLOV
ANALYSIS OF REACTION THERMODYNAMICS OF OXIDATION OF ETHYL
AND ISOPROPYL BENZENE IN PRESENCE OF N-HYDROXYPHTHALIMIDE BY MEANS
OF QUANTUM-CHEMICAL CALCULATIONS

In order to base the role of N-hydroxyphthalimide in the process of oxidation of ethylbenzene and isopropylbenzene to hydroperoxides the quantum-chemical method of density functional theory DFT B3LYP/6-31** using software system Firefly the enthalpies of the reactions of initiation, the reactions of detachment of hydrogen atom from hydrocarbons with the N-oxophthalimide radical and the reaction of interaction of N-hydroxyphthalimide with peroxide radicals of hydrocarbons under study were calculated.

Key words: ethylbenzene, isopropylbenzene, liquid-phase oxidation, N-hydroxyphthalimide

M.A. SALNIKOVA, G.A. PRIGORELOV, S.A. SYRBU, O.A. GOLUBCHIKOV, A.S. SEMEIKIN
SYNTHESIS OF FLUOROALKYL DERIVATIVES OF TETRAPHENYLPORPHYRIN

Perfluoroalkyl substituted tetraphenylporphyrins were synthesized by reaction of tetraphenylporphyrin acylation with active groups in phenyl rings by perfluoroalkyl derivatives. Their spectral properties were studied

Key words: acylation, fluoroalkyl substituted tetraphenylporphyrins

O.A. MAZHAEVA, Yu.V. RUBLINETSKAYA, V.V. SLEPUSHKIN, Yu. P. KOVRIGA
COULOMETRIC VERSION OF LOCAL VOLTAMMETRY OF LEAD-STIBIUM ALLOYS

Coulometric version of local voltammetry is considered for lead-stibium thermal alloys. The equation of the calibration curve of dependence of the quantity of electricity on the alloy composition was proposed. This equation was used for developing the standardless method of analysis of heterogeneous lead-antimony alloys.

Key words: local electrochemical analysis, lead-antimony alloy, quantity of electricity

A.S. KONOVALOV, S.A. SMIRNOV, V.V. RYBKIN
WATER MOLECULE INFLUENCE ON ELECTRONS PARAMETERS IN NON-EQUILIBRIUM
AIR PLASMA

The results of calculation of electron energy distribution functions, kinetic and transport parameters of electrons are considered for non-equilibrium air plasma with addition of water molecules. Water molecule additions were shown to influence strongly on electron parameters in a range of reduced electric field strengths E/N of $(1-4) \cdot 10^{-16}$ V·cm² though then E/N is less than the influence degree is more. The increase in water content results in the decrease in rate constant of process with electron participation, in their average energy and drift velocity.

Key words: air plasma, electron energy function distributions, electron kinetic parameters

T.M. ZIYADOVA, V.A. BURMISTROV, A.S. SEMEIKIN, O.I. KOIFMAN
SPECTRAL MANIFESTATIONS OF COBALT (II) TETRAPHENYLPORPHYRIN OXIDATION
BY MOLECULAR OXYGEN

Oxidation of cobalt (II) tetraphenylporphyrin (Co(II)TPP) by molecular oxygen was studied by UV-Vis. The existence of three complexes in solution was confirmed: μ -peroxodimer (Co(III)TPP-O-O-Co(III)PP (D)), cobalt (II) tetraphenylporphyrin and cobalt (III) tetraphenylporphyrin (Co(III)TPP(Cl)). The absorption peaks of these compounds are 386, 411.8 and 427.4 nm, respectively.

Key words: axial coordination, metalloporphyrin, μ -peroxodimer

A.Yu. SAZONOVA, V.M. RAEVA, A.K. FROLKOVA
COMPARISON OF EXTRACTIVE AGENTS EFFICIENCY AT MIXTURE SEPARATION
OF ACRYLONITRILE AND WATER

For choice of separating agents of extractive rectification it was proposed to analyze diagrams of selectivity isolines. The comparison of extractive rectification was carried out for the mixture of acrylonitrile and

water in the presence of pure and binary agents using digital experiment. The energy consumption on separation including at pressure change was estimated.

Key words: acrylonitrile, water, glycerol, dimethylsulfoxide, extractive rectification, binary separating agent, relative volatility, isoselectivity, energy consumption

E.S. BOBKOVA, A.V. SUNGUROVA, N.A. KOBELEVA

MECHANISM OF PHENOL DECOMPOSITION IN AQUEOUS SOLUTIONS IN DIELECTRIC BARRIER DISCHARGE OF ATMOSPHERIC PRESSURE IN OXYGEN

The process of phenol decomposition in aqueous solution under the action of a dielectric barrier discharge in oxygen for a reactor of flow type was studied. On the base of these results the mechanism of processes was proposed the calculations on which describe date on decomposition phenol and formation-loss of products of its transformation.

Key words: discharge, phenol, kinetics modeling

D.I. KIRDYANKIN, N.N. EFIMOV, V.D. DIDENKO, A.A. MELNIKOV, E.A. TYULYUMDZHIEV, E.V. BUSHEVA

PARAMAGNETIC PROPERTIES OF $Cd_{1-x}Zn_xCr_2S_4$ SOLID SOLUTION

The conditions of synthesis of semiconductor spinels $Cd_{1-x}Zn_xCr_2S_4$ were studied as well as a method for preparing their solid solutions was developed. Spinel was prepared on the base of ferromagnetic $CdCr_2S_4$ and antiferromagnetic $ZnCr_2S_4$. The magnetic properties of the samples measured over a wide temperature range (2 - 300 K) on the instrument PPMS-9 are discussed with respect to the paramagnetic region.

Key words: chalcogenide spinel, spin glass

Yu.V. TSAREV, Yu.O. PROKHOROVA, A.N. TROSTIN

RESEARCH OF SENSOR SENSITIVITY OF CARBON MATERIALS MODIFIED BY ZINC OXIDE

Catalysts on the base of carbon, activated coal and zinc oxide were investigated. The existence of minimum of catalyst conductivity was established at the temperature of 60-120°C. The adsorptive properties of carbon materials modified by zinc oxide were investigated. The estimation of the adsorptive characteristics of catalyst samples on the base of Dubinin-Astakhov's equation was carried out. The maximum sensitivity of the catalyst samples to acetone was 1.5.

Key words: gas sensors, conductivity, adsorptive characteristics, sensitivity

A.V. LINDIMAN, L.V. SHVEDOVA, A.P. KUPRIYANOVSKAYA, A.V. NEVSKY

INFLUENCE OF ALIPHATIC CARBOXYLIC ACIDS ON PHYTOEXTRACTION PROCESS OF LEAD AND CADMIUM FROM POLLUTED SOILS

Influence of aliphatic carboxylic acids (acetic, succinic, acrylic, maleic) on migratory ability of lead and cadmium in process of their phytoextraction from polluted soils was studied. It was shown that positive influence of this acids on vegetation stability of the investigated plants which were grown up on soils, contaminated by lead or cadmium, can be related with formation of inactive sedentary forms of lead and cadmium in soil. Rather probable in this case there is enhancement of compensatory effect in a process of plants vegetation, as response protective reaction on toxic action of heavy metals. The process of extraction of lead and cadmium from contaminated soil is influenced in a greater degree not by bond order in an acid molecule, but by carboxylic groups quantity.

Key words: aliphatic carboxylic acids, heavy metals migration, phytoextraction from soil

A.S. VASHURIN, A.A. VORONINA, S.G. PUKHOVSKAYA, I.A. KUZMIN, L.A. KUZMICHEVA, O.A. GOLUBCHIKOV

IMMOBILIZATION OF COBALT TETRASULFOPHTHALOCYANINE ON POLYMER MATRIXES

Hybrid materials containing in their structure cobalt tetrasulfophthalocyanine and polymeric matrix were obtained. The polypropylene matrix plasma chemical activation was shown to result in the immobilization of 80% of macrocycle. At immobilization of phthalocyanine into silicone matrix up to 65% of the macrocycle is fixed.

Key words: metallophthalocyanine, polymer matrixes, surface modification

O.G. TSIRKINA, M.B.ERMOLAEV, A.L. NIKIFOROV
**CLUSTER ANALYSIS OF TEXTILE MATERIALS DIELECTRIC PROPERTIES AT CHANGE
OF CONDITIONS OF THEIR TREATMENT IN FINISHING**

Dependence of dielectric indicators of cellulose-containing fabrics on composition of technological solutions, their components concentrations and initial humidity of materials was analyzed. By means of the cluster analysis the task of multi-dimensional classification was solved. The appropriate structure of task was revealed. For every cluster the mathematic model was created. This model allows to reveal the parameters most acting on dielectric parameters of materials and on efficiency of their heating in the field of currents of high frequency. The degree of action of this influence was determined.

Key words: dielectric properties, tangent of angle of dielectric losses, textile material, cluster analysis, mathematical model

Ya.O. MEZHUEV, S.V. OSADCHENKO, Yu.V. KORSHAK, M.I. SHTILMAN
**SYNTHESIS AND FILTRATION RANGE OF NEW HIGH-PERFORMANCE MEMBRANE
WITH SELECTIVE LAYER BASED ON POLYANILINE-POLY (N-VINYLPYRROLIDONE)**

The new high-performance membrane was synthesized. The chemical structure of selective layer was studied. The membrane filtration range was estimated.

Key words: membrane, nanofiltration, polyaniline, oxydative polymerization, poly-(N-vinylpyrrolidone)

M.Yu. KOLOBOV
ACTIVATION OF EMULSION POLYVINYLCHLORIDE IN DISINTEGRATOR

The results of experimental studies on the activation of the emulsion polyvinylchloride through high-speed loading way in a disintegrator were presented. At processing of PVC in the disintegrator it was shown to take place physical and chemical processes leading both to the increase and to the decrease in polymer viscosity in cyclohexanone. Optimization of processing modes of PVC-E allows acting on proceeding of these processes.

Key words: mechanical activation, emulsion polyvinyl chloride, disintegrator

Ya.O. MEZHUEV, Yu.V. KORSHAK, M.I. SHTILMAN, I.V. SOLOVYOVA, M.A. SALOP, I.Kh. NAGAEV
**KINETICS OF OXIDATIVE POLYMERIZATION OF ANILINE IN AQUEOUS SOLUTIONS
OF POLYETHYLENEGLYCOL**

The effect of polyethyleneglycol on the rate constants and on the activation energies of the steps of oxidative polymerization of aniline in aqueous solutions induced by ammonium persulfate was determined.

Key words: polyaniline, aniline, kinetics, polyethyleneglycol, rate constant, activation energy

V.A. PADOKHIN, Yu.V. KHOKHLOVA, G.A. ZUEVA, E.A. KALABIN
MARKOV MATRIX MODELS OF MECHANICAL DESTRUCTION OF HIGH-MOLECULAR SYSTEMS

On the base of the theory of Markov chains and discrete processes the matrix models of polymer degradation were constructed. An example of using Markov model of destruction for description of the starch macromolecules degradation in a process of its modification was given.

Key words: destruction, mechanodestruction, polymers, mathematical modeling, stochastic Markov process, Markov chains, matrix equations, molecular-weight distribution

E.M. KUVSHINOVA, A.S. SEMEIKIN, S.A. SYRBU, O.A. GOLUBCHIKOV
**SYNTHESIS OF NITRODERIVATIVES OF 5,15- DIPHENYLTETRAMETHYLTETRAETHYLPOR-
FIN AND FORMATION KINETICS
OF THEIR COMPLEXES WITH ZINC (II) IN ORGANIC SOLVENTS**

The synthesis of nitroderivatives of 5,15-diphenyltetramethyltetraethylporphin was carried out. Reactions of complexation of nitroderivatives of 5,15-tetraethyltetramethyl-diphenylporphyrin with zinc acetate in pyridine and mixed solvent acetic acid-benzene (7:3) were studied. Nitro group in the 5,15-tetraethyltetramethyl-diphenylporphyrin are in meso-positions of the tetrapyrrole macrocycle and (or) the para-positions of the phenyl rings. The rate of formation of zinc complexes in pyridine at the introduction of nitro groups in the 5,15-diphenyltetramethyltetraethylporphin was established to increase in the growth of the deformation degree of the tetrapyrrole macrocycle and the weakening its NH-bonds. In the binary solvent acetic acid-benzene (7:3) the effect of deformation of the macrocycle leads to the decrease in the rate of reaction due to the specific solvation of the reaction site of porphyrin by molecules of acetic acid.

Key words: 5,15-diphenyltetramethyltetraethylporphin nitroderivatives, zinc acetate, macrocycle, pyridine, acetic acid-benzene

T.A. VOROBYOVA, N.V. KOSTINA, D.A. SAVENKOV, A.V. SAVENKOV, A.V. YANKOV
RESEARCHES OF PHYSICAL - MECHANICAL PROPERTIES OF FERTILIZERS BASED
ON AMMONIUM SALPETRE WITH INORGANIC ADDITIONS

In this paper the possibility of introducing into melt ammonium nitrate dihydrate and calcium sulfate semi-hydrate produced of "Knauf Gypsum Novomoskovsk" is studied experimentally. The effect of different ratio of gypsum and semi-hydrate- dolomite on the fertilizer pH, hygroscopic point and the strength of the fertilizer granules was studied.

Key words: ammonium nitrate, gypsum, calcium sulfate semi-hydrate, physical, mechanical and chemical properties

B.R. KISELEV, N.I. ZAMYATINA
INFLUENCE OF GRAIN COMPOSITION OF MAGNESIUM HYDROSILICATE AS MODIFIER
OF LUBRICANT ON FRICTION OF STEEL COUPLE

The grain composition of magnesium silicate obtained with hydrothermal and zol-gel methods was studied. The influence of grain composition of magnesium silicates applying as modifiers of friction of metal plating for steel couple was established.

Key words: friction, lubricate, modifier, grain, steel, sliding coefficient

E.V. FESIK, V.I. ZARAZHEVSKIY, G.D. MALCHIKOV
RHENIUM-CONTAINING CATALYSTS OF NEUTRALIZATION PROCESSES OF EXHAUST
GASES OF CAR. III. FULL-SCALE (BLOCK) SAMPLES OF CATALYTIC CAR NEUTRALIZERS

Results of studies of full-scale samples of (Pd-Re, Pt-Re)-containing catalysts on engine test bench confirmed that efficiency of compositions mentioned above is not inferior to famous industrial samples on the base of Rh, Pt and Pd appropriating to Euro-3 standard. This fact indicates on theoretical possibility of the complete replacement of the expensive rhodium and the partial replacement of platinum and palladium by the cheaper component – rhenium. Composition of Pd-Re seems to us the most preferable from point of view of durability of use of catalyst.

Key words: rhenium, heterogeneous catalysts, platinum metals, catalytic automobile converter

V.I. ELIZAROV, D.V. ELIZAROV, S.G. DYAKONOV
APPROXIMATE METHOD FOR CALCULATING THEORETICAL AND ACTUAL STEPS
OF GAS MIXTURES SEPARATION IN ABSORPTION PROCESSES

A simple method is offered for the approximate calculation of the number of theoretical and the actual steps of gas mixtures separation in absorption processes. At the determination of number of the actual steps of separation the calculation method of step efficiency and device was used on the base of hydrodynamic analogy of processes of transfer of impulse and mass in a bubble layer. The given examples of the calculation of the theoretical and actual separation steps in processes of isothermal and non-isothermal absorption showed a satisfactory agreement of the results obtained with the known data.

Key words: absorption, separation step, efficiency

M.V. VOLKOV, M.YU. TARSHIS, A.I. ZAITSEV
RESEARCH OF GRAIN MATERIALS MIXER OF OPEN TYPE WITH WORKING BLADES

The process of mixing in a mixer of open type with mixing blades is investigated. The mechanisms of process are established. The obtained curves of mixing are approximated with the help of exponents.

Key words: mixer, research, criterion, homogeneity

A.V. VOROSHIN, O.V. CHAGIN, V.N. BLINICHEV
MATHEMATICAL DESCRIPTION OF RECTIFICATION OF BINARY SYSTEMS
IN DISTILLATION COLUMN WITH BATCH VORTEX NOZZLE

In given paper a mathematical description was proposed for the distillation process of water-ethanol mixture in a distillation column with a batch vortex nozzle.

Key words: rectification, mathematical modeling

E.A. DUBKOVA, S.V. NATAREEV, T.E. NIKIFOROVA, I.S. KHARCHENKO
MATHEMATICAL DESCRIPTION OF ION EXCHANGE EXTRACTION OF HEAVY METALS
ON NATIVE AND SYNTHETIC SORBENTS

The sorption of Cu^{2+} ions by native sorbents on the base of topinambour stalks core and linen fibers from CuSO_4 water solution was studied in horizontal device with a stationary adsorbent layer. The comparison

of sorption properties of cellulose- containing sorbents with cationite Lewatit S-100 was carried out. The mathematical model of ion exchange dynamics was proposed and its adequacy to real process was established.

Key words: ion exchange, cellulose- containing sorbent, cationite, output curves

A.V. MITROFANOV, V.E. MIZONOV, A.V. OGURTZOV

TWO-DIMENSIONAL CELL MODEL OF FLUIDIZATION IN NON-UNIFORM GAS FLOW

Two-dimensional Markov chain was used to simulate particles migration and concentration distribution in a fluidized bed. The two-dimensional statement of the problem allows taking into account gas velocity profile and crosswise mixing of material. These factors make it possible to describe internal particles circulation in a fluidized bed.

Key words: fluidized bed, state vector, transition probabilities matrix, concentration distribution, particles circulation

A.N. LABUTIN, V.Yu. NEVINITSYN, A.N. DEVETYAROV

CONTROL SYSTEM OF CHEMICAL REACTOR CASCADE FOR SERIES-PARALLEL REACTION REALIZATION

The paper deals with synergetic synthesis of nonlinear concentration control system of main product in continuous stirred-tank reactor cascade with partitioned feeding of common reagent to units. Concentration control algorithm synthesis is based on method of the analytical design of aggregated regulators.

Key words: chemical reactor, synergetic control system, analytical design of aggregated regulators, invariant manifold, attractor, computer simulation

E.P. ROZHKOVA, E.A. VENEDIKTOV

INVESTIGATION OF TEMPERATURE INFLUENCE ON VISCOSITY OF ED-20 EPOXY RESIN

The complex character of temperature dependence of viscosity of ED-20 epoxy resin was established. It was connected with the structural heterogeneity of resin.

Key words: epoxy resin, viscosity, activation energy

V.A. SIRENEK

STUDY OF RELAXATION NATURE OF MASS-TRANSFER IN METALS ON BASE OF DIFFUSION WAVE MODEL

The experimental data on study of diffusion processes kinetics for metals were treated on the base of hyperbolic equation (wave model) which takes into account the relaxation phenomena. Examples of calculation are given.

Key words: mass-transfer, diffusion, metals, wave model

ОСНОВНЫЕ ПРАВИЛА ОФОРМЛЕНИЯ СТАТЕЙ

В журнале "Известия высших учебных заведений. Серии "Химия и химическая технология" печатаются работы сотрудников высших учебных заведений РФ и РАН, а также стран СНГ и других иностранных авторов.

Основные рубрики журнала:

1. Химия неорганическая, органическая, аналитическая, физическая, коллоидная, высокомолекулярных соединений.

2. Химическая технология неорганических и органических веществ, теоретические основы.

3. Экологические проблемы химии и химической технологии.

4. Обзорные статьи.

5. Краткие сообщения.

6. Научные и методические проблемы.

7. Письма в редакцию.

8. Хроника.

Статьи, направляемые в журнал, должны удовлетворять следующим требованиям:

1. Работа должна отвечать профилю журнала, обладать несомненной новизной, относиться к вопросу проблемного значения, иметь прикладное значение и теоретическое обоснование. Вопрос об опубликовании статьи, ее отклонении решает редакционная коллегия журнала, и ее решение является окончательным.

2. Статьи должны представлять сжатое, четкое изложение полученных автором результатов, без повторения одних и тех же данных в тексте статьи, таблицах и рисунках.

3. В начале статьи (над ее названием) в верхнем правом углу необходимо проставить индекс по универсальной десятичной классификации (УДК). Статья должна начинаться с инициалов и фамилии автора (не более 6 чел.), затем дается название статьи, под которым в скобках указывается название организации, в которой была выполнена работа, и адреса электронной почты (e-mail) авторов. Перед основным текстом печатается краткая аннотация полужирным курсивом (не более 10 строк), отражающая основное содержание статьи. Затем необходимо указать ключевые слова статьи. Текст статьи должен содержать вводную часть, методику эксперимента, результаты и их обсуждение, выводы. Заканчивается статья списком цитированной литературы. Под списком литературы слева указывается наименование кафедры, рекомендовавшей статью к опубликованию, а справа - слова: "Поступила в редакцию". Рукопись должна быть подписана всеми авторами с указанием даты отправки.

4. Все представленные статьи должны быть подготовлены **14 кеглем шрифта "Times New Roman", интервал –1,5**. Объем статьи не должен превышать 10 страниц текста, включая список литературы, таблицы (**не более 4, ширина - 8,4 см**) и рисунки (**ширина – 8 см**), число которых - не более 4, включая рисунки, помеченные буквами, а, б и т.д. **Поля:** верхнее-2 см, левое-3 см, нижнее-2 см, правое-1.5 см. В раздел "Краткие сообщения" принимаются статьи объемом не более 3-х страниц текста, 1 таблицы и 2-х рисунков. В раздел "Обзорные статьи" принимается материал, объемом не более 30 страниц. В разделе "Письма в редакцию" публикуются статьи, содержащие принципиально новые результаты заявочного характера. В заголовке статьи и аннотацию не следует вводить формулы и сокращения, даже общеупотребительные. Следует избегать употребления общепринятых сокращений. При первом упоминании сокращенного термина обязательно приводится его расшифровка в полном виде. Рукописные вставки не допускаются.

5. В редакцию представляются электронный носитель с материалами статьи и два экземпляра их распечатки. Содержание электронного носителя и распечатки должно быть идентичным. Электронный носитель должен быть вложен в отдельный конверт, на котором указываются авторы и название статьи.

К статье должны быть приложены:

- **Фамилии авторов, название статьи, аннотация, подписи под рисунками, заголовки и примечания к таблицам на русском и английском языках! (Отдельным файлом на эл. носителе и распечатаны!)**
- Разрешение высшего учебного заведения или института Академии наук РФ на опубликование.
- Документация, подтверждающая возможность открытого опубликования материала статьи.
- Рекомендация соответствующей кафедры в форме заверенной выписки из протокола заседания кафедры.
- Сведения об авторах (полностью Ф.И.О., ученая степень, звание, должность, домашний адрес, тел. служ., дом., e-mail).

Оформление литературных ссылок

ВСЕ РУССКОЯЗЫЧНЫЕ ЛИТЕРАТУРНЫЕ ИСТОЧНИКИ ДОЛЖНЫ БЫТЬ УКАЗАНЫ НА РУССКОМ И, ЧЕРЕЗ ТОЧКУ С ЗАПЯТОЙ (С НОВОЙ СТРОКИ), НА АНГЛИЙСКОМ ЯЗЫКАХ. ИЗДАНИЯ, КОТОРЫЕ НЕ ПЕРЕВОДЯТСЯ, НЕОБХОДИМО УКАЗАТЬ ТРАНСЛИТЕРАЦИЕЙ В СООТВЕТСТВИИ С ОБЩЕПРИНЯТЫМИ МЕЖДУНАРОДНЫМИ ПРАВИЛАМИ, В КОНЦЕ КАЖДОГО ТАКОГО ИСТОЧНИКА ДОЛЖНА СТОЯТЬ ПОМЕТКА (in Russian).
(см. <http://www.cas.org/expertise/cascontent/caplus/corejournals.html>).

- Для журнальной статьи должны быть указаны фамилии и инициалы **всех** авторов, сокращенное название журнала, год, номер тома, номер или выпуск и страницы.

Например: **Мартынов М.М.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2010. Т. 53. Вып. 5. С. 123-125;
Martynov M.M. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2010. V. 53. N 5. P. 123-125 (in Russian).

- Для книг должны быть указаны фамилии и инициалы **всех** авторов, название книги, место и наименование издательства, год издания, количество страниц. В английской транскрипции название книги *переводится*, все остальные выходные данные необходимо указывать транслитерацией. Например: **Мартынов М.М.** Рентгенография полимеров. Л.: Химия. 1972. 93 с.; **Martynov M.M.** Radiography of polymers. L.: Khimiya. 1972. 93 p.
- Тезисы докладов и труды конференций: Например: **Мартынов М.М.** Название доклада // Тез. докл. VII Научн. конф. (полное название). М.: Изд-во. 2006. С. 259-262. **Мартынов М.М.** Название доклада // Сб. тр. Название конференции. Т. 5. М. 2000. С. 5-7.
- Диссертации: Например: **Мартынов М.М.** Название диссертации. Дис. ... д.х.н. Иваново: Ивановский гос. химико-технологич. университет. 1999. 250 с.; **Martynov M.M.** Thesis title (*переводится*). Dissertation for doctor degree on chemical sciences. Ivanovo. ISUCT. 1999. 125 p. (in Russian).
- Авторские свидетельства и патенты: Например: **Мартынов М.М.** А.С. 652487 РФ // Б.И. 2000. № 20. С. 12-14. **Мартынов М.М.** Патент РФ № 2168541. 2005.
- Депонирование: Например: **Мартынов М.М.** Название. М. 12с. Деп. в ВИНТИ 12.05.98. № 1235.

При оформлении иностранной литературы необходимо придерживаться тех же правил, что и для русскоязычных источников.

Авторы должны, по возможности, избегать ссылок на труднодоступные издания. **Не допускаются ссылки на неопубликованные работы.**

Авторам необходимо соблюдать следующие правила:

1. Статья должна быть подготовлена на компьютере в формате **MS Word for Windows**. Набор текста начинается с левого края, абзац - 15 мм.

2. **НЕ ДОПУСКАЕТСЯ**: применение стилей при формировании текста; вносить изменения в шаблон или создавать свой для формирования текста; разрядки слов; использование пробелов перед знаками (в том числе - внутри скобок) препинания, после них ставится один пробел; применение операции "Вставить конец страницы"; формирование рисунка средствами MS Word.

3. Слова внутри абзаца разделять одним пробелом; набирать текст без принудительных переносов. Просьба: избегать перегрузки статей большим количеством формул, рисунков, графиков; для набора символов в формулах редакторов MS Equation (MS Word) использовать установки (Стили/Размеры) только по умолчанию.

4. **Графические материалы выполняются черно-белыми! Графики принимаются в редакторах MS Excel, Origin, структурные формулы в ChemWind. Другие форматы принимаются только с дистрибутивами редакторов. Фотографии принимаются в формате tif, разрешением для черно-белых 300 dpi, серых 450 dpi.**

Рисунки и формулы по ширине **не должны превышать 8 см**, при этом их шрифт должен соответствовать **10 шрифту MS Word**. У рисунков не должно быть рамки и сетки. Обозначение переменных на осях (используются только символы и через запятую и пробел – размерность) следует размещать с внешней стороны рисунка (также как цифры), а не в поле рисунка. Например: ось следует обозначать **t, мин** (а не Время, мин). Экспериментальные кривые должны быть пронумерованы курсивным шрифтом. Все пояснения необходимо дать только в подрисуночной подписи. Никакие легенды и комментарии в поле графика не допускаются. Рисунки должны быть выполнены с **толщиной линий не менее 0,75 пт**.

Вместе со статьей прислать 1 конверт и 1 почтовую открытку с марками.

Статьи, подготовленные без соблюдения указанных требований, редакцией не рассматриваются и не возвращаются

Информация об опубликованных номерах размещается на официальном сайте журнала: **CTJ.isuct.ru**