T 58 (2)

ХИМИЯ И ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

2015

УДК 547.587.1 + 544.022.5 + 535.37

Н.С. Новикова, Е.Д. Килименчук, Р.В. Кондратьева, С.Б. Мешкова, З.М. Топилова, М.Ю. Яркова

НОВЫЕ ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ – СЛОЖНЫЕ ЭФИРЫ 2-МЕТОКСИ-БЕНЗОЙНОЙ КИСЛОТЫ

(Физико-химический институт им. А.В. Богатского НАН Украины) e-mail: nadyanovikova@rambler.ru; office.physchem@nas.gov

Синтезированы новые жидкокристаллические соединения – 4-(4-алкоксибензоилокси)фениловые эфиры 2-метоксибензойной кислоты, формирующие нематическую фазу и образующие в растворе с ионами Tb(III) люминесцирующие комплексы.

Ключевые слова: синтез, 2[4-(4-алкоксибензоилокси)феноксикарбонил]метоксибензолы, мезоморфизм, комплексы тербия, люминесценция

Среди жидкокристаллических соединений изогнутой формы известны бананоподобные [1-3], V-образные [4-6] и мезогены в форме клюшки [7-11]. Молекулярная структура последних состоит из центрального ароматического ядра, несимметрично замещенного по положениям 1,3 различными по длине заместителями. Наиболее короткий из них содержит обычно один, а наиболее длинный три бензольных цикла, соединенных связующими группами (азометиновые, диаза-, сложноэфирные). Соединения в форме клюшки образуют мезофазы, типичные для стержнеобразных соединений. но проявляют другие уникальные свойства. Так, в работе [10] показано, что жидкокристаллические производные 2,5-дизамещенных-1,3,4-оксадиазолов в форме клюшки могут быть использованы как компоненты светодиодов, поскольку они продемонстрировали сильную голубую флюоресценцию (л_{max} 390-460 нм) с хорошими квантовыми выходами (от 50 до 85%). Другим важным аспектом практического применения жидкокристаллических соединений в форме клюшки является возможность контроля угла наклона молекул в слое для создания необходимой исходной ориентации в ЖК-дисплеях[12].

Целью нашей работы был синтез новых жидкокристаллических соединений изогнутой формы, содержащих несимметричные заместители в 1,2-положениях ароматического цикла, исследование влияния их структуры на мезогенную способность и возможность получения люминесцентных комплексов лантанидов на их основе.



Синтез промежуточных 4(4-алкоксибензоилокси)фенолов **2а,b и d** описан в нашей работе [13]. Соединения **2с,е и f** были получены аналогично, их строение установлено методами спектроскопии ¹Н ЯМР и масс-спектрометрии. Целевые продукты **3а-f**, и **4** получали по карбодиимидному методу взаимодействием 4(4-алкоксибензоилокси)фенолов **2а-f** с 2-метокси- либо с 2- ацетоксибензойными кислотами в присутствии 4диметиламино-пиридина (DMAP). Строение 2[4-(4-алкоксибензоилокси)феноксикарбо-нил]метоксибензолов **3а-f** и 2[4-(4-нонилоксибензоилокси)феноксикарбо-нил]этаноилоксибензола **4** было установлено методом спектроскопии ¹Н ЯМР.

Тип мезофазы и температуры фазовых переходов определены методом поляризационной микроскопии. Ряд соединений **3b-е** характеризуется наличием мезоморфизма, типичного для стержнеобразных жидких кристаллов. 2[4-(4-Октилоксибензоилокси)феноксикарбонил]-2-метоксибензол **3b** образует энантиотропную нематическую фазу (N) в следующем температурном интервале Cr* 75 °C N 77 °C I** 54.5 °C N, гомологи **3c-е** формируют монотропную нематическую мезофазу. Температуры фазовых переходов для соединений: **3c** Cr 74.8 °C I 48.2 °C N, **3d** Cr 75.0 °C I 53.4 N и **3e** Cr 75.0 °C I 53.4 °C N (Cr – твердый кристалл; I – изотропная жидкость). Низкомолекулярный 3a и высокомолекулярный **3f** гомологи жидкокристаллические свойства не проявляют.

Наличие объемной этаноилокси-группы приводит к потере мезогенной способности у соединения **4**, что связано, по-видимому, с нарушением геометрической анизотропии молекулы.

Учитывая, что люминесцентные органические соединения легко окисляются, подвержены воздействию влаги и имеют широкую полосу излучения, что обуславливает невозможность получения "чистых" цветов, а полосы в спектрах редкоземельных элементов очень узкие, и получаемый цвет излучения близок к монохроматическому, то задача синтеза комплексов лантанидов на основе изогнутых соединений является весьма актуальной.

В литературе описан синтез комплексных соединений лантанидов с 2,4-диметоксибензойной кислотой. Наиболее интенсивная фотолюминесценция характерна для комплекса с ионом Tb(III) [14].

Нами было изучено комплексообразование исходной 2-метоксибензойной кислоты (2-МОБК) и синтезированных эфиров **За, b, f, 4** с ионами Тb(III), данные представлены в таблице. Комплексообразование с 2-МОБК протекает в водной среде в широком интервале pH. Методом молярных отношений установлено соотношение компонентов в комплексе Tb:2-MOБК=1:3. Поскольку синтезированные сложные эфиры растворялись только в неполярных растворителях, для изучения комплексообразования использовались их растворы в бензоле и раствор TbCl₃ в метаноле. Соотношение растворителей в конечном растворе составляло 1:1. Максимальная интенсивность люминесценции ионов Tb(III) в растворах комплексов наблюдалась при десятикратном избытке лиганда. Для сложных эфиров 2-метоксибензойной кислоты **За,b,f**, с которыми ионы Tb(III) связаны двумя координационными связями, сохраняя ионную связь с анионом соли, наблюдается увеличение интенсивности люминесценции с возрастанием числа CH₂-групп в терминальном заместителе. Наличие этаноилокси-группы (соединение 4) приводит к значительному снижению интенсивности люминесценции комплекса (таблица).

Таблица 1

Спектрально-люминесцентные характеристики комплексных соединений Tb(III) на основе 4-(4алкоксибензоилокси)фениловых эфиров 2-метоксибензойной кислоты

 Table 1. Spectral-luminescent characteristics of Tb(III)

 complex compounds 4-(4-alkoxybenzoyloxy)phenyles

 ters of 2- metoxybenzoic acid

	Комплексы Tb(III)					
N⁰	Растворитель	Tb : Lig	$I_{\text{люм.}}$, отн. ед., при $\lambda = 545$ нм			
2-МОБК	вода	1:3	23			
3a			27			
3b	метанол +	1.1	33			
3f	(1:1)	1, 1	50			
4			3			

Примечание: Значения $I_{\text{люм.}}$ приведены к единым условиям эксперимента

Note: $I_{\text{люм}}$ values are reduced to the same conditions of experiment

Итак, нами была продемонстрирована возможность синтеза новых жидкокристаллических соединений на основе 2-метоксибензойной кислоты, содержащих в о-положении к метоксигруппе длинный заместитель, которым в соответствии с существующей традицией, мы присвоили название «fish-hook» – «рыболовный крючок». Показано, что синтезированные соединения образуют в растворе с ионами Tb(III) люминесцирующие комплексы за счет координации иона лантанида с атомами кислорода карбонильной и метокси-групп.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ЯМР ¹Н 5-10%-ных растворов синтезированных соединений в CDCl₃ и DMSO-D6 записаны на спектрометре Bruker Advance DRX-500 (500.13 МГц), внутренний стандарт – TMC. Температуры фазовых переходов изучали методом поляризационной микроскопии на микроскопе ПОЛАМ Р-312. Спектры люминесценции ионов тербия ($\lambda_{пюм}$ =545 нм) регистрировали на дифракционном спектрометре СДЛ-1 (ЛОМО, Россия) с фотоумножителем ФЭУ-79. Люминесценцию комплексов возбуждали ртутной лампой ДРШ-250, выделяя светофильтром УФС-1 излучение с λ = 313 и 365 нм. Для регистрации спектров растворов использовали кварцевую кювету с толщиной поглощающего слоя 1 см.

Синтез хлороангидридов 4-алкоксибензойных кислот 1 выполнен в соответствии с методикой [15]. Выходы, условия вакуумной разгонки и показатели преломления полученных соединений приведены в работе [16].

Ацетилсалициловая кислота была выделена из аспирина. Методика получения 4(4-алкоксибензоилокси)фенолов 2a,b,d приведена в работе [13]. Соединения 2c,e,f получены аналогично.

4(4-Нонилоксибензоилокси)фенол (2с) выход 1.0 г, 6.1%, $t_{пл}$ 108-109 °С, ЯМР¹Н спектр: δ_{H} м.д., (DMSO-D6, 500 МГц):10.51 (с, 1Н, ОН), 7.97 (д, J=8.72 Гц, 2Н, АгОН), 7.13 (д, J=8.72 Гц, 2Н, ArOAlk), 7.05-6.85 (м, 2Н, ArOAlk + 2H, ArOH), 3.96 (т, J=6.53 Гц, 2Н, ОСН₂), 1.8-1.65 (м, 2Н, OCH₂C<u>H₂</u>), 1.5-1.1 (м, 12Н, CH₂), 0.86 (т, J=7.16 Гц, 3Н, CH₃). [М⁺] 357. Найдено, %: С 74.28; Н 7.68. С₂₂H₂₈O₄. Вычислено, %: С 74.16; Н 7.87.

4(4-Ундецилоксибензоилокси)фенол (2е) выход 1.2 г, 13.1%, t_{пл} 106-108 °C (CDCl₃, 500 МГц): 8.12 (д, J=9.03 Гц, 2H, ArOAlk), 7.02-6.93 (м, 2H, ArOAlk+2H, ArOH), 6.83 (д, J=8.72 Гц, 2H, ArOH), 4.04 (т, J=6.85 Гц, 2H, OCH₂), 1.81-1.88 ++(м, 2H, OCH₂C<u>H₂</u>), 1.54-1.40 (м, 2H, OCH₂CH₂C<u>H₂</u>), 1.40-1.21 (м, 14H, CH₂), 0.89 (т, J=7.12 Гц, 3H, CH₃). [M⁺] 385. Найдено, %: С 74.88; Н 8.48. С₂₄H₃₂O₄. Вычислено, %: С 75.00; Н 8.33.

4(4-Додецилоксибензоилокси)фенол (2е) выход 1.8 г, 13.7%, t_{пп} 109-110 °C (CDCl₃, 500 МГц): 8.12 (д, J=9.03 Гц, 2H, ArOAlk), 7.04-6,92 (м, 2H, ArOAlk + 2H, ArOH), 6.83 (д, J=8.72 Гц, 2H, ArOH), 4.04 (т, J=6.78 Гц, 2H, OCH₂), 1.81-1.87 (м, 2H, OCH₂C<u>H₂</u>), 1.53-1.40 (м, 2H, OCH₂CH₂C<u>H₂</u>), 1.40-1.20 (м, 16H, CH₂), 0.88 (т, J=7.17 Гц, 3H, CH₃). [M⁺] 399. Найдено, %: С 75.49; Н 8.48. C₂₅H₃₄O₄. Вычислено, %: С 75.38; Н 8.54.

2[4-(4-Гептилоксибензоилокси)феноксикарбонил]метоксибензол (За). К раствору 450 мг (2.6 ммоль) N,N' - дициклогексилкарбодиимида (DCC) в 15 мл безводного хлороформа при постоянном перемешивании добавляли 725 мг (2.2 ммоль) 4-(4-алкоксибензоилокси)фенола и 336 мг (2.2 ммоль) 2-метоксибензойной кислоты, затем присыпали 27 мг (0.22 ммоль) 4-диметиламинопиридина (DMAP). Смесь перемешивали при комнатной температуре 24 ч. Ход реакции контролировали методом ТСХ в системе хлороформ: ацетон (10:1). Полученный осадок отфильтровывали, а растворитель упаривали при пониженном давлении. Сырой продукт дважды перекристаллизовывали из этанола. Выход 0.5 г,47.6 %, t_{пл} 67 °C, ЯМР ¹Н спектр: $\delta_{\rm H}$ м.д., (CDCl₃; 500 МГц); 8.17 (д. J=8.80 Гц, 2H, H-16,20), 8.05. 8.03 (д.д, J=7.80 Гц, J=1.47 Гц, 1Н, Н-6), 7.60-7.54 (м, 1Н, Н-4), 7.33-7.23 (м, 4Н, Н-9,10,12,13), 7.11-7.03 (м, 2Н, Н-3,5), 7.0 (д, Ј=8.80 Гц, 2Н, Н-17,19), 4.07 (т, Ј=6.60 Гц, 2Н, ОСН₂), 3,97 (уш.с 3Н, ОСН₃), 1.89-1.80 (м, 2Н, ОСН₂СН₂), 1.55-1.45 (м, 2H, ОСН₂СН₂СН₂), 1.45-1.26 (м, 6Н, СН₂), 0.93 (т, J=6.85 Гц, 3Н, СН₃). Найдено, %: С 71.83; Н 6.61. С₂₈Н₃₀О₆. Вычислено, %: C 72.73; H 6.49.

Соединения 3b-f получены аналогично.

2[4-(4-Октилоксибензоилокси)феноксикарбонил]метоксибензол (3b), выход 1.1г, 56.4 %, ЯМР ¹Н спектр: $\delta_{\rm H}$ м.д., (CDCl₃; 500 МГц); 8.17 (д, J=8.80 Гц, 2H, H-16,20), 8.05. 8.03 (д.д, J=7.80 Гц, J=1.47 Гц, 1H, H-6), 7.60-7.54 (м, 1H, H-4), 7.33-7.23 (м, 4H, H-9,10,12,13), 7.11-7.03 (м, 2H, H-3,5), 7.0 (д, J=8.80 Гц, 2H, H-17,19), 4.07 (т, J=6.60 Гц, 2H, OCH₂), 3,97 (уш.с 3H, OCH₃), 1.89-1.80 (м, 2H, OCH₂C<u>H₂</u>), 1.55-1.45 (м, 2H, OCH₂CH₂C<u>H₂</u>), 1.45-1.26 (м, 6H, CH₂), 0.93 (т, J=6.85 Гц, 3H, CH₃). Найдено, %: С 73.23; Н 6.61. С₂₉H₃₂O₆. Вычислено, %: С 73.11; Н 6.72.

2[4-(4-Нонилоксибензоилокси)феноксикарбонил]метоксибензол (3с), выход 0.55 г, 94.8 %, ЯМР ¹Н спектр: $\delta_{\rm H}$ м.д., (CDCl₃; 500 МГц) 8.16 (д, J=8.80 Гц, 2H, H-16,20), 8.05, 8.04 (д.д, J=7.83 Гц J=1.47 Гц, 1H, H-6), 7.62-7.54 (м, 1H, H-4), 7.33-7.22 (м, 4H, H-9,10,12,13), 7.12-7.04 (м, 2H, H-3,5), 6.99 (д, J=8.80 Гц, 2H, H-17,19), 4.07 (т, J=6.60 Гц, 2H, OCH₂), 3,97 (уш.с, 3H, OCH₃), 1.90-1.76 (м, 2H, OCH₂C<u>H₂</u>), 1.59-1.22 (м, 12H, CH₂), 0.91 (т, J=6.85 Гц, 3H, CH₃). Найдено,%: С 73.63; H 6.78. С₃₀H₃₄O₆. Вычислено, %: С 73.47, H 6.94.

2[4-(4-Децилоксибензоилокси) феноксикарбонил] метоксибензол (3d) выход 0.55 г, 35.6 %, $ЯМР ¹Н спектр: <math>\delta_{\rm H}$ м.д., (CDCl₃; 500 МГц) 8.16 (д, J=9.05 Гц, 2H, H-16,20), 8.05, 8.04 (д.д, J=7.58 Гц, J=1.47 Гц,1Н, H-6), 7.62-7.54 (м, 1H, H-4), 7.33-7.22 (м, 4H, H-9,10,12,13), 7.12-7.04 (м, 2H, H-3,5), 6.99 (д, J=9.05 Гц, 2H, H-17,19), 4.07 (т, J=6.60 Гц, 2H, OCH₂), 3.97 (уш.с, 3H, OCH₃), 1.92-1.74 (м, 2H, OCH₂C<u>H₂</u>), 1.58-1.19 (м, 14H, CH₂), 0.91 (т, J=6.85 Гц, 3H, CH₃). Найдено, %: С 73.93; Н 7.03. С₃₁H₃₆O₆. Вычислено, %: С 73.81; Н 7.14.

2[4-(4-Ундецилоксибензоилокси)феноксикарбонил]метоксибензол (3е) выход 1.2 г, 76.6 %, $ЯМР ¹Н спектр: <math>\delta_{\rm H}$ м.д., (CDCl₃; 500 МГц) 8.16 (д, J=8.80 Гц, 2H, H-16,20), 8.05, 8.04 (д.д, J=7.58 Гц, J=1.27 Гц, 1H, H-6), 7.62-7.54 (м, 1H, H-4), 7.33-7.21 (м, 4H, H-9,10,12,13), 7.12-7.04 (м, 2H, H-3,5), 6.99 (д, J=8.80 Гц, 2H, H-17,19), 4.06 (т, J=6.60 Гц, 2H, OCH₂), 3.97 (уш.с, 3H, OCH₃), 1.92-1.76 (м, 2H, OCH₂C<u>H₂</u>), 1.63-1.19 (м, 16H, CH₂), 0.91 (т, J=6.85 Гц, 3H, CH₃). Найдено, %: С 74.23; H 7.21. C₃₂H₃₈O₆. Вычислено, %: С 74.13; H 7.34.

2[4-(4-Додецилоксибензоилокси) феноксикарбонил] метоксибензол (3f) выход 0.8 г, 37.5 %, $t_{пл} 84.2 °C, ЯМР ¹Н спектр: <math>\delta_{\rm H}$ м.д., (CDCl₃; 500 МГц) 8.16 (д, J=8.80 Гц, 2H, H-16,20), 8.05, 8.03 (д.д, J=7.33 Гц, J=1.27 Гц, 1H, H-6), 7.60-7.54 (м, 1H, H-4), 7.33-7.23 (м, 4H, H-9,10,12,13), 7.11-7.03 (м, 2H, H-3,5), 6.99 (д, J=8.80 Гц, 2H, H-17,19), 4.07 (т, J=6.60 Гц, 2H, OCH₂), 3,97 (уш.с, 3H, OCH₃), 1.89-1.79 (м, 2H, OCH₂CH₂), 1.55-1.45 (м, 2H, OCH₂CH₂C<u>H₂</u>), 1.45-1.26 (м, 16H, CH₂), 0.90 (т, J=7.09 Гц, 3H, CH₃). Найдено, %: С 74.55; Н 6.43. С₃₃H₄₀O₆. Вычислено, %: С 74.44; Н 7.52.

2-[(4-н-Нонилоксибензоилокси)феноксикарбонил]этаноилоксибензол 4 получали аналогично соединениям **За-f**. Выход 0.09 г, 18%. t_{nn} = 105.7 °C. ¹Н ЯМР спектр: $\delta_{\rm H}$ м.д., (CDCl₃; 500 МГц); 8.25 (д, J=8.07 Гц, 1H, H-6), 8.16 (д, J=8.56 Гц, 2H, H-16,20), 7.67 (т, J=7.83 Гц, 1H, H-4), 7.42 (т, J=7.83 Гц, 1H, H-5), 7.32-7.17 (м 1H, H-3 + 4H, H-9,10,12,13), 7.00 (д, J=8.56 Гц, 2H, H-17,19 + 1H, H-3), 4.07 (т, J=6.36 Гц, 2H, OCH₂), 2,35 (с, 3H, COCH₃), 1.90-1.80 (м, 2H, OCH₂C<u>H₂</u>), 1.55-1.45 (м, 2H, OCH₂CH₂C<u>H₂</u>), 1.45-1.25 (м, 18H, CH₂), 0.92 (т, J=6.85 Гц, 3H, CH₃). Найдено, %: С 71.83; H 6.78. С₃₁H₃₄O₇. Вычислено, %: С 71.78, H 6.61.

Методика получения комплексов с ионами Tb(III). К $0.5 \text{ мл} 1 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ раствора Tb(Cl₃) в метаноле приливали $0.5 \text{ мл} 1 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ раствора соответствующего эфира 2-метоксибензойной кислоты в бензоле, затем прибавляли по 2 мл метанола и бензола и перемешивали в течение 2 мин. Через 20 мин регистрировали интенсивность люминесценции комплекса.

ЛИТЕРАТУРА

- Pelzl G., Diele S., Weissflog W. // Advanced Materials. 1999. V. 11. N 9. P. 707–724.
- Mieczkowski J., Matraszek J. // Polish J. Chem. 2005. V. 79. P. 179–209.
- 3. Maksimenko S.I., Gorecka E., Novikova N.S., Kondratyeva R.V. // Liquid Crystals. 2010. V. 37. N 1. P. 93–99.
- Yoshizawa A., Yamaguchi A. // Chem.Commun. 2002. P. 2060-2061.
- 5. **Prasad V.** // Liquid Crystals. 2001. V. 28. N 1. P. 145–150.

Отдел молекулярной структуры и хемоинформатики

- Yelamaggad C.V., Shashikala I., Shankar Rao D.C., Prasad Krishna S. // Liquid Crystals. 2004. V. 31. N 7. P. 1027–1036.
- Paul M.K., Kalita G., Laskar A.R., Debnath S., Gude V., Sarkar D.D., Mohiuddin G., Varshney S.K., Nandiraju Rao V.S. // J. Mol. Structure. 2013. V. 049. P. 78–89.
- 8. Yu F.C., Yu L.J. // Liquid Crystals. 2008. V. 35. N 7. P. 799–813.
- 9. Emerging Liquid Crystal Technologies IX. San Francisco.: Proc of SPIE . 2014. V. 9004. 900402 p.
- Cristiano R., Vieira A.A., Ely F., Gallardo H. // Liquid Crystals. 2006. V. 33. N 4. P. 381–390.
- Weissflog W., Baumeister U., Tamba M.G., Pelzl G., Kresse H., Friedemann R., Hempel G., Kurz R., Roos M., Merzweiler K., Jákli., Zhang C., Diorio N., Stannarus R., Eremin A., Kornek U. // Soft Matter. 2012. V. 8. P. 2671– 2685.
- E-Joon Choi // Emerging Liquid Crystal Technologies IX. Proc. of SPIE. 2014. V. 9004. P. 900402-1–900402-5.
- Кондратьева Р.В., Новикова Н.С., Мешкова С.Б., Топилова З.М., Дога П.Г. // Ж. прикл. химии. 2014. Т. 87. № 6. С. 783–789;
 Kondrat'eva R.V., Novikova N.S., Meshkova S.B., Topilova Z.M., Doga P.G. // Russ. J. Appl. Chem. 2014. V. 87. N 6. P. 787–792.
- Падалка С.Д., Колоколов Ф.А., Колечко Д.В., Панюшкин В.Т. // ЖОХ. 2011. Т. 81. № 10. С. 1748;
 Padalka S. D, Kolokolov F.A., Kolechko D.V., Panyushkin V.T. // Russ. J. Gener. Chem. 2011. V. 81. N 10. P. 2200.
- Вейганд К., Хильгетаг Г. Методы эксперимента в органической химии. М.: Химия. 1968. 944 с.;
 Weygand K., Khilgetag G. Methods of experiment in organic chemistry. М.: Khimiya. 1968. 944 p. (in Russian).
- Максименко С.И., Новикова Н.С., Кондратьева Р.В., Кузьмин В.Е., Огниченко Л.Н., Яркова М.Ю. // ЖОрХ. 2007. Т. 43. № 12. С. 1772–1779; Maksimenko C.I., Novikova N.S., Kondrat'eva R.V., Kuz'min V.E., Ognichenko L.N., Yarkova M.Yu. // Russ. J. Org. Chem. 2007. V. 43. N 12. P. 1773–1780.

С.Ф. Леденков

ТЕРМОХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СОЛЬВАТАЦИИ D,L-ЭПИНЕФРИНА В ВОДНО – ЭТАНОЛЬНЫХ РАСТВОРИТЕЛЯХ

(Ивановский государственный химико-технологический университет) e-mail:7_up@isuct.ru

Калориметрическим методом измерены энтальпии растворения эпинефрина (Adr) в воде и смесях вода-этанол при значениях pH<4 и температуре 298,15К. Процесс растворения является экзотермическим. Рассчитаны стандартные энтальпии переноса стехиометрической смеси ионов (AdrH⁺+ClO₄) из воды в водно-этанольные смеси с содержанием спирта до 72,5 мол. %. Полученные величины были разделены на ионные составляющие с использованием внетермодинамических допущений. Сольватация катиона AdrH⁺ с ростом содержания этанола вначале усиливается, а затем заметно ослабляется. Проведено сравнение энтальпийных параметров сольватации катионов эпинефрина и дофамина в бинарных растворителях.

Ключевые слова: эпинефрин, адреналин, дофамин, растворение, сольватация, энтальпия, растворители, водный этанол

На механизм функционирования биологически активных веществ значительное влияние оказывает фактор гидратации, поскольку реакционная способность активных центров биомолекул определяется, кроме прочего, наличием у них гидратных оболочек, частично разрушаемых в ходе межмолекулярного взаимодействия.

Влияние сольватации на межчастичные взаимодействия в растворах велико [1], однако для реальных биохимических систем эффекты, связанные с сольватацией биомолекул, изучены мало, и анализируются они чаще всего на качественном, а не на количественном уровне. Рассматривая молекулярное узнавание в системе «лекарство - биомишень» авторы [2] оценивают суммарную энергию ион-ионного взаимодействия функциональных групп –N(CH₃)₃⁺ и –COO⁻ величиной -60 ккал/моль, при этом затраты энергии, необходимой для вытеснения молекул воды из области контакта, составляют примерно 35 ккал/моль. Таким образом, энергия образования новой химической связи и энергия десольватации имеют один и тот же порядок, что объясняет особую роль растворителя в протекании химических реакций.

Выяснение связи между реакционной способностью и сольватным окружением биоактивных молекул необходимо для лучшего понимания закономерностей высокоизбирательного взаимодействия биологически активных веществ, в том числе лекарственных, со специфическими рецепторами.

В настоящей работе рассмотрена термодинамика сольватации нейромедиатора D,L-эпинефрина в воде и водно-этанольных растворителях. По химическому строению эпинефрин [адреналин или 1-(3,4-дигидроксифенил)-2-метиламиноэтанол] относится к классу катехоламинов. Биохимические функции эпинефрина связаны с его влиянием на α- и β-адренорецепторы. Синтетический эпинефрин в виде гидрохлорида или гидротартрата нашел применение как жизненно важное фармакологическое средство.

При взаимодействии молекулы нейромедиатора и рецептора (субстрата) происходит их частичная десольватация (дегидратация), что является одной из важных стадий молекулярного узнавания в процессе передачи нервного импульса. В связи с этим представляет интерес выяснить, в какой степени сольватное окружение молекулы может влиять на ее реакционную способность. С этой целью мы исследовали энтальпийные характеристики сольватации эпинефрина в бинарных растворителях переменного состава. Энтальпии растворения и пересольватации определены калориметрическим методом.

Эпинефрин (Adr) мало растворим в воде и спиртах, однако его растворимость существенно увеличивается (>50 мг/мл) в кислой среде благодаря образованию протонированного катиона AdrH⁺:

$$Adr + H^+ \leftrightarrows Adr H^+$$
. (1)

Константа равновесия реакции (1) равна $lgK=8,21 \div 8,6$, поэтому даже в умеренно кислых средах (pH≤4) практически весь эпинефрин находится в форме протонированной частицы AdrH⁺ [3,4]. При более высоких значениях pH происходит накопление молекулярной формы Adr, а также анионов Adr⁻, Adr²⁻, Adr³⁻, однако последние склонны к окислению.

Из термохимических данных нами были рассчитаны стандартные энтальпии переноса стехиометрической смеси ионов (AdrH⁺ + ClO₄⁻) из воды в растворители, содержащие от 0,029 до 0,75 мол. долей этанола (EtOH) и найдены энтальпии переноса катиона AdrH⁺. Полученные данные сопоставлены с изотермами переноса гидрохлорида дофамина Dop·HCl, который имеет сходное химическое строение и является прекурсором эпинефрина [5].

В реальных системах процессы сольватации, кислотно-основного взаимодействия и комплексообразования нередко являются сопряженными, что вызывает необходимость их совместного изучения. Например, в работах [6,7] были рассмотрены реакционная способность, кислотная диссоциация, комплексообразование дофамина в водно-этанольных средах и влияние сольватации на эти процессы. Результаты исследований показали, что на комплексообразующие свойства биолигандов значительное влияние оказывают изменения в сольватации электронодонорных групп. Влияние фактора сольватации на реакционную способность органических молекул проявляется сложным образом, закономерности этого влияния предстоит изучить.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для измерения энтальпий растворения D,L-эпинефрина в бинарных растворителях был использован ампульный калориметр изопериболического типа с объемом ячейки 50 мл. Его конструкция аналогична описанной в [8]. Работы калориметра поверялась по тепловым эффектам растворения кристаллического KCl в воде при 298,25 К. Среднеквадратичное отклонение найденной энтальпии $\Delta_{sol}H^{\circ}(KCl, \infty H_2O)$ от величины, рекомендуемой стандартом SRM1655 NBS USA [9], не превышало 0.6%.

Был использован D,L-эпинефрин производства MP Biomedicals Inc. (France). В калориметрическом опыте навеску эпинефрина растворяли в водном или водно-этанольном растворителе. Растворитель содержал хлорную кислоту, взятую в эквимолярном по отношению к Adr количестве. В кислой среде (pH<4) эпинефрин хорошо растворяется и полностью переходит в катионную форму AdrH⁺. Стандартную энтальпию растворения $\Delta_{sol}H^{\circ}(Adr)$ рассчитывали как среднее из трех или четырех измерений в концентрационном интервале 6÷15 ммоль/л.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Процесс растворения эпинефрина является экзотермическим как в воде, так и в бинарных

растворителях, содержащих до 72.5 мол. % этанола. Изменение концентрации HClO₄ в растворе в широких пределах не влияло на теплоту растворения. Это подтверждает, что равновесие (1) практически полностью сдвинуто вправо.

Интегральные и стандартные энтальпии растворения эпинефрина в воде и ее смесях с этанолом представлены в таблице. Концентрационная зависимость экспериментальных величин $\Delta_{sol}H^m$ не прослеживается. С ростом содержания этанола до $X_{EtOH} \approx 0,2$ мол. доли тепловой эффект растворения быстро уменьшается. Наименьший тепловой эффект растворения ($\Delta_{sol}H^o$ =-2.88 кДж/моль) отмечен при $X_{EtOH} = 0.725$ мол. доли.

Температурный коэффициент энтальпии растворения сравнительно велик. Так для температуры 298 К и водного раствора найдено $\Delta_{sol}H^{\circ}$ =-7.13±0.15 кДж/моль, однако при 313 К эта величина равна -3.14 кДж/моль, и таким образом, изменение теплоемкости процесса составляет $\Delta_{s}C_{p}$ =+266 Дж(моль·К)⁻¹. Положительное значение величины $\Delta_{s}C_{p}$ вызвано, вероятно, ослаблением гидратации продуктов растворения при повышенных температурный фактор оказывает значительное влияние на сольватацию эпинефрина и, следовательно, на его реакционную способность.

Используя данные, приведенные в таблице, можно рассчитать энтальпии переноса стехиометрической смеси ионов (AdrH⁺+ClO₄) из водного раствора в бинарные смеси вода-этанол с помощью простого уравнения, выведенного из термодинамического цикла:

 $\Delta_{tr}H^{o} = \Delta_{sol}H^{o}_{EtOH} - \Delta_{sol}H^{o}_{aq}$, (2) где $\Delta_{sol}H^{o}_{EtOH}$ и $\Delta_{sol}H^{o}_{aq}$ – стандартные энтальпии растворения в бинарном и водном растворителе. Найденные величины $\Delta_{tr}H^{o}$ для смеси ионов были разделены на ионные составляющие и рассчитаны энтальпии переноса катиона AdrH⁺, которые представлены на рисунке. Необходимые для расчетов энтальпии переноса противоиона ClO₄⁻ были взяты из работ [11, 12], в которых использован метод деления энтальпий на ионные составляющие, основанный на известном постулате ТРТВ.

Несмотря на сходство в химическом строении катионов дофамина DopH⁺ и эпинефрина AdrH⁺, наблюдаются заметные различия в энтальпийных характеристиках пересольватации этих двух частиц. С ростом содержания этанола в растворителе сольватация AdrH⁺ сначала немного усиливается, а затем заметно ослабляется, на что указывают положительные значения $\Delta_{tr}H^{\circ}$. В то время как сольватация DopH⁺ сначала заметно ослабляется, а при высоком содержании этанола усиливается. Причина различий в характеристи-

ках сольватации, возможно, заключается в наличии у эпинефрина трех, а не двух гидроксогрупп как у дофамина. Кроме того, эпинефрин имеет вторичную аминогруппу, а дофамин первичную. Последний фактор может иметь решающее значение, так как основные свойства вторичной группы слабо выражены и это не способствует образованию прочных сольватов с молекулами EtOH посредством водородных связей.

Таблица

Интегральные $\Delta_{sol}H^m$ и стандартные $\Delta_{sol}H^o$ энтальпии растворения эпинефрина в смесях воды с этанолом
при 298,15 К в присутствии эквимолярных количеств HClO4
<i>Table.</i> Integral $\Delta_{sol}H^m$ and standard $\Delta_{sol}H^o$ enthalpies of dissolution of D,L-epinephrine in mixtures of water with

ethanol at the presence of equimolar amounts of HClO_4 at 298,15 K							
	. П	- $\Delta_{\rm sol}H^{\rm m}$	- $\Delta_{sol}H^{o}$		л. Пос	$-\Delta_{sol}H^m$	- $\Delta_{\rm sol}H^{\rm o}$
<i>m</i> , Г	q, Дж	кДж/моль	кДж/моль	<i>m</i> , F	<i>q</i> , дж	кДж/моль	кДж/моль
	X _{EtOH} =0	0.000 мол. д.			$X_{EtOH} = 0$).235 мол. д.	
0.1252	0.280	7.12		0.0956	2.04	3.90	
0.0935	0.290	7.11		0.0986	2.11	3.92	3.90±0.04
0.0659	0.310	7.13		0.1129	2.38	3.87	
0.0801	0.328	7.42	7.13±0.15		X _{EtOH} =().286 мол. д.	•
0.1194	0.462	7.24		0.1052	2.32	4.11	
0.1178	0.596	6.86		0.1095	2.48	4.16	4.18±0.12
0.0868	0.831	7.01		0.1069	2.49	4.26	
	$X_{EtOH} =$	0.029 мол. д.			$X_{EtOH} = 0$	0.351 мол. д.	•
0.1055	3.49	6.07		0.0867	2.13	4.50	
0.1166	3.89	6.12	6.10±0.03	0.0939	2.26	4.40	4.45±0.04
0.1123	3.74	6.10		0.1106	2.69	4.45	
Х _{гтон} =0.046 мол. д.				Х _{ЕЮН} =0.439 мол. д.			
0.1165	3.52	5.53		0.1011	2.38	4.32	
0.1232	3.68	5.48	5.50 ± 0.02	0.1106	2.64	4.37	4.36±0.05
0.1251	3.76	5.50		0.1201	2.88	4.39	
	$X_{EtOH} = 0$	0.067 мол. д.		Х _{ЕЮН} =0.501 мол. д.			
0.0904	2.53	5.12		0.1105	2.33	3.86	
0.0912	2.57	5.17	5.15±0.04	0.1114	2.38	3.92	3.91±0.06
0.1023	2.88	5.16		0.1201	2.59	3.95	
	$X_{EtOH} =$	0.105 мол. д.		Х _{ЕЮН} =0.556 мол. д.			
0.1170	2.81	-4.40		0.0971	1.93	3.64	
0.1151	2.86	-4.55	4.51±0.08	0.0992	1.94	3.59	3.62±0.02
0.1380	3.45	-4.58		0.1105	2.19	3.63	
X _{ЕЮН} =0.160 мол. д.				$X_{EtOH} = 0$).602 мол. д.		
0.0831	1.78	3.93		0.0951	1.76	3.40	
0.0912	1.82	3.65	3.81±0.07	0.0942	1.77	3.44	3.42±0.03
0.1106	2.33	3.86		0.1126	2.10	3.42	
Х _{ЕtOH} =0.187 мол. д.				$X_{EtOH} = 0$).725 мол. д.		
0.0936	1.84	3.60		0.1098	1.74	2.91	
0.1012	2.04	3.71	3.64±0.12	0.1105	1.74	2.88	2.88±0.04
0.0539	3.85	3.62		0.1220	1.89	2.85	

Примечание: величина q – теплота растворения навески m Note: q value is the dissolution heat of sample with mass m

Формально строгая теория МакМиллана-Майера устанавливает связь между структурными и термодинамическими свойствами разбавленных растворов и позволяет получить важную информацию об особенностях парных и тройных взаимодействий между разными частицами в растворе [13,14]. Нами были рассчитаны энтальпийные параметры парных взаимодействий между катионами и молекулами спирта в водных растворах. Для этого стандартные энтальпии переноса ионов для области концентраций $X_{EtOH} < 0.16$ мол. долей были выражены с помощью уравнений:

$$\Delta_{tr} H^{o}(B,S+A) = b_{0} + b_{1} X_{A} + b_{2} X_{A}^{2}$$
(3)
$$h_{AP} = b_{1} M_{S}/2$$
(4)

$$h_{AAB} = (b_2 - b_1)M_S^2/3,$$
 (5)

где h_{AB} и h_{AAB} – энтальпийные параметры парных и тройных взаимодействий иона AdrH⁺ (компонент B) с этанолом (компонент A) в водном растворителе (компонент S), M_{S} – молярная масса растворителя (моль/кг).

Коэффициенты h_{AB} парных взаимодействий для частиц AdrH⁺ и DopH⁺ были найдены равными -698 и +828 соответственно. Положительный коэффициент h_{AB} указывает на межчастичное

отталкивание, а отрицательный на «притяжение», то есть в области малых концентраций этанола AdrH⁺ взаимодействует с молекулой спирта гораздо сильнее, чем DopH⁺. Тройные взаимодействия нами не рассматривались, ввиду большой погрешности величин h_{AAB} .

Полученные экспериментальные и расчетные данные позволяют заключить, что сольватация катиона эпинефрина при небольших добавках этанола сначала усиливается, а затем заметно ослабляется. В противоположность этому, сольватация DopH⁺ в области концентраций EtOH до 0,2 мол. долей более слабая чем в воде, но в дальнейшем она быстро усиливается, вероятно, за счет образования сравнительно прочных сольватокомплексов с молекулами EtOH (рисунок). Эндотермические экстремумы на изотермах переноса в области небольших концентраций неводного сорастворителя встречаются достаточно часто. Существование экстремумов можно объяснить упрочнением структуры воды при небольших добавках сорастворителя. Это вызывает рост энергетических затрат на пересольватацию из-за роста энергии образования полости в растворителе, необходимой для создания новой сольватной сферы. В целом, характеристики пересольватации частиц $AdrH^+$ и DopH^+ имеют значительные различия. Сравнительно небольшие различия в химическом строении двух органических соединений оказывают значительное влияние на их сольватное состояние в растворе, что по всей вероятности должно отражаться на их реакционной способности в растворах сложного состава.



Рис. Стандартные энтальпии переноса из воды в водноэтанольные смеси ионов: $1 - \text{DopH}^+$, $2 - \text{ClO}_4^-$, $3 - \text{AdrH}^+$ при 298.15 K

Fig. Standard enthalpies of ions transfer from water to aqueousethanol solvents: $1 - \text{DopH}^+$, $2 - \text{ClO}_4^-$, $3 - \text{AdrH}^+$ at 298.15 K

Кафедра общей химической технологии

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства образования и науки Российской Федерации.

ЛИТЕРАТУРА

- Леденков С.Ф., Шарнин В.А. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2005. Т. 48. Вып. 2. С. 12–18; Ledenkov S.F., Sharnin V.A. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2005. V. 48. N 2. P. 12–18 (in Russian).
- Духович Ф.С., Дарховский М.Б., Горбатова Е.Н., Курочкин В.К. Молекулярное узнавание: фармакологические аспекты. М.: Медицина. 2004. 224 с.;
 Dukhovich F.S., Darkhovsky M.B., Gorbatova E.N., Kurochkin V.K. Molecular recognition: pharmacological aspects. М.: Meditsina. 2004. 224 p. (in Russian).
- Карпов С.И., Матвеева М.В., Селеменев В.Ф., Будаева О.Н., Турищева Ю.А., Рудакова Л.В. // Хим. фарм. журнал. 2005. Т. 12. С. 47–50;
 Кагроv S.I., Matveeva M.V., Selemenev V.F., Budaeva O.N., Turishcheva Yu.A., Rudakova L.V. // Khim.-farm. Zhurnal. 2005. V. 12. P. 47–50 (in Russian).
- Corona-Avendaño S., Alarcón-Angeles G., Rojas-Hernández A., Romero-Romob M.A., Ramirez-Silva M.T. // Spectrochimica Acta. Part A. 2005. V. 61. P. 305–311.
- Вандышев В.Н., Леденков С.Ф., Молчанов А.С. // Журн. физич. химии. 2012. Т. 86. № 10. С. 1645–1649;
 Vandyshev V.N., Ledenkov S.F., Molchanov A.S. // Russ. J. Phys. Chem. A. 2012. V. 86. N 10. P. 1537–1541.
- Молчанов А.С. Влияние сольватации на диссоциацию и комплексообразование L-тирозина и дофамина с ионами Ni(II) и Cu(II) в водно-этанольных средах. Дис. ... к.х.н. Иваново: ИГХТУ. 2011. 143 с.;
 Molchanov A.S. Effect of solvation on the dissociation and complexation of L-tyrosine and dopamine with ions Ni (II) and Cu (II) in water-ethanol medium. Candidate dissertation on chemical sciences. Ivanovo: ISUCT. 2011. 143 p. (in Russian).
- Молчанов А.С., Леденков С.Ф., Шарнин В.А. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2010. Т. 53. Вып. 12. С. 32–36;

Molchanov A.S., Ledenkov S.F., Sharnin V.A. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2010. V. 53. N 12. P. 32–36 (in Russian).

- Королев В.П., Батов Д.В., Вандышев В.Н, Крестов Г.А. // Журн. физич. химии. 1983. Т. 57. № 1. С. 253–254; Korolev V.P., Batov D.V., Vandyshev V.N., Krestov G.A. // Zhurn. Fizich. Khimii. 1983. V. 57. N 1. P. 253–254 (in Russian).
- 9. Kilday M.V. // J. Research NBS. 1980. V. 85. N 6. P. 467-471.
- Васильев В.П. Термодинамические свойства растворов электролитов. М.: Высш. шк. 1982. 320 с.;
 Vasil'ev V.P. Thermodynamic properties of electrolyte solutions. M.: Vyssh. shkola. 1982. 320 р. (in Russian).
- Невский А.В., Шорманов В.А., Крестов Г.А., Пирогова Е.С. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1984. Т. 27. Вып. 6. С. 730–733;
 Nevskiy, A.V., Shormanov V.A., Krestov G.A., Pirogova E.S. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 1984. V. 27. N 6. P. 730–733 (in Russian).
- 12. Hefter G., Marcus Y., Waghorn W.E. // Chem. Rev. 2002. V. 102. N 8. P. 2773–2836.
- McMillan W.G., Mayer J.E. // J. Chem. Phys. 1945. V. 13. N 7. P. 276–305.
- Heuvelsand W.J.M., De Visser C., Somsen G. // J. Chem. Soc. Faraday Trans. I. 1981. V. 77. P. 1191–1199.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПРОТОЛИТИЧЕСКИХ РАВНОВЕСИЙ ЭТИЛЕНДИАМИН-N,N'-ДИГЛУТАРОВОЙ КИСЛОТЫ

(*Ивановский государственный химико-технологический университет, **Тверской государственный университет) e-mail: sergei_gridchin@mail.ru

Потенциометрическим методом определены константы ступенчатой диссоииаиии этилендиамин-N,N⁴диглутаровой кислоты (H₄L) при 298.15 К и значении ионной силы 0.1 (KNO₃). Прямым калориметрическим методом измерены тепловые эффекты реакций нейтрализации "бетаиновых" групп комплексона. При совместном использовании результатов термохимических и потенциометрических исследований рассчитаны термодинамические характеристики протолитических равновесий Н₄L.

Ключевые слова: комплексоны, аминополикарбоновые кислоты, термодинамика, потенциометрия, калориметрия

В настоящее время среди комплексонов большой интерес вызывают те, которые содержат в своем составе фрагменты аспарагиновой и глутаминовой кислот, т.е. незаменимых аминокислот, играющих важную роль в протекании биохимических процессов. Установлено, что комплексоны такого типа, попадая в окружающую среду, усваиваются и перерабатываются ею, не накапливаясь и не загрязняя ее. Такие вещества сочетают высокую биологическую активность и ярко выраженную способность образовывать прочные комплексы с ионами металлов [1]. Совокупность этих качеств дает возможность широкого их применения в различных отраслях народного хозяйства (сельское хозяйство, медицина, косметическая промышленность и др.) без нанесения вреда окружающей природе и возникновения экологических проблем.

В настоящей работе объектом исследования является этилендиамин-N,N'-диглутаровая кислота (ЭДДГ):

HOOC-CH-NH-CH2-CH2-NH-CH-COOH HOOC-CH₂-CH₂

Протолитические равновесия в растворах ЭДДГ исследованы методом потенциометрического титрования при 298.15 К и значении ионной силы 0.1 моль/л. В качестве "фонового" электролита использован нитрат калия. Точный объем раствора комплексона, нейтрализованного двумя эквивалентами гидроксида калия, помещали в термостатированную потенциометрическую ячейку. Начальная концентрация комплексона варьировалась в интервале 4.10⁻³-1.10⁻² моль/л. Титрование проводили стандартными растворами гидроксида калия и азотной кислоты, содержащими

"фоновый" электролит, чтобы избежать изменения ионной силы в процессе титрования за счет разбавления.

Для определения равновесной концентрации ионов водорода измеряли ЭДС цепи, состоящей из стеклянного электрода ЭСЛ-43-07 и насыщенного хлорсеребряного электрода ЭВЛ-1МЗ. Потенциал стеклянного электрода контролировали потенциометром Р-363/3. В качестве нуль-инструмента был использован рН-метр-мили-вольтметр pH-340. Точность измерения потенциала составляла ±0.1 мВ. Температуру потенциометрической ячейки и электродов поддерживали с точностью ±0.05 К. Перед снятием каждой кривой титрования потенциометрическую установку калибровали по стандартным растворам HNO₃ и KOH, содержащим "фоновый" электролит для создания необходимой ионной силы.

Расчет констант ступенчатой ионизации ЭДДГ выполнен по программе PHMETR [2], в основу работы которой положен принцип поиска минимума критериальной функции F путем варьирования в каждой итерации подлежащих определению значений рК:

 $F=\Sigma (lg[H^+]_{j, \exists KC\Pi} - lg[H^+]_{j, paccu})^2 \rightarrow min,$ (1)где $lg[H^+]_{i, \ эксп}$, $lg[H^+]_{i, \ рассч}$ – логарифмы равновесных концентраций, измеренные экспериментально и рассчитанные при текущих значениях рК. Для минимизации критериальной функции использован модифицированный алгоритм Хука-Дживса [3]. Расчет равновесных концентраций осуществлялся по методу Бринкли [4].

При обработке экспериментальных данных учитывалась возможность реализации следующих процессов:

$$H_6 L^{2+} = H_5 L^+ + H^+ \quad pK_{00} \tag{2}$$

$H_5L^+ = H_4L + H^+$	pK_0	(3)
$H_4L = H_3L^- + H^+$	pK_1	(4)
$H_3L^- = H_2L^{2-} + H^+$	pK_2	(5)
$H_2L^{2-} = HL^{3-} + H^+$	pK ₃	(6)
$HL^{3-} = L^{4-} + H^+$	pK_4	(7)
$H_2O = OH^- + H^+$	nK	(8)

Введение в стехиометрическую матрицу реакции с участием катион-кислоты H_6L^{2+} приводит к неадекватному описанию системы ввиду нечувствительности критериальной функции (1) к соответствующему параметру (по-видимому, образование частицы H_6L^{2+} происходит в более кислой области, недоступной для потенциометрического исследования). В настоящей работе для расчета величин рК принята модель, включающая равновесия (3)–(8). Полученные значения констант ступенчатой диссоциации ЭДДГ: pK₀=1.94± ±0.13, pK₁=3.59±0.05, pK₂=4.27±0.04, pK₃=6.87±0.04, pK₄=9.82±0.05 при 298.15К и I=0.1(KNO₃).

Для проведения калориметрических измерений был использован ампульный калориметр с изотермической оболочкой, термисторным датчиком температуры и автоматической записью изменения температуры во времени. Работу калориметра проверяли по энтальпии растворения хлорида калия в воде. Согласование экспериментально измеренных величин с наиболее надежными литературными данными [5] свидетельствовало об отсутствии заметных систематических ошибок в работе калориметра. При 298.15 К и значении ионной силы 0.1(KNO₃) были измерены тепловые эффекты смешения раствора КОН (0.9378 моль/кг раствора) с 0.0127-0.0142 М растворами комплексона в областях рН 6.9→7.6 и 9.4→10.2. Для внесения необходимых поправок были также определены теплоты разведения КОН в растворе "фонового" электролита при соответствующем значении ионной силы.

Расчет равновесных составов, выполненный с использованием программы RRSU [6], показал, что в указанных областях pH введенный в раствор гидроксид калия практически полностью вступает в реакцию нейтрализации "бетаинового" протона частиц H_2L^{2-} и HL^{3-} соответственно (рисунок), и тепловые эффекты реакций нейтрализации $\Delta_{neut}H(H_2L^{2-})$ и $\Delta_{neut}H(HL^{3-})$ могут быть найде ны как разности соответствующих теплот смешения и разведения.

$$\Delta_{\text{neut}} H = (\Delta_{\text{mix}} H - \Delta_{\text{dil}} H) / \alpha_{\text{neut}}, \qquad (9)$$

здесь $\Delta_{mix}H$ – тепловой эффект смешения раствора КОН с раствором ЭДДГ в присутствии "фонового" электролита в соответствующей области значений pH; $\Delta_{dil}H$ – тепловой эффект разведения раствора КОН в "фоновом" электролите; α_{neut} – полнота протекания реакции нейтрализации. Тепловые эффекты реакций нейтрализации позволяют рассчитать соответствующие тепловые эффекты реакций протонирования ($\Delta_{prot}H$) и диссоциации ($\Delta_{dis}H$) комплексона.



Рис. Диаграмма равновесий ЭДДГ при 298,15 К и I=0,1 (KNO₃) Fig. Equilibrium diagram for EDDG at 298,15 K and I=0,1 (KNO₃)

$$-\Delta_{\text{prot}}H(\text{HL}^{3-}) = \Delta_{\text{dis}}H_3 = \Delta_{\text{neut}}H(\text{H}_2\text{L}^{2-}) + \Delta_{\text{w}}H \quad (10)$$

$$-\Delta_{\text{prot}}H(\text{L}^{4-}) = \Delta_{\text{dis}}H_4 = \Delta_{\text{neut}}H(\text{HL}^{3-}) + \Delta_{\text{w}}H \quad (11)$$

$$H_2\text{O} = \text{H}^+ + \text{OH}^- \quad (12)$$

$$H_2\text{L}^{2-} + \text{OH}^- = \text{HL}^{3-} + \text{H}_2\text{O} \quad (13)$$

$$HL^{3-} + OH^{-} = L^{4-} + H_2O$$
 (14)

$$H^+ + HL^{3-} = H_2L^{2-}$$
 (15)

$$H^+ + L^{4-} = HL^{3-},$$
 (16)

где Δ_w Н (численные значения взяты из работы [7]), Δ_{neut} Н(H₂L²⁻), Δ_{neut} Н(HL³⁻), Δ_{prot} Н(HL³⁻), Δ_{prot} Н(L⁴⁻) – тепловые эффекты реакций (12), (13), (14), (15) и (16), соответственно. Найденные величины термодинамических характеристик (lgK, Δ_r G, Δ_r H, Δ_r S) протолитических равновесий ЭДДГ приведены в таблице.

Таблица

Термодинамические характеристики протолитических равновесий ЭДДГ при 298,15 К и I=0,1(KNO₃) *Table*. Thermodynamic parameters for protolytic equilibria of EDDG at 298,15 K and I=0,1(KNO₃)

Процесс	lgK	– ∆ _г G, кДж/моль	$-\Delta_{\rm r}$ Н, кДж/моль	Δ _r S, Дж/(моль·К)
$HL^{3-} + OH^{-} = L^{4-} + H_2O$	3.96±0.05	22.61±0.29	30.93±0.21	-27.9±1.2
$H_2L^{2-} + OH^- = HL^{3-} + H_2O$	6.91±0.04	39.44±0.23	34.99±0.23	14.9±1.1
$L^{4-} + H^{+} = HL^{3-}$	9.82±0.05	56.05±0.29	25.73±0.45	101.7±1.8
$HL^{3-} + H^{+} = H_2L^{2-}$	6.87±0.04	39.21±0.23	21.67±0.46	58.8±1.7

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России (в рамках базовой части) и РФФИ (проект 13-03-90725, «мол рф нр»).

ЛИТЕРАТУРА

- Никольский В.М. Особенности свойств комплексонов моноаминного типа и их комплексов. Саарбрюккен: Ламберт. 2011. 300 с.; Nikolskiy V.M. Features of monoamine type complexones and their complexes. Saarbrucken: Lambert. 2011. 300 p. (in
- Russian). 2. Бородин В.А., Козловский Е.В., Васильев В.П. // Журн. неорг. химии. 1986. Т. 31. № 1. С. 10–16; Borodin V.A., Kozlovskiy E.V., Vasil'ev V.P. // Zhurn. Neorg. Khimii. 1986. V. 31. N 1. P. 10–16 (in Russian).
- 3. **Химмельблау** Д. Прикладное нелинейное программирование. М.: Мир. 1975. 534 с.;

кафедра аналитической химии ИГХТУ,

НИИ термодинамики и кинетики химических процессов,

кафедра неорганической и аналитической химии ТвГУ

Himmelblau D. Applied non-linear programming. M.: Mir. 1975. 534 p. (in Russian).

- Бугаевский А.А., Дунай Б.А. // Журн. аналит. химии. 1971. Т. 26. № 2. С. 205–209;
 Bugaevskiy А.А., Dunaiy В.А. // Zhurn. Analit. Khimii. 1971. V. 26. N 2. P. 205–209 (in Russian).
- 5. **Parcker W.B.** Thermal properties of aqueous uni-univalent electrolytes. Washington: NSRDS-NBS. 1965. B. 2. P. 342.
- Васильев В.П., Бородин В.А., Козловский Е.В. Применение ЭВМ в химико-аналитических расчетах. М.: Высш. шк. 1993. 112 с.;
 Vasil'ev V.P., Borodin V.A., Kozlovskiy E.V. Application of the computer in chemical analytical calculations. M.: Vyssh. Shkola. 1993. 112 p. (in Russian)
- Лобанов Г.А., Васильев В.П. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1969. Т. 12. Вып. 6. С. 740–743; Lobanov G.A., Vasil'ev V.P. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Teknol. 1969. V. 12. N 6. P. 740–743 (in Russian).

УДК 547; 54.057; 547.7

М.С. Груздев*, Н.Г. Манин*, Т.В. Фролова**, У.В. Червонова*

ПОЛУЧЕНИЕ И ТЕРМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ БРОМИДНЫХ СОЛЕЙ, ПРОИЗВОДНЫХ 1,3-ДИАЛКИЛБЕНЗИМИДАЗОЛА

(*Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, **Ивановский институт Государственной противопожарной службы МЧС России) e-mail: gms@isc-ras.ru

Получены бромидные соли симметричных производных 1,3-диалкилбензимидазола: 1,3-диэтилбензимидазолия бромид, 1,3-дипропилбензимидазолия бромид и 1,3-дибутилбензимидазолия бромид. Продукты охарактеризованы по температуре плавления, данным элементного анализа, хроматомасс-, ¹H, ¹³С ЯМР- и ИК- спектроскопии. Обнаружено, что вещества являются гидрофобными ионными жидкостями. Найдены основные температурные характеристики, позволяющие учитывать фазовое поведение полученных соединений при их применении.

Ключевые слова: ионные жидкости, бензимидазол, бромидные соли, фазовое поведение, термическая устойчивость

ВВЕДЕНИЕ

Ионные жидкости (ИЖ) [1-3] могут быть использованы в качестве среды протекания химических реакций за счет их низкой летучести, горючести, воспламеняемости и взрывоопасности. К преимуществам ИЖ можно отнести их многофункциональность, уникальную растворяющую способность и низкое давление паров над поверхностью. К недостаткам относят их способность поглощать пары влаги в половину от своей массы [2], что является негативным условием при проведении реакций, снижая выход целевых продуктов [4-6]. Ранее было показано, что стеклообразное состояние гетероциклической соли препятствует быстрому поглощению влаги из атмосферы, являясь перспективным для ее использования в качестве среды в химических реакциях [7-9]. Цель работы – разработка симметричных галоидных солей на основе диалкилбензимидазолов с гидрофобным характером.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве реактантов использовали бензимидазол («Merck Darmshtad», 99 %) и свежеперегнанные 1-бромалканы. Реагенты и растворители имели квалификацию «х.ч.». Хроматограммы и масс-спектры снимали на хромато-масс-спектрометре Saturn 2000R. ЯМР на ядрах ¹H (200.17 и 500.17 МГц) и ¹³С (125.76 МГц) выполняли на приборах Bruker Avance-200 и Bruker Avance-500. ИК спектры пропускания снимали на спектрофотометре Bruker Vertex 80v FT-IR ESP. Содержание воды в масс. % определяли амперометрическим титрованием по методу К. Фишера. Дифференциальную сканирующую калориметрию (ДСК) выполняли на приборе NETZCH DSC 204 F1. Теплоемкость веществ определяли относительно сапфира.

Синтез 1-этилбензимидазола (1). 14.2 г КОН растворяли при перемешивании в 2.5 мл H₂O в колбе с обратным холодильником. Добавляли 14.1 мл H₂O, 100 мл ацетона и 10 г бензимидазола. Смесь охлаждали до -5 °С. По каплям добавляли 6.9 мл C₂H₅Br, охлаждение убирали и вели реакцию еще 4 ч. Затем отделяли ацетоновый слой, водный слой экстрагировали ацетоном (2×20 мл). Органические фракции объединяли, растворитель отгоняли на ротационном испарителе. Остаток экстрагировали хлороформом (5×25 мл) и упаривали в вакууме. Продукт – светло-желтая жидкость. Выход: 10.85 г (87.7 %). Масс-спектр, m/z: 145.03 (M⁺-1). ИК спектр: v, см⁻¹: 3085-3056 (Ar-H); 2977-2885 (-CH₂-); 1698 (-C=N-); 1618 (Ar-H); 1356 (-N_{трет}-); 1281-1230 (1,2-замещенная система); 728 (Ar-H). Спектр ЯМР ¹H: CDCl₃, δ, м. д., (J, Гц): 1.42 (3H, т, J = 7.324, -CH₃); 4.10 (2H, кв, J = =7.324, -СН₂-); 7.25 (2Н, м, Рh-H); 7.34 (1Н, м, Рh-H); 7.78 (1H, м, Ph-H); 7.87 (1H, с, Ph-H). Спектр ЯМР ¹³С: CDCl₃, б, м. д.: 14.78 (-CH₃); 54.05 (-CH₂-); 109.35 (C^7); 119.85 (C^4); 121.62 (C^5); 122.38 (C^6); $133.15 (C^9); 141.72 (C^2); 143.24 (C^8).$

Синтез 1-пропилбензимидазола (2). Реакцию проводили аналогично для (1). Продукт – светло-желтая жидкость. Выход: 7.64 г (83.72 %). Масс-спектр, m/z: 159.2 (M⁺-1). ИК спектр: ν , см⁻¹: 3091-3056 (Ar-H); 2962-2935, 2880 (-CH₂-); 1700 (-C=N); 1615, 1504-1495, 1457 (Ar-H); 1328 (-N_{трет}-); 1216-1152 (1,2-замещенная система); 745 (Ar-H). Спектр ЯМР ¹H: CDCl₃, δ , м. д., (J, Гц): 0.92 (3H, т, J=7.324, -CH₃); 1.87 (2H, м, -CH₂-); 4.09 (2H, т, J = =7.324, -CH₂-); 7.28 (2H, м, Ph-H); 7.38 (1H, д, J = =7.324, Ph-H); 7.81 (1H, д, J = 7.324, Ph-H); 7.87

(1H, с, C-H). Спектр ЯМР ¹³С: CDCl₃, δ , м. д.: 11.27 (-CH₃); 23.14 (-CH₂-); 46.69 (-CH₂-); 109.82 (C⁷); 120.26 (C⁴); 122.01 (C⁵); 122.79 (C⁶); 133.61 (C⁹); 142.15 (C²); 143.73 (C⁸).

Синтез 1-бутилбензимидазола (3). Реакцию проводили аналогично для (1). Продукт – светло-желтая жидкость. Выход: $3.54 \ \Gamma$ ($84.28 \ \%$). Масс-спектр, m/z: $175.15 \ (M^+-2)$. ИК спектр: v, см⁻¹: $3085-3056 \ (Ar-H)$; 2959; $2872 \ (-CH_2-)$; $1699 \ (-C=N)$; 1612-1586; $1465-1457 \ (Ar-H)$; $1363 \ (-N_{\text{трет}}-)$; 1200- $1151 \ (1,2$ -замещенная система); $740 \ (Ar-H)$. Спектр ЯМР ¹H: CDCl₃, δ , м. д., (J, Гц): $0.93 \ (3H, \text{ т, J} =$ $=7.324, -CH_3$); $1.25 \ (2H, \text{ м, -CH}_2-)$; $1.83 \ (2H, \text{ м, -CH}_2-)$; $4.11 \ (2H, \text{ т, J} = 6.104, -CH_2-)$; $7.24-7.40 \ (2H, \text{ м, Ph-H})$; $7.78 \ (2H, \text{ м, Ph-H})$; $7.85 \ (1H, \text{ c, C-H})$. Спектр ЯМР ¹³С: CDCl₃, δ , м. д.: $13.52 \ (-CH_3)$; $19.98 \ (-CH_2-)$; $31.81 \ (-CH_2-)$; $44.75 \ (-CH_2-)$; $109.69 \ (C^7)$; $120.38 \ (C^4)$; $121.95 \ (C^5)$; $122.74 \ (C^6)$; $142.94 \ (C^2)$; $143.88 \ (C^8)$.

Синтез 1,3-диэтилбензимидазолия броми*да (4)*. В колбе с магнитной мешалкой и обратным холодильником нагревали до 70 °C 5 г (1) и 2.6 мл С₂H₅Br. Через 2 ч выпавший осадок растворяли в СНСІЗ и кипятили с активированным углем. Отфильтровывали полученный раствор и упаривали под вакуумом. Твердый белый остаток лиофилизировали из бензола. Продукт - светло-желтые кристаллы. Выход: 8.19 г (93.5 %). Содержание влаги 1.56 %. ИК спектр: v, см⁻¹: 3140-3031 (Ar-H); 2976-2937 (-CH₂-); 1612 (Ar-H); 1560 (-C=N-); 1388-1353 (-N_{трет}-); 1241 (1,2-замещенная система); 757 (Ar-H). Спектр ЯМР ¹Н: CDCl₃, δ, м. д., (J, Гц): 1.75 (т, 6Н, -СН₃, J = 7.324); 4.74 (кв, 4Н, -CH₂-, J = 7.324); 7.71 (м, 2H, Ph-H); 7.91 (м, 2H, Ph-H); 10.95 (с, 1H, Ph-H). Спектр ЯМР ¹³С: CDCl₃, δ, м. д.: 14.55 (-CH₃); 42.46 (-CH₂-); 112.67-112.92 (С⁴, С⁷); 126.60-126.81 (С⁵, С⁶); 130.61 (С²); 140.08 (С⁸, С⁹). Вычислено, %: С 51.94, Н 5.95, N 11.01, Br 31.10, C₁₁H₁₅N₂Br. Найдено, %: С 50.95, H 6.75, N 11.44, Br 30.86.

Синтез 1,3-дипропилбензимидазолия бромида (5). Реакцию проводили аналогично для (4). К 15 г (2) добавляли 11.63 г С₃H₇Br при перемешивании в течение 3 ч. Выход: 24.12 г (92.78 %). Содержание влаги 1.25 %. ИК спектр: v, см⁻¹: 3426 (OH); 3125 (Ar-H); 2961-2934 (-CH₂-); 1611 (Ar-H); 1560 (-C=N-); 1351 (-N_{трет}-); 1191, 1141, 1127-1109 (1,2-замещенная система); 775 (Ar-H). Спектр ЯМР ¹H: CDCl₃, δ , м. д., (Ј, Гц): 1.06 (6H, т, J = =7.324, -CH₃); 2.15 (4H, кв, J = 7.324, -CH₂-); 4.67 (4H, т, J = 7.324, -CH₂-); 7.73 (2H, м, Ph-H); 7.93 (2H, м, Ph-H); 11.06 (1H, с, Ph-H). Спектр ЯМР ¹³С: CDCl₃, δ , м. д.: 10.11 (-CH₃); 21.91 (-CH₂-); 48.11 (-CH₂-); 112.48-112.59 (C⁴, C⁷); 126.47 (C⁵, C⁶); 130.36 (C²); 141.03-141.19 (C⁸, C⁹). Вычислено, %: С 50.56, Н 6.76, N 9.89, Br 32.79, $C_{13}H_{19}N_2Br$. Найдено, %: С 51.47, Н 6.85, N 8.72, Br 32.96.

Синтез 1,3-дибутилбензимидазолия бромида (6). Реакцию проводили аналогично для (4). К 2.7 г (3) добавляли 1.7 г С₄Н₉Вг при перемешивании. Выход: 4.73 г (97.43 %). Содержание влаги 0.16 %. ИК спектр: v, см⁻¹: 3464 (ОН); 3137 (Аг-Н); 2970-2950 (-CH₂-); 1609 (Ar-H); 1560 (-C=N-); 1350 (-N_{трет}-); 1205, 1119 (1,2-замещенная система); 767 (Ar-H). Спектр ЯМР ¹H: CDCl₃, δ, м. д., (J, Гц): 0.99 (т, 6H, -CH₃, J = 7.324); 1.47 (м, 4H, -CH₂-); 2.06 (м, 4Н, -СН₂-); 4.69 (т., 4Н, -СН₂-, J = 7.324); 7.71 (м, 2Н, Рһ-Н); 7.86 (м, 2Н, Рһ-Н); 11.26 (с, 1Н, Рh-H). Спектр ЯМР ¹³С: CDCl₃, б, м. д.: 13.14 (-CH₃); 19.38 (-CH₂-); 30.97 (-CH₂-); 47.06 (-CH₂-); 112.93 (C^4 , C^7); 126.91 (C^5 , C^6); 130.89 (C^2); 141.84-141.98 (С⁸, С⁹). Вычислено, %: С 57.88, Н 7.45, N 8.99, Br 25.67, C₁₅H₂₃N₂Br. Найдено, %: С 57.58, Н 9.25, N 8.39, Br 24.78.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Большинство ионных жидкостей основано на производных диалкилимидазола с различной вариацией аниона. Количество работ по производным бензимидазола сравнительно мало. Вероятно, это можно объяснить определенными трудностями при получении N-замещенного алкилбензимидазола. В настоящее время известно несколько способов синтеза N-алкилазолов и N-бензазолов [10-13]. Монозамещенные имидазолы были получены с помощью катализаторов межфазного переноса в системе твердое тело – жидкость [14]. Моноалкилированные имидазолы обладают поверхностно-активными свойствами и служат прекурсорами для получения солей 1,3-диалкилированных гетероциклов, которые используются в качестве гигроскопичных ионных жидкостей с низкой температурой плавления (от -30 °C до температуры окружающей среды) [10,13,15]. Кроме того, 1,3-диалкилированные соли азолов используются в синтезе стабильных гетероциклических карбенов [16,17].

В нашей работе первоначально были получены и выделены N-замещенные бензимидазолы (1, 2, 3) путем алкилирования в двухфазной системе при пониженной температуре [18], схема. Введение второй алкильной группы приводит к образованию N,N-*бис*-аддуктов с хорошими выходами, схема, что подтверждается наличием полос поглощения связей -C=C- и -C=N- в цикле (1468-1547 см⁻¹), групп $-CH_2$ - (2873-2934 см⁻¹) и - CH_3 (2962-2977 см⁻¹).

Фазовое поведение. Для производных солей диалкилбензимидазолия увеличение протяженности углеродной цепи в боковых заместителях приводит к возрастанию температуры перехода ИЖ в расплав [19], а также к проявлению ими жидкокристаллических свойств [20]. По данным ДСК соединение (4) при комнатной температуре – твердое кристаллическое вещество. При первом нагреве оно претерпевает два фазовых перехода по типу «твердый-твердый» с окончательным плавлением при 205 °C, табл. 1.





 $R_1 = R_2 = C_2H_5$ - (4); C_3H_7 - (5); C_4H_9 - (6)

Схема. Получение 1-замещенных алкилбензимидазолов (1-3) и 1,3-диалкилпроизводных бензимидазолов (4-6)

Scheme. Synthesis of 1-substituted alkylbenzimidazoles (1-3) and dialkylderivatives of benziamidazoles (4-6)

Таблица 1 Данные ДСК бромидных солей 1,3-диалкилбензимидазолов

Table 1. DTA data of bromide salts of 1.3 – dialkylbenzimidazoles

	Стеклование		Плавление		Кристал- лизация	
Процесс	T _{g,} ℃	ΔС _р , Дж/г [.] К	Т _{плав,} °С	ΔН _{пл} , Дж/г	Т _{кр,} °С	ΔН _{кр} , Дж/г
1,3-диэтилбензимидазолий бромид					ə (4)	
1-й нагрев	-53.89	0.13	85.37 133.39 205.61	184.8* 49.86	-	-
2-й нагрев	-	-	127.34 201.38	7.56 40.47	-	-
1-е охлаждение	-	-	-	-	151.76 138.64	-41.84 -3.01
1,3-ді	ипропи.	лбензил	мидазолі	ия броми	ıd (5)	
1-й нагрев	-53.61	0.12	93.93	41.62	-	-
2-й нагрев	-5.59	0.19	108.94	17.77	84.22	2.77
1-е охлаждение	-8.83	0.19	-	-	-	-
1,3-дибутилбензимидазолия бромид (6)						
1-й нагрев	-53.43	0.49	112.9 <mark>8</mark> 137.12	198.3*	-	-
2-й нагрев	1.4	0.26	134.27	82.52	47.54	64.37
1-е охлаждение	-8.07	0.24	-	-	-	-

Примечание: * общая площадь пика под кривой Note: * total square of peak under curve



При охлаждении образец (4) начинает кристаллизоваться из расплава при 151 °C с последующим твердофазным переходом «кристаллкристалл» около 138 °С. При вторичном нагреве осуществляется один переход «твердый-твердый» при 127 °С и плавление вещества при 201 °С. Данные по теплоемкости вещества c_p (Дж/(Γ ·K)) на температурных участках, на которых отсутствуют фазовые переходы, представлены в табл. 2. Таким образом, данное соединение представляет собой высокотемпературную ионную жидкость. Подобного рода ИЖ, благодаря своей термической устойчивости, находят свое применение в межфазном катализе реакции конденсации бензойных альдегидов, заменяя собой ранее используемые цианид-ионы [21].

1.3-Дипропилбензимидазолия бромид (5) проявляет свойства низкотемпературной ИЖ, рис. 1. Так, при первом нагреве образца наблюдается стеклование при температуре -53 °C с последующим плавлением при 93 °С. В цикле охлаждения перехода расплава в кристалл не наблюдается, а существует непосредственный переход в стеклообразное состояние при -8 °С. При повторном нагреве соединение (5) кристаллизуется около 84 °С из стеклообразного расплава с последующим плавлением при 108 °С. Примечательно, что во втором охлаждении также не наблюдается кристаллизации вещества. Расплав медленно переходит в застеклованное состояние при минусовых значениях температуры, табл. 1. Данные по теплоемкости представлены в табл. 2. По данным ДСК для соединения (6) (рис. 2), найдено, что при комнатной температуре твердое вещество находится в застеклованном состоянии, Т_g=-53 °С. При нагреве образца происходит переход по типу «кристалл-кристалл» при температуре ~112 °C, причем, только в первом цикле нагрева. Точка плавления, характеризующая переход соли в устойчивый расплав, соответствует ~137 °С.

Таблица 2

	Интервал		$c_p = a + b \cdot t + c \cdot t^2 + d \cdot t^3$, $\exists \mathbf{x}/(\mathbf{r} \cdot \mathbf{K})$						
№	температур, °С	a	b	с	d	r	s_f, Дж/(г∙К)		
4	-74 ÷ -54	-1.367±0.310	-0.1496±0.0145	$(-2.984\pm0.225)\cdot10^{-3}$	(-1.88±0.16)·10 ⁻⁵	0.999	0.001		
4	151 ÷ 168	$(-1.878\pm0.642)\cdot10^2$	-3.470±1.209	$(-2.166\pm0.758)\cdot10^{-2}$	$(-4.51\pm1.58)\cdot10^{-5}$	0.931	0.009		
	-74 ÷ -64	21 1126+1 5006	1 2215+0 0602	$(1.045\pm0.100), 10^{-2}$	$(0.45\pm0.48), 10^{-6}$	0.005	0.0005		
	(до Т _g)	51.1120±1.5990	1.5515±0.0092	(1.945±0.100) 10	(9.45±0.48) 10	0.995	0.0005		
5	-36 ÷ 14	0 08606+0 00036	$(2.586\pm0.028)\cdot10^{-3}$	$(3 34+0 30) \cdot 10^{-5}$	$(4.45\pm0.86)\cdot10^{-7}$	0 008	0.002		
	(после T _g)	0.98090±0.00030	(2.380±0.028) 10	(3.34±0.30) 10	(4.45±0.00) 10	0.998	0.002		
	118 ÷ 168	$(3.617 \pm 0.027) \cdot 10^{-2}$	$(-1.886\pm0.038)\cdot10^{-4}$	$(2.52\pm0.13)\cdot10^{-7}$	-	0.995	0.004		
	-74 ÷ -56	3 702+1 276	0 2127+0 0589	0 00327+0 00090	$(1.67\pm0.46)\cdot10^{-5}$	0.655	0.011		
	(до Т _g)	-5.702+1.270	-0.2127±0.0309	-0.00327±0.00090	(-1.07±0.40) 10	0.055	0.011		
6	-30 ÷ 12	$1 1300 \pm 0.0004$	$(4.016\pm0.042) \cdot 10^{-3}$	$(1.867\pm0.197)\cdot10^{-5}$	_	0 000	0.002		
U	(после T _g)	1.1300±0.0004	(4.010±0.042) 10	(1.00/±0.177) 10	_	0.777	0.002		
	115 ÷ 140	-3.729±0.006	$(-1.990\pm0.037)\cdot10^{-5}$	-	-	0.992	0.005		
	$226 \div 248$	$(1.268\pm0.252)\cdot10^{-3}$	-16.04±3.19	$(6.76\pm1.35)\cdot10^{-2}$	$(-9.49\pm1.89)\cdot10^{-5}$	0.957	0.029		

<i>Table 2.</i> The heat capacity, c_p , of compounds (4)-(6)	Теплоемкость <i>с_р</i> соединений	(4)-(6)
	<i>Table 2.</i> The heat capacity, c_p , of comp	pounds (4)-(6)

При последующем охлаждении перехода расплава в кристалл не наблюдается, а существует непосредственный переход в стеклообразное состояние при -8 °C.Во втором цикле нагрева вещество (**6**) кристаллизуется около 47 °C из стеклообразного расплава, с последующим плавлением при 134 °C. Значения теплоемкости приведены в табл. 2.

выводы

Все целевые соединения не растворяются в воде и не поглощают влагу из окружающей среды, даже при длительном стоянии на воздухе. Это позволяет сделать вывод о том, что все три полученные бромидные соли не гигроскопичны. Благодаря их фазовому поведению, химической природе использованного гетероцикла, а также тому, что после синтеза вещества находятся преимущественно в застеклованном твердом состоянии, достигается термическая устойчивость и гидрофобный характер синтезированных нами бромидных солей 1,3-диалкилбензимидазолия.

Элементный анализ, ЯМР-, ИК-спектроскопия и ДСК измерения выполнены на оборудовании центра коллективного пользования "Верхневолжский региональный центр физико-химических исследований".

ЛИТЕРАТУРА

- 1. **Wasserheid P., Welton T.** Ionic liquids in synthesis. Weinheim: Wiley-VCH Verlag. 2003. 355 p.
- Huddleston J.G., Visser A.E., Reichert W.M., Willauer H.D., Broker G.A., Rogers R.D. // Green Chemistry. 2001. V. 3. P. 156–164.
- Асланов Л.А., Захаров М.А., Абрамычева Н.Л. Ионные жидкости в ряду растворителей. М.: Изд. МГУ. 2005. 272 с.;
 Aslanov L.A., Zakharov M.A., Abramycheva N.L. Ionic

liquids in a series of solvents. M.: MSU. 2005. 272 p. (in Russian).

- Perrin D.D., Armarego W.L.F., Perrin D.R. Purification of Laboratory Chemical. Oxford, New York: Pergamon Press. 1980. 568 p.
- Carey F.A., Sundberg R.J. Advanced organic chemistry. New York: Kluwer Academic/Plenum Publishers. 2000. 465 p.
- Груздев М.С., Вирзум Л.В., Крылов Е.Н. // ЖОХ. 2010. Т. 80. С. 238–242;

Gruzdev M.S., Virzum L.V., Krylov E.N. // Rus. J. Gen. Chem. 2010. V. 80. P. 263–267.

- Груздев М.С., Гришина Е.П., Червонова У.В. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2009. Т. 52. Вып. 10. С. 94–97;
 Gruzdev M.S., Grishina E.P., Chervonova U.V. // Izv. Vyssh. Ucheb. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2009. V. 52. N 10. P. 94–97 (in Russian).
- Груздев М.С., Раменская Л.М., Червонова У.В., Кумеев Р.С. // ЖОХ. 2009. Т. 79. С. 1360–1368; Gruzdev M.S., Ramenskaya L.M., Chervonova U.V., Kumeev R.S. // Rus. J. Gen. Chem. 2009. V. 79. P. 1720–1727.
- Раменская Л.М., Гришина Е.П., Пименова А.М., Груздев М.С. // ЖФХ. 2008. Т. 82. № 7. С. 1246–1251; Ramenskaya L.M., Grishina E.P., Pimenova A.M., Gruzdev M.S. // Rus. J. Phys. Chem. A. 2008. V. 82. N 7. P. 1098–1103.
- Абрамзон А.А., Певзнер М.С., Кофман Т.П., Алам J.B. // ЖПХ. 1996. Т. 69. № 12. С. 2026–2033;
 Abramzon A.A., Pevzner M.S., Kofman T.P., Alam L.V. // Rus. J. Appl. Chem. 1996. V. 69. N 12. P. 1841–1848.
- Тарасова О.А., Шмидт Е.Ю., Байкалова Л.В., Михалева А.И., Трофимов Б.А. // Изв. АН. Сер. хим. 1997. Т. 46. № 11. С. 2005–2007;
 Тагазоvа О.А., Shmidt E.Yu., Baiykalova L.V., Mikhaleva A.I., Trofimov B.A. // Rus. Chem. Bulletin. 1997. V. 46. N 11. P. 1901–1903.
- Hayat S., Atta-ur-Rahman, Choudhary M.I., Khan K.M., Schumann W., Bayer E. // Tetrahedron. 2001. V. 57. P. 9951–9957.
- Haque M.R., Rasmussen M. // Tetrahedron. 1994. V. 50. P. 5535–5554.
- Межфазный катализ: Химия, катализаторы и применение. / Под ред. Ч.М. Старкс. М.: Химия. 1991. 157 с.; The Interphase Catalysis: Chemistry, catalysts and application. / Ed. Ch.M. Starks. М.: Khimiya. 1991. 157 p. (in Russian).
- Herrmann W.A., Kocher C., Gooben L.J., Artus G.R.J. // Chem. Eur. J. 1996. V. 2. P. 1627–1636.
- Arduengo A.J., Harlow R.L., Kline M.J. // J. Am. Chem. Soc. 1991. V. 113. P. 361–363.
- Bonhote P., Dias A.-P., Papageorgiou N., Kalyanasundaram K., Gratzel M. // Inorg. Chem. 1996. V. 35. P. 1168–1178.
- Пожарский А.Ф., Анисимова В.А., Цупак Е.Б. Практические работы по химии гетероциклов. Ростов н/Д: РГУ. 1988. 159 с.;
 Pozharskiy A.F., Anisimova V.A., Tsupak E.B. Practival works on chemistry of heterocycles. Rostov. RSU. 1988. 159 p. (in Russian).
- Wang K., Jian F., Zhuang R. // J. Chil. Chem. Soc. 2010. V. 55. N 2. P. 257–260.
- Lee K.M., Lee C.K., Lin I.J.B. // Chem. Commun. 1997. N 9. P. 899–900.
- Jing X., Pan X., Li Zh., Shi Y., Yan C. // Synth. Commun. 2009. V. 39. P. 492–496.

Г.К. Новиков, А.И. Смирнов, В.В. Федчишин

РЕКОМБИНАЦИЯ И ПОДВИЖНОСТЬ НОСИТЕЛЕЙ ЗАРЯДА В ПОЛИМЕРНЫХ И СЛЮДЯНЫХ ЭЛЕКТРЕТАХ

(Иркутский государственный технический университет) e-mail: otep100@mail.ru

Ионизирующее излучение электрического газового коронного ЭГКР и электрического газового барьерного ЭГБР разрядов формирует в полимерных и слюдяных электретах радиационный толщинный градиент концентрации центров рекомбинации. Экспериментальные измерения стабильности электретной разности потенциалов $U_3=f(t)$, спектров токов ТСД и глубины полупоглощения рентгеновского излучения $\delta_{1/2 \ni \Gamma KP, \ni \Gamma EP}$ использованы для определения подвижности носителей заряда в полимерных и слюдяных электретах.

Ключевые слова: подвижность, центры рекомбинации, ловушки рентгеновское излучение, электрический газовый разряд, полимеры, слюда, термостимулированные токи ТСД, электреты, радиационный толщинный градиент концентрации центров рекомбинации

При анализе моделей изотермической и термостимулированной релаксации электретного эффекта в полимерных и слюдяных диэлектриках бывает важно оценить вклад подвижности носителей заряда ($\mu_{e,p}$) и концентрации центров рекомбинации (N_p) в процесс деполяризации [1-11].

Для высокоомных полимерных диэлектриков (полиэтилен ПЭ, полипропилен ПП, полиэтилентерефталат ПЭТФ, поликарбонат ПК, политетрафторэтилен ПТФЭ) и кристаллов слюды характерным является пропорциональность между электропроводностью у и концентрацией центров рекомбинации N_p и очень малое значение подвижности носителей заряда, которое не определяется с использованием традиционных методов физики полупроводников [1,2]. В работе показано, что величину подвижности носителей заряда в полимерных диэлектриках (кроме ПТФЭ) и кристаллах слюды можно определить по результатам исследования электретного эффекта в тонких полимерных пленках и пластинках конденсаторной слюды, облученных рентгеновским излучением электрического газового разряда ЭГР.

ЭГР является источником мягкого рентгеновского излучения, которое используется в электротехнологиях модификации полиолефиновых кабельных диэлектриков, для контроля дефектности полимерной кабельной изоляции и т.д. [3-7]. Вследствие фотоэлектрического поглощения полимерные и слюдяные диэлектрики имеют чрезвычайно низкую прозрачность в мягком рентгеновском диапазоне излучений. Глубина полупоглощения мягкого рентгеновского излучения (ЭГКР) – $\delta_{1/2ЭГКР}$ в полимерных диэлектриках, в зависимости от напряжения короны, составляет

0,1-1 мкм [8]. Рентгеновское излучение ЭГКР вызывает обратимое увеличение электропроводности полимерных и слюдяных диэлектриков [8], что удобно использовать для создания толщинного градиента радиационной концентрации центров рекомбинации $N_p=f(h)$ в тонких полимерных и слюдяных электретах (h=1-10 мкм).

Для определения подвижности носителей заряда в ПЭ, ПП, ПЭТФ, ПК полимерных пленках и кристаллах слюды в работе использовались методы измерения изотермических зависимостей $U_3=f(t)$ и спектров токов термостимулированной деполяризации ТСД тонкопленочных коронно- и электроэлектретов. Подвижность ($\mu_{e,p}$) определяется в условиях, когда деполяризация электретов происходит за счет дрейфа носителей заряда в слоях диэлектрика, имеющих разные значения концентрации центров рекомбинации (градиент концентрации по толщине – N=f(h)).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Экспериментально установлено, что процессы деполяризации (зависимости $U_3=f(t)$ и спектры токов ТСД) для электретов из полимерных пленок ПК, ПЭТФ, ПЭ, ПП, толщиной h=10 мкм и $h\leq 1$ мкм, заряженных не газоразрядными способами (такими, как термоэлектретирование, электроэлектретирование или трибоэлектризация), когда отсутствует мягкое рентгеновское излучение ЭГР, совпадают независимо от толщины и способа поляризации. Однако толщина диэлектрика h оказывает сильное влияние на зависимости $U_3=f(t)$ и спектры токов ТСД электретов, поляризованных в ЭГР, когда процесс поляризации электретов сопровождается облучением мягким

рентгеновским излучением. Для случая поляризации электретов в ЭГКР установлено (рис. 1, 2), что зависимость для электретной разности потенциалов $U_{3}=f(t)$, при T=20 °C, электретов из сравнительно толстой пленки ПЭ, ПЭТФ – (h=10 мкм) состоит из двух прямолинейных участков (рис. 1) и вершина основного пика тока ТСД находится при 100 °С и 120 °С соответственно (рис. 2). Отличающийся вид зависимости $U_{2}=f(t)$ и формы спектров токов ТСД наблюдается для короноэлектретов и электроэлектретов из более тонких пленок ПЭ, ПЭТ $\Phi - (h=1 \text{ мкм})$ (рис. 1,2). На рис. 2 сопоставлены спектры токов ТСД короноэлектретов из пленок ПЭ, ПЭТФ, ПТФЭ толщиной 1, 10 мкм, поляризованных с облучением и без облучения мягким рентгеновским излучением ЭГКР. Видно, что рентгеновское излучение ЭГКР вызывает радиационные изменения спектров токов ТСД в наиболее тонких пленках, толщиной 1 мкм и не оказывает влияния на спектр ТСД в пленках ПЭ, ПЭТФ толщиной 10 мкм. Это обусловлено малой проникающей способностью рентгеновского излучения ЭГКР в ПЭ, ПК полимерные пленки. Из рис. 1,2 следует, что рентгеновское излучение ЭГКР не оказывает влияния на свойства ПТФЭ короноэлектретов, что обусловлено экранирующим эффектом действия атомов F в молекуле ПТФЭ. На рис. 3 представлены результаты экспериментального измерения глубины полупоглощения рентгеновского излучения ЭГКР в пленках ПЭ и ПТФЭ с использованием тонкопленочных электретных дозиметров. Здесь Р – интенсивность рентгеновского излучения ЭГКР.



Рис. 1. Зависимости $lgU_3=f(t)$ электроэлектретов из пленок ПЭ - (1-6), ПТФЭ - (7,8) - h = 1 мкм - (1,2,3,4,6) и h = 10мкм -(5, 7, 8), облученной в коронном разряде в течение разного времени: 1 - t_s = 0,5 ч, 2 - t_s = 1 ч, 3 - t_s = 4 ч, 4 - ПЭ через 30 сут. после облучения; 5 - t_s = 4 ч; (6, 8) - t_s = 8 ч

Fig. 1. Dependences of $lgU_e = f(t)$ of the films elektroelectrets from PE - (1-6), h = 1 PTFE- mkm - (1,2,3,4,6), and h = 10mkm - (5, 7, 8), irradiated in corona discharge during different times: 1 - $t_s = 0.5$ h, 2 - $t_s = 15$ h, 3 - $t_s = 4$ h, 4 - PE 30 days after irradiation; $5 - t_s = 4$ h; (6, 8) - $t_s = 8$ h



Рис. 2. Спектры токов ТСД: короноэлектретов (1-6): - из пленок толщиной 1 мкм: ПЭТФ - 1, ПЭ - 2, ПТФЭ-5; - из пленок толщиной 10 мкм: ПЭТФ - 3, ПЭ – 4, ПТФЭ – 6; и электроэлектретов (7-9): - из пленок толщиной 1 мкм: ПЭТФ - 7, ПЭ - 8, ПТФЭ – 9

Fig. 2. Current spectra of TSD: corona electrets from films of 1 μ m thickness: PETP -1, PE – 2, PTFE – 5; from films of 10 μ m thickness: PETP – 3, PE – 4, PTFE – 6, and electro electrets (7-9) from films of 10 μ m thickness: PETP – 7, PE – 8, PTFE – 9



Рис. 3. Определение глубины полупоглощения $\delta_{1/2 \Im \Gamma KP}$ рентгеновского излучения ЭГКР в ПЭ - (1, 2, 3) и ПЭТФ - (4, 5, 6) при разных значениях напряжения ЭГКР: 1,4 - U=10 кВ, 2,5 - U=12 кВ, 3,6 - U=15 кВ

Fig.3. Determination of depth of half-value $\delta_{1/2 EGKR}$ of X-ray radiation in EGKR PE- (1,2,3) and PETF- (4, 5, 6) at different values of voltage of EGKR 1, 4 - U = 10 kV, 2, 5 - U = 12 kV, 3, 6 - U = 15 kV

Из рис. З видно, что глубина полупоглощения – $\delta_{1/2\Im\Gamma KP}$ рентгеновского излучения ЭГКР увеличивается с увеличением напряжения коронирования и находится в пределах от 0,1 до 1 мкм.

Рентгеновское излучение ЭГКР не оказывает заметного влияния на электретные свойства кристаллов слюды из-за чрезвычайно малой глубины полупоглощения – (плотность слюды примерно втрое выше плотности полимеров). Однако более жесткое рентгеновское излучение высоковольтного ЭГБР вызывает заметное обратимое увеличение радиационной электропроводности кристаллов слюды, что оказывает влияние на ход зависимости $lnU_3=f(t)$ (рис. 4).



t, мин.

Рис. 4. Зависимости $lgU_3=f(t)$ короноэлектретов из кристаллов слюды мусковит - (1, 3, 5) и флогопит - (2, 4, 6) до - (1, 2) и после облучения в ЭГБР в течение разного времени: 3, 4 - $t_s=0,5$ ч; 5, 6 - $t_s=1$ ч; (7, 8)-отжиг облученных кристаллов 5 и 6 -(t = 5 мин, T=100 °C)

Fig. 4. Dependences of $1gU_e = f(t)$ of coronoelektrets from muscovite mica crystals - (1, 3, 5) and phlogopite - (2, 4, 6) before -(1, 2) and after irradiation with EGBR during different times: 3 and 4 - t_s = 0.5 h; 5, 6 - t_s = 1 h; (7.8) - annealing irradiated crystals 5 and 6 - (t = 5 min., T = 100 °C)

Рентгеновское излучение ЭГКР, ЭГБР поглощается в тонком приповерхностном слое полимерного или слюдяного диэлектрика и формирует градиент электропроводности по его толщине. На рис. 5 представлена принципиальная схема движения носителей заряда в электрете, имеющем неравномерное распределение электропроводности по толщине, соответствующая, развитой в [9-11] теории дрейфа электретного заряда в собственном электрическом поле с перезахватом на ловушки.



Рис. 5. Схема движения носителей заряда электрета с неравномерным распределением концентрации центров рекомби-

нации по толщине в собственном электрическом поле Fig. 5. Scheme of movement of the electret charge carriers with the uneven distribution of concentration of recombination centers on the thickness in own electric field

Величина подвижности $\mu_{e,p}$ определялась из уравнений (1-3), описывающих процесс дрейфа зарядового облака в собственном поле электрета [9-11].

$$v = \mu_{e,p} E = \mu_{e,p} \frac{U_{\mathfrak{s}}}{h}, \qquad (1)$$

$$v = \frac{\delta_{1/2}}{t_1},\tag{2}$$

$$\frac{dU_{,}}{dt} = -\frac{1}{2}\mu_{e,p}(\frac{U_{,0}}{h})^2,$$
(3)

где t_1 — время до точки излома зависимости $lgU_3 = f(t)$ (рис. 1).

В таблице представлены результаты измерения подвижности $\mu_{e,p}$, полученные с использованием техники облучения приповерхностного слоя диэлектрика рентгеновским излучением ЭГКР, ЭГБР для создания толщинного градиента концентрации центров рекомбинации $N_p = f(h)$.

Таблица 1

Подвижность носителей заряда в полимерных и слюдяных электретах *Table 1.* The mobility of charge carriers in polymeric and mica electrets

Диэлектрик	Знак заряда поверхности	Толщина h, мкм	<i>U</i> э, В	Подвижность $\mu_{e,p}$, M^{2} (Bc) ⁻¹ ·10 ¹⁹	
ПЭТФ	+	10	3000	1,4	
	-			1,6	
ПК	+	10	3000	1,2	
	-			1,3	
ПЭ	+	100	3000	1,7	
	-			1,8	
ПП	+	10	3000	1,5	
	-			1,6	
слюда мусковит	+ -	200	1500	200 220	
слюда флогопит	+ -	200	1500	150 180	
ПТФЭ	+ -	10 10	3000	Излучение ЭГР не влия- ет на N _p в ПТФЭ	

Результаты измерения подвижности носителей заряда полимерных электретов с использованием техники облучения приповерхностного слоя диэлектрика рентгеновским излучением ЭГР, представленны в таблице. По порядку величины они хорошо соответствуют результатам измерения $\mu_{e,p}$, полученным при исследовании статической электризации и при измерении вязкости полимерных диэлектриков в работах Б. Гросса, Г. Сесслера, Д. Веста, Г. Винтла, А. Райзера, М. Локка и Д. Кнайта [9-11].

Разработанным методом формирования радиационного толщинного градиента концентрации центров рекомбинации в диэлектрике впервые измерена подвижность носителей заряда в кристаллах слюды мусковит и флогопит.

выводы

На основании полученных результатов исследования показано:

1. Мягкое рентгеновское излучение ЭГКР и ЭГБР вызывает формирование радиационного толщинного градиента концентрации центров рекомбинации в полимерных и слюдяных электретах $N_p = f(h)$.

2. Измеренная глубина полупоглощения рентгеновского излучения ЭГКР в полимерных пленках составляет (0,1-1 мкм), в зависимости от напряжения ЭГКР.

3. Измеренная глубина полупоглощения рентгеновского излучения ЭГБР в кристаллах слюды составляет (1-10 мкм), в зависимости от напряжения ЭГБР.

4. Методом формирования радиационного толщинного градиента концентрации центров рекомбинации получены результаты экспериментального измерения подвижности носителей заряда $\mu_{e,p}$ в полимерных и слюдяных электретах.

5. Показано, что рентгеновское излучение ЭГР не изменяет электретные свойства ПТФЭ и метод формирования радиационного толщинного градиента концентрации центров рекомбинации не может быть использован для измерения $\mu_{e,p}$ в ПТФЭ.

ЛИТЕРАТУРА

 Блатт Ф. Теория подвижности электронов в твердых телах. Пер с англ. М.-Л.: Мир. 1963. 345 с.; Blatt F. Theory of the mobility of electrons in solids. М.-L.: Mir. 1963. 345 p. (in Russian).

- Новиков Г.К., Потапов В.В., Суслов К.В., Федчишин В.В. Электроизоляционная, кабельная и конденсаторная техника. Иркутск: Изд-во ИрГТУ. 2013. 136 с.; Novikov G.K., Potapov V.V., Suslov K.V., Fedchishin V.V. Insulating, cable and condensing technology. Irkutsk: IrSTU. 2013. 136 p. (in Russian).
- Райзер Ю.П. Физика газового разряда. 2 изд. М.: 1992. 320 с.;

Raiser Yu.P. Gas discharge physics. 2nd ed. M.: 1992. 320 p. (in Russian).

- Александрова И.В., Аллин А.П., Басов Н.Г., Борисенко ко Н.Г. Исследование системы лазер-плазма на установке "Дельфин-1". Труды ФИАН. 1985. Т. 149. С. 22–41; Alexandrova I.V., Allin A.P., Basov N.G., Borisenko N.G. The study of laser plasma at the "Delfin-1". Trudy FIAN. 1985. V. 149. P. 22-41 (in Russian).
- Басов Н.Г., Крохин О.Н., Склизков Г.В. // ЖЭТФ. 1972. Т. 62. № 1. С. 203-212;
 Basov N.G., Krokhin O.N., Sklizkov G.V. // GETP. 1972. V. 62. N 1. P. 203-212 (in Russian).
- Прохоров А.М., Анисимов С.И., Пашинин П.П. // УФН. 1976. Т. 119. № 3. С. 401–424;
 Prokhorov А.М., Anisimov S.I., Pashinin P.P. // UFN. 1976. V. 119. N 3. P. 401–424 (in Russian).
- Кулиев М.М., Исмайилова Р.С. // Электронная обработка материалов. 2010. № 5. С. 63–67;
 Kuliev M.M., Ismaiyilova R.S. // Elektronnaya obrabotka materialov. 2010. N 5. Р. 63–67 (in Russian).
- Новиков Г.К. Плазменные электротехнологии сшивания и контроля дефектности полиолефиновой кабельной изоляции. Иркутск: Изд-во ИрГТУ. 2009. 135 с.; Novikov G.K. Plasma electrotechnology stitching and control of defects of polyolefin of cable insulation. Irkutsk: IrGTU. 2009. 135 p. (in Russian).
- Gross B., Sessler G., West J. // J. Appl. Phys. 1976. V. 47. N 3. P. 968–975.
- Новиков Г.К., Смирнов А.И. // Ученые записки Казанск. ун-та. 2011. Т. 153. С. 143–149;
 Novikov G.K., Smirnov A.I. // Uchenye zapiski Kazanskogo un-ta. 2011. V. 153. Р. 143–149 (in Russian).
- Reiser A., Lock M.W.B., Knight J. // Research laboratory. Kodak Ltd. Wealdstone, Harrow, Middlesex. 1968. P. 2168– 2185.

А.А. Яковлева, С.Н. Чыонг, М.Л. Ле

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НА АДСОРБЦИЮ ОЛЕАТА НАТРИЯ НА ТАЛЬКЕ ОНОТСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

(Иркутский государственный технический университет) e-mail: ayakov@istu.edu, namoverseas@yahoo.com

Показано, что с повышением температуры величина предельной адсорбции олеата натрия на тальке ММ-20 Онотского месторождения (Иркутская область) увеличивается. Экспериментальные данные подтверждены анализом изменений в механизме процесса.

Ключевые слова: адсорбция, поглотительная способность, тальк, поверхностно-активное вещество, олеат натрия, мицеллообразование

ВВЕДЕНИЕ

Использование тонкоизмельченного талька для удаления смолы из бумажной массы экономически выгодно и технически эффективно, тем более что минеральные частицы экологически безопасны. Поэтому бумажная промышленность является крупнейшим потребителем талька [1-2].

Цель работы – изучение влияния температуры на адсорбцию олеата натрия на тальке Онотского месторождения.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве объекта исследования использовали тальк Онотского месторождения марки MM-20 [3].

Адсорбцию изучали при четырех значениях температуры: 293±2 К, 303±2 К, 318±2 К и 333±2 К.

Опыты проводили сериями в 8-ми колбах, в которых концентрация растворов олеата натрия изменялась в диапазоне от $6,25 \cdot 10^{-4}$ M до 0,02 M. Низкая растворимость олеата натрия (табл. 1) в водных растворах при 293 К не позволяет продолжать проведение экспериментов с концентрациями выше 0,02 M.

	Таблица 1
Значения ККМ и растворимости олеата	натрия в
водном растворе	

 Table 1. CCM and solubility of sodium oleate in an aqueous solution

Т, К	293	298	303	313	333
ККМ,	1,02÷	1,10÷		1,36÷	1,91÷
$10^3 \text{ M} [4]$	1,12	2,10		3,00	3,20
Растворимость, М [5]	0,04	_	0,87	_	_

Использовали тальк, предварительно просушенный при 378 К для удаления адсорбированных из воздуха молекул воды. Термостатировали колбы с суспензиями во встряхивателе «Water bath shaker Elpan – 357» (амплитуда – 5, скорость – $100\div150$ мин⁻¹) с регулятором температуры с точностью измерения до ±1 К.

Длительность эксперимента определена при отработке методики, исходя из необходимости достижения адсорбционного равновесия. Критерием завершения адсорбции считали постоянство поверхностного натяжения надосадочной жидкости после длительного перемешивания суспензий (не менее 8 ч). В предварительных опытах было установлено, что в зависимости от условий для полного осаждения твердой фазы необходимо до 3 суток.

Изотермы адсорбции получали классическим методом, основанным на анализе равновесных концентраций олеата натрия в растворе $C_{равн}$ после контакта с частицами талька в сравнении с исходными концентрациями C_{ucr} :

$$A = \frac{\left(C_{ucx} - C_{pa_{\theta_{\theta}}}\right) \cdot V}{m}, \qquad (1)$$

где *m* – навеска адсорбента, *V* – объем раствора, из которого идет адсорбция [3, 6].

Для нахождения равновесных концентраций применяли два метода. Для разбавленных растворов использовали широко распространенный метод Ребиндера – метод максимального давления пузырька газа с построением изотерм поверхностного натяжения растворов и последующим их сравнением. Для концентрированных растворов и температур 303 К, 318 К и 333 К изотермы адсорбции строили по результатам весового метода. Весовой метод заключается в определении массы остающегося твердого осадка олеата натрия после полного высушивания известного объема раствора [7, 8].

При проведении десорбции в каждую из 8 колб с 25 мл суспензии талька после адсорбции

добавляли 50 мл дистиллированной воды. Разбавленные системы выдерживали во встряхивателе не менее 8 ч до тех пор, пока поверхностное натяжение промывных вод не достигало постоянного значения, и оставляли на 3 дня. Затем отбирали надосадочную жидкость для измерения поверхностного натяжения [9].

Достоверность экспериментальных величин адсорбции обеспечена проведением 2–3 параллельных серий опытов и абсолютной сходимостью со справочными данными размера «посадочной площадки» олеата натрия, рассчитанного из предельной адсорбции.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Изотермы адсорбции олеата натрия на тальке при разных температурах представлены на рис. 1.



- Рис. 1. Изотерма адсорбции олеата натрия на тальке при разных температурах: 1 293 \pm 2 K, 2 303 \pm 2 K, 3 318 \pm 2 K, 4 333 \pm 2 K
- Fig. 1. The adsorption isotherm of sodium oleate onto talc at different temperatures: $1 293\pm 2$ K, $2 303\pm 2$ K, $3 318\pm 2$ K, $4 333\pm 2$ K

Влияние температуры на адсорбцию олеата натрия на тальке имеет различный характер в зависимости от концентрации раствора, существенное повышение величины адсорбции при нагревании наблюдается преимущественно для концентрированных растворов. При этом прослеживается тенденция резкого увеличения поглотительной способности талька с $6,84 \cdot 10^{-5}$ до $2,21 \cdot 10^{-4}$ моль/г (рис. 1б).

При *С*_{равн} около 0,003 М все кривые показывают стремление к выходу на плато, что могло бы свидетельствовать о приближении адсорбционного насыщения поверхности.

На наш взгляд, в диапазоне до 0,003 М полученные изотермы можно классифицировать как L-тип по классификации Гильса [10]. Это дает основание для предположения о монослойном механизме адсорбции олеата натрия на поверхности талька и оправдывает применение теории Ленгмюра, по которой адсорбцию описывает уравнение:

$$A = A_{\infty} \frac{K_{\pi}C}{1 + K_{\pi}C}, \qquad (2)$$

где A_{∞} – величина предельной адсорбции, K_{π} – константа адсорбционного равновесия (табл. 2).

Изостера адсорбции олеата натрия на тальке (A=5,67·10⁻⁵ моль/г) с высокой величиной достоверности аппроксимации R² =0,96 демонстрирует линейное снижение равновесной концентрации с повышением температуры в области насыщения поверхности (рис. 2) по уравнению: $C_{\text{равн}} = -4 \cdot 10^{-5}T + 0,0169.$



Fig. 2. The adsorption isostere of sodium oleate onto talc at $A = 5.67 \cdot 10-5 \text{ mol/g}$

В широком диапазоне концентраций олеата натрия изотерма адсорбции при температуре 303 К отличается от других и характеризуется протяженным плато в области концентраций от 0,014 М и выше. Очевидно, влияние диффузии при этой температуре не сказывается на состоянии адсорбированного слоя на поверхности талька.

В [10] анализируется статья Korkil и др., в которой по результатам изучения адсорбции полиоксиэтилена С₈H₁₇(OCH₂CH₂)₃OH со структурной формулой



на графен установлено, что в действительности адсорбируется сольватированная молекула ПАВ, которая существенно различна при разных температурах из-за того, что с повышением температуры головная группа молекул ПАВ постепенно десольватируется и становится менее гидрофильной и более компактной, что повышает ее поверхностную активность.

Таблица 2 Характеристики системы при адсорбции олеата натрия на тальке Онотского месторождения *Table 2.* Characteristics of the system at sodium oleate

adsorption onto tale of Unotsk deposit								
Т, К	293	303	318	333				
$K_{\mathcal{I}}$	763	1014	1253	1277				
<i>W_{а∂с},</i> кДж/моль	16,17	17,44	18,86	19,80				
<i>∆Н_{адс},</i> кДж/моль	-15,03	-13,49	-9,62	-5,27				
<i>⊿S_{адс},</i> Дж/(моль∙К)	3,88	13,01	29,06	43,63				
<i>⊿Ѕ"</i> , Дж/(моль∙К)	21,29	16,21	12,54	3,23				
<i>⊿S_{в-n},</i> Дж/(моль∙К)	-17,41	-3,2	16,52	40,4				

Эти объяснения вполне возможно применить в нашем случае и предположить десольватацию (дегидратацию) карбоксильной группы олеата натрия

особенно активную при температурах 318 К и 333 К. Следствием этого является, очевидно, уменьшение ее поперечного размера, т.е. сокращение «посадочной площадки». Это, в свою очередь, изменяет характер взаимодействия «адсорбат-адсорбент» и проявляется в повышении подвижности углеводородных радикалов, усилении эффектов полумицеллирования, переплетения, сварачивания в клубки с последующим уплотнением у поверхности с возможным химическим взаимодействием [10, 11].

Активизирующиеся при нагревании процессы переноса в потоках, омывающих поверхность твердых частиц, казалось бы, должны приводить к вымыванию адсорбированных частиц. Наблюдаемое на самом деле повышение величины адсорбции связано с изменениями в строении адсорбированного слоя вследствие усиления взаимодействия свободных поверхностно-активных радикалов (рис. 3).

Подтверждением этому служит температурная зависимость ККМ олеата натрия (табл. 1).



Рис. 3. Модель самоассоциации на поверхности в дискретные мицеллы [12]

Fig. 3. The self-association model of discrete micelles on the surface [12]

В области малых концентраций (до 0,003 М) были рассчитаны некоторые характеристики системы [6, 13]. Работа адсорбции *W*_{aoc} найдена из экспериментально определенных значений констант Ленгмюра по уравнению:

$$W_{a\partial c} = RT ln K_{J}, \tag{3}$$

где R – газовая постоянная, равная 8,314 Дж/(моль·К); Т – абсолютная температура, К.

Энтальпию адсорбции ΔH_{adc} и энтропию адсорбции ΔS_{adc} находили, используя известные соотношения:

$$\Delta H_{a\partial c} = -RT^2 \, \frac{d \ln K_{\pi}}{dT},\tag{4}$$

$$\Delta S_{a\partial c} = \frac{\Delta H_{a\partial c} - \Delta G_{a\partial c}}{T} = \frac{\Delta H_{a\partial c} + W_{a\partial c}}{T}.$$
(5)

Судя по полученным результатам, для процесса адсорбции на тальке при нагревании большое значение приобретает энтропийная составляющая. Ее рост с повышением температуры свидетельствует о существенном разупорядочении частиц (углеводородных радикалов и полярных молекул воды) в адсорбированном слое. Для изменения энтропии адсорбции ΔS_{aoc} в системе определяющее значения имеют процессы разрушения структуры воды вокруг молекул ПАВ ΔS_{e-p} , и у поверхности талька ΔS_{e-n} , а также упорядоченое группирование углеводородных радикалов ПАВ (притягивание радикала к радикалу) ΔS_{p-p} , [14], поэтому величину ΔS_{adc} можно выразить суммой:

$$\Delta S_{a\partial c} = \Delta S_{e-p} + \Delta S_{e-n} + \Delta S_{p-p} \tag{6}$$

Роль особенностей поверхности талька с его гидрофильно-гидрофобной мозаичностью существенна при анализе влияния температуры на адсорбцию олеата натрия. Из уравнения (6) следует:

$$\Delta S_{6-n} = \Delta S_{a\partial c} - (\Delta S_{6-p} + \Delta S_{p-p}).$$
(7)

Очевидно, сумма в скобках в уравнении (7) связана с изменением энтропии системы в про-

цессе структурирования (мицеллообразования) у поверхности ΔS_{M} [10, 13]: $\Delta S_{M} = \Delta S_{g-p} + \Delta S_{p-p}$.

С другой стороны по [6, 13], $\Delta S_{M} = -RT \frac{d \ln KKM}{dT} + R \ln KKM$. Тогда полученное соотношение $\Delta S_{e-n} = \Delta S_{a\partial c} + RT \frac{d \ln KKM}{dT} - R \ln KKM$ позволяет оценить энтропию разрушения структуры воды у поверхности талька ΔS_{e-n} и значение

этого процесса. Повышенные значения $\Delta S_{s\cdot n}$ (табл. 2) подтверждают определяющую роль дегидратации у гидрофобной поверхности талька, т.е. именно этот процесс контролирует перенос олеат-ионов из объема раствора на гидрофобную поверхность.

Для обеспечения упорядоченности при адсорбции углеводородов на некоторых участках талька необходимо, чтобы молекулы растворителя переходили с поверхности в раствор. Поступательная составляющая энтропии молекулы ПАВ наряду с вращательной и колебательной составляющими теряются при адсорбции молекулы вследствие частичного ограничения ее подвижности. В то же время десорбирующиеся молекулы растворителя увеличивают поступательную составляющую своей энтропии, которая в сумме намного больше, чем энтропия молекул ПАВ. Конечным результатом является общий выигрыш в энтропии в системе при адсорбции молекул ПАВ, вытесняющих молекулы растворителя [13].

Для выяснения механизма взаимодействия между молекулами ПАВ с частицами талька необходимо рассматривать и обратный процесс – десорбцию ПАВ с его поверхности [15]. В большей своей части изотерма десорбции располагается рядом с изотермой адсорбции, совпадая с последней лишь в диапазоне концентрации $C_{равн}$ до 0,001 М (рис. 4).



298 K: 1 – adsorption isotherm, 2 – desorption isotherm

Поверхностные атомы кислорода силоксановых связей, скоординированные на базальных поверхностях кристаллов талька, не несут отрицательный заряд и, как следствие, обладают выраженной гидрофобностью. Олеат-ионы присоединены к базальным поверхностям частиц талька только за счет достаточно слабых сил притяжения Ван-дер-Ваальса. Такое взаимодействие сопровождается образованием согласованных с подложкой структур, локализованных преимущественно в местах наивысшей координации атомов или ионов подложки (с достраиванием кристаллической решетки). Вместе с тем, эти силы оказываются достаточно прочными для того, чтобы адсорбируемые анионы при определенных условиях удерживались на поверхности частиц талька. При промывании водой они удаляются с поверхности талька, и их место занимают полярные молекулы воды, т.е. вода выступает в качестве десорбента для удаления предшествующих ионов.

Полученные данные о поглотительной способности талька Онотского месторождения к олеату натрия свидетельствуют о том, что «рабочими» поверхностями для анионного ПАВ служат базальные грани пластинчатых микрочастиц талька.

Показано, что адсорбция олеата натрия на тальке зависит от температуры и существенно увеличивается с нагреванием от 293 К до 333 К, что, очевидно, связано с активизацией подвижности длинноцепочечных молекулярных структур ПАВ, сопровождающейся сцеплением, переплетением, сворачиванием в клубки и более сложные агрегаты с последующим уплотнением и структурированием у твердой поверхности.

Определена взаимосвязь изотерм адсорбции – десорбции олеата натрия, подтверждающая, в частности, непрочную связь между анионным ПАВ и поверхностью базальных граней талька.

ЛИТЕРАТУРА

- Зуев А.В., Твардовский А.В. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2010. Т 53. Вып. 2. С. 41–44;
 Zuiev A.V., Tvardovskiy A.V. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2010. V. 53. N 2. P. 41–44 (in Russian).
- 2. **Иванов С.Н.** Технология бумаги. М.: Шк. бумаги. 2006. 696 с.;

Ivanov S.N. Paper technology. M.: Shkola bumagi. 2006. 696 p. (in Russian).

- Яковлева А.А., Чыонг Суан Нам // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2012. Т. 55. Вып. 2. С. 47–51;
 Yakovleva A.A., Chyong Xuan Nam // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2012. V. 55. N 2. P. 47–51 (in Russian).
- Поверхностно-активные вещества: Справочник. Под ред. А.А. Абрамзона, Г.М. Гаевого. Л.: Химия. 1979. 376 с.; Surfactants: Handbook. Ed. Abramzon A.A., Gaevoiy G.M. L.: Khimia. 1979. 376 p. (in Russian).

- McBain J.W., William C.S. // J. Am. Oil Chem. Soc. 1948. June. P. 221–225.
- Щукин Е.Д., Перцов А.В., Амелина Е.А. Коллоидная химия. М.: Высш. шк. 2012. 444 с.; Shchukin E.D., Pertsov A.V., Amelina E.A. Colloid chemistry. M.: Vyssh. shk. 2012. 444 p. (in Russian).
- 7. Лапин В.В. // Целлюлоза. Бумага. Картон. 2006. №4. С. 56–58;

Lapin V.V. // Tsellyuloza. Bumaga. Karton. 2006. N 4. P. 56–58 (in Russian).

 Яковлева А.А., Чыонг Суан Нам // Вестн. ИрГТУ. 2010. Т. 45. № 5. С. 224–229; Yakovleva А.А., Chyong Xuan Nam // Vestn. IrGTU. 2010. V. 45. N 5. Р. 224–229 (in Russian).
 Яковлева А.А., Чыонг С.Н., Мань Линь Ле // Вестн.

ИрГТУ. 2011. Т. 48. № 1. С. 143–147;
Yakovleva A.A., Chyong S.N., Le M.L. // Vestn. IrGTU. 2011. V. 48. N 1. P. 143–147 (in Russian).

10. **Парфит Г.Д., Рочестер К.Х.** Адсорбция из растворов на поверхностях твердых тел. М.: Мир. 1986. 488 с.;

Кафедра химии

Parfitt G.D., Rochester C.H. Adsorption from solutions on the surfaces of solids. M.: Mir. 1986. 488 p. (in Russian).

- 11. Rath R. K., Subramanian S., Laskowski J.S. // Langmuir. 1997. N 13. P. 6260–6266.
- Холмберг К., Йенсон Б., Кронберг Б., Линдман Б. Поверхностно-активные вещества и полимеры в водных растворах. М.: Бином. Лаб. Знаний. 2007. 528 с.;
 Holmberg K., Yenson B., Kronberg B., Leendman B. Surfactants and polymers in water solutions. М.: Binom. Lab. Znanhiy. 2007. 528 p. (in Russian).
- Сумм Б.Д. Основы коллоидной химии. М.: Академия. 2007. 240 с.;
 Summ B.D. Bases of colloid chemistry. М.: Akademiya. 2007. 240 p. (in Russian).
- Parsegian V.A., Zemb T. // Current Opinion in Colloid & Interface Science. 2011. V. 16. P. 618–624.
- 15. Wang J., Somasundaran P., Nagaraj D.R. // Minerals Engineering. 2005. N 18. P. 77–81.

T 58 (2)

ХИМИЯ И ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

2015

УДК 661.634.222

А.В. Гриневич*, И.А. Петропавловский**, А.А. Киселев*, Е.М. Кузнецов*, А.И. Ряшко***

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ПЕРЕКРИСТАЛЛИЗАЦИИ ДИГИДРАТА СУЛЬФАТА КАЛЬЦИЯ В ПОЛУГИДРАТ В УСЛОВИЯХ ПОЛУЧЕНИЯ ЭКСТРАКЦИОННОЙ ФОСФОРНОЙ КИСЛОТЫ ИЗ ФОСФОРИТА КОКСУ

(*ОАО «Научно-исследовательский институт по удобрениям и инсектофунгицидам им. проф. Я.В. Самойлова», **Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева)

e-mail: A.Ryashko@gmail.com

Исследована кинетика фазового перехода дигидрата сульфата кальция в полугидрат при температурах 86-94 °С в серно-фосфорнокислых растворах, содержащих 24-31% P_2O_5 и 7-9% SO₃, применительно к условиям получения экстракционной фосфорной кислоты дигидратно-полугидратным способом из фосфоритов Коксу. Определены габитус кристаллов полугидрата сульфата кальция и содержание в нем основных технологических примесей.

Ключевые слова: экстракционная фосфорная кислота, фосфорит Коксу, сульфат кальция, дигидрат, полугидрат, перекристаллизация

Существующее производство экстракционной фосфорной кислоты (ЭФК) из рядовых фосфоритов Каратау (24,5% P_2O_5) характеризуется низкими интенсивностью (время пребывания пульпы в экстракторе – более 6 ч), содержанием P_2O_5 в продукционной ЭФК (20-22% P_2O_5) и аналитическим выходом P_2O_5 в ЭФК (не более 90%), что сопряжено с несовершенством используемой дигидратной технологии и нестабильным химическим составом сырья.

В 2009-2011 гг. в ОАО «НИУИФ» был разработан новый высокотемпературный дигидратный процесс получения ЭФК из фосфорита месторождения Коксу (единственного из эксплуатируемых месторождений Каратау в настоящее время). Достоинством способа являются относительно высокие интенсивность работы экстрактора (время пребывания пульпы – 2,2-2,4 ч), содержание Р₂О₅ в продукционной ЭФК (26-27% Р₂О₅) и аналитический выход Р₂О₅ в ЭФК (не менее 95%) [1-2]. Достигнутые показатели обусловлены новыми температурно-концентрационными условиями осуществления технологического процесса с учетом реальных технологических примесей в фосфорите Коксу, способствующих увеличению содержания в фосфорнокислом растворе положительно заряженных фторкомплексов алюминия. Разработанный процесс прошел успешную апробацию в промышленных условиях.

Вместе с тем и в новом способе остаются проблемными вопросы использования фосфогипса (кристаллизация сульфата кальция в виде CaSO₄·2H₂O и значительное содержание в нем примесей P₂O₅ и F) и дальнейшего увеличения выхода Р₂О₅ в ЭФК. Решение указанных проблем, как следует из анализа литературы по технологии ЭФК, может быть осуществлено посредством использования двухстадийного дигидратно-полугидратного процесса. Радикальное улучшение качества сульфата кальция в данном случае достигается за счет использования стадии перекристаллизации дигидрата сульфата кальция (ДСК) в полугидрат (ПСК), осуществляемой при повышенной температуре и значительных содержаниях в фосфорнокислом растворе свободной серной кислоты.

В данной работе изучен процесс перекристаллизации дигидрата сульфата кальция в полугидрат применительно к дигидратно-полугидратному методу получения ЭФК из фосфоритов Коксу в серно-фосфорнокислых растворах, содержащих 24-31% P_2O_5 и 7-9% SO₃ при температуре 86-94 °C.

Выбор рабочих условий эксперимента обусловлен следующим. Интервал содержаний P_2O_5 в растворе и рабочей температуры соответствует ранее установленным возможностям [1-2] осуществления высокотемпературного дигидратного процесса получения ЭФК из фосфорита Коксу с обеспечением К_{извл.} не менее 97% и устойчивой кристаллизации ДСК, обладающего хорошими фильтрующими свойствами (27,1-33,5% Р₂О₅ и 90-97 °С). Рабочий интервал содержания SO₃ в жидкой фазе пульпы полугидратной стадии выбран на основании аналога производства ЭФК дигидратно-полугидратным способом из хибинского апатитового концентрата [3-5] и постановочных опытов применительно к получению ЭФК из фосфоритов Коксу. Длительность эксперимента (8 ч) обусловлена суммарным временем, необходимым для протекания фазового перехода CaSO₄·2H₂O в CaSO₄·0,5H₂O (оптимально 1,0-1,5 ч) и определения технологической устойчивости полугидрата сульфата кальция к его последующему переходу в ангидрит (не менее 4-5 ч) с учетом литературных ланных [6]. Последнее особенно важно в периоды технологических остановок при организации в промышленных условиях дигидратно-полугидратного процесса получения ЭФК.

В качестве исходных материалов использовались по два образца ЭФК и CaSO₄·2H₂O, полученные при отработке высокотемпературного дигидратного процесса из фосфорита Коксу (24,8% P₂O₅, 37,5 CaO, 1,4% MgO, 2,3% F, 0,7% Al₂O₃, 1,1% Fe₂O₃, 5,3% CO₂, 0,52% Na₂O, 0,37% К₂О, 23,5% н.о.). Образцы ЭФК: 29,2% Р₂О₅, 2,4% SO₃ и 30,7% P₂O₅, 2,7% SO₃. Образцы дигидрата сульфата кальция: 17,1% H₂O_{общ.}, 17,1% H₂O_{крист.}, 0,9% Р2О5обш, 0,4% Р2О5вол и 16,8% Н2Ообш, 16,4% H₂O_{крист.}, 0,8% P₂O_{5общ.}, 0,1% P₂O_{5вод.} В опытах использовалась техническая контактная серная кислота. В некоторых опытах осуществлялась незначительная корректировка фосфорнокислых растворов по содержанию P2O5 посредством добавки реактивной H₃PO₄ («ч.д.а.»).

Исследования в периодическом режиме проводились в термостатируемом (точность поддержания температуры ±0,1°С) реакторе, оборудованном перемешивающим устройством. В реактор помещали предварительно нагретый фосфорнокислый раствор заданного состава, насыщенный по сульфату кальция. Далее в реактор вводили расчетное количество ДСК и начинали отсчет времени. Пульпу отбирали из реактора с интервалом 10-30 мин, разделяли на фильтре Шотта. Осадок промывали двукратно горячей водой и ацетоном для удаления гигроскопической воды. Полученный сульфат кальция анализировали на содержание Н₂О_{крист} по стандартной методике. На основании полученных данных строили график зависимости H₂O_{крист.} от времени взаимодействия дигидрата сульфата кальция и серно-фосфорнокислого раствора при заданной температуре (рис. 1-3). Кроме того ход перекристаллизации контролировали посредством микроскопических наблюдений за габитусом и размером полученных кристаллов с помощью поляризационного лабораторного микроскопа ПОЛАМ Л-213М.

В процессе проведения опыта обеспечивалось практическое постоянство состава сернофосфорнокислого раствора (в среднем наблюдалось некоторое увеличение содержания P_2O_5 и SO₃ на 0,17 % и 0,12 % в час соответственно за счет упарки раствора).

В конце опыта пульпу разделяли методом фильтрации, осадок полугидрата сульфата кальция промывали горячей водой, ацетоном и подсушивали. Далее с использованием известных методик, контролировали качество ПСК на содержание $F_{oбщ,/вод.}$ и $P_2O_{5oбщ,/вод.}$. Последнее использовали для расчета $K_{извл.}$ после полугидратной стадии, сопоставляли с исходным $K_{извл.}$ до проведения опыта и оценивали суммарную степень извлечения P_2O_5 в раствор.

Качество $CaSO_4 \cdot 0,5H_2O$ оценивали посредством измерения удельной поверхности осадков (ПСХ-12) и исследований с использованием сканирующего электронного микроскопа (CamScan S-2). Фазовый состав сульфата кальция определяли на приборе «ДРОН-4-07» (СиК_{α}излучение) с использованием метода порошковой рентгеновской дифрактометрии.

Основные экспериментальные данные процесса перекристаллизации ДСК в ПСК в зависимости от температуры, содержания P_2O_5 и SO₃ в фосфорнокислом растворе и времени контакта твердой и жидкой фаз представлены в табл. 1, 2 и на рис. 1-3.

Таблица 1

Условия проведения процесса перекристаллизации
дигидрата сульфата кальция в полугидрат
Table 1. Calcium sulfate dehydrate recrystallization
process conditions

process conditions						
№ оп.	Условия опыта					
	t, °C	Р ₂ О ₅ в растворе, %	SO ₃ в растворе, %			
1	94	27,4	7,0			
2	94	27,2	7,5			
3	94	27,0	8,0			
4	94	26,8	8,5			
5	94	26,6	9,0			
6	90	26,8	8,5			
7	86	26,8	8,5			
8	94	30,8	8,5			
9	94	28,3	8,5			
10	94	26,3	8,5			
11	94	24,3	8.5			

Таблица 2

Характеристика полученного полугидрата сульфата кальция

 Table 2. Chemical composition and physical properties of obtained calcium sulfate hemihydrate

Мо						
JN <u>⊍</u>	P_2O_5	P_2O_5	F	F	S _{уд.} ,	К _{извл} , %
011.	_{общ.} , %	вод., %	_{общ.} , %	вод., %	$c M^2 / \Gamma$	
1	0,19	0,04	0,14	0,08	2033	99,3
2	0,19	0,04	0,14	0,08	1980	99,3
3	0,19	0,03	0,11	0,10	2170	99,2
4	0,18	0,03	0,12	0,08	2310	99,3
5	0,18	0,04	0,13	0,05	2472	99,3
6	0,21	0,04	0,11	0,05	2362	99,2
7	0,17	0,04	0,10	0,05	2656	99,3
8	0,25	0,06	0,12	0,06	4078	99,0
9	0,23	0,03	0,13	0,07	2545	99,0
10	0,17	0,03	0,13	0,07	2376	99,3
11	0,17	0,03	0,11	0,05	2275	99,3



Рис. 1. Зависимость содержания кристаллизационной воды в сульфате кальция от времени контакта с фосфорнокислым раствором и содержания в нем SO₃ при температуре 94 °C и содержании P₂O₅ в растворе 27,0±0,4%: 1 – 7,0% SO₃, 27,4% P₂O₅; 2 – 7,5% SO₃, 27,2% P₂O₅; 3 – 8,0% SO₃, 27,0% P₂O₅; 4 – 8,5% SO₃, 26,8% P₂O₅; 5 – 9,0% SO₃, 26,6% P₂O₅ Fig. 1. The hydrated water content as a function of residence time

in phosphoric acid solution with constant temperature of 94 °C and variable SO₃ and P₂O₅ concentrations of 27.0±0.4%: 1 – 7.0% SO₃, 27.4% P₂O₅; 2 – 7.5% SO₃, 27.2% P₂O₅; 3 – 8.0% SO₃, 27.0% P₂O₅; 4 – 8.5% SO₃, 26.8% P₂O₅; 5 – 9.0% SO₃, 26.6% P₂O₅

Во всех исследованных условиях дигидрат сульфата кальция является метастабильной фазой. В соответствии с диаграммой взаимопревращений сульфата кальция для системы $CaSO_4 - H_3PO_4 - H_2SO_4 - H_2O$ в зависимости от температуры ДСК, помещенный в фосфорнокислый раствор, последовательно переходит в ПСК, а потом в ангидрит. В начальный (индукционный) период (прямолинейные участки кривых на рис. 1-3) осуществляется растворение $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ и образование пересыщенного раствора по $CaSO_4 \cdot 0,5H_2O$. Скорость указанного процесса определяется температурноконцентрационными условиями и увеличивается с ростом температуры и/или содержания в растворе P_2O_5 и SO₃ (в изученных интервалах). Непосредственно фазовый переход ДСК в ПСК протекает достаточно быстро (за 30-50 мин; наклонные участки кривых на рис. 1-3). При этом ускорению процесса способствует увеличение содержания SO₃ и P_2O_5 в растворе (рис. 1 и 2 соответственно) и температуры (рис. 3), что подтверждается увеличением угла наклона нисходящих участков кривых на рис. 1-3.



Рис. 2. Зависимость содержания кристаллизационной воды в сульфате кальция от времени контакта с фосфорнокислым раствором и содержания в нем P₂O₅ при температуре 94 °C и содержании SO₃ в растворе 8,5%: 1 – 24,3% P₂O₅; 2 – 26,3%

 P_2O_5 ; 3 – 26,8% P_2O_5 ; 4 – 28,3% P_2O_5 ; 5 – 30,8% P_2O_5 Fig. 2. The hydrated water content as a function of residence time in phosphoric acid solution with constant temperature of 94 °C and SO₃ concentration of 8.5% and variable P_2O_5 concentration: 1 – 24.3% P_2O_5 ; 2 – 26.3% P_2O_5 ; 3 – 26.8% P_2O_5 ; 4 – 28.3%



Рис. 3. Зависимость содержания кристаллизационной воды в сульфате кальция от времени контакта с фосфорнокислым раствором и температуры при содержании в растворе 26,8% P₂O₅ и 8,5% SO₃: 1 – 86 °C; 2 – 90 °C; 3 – 94 °C

Fig. 3. The hydrated water content as a function of residence time in phosphoric acid solution with constant P_2O_5 concentration of 26.8% and SO₃ concentration of 8.5% and variable temperature: 1 - 86 °C; 2 - 90 °C; 3 - 94 °C Полученный ПСК содержит 4,8-5,0% кристаллизационной воды (с учетом содержания нерастворимого осадка в исходном ДСК; нижние прямолинейные участки кривых на рис. 1-3) и обладает достаточной технологической стабильностью в течение всей продолжительности опыта, что подтверждается постоянством содержания $H_2O_{крист.}$ в осадках. Рентгенофазовый анализ также подтвердил, что основной кристаллической фазой полученных осадков является полугидрат сульфата кальция (d = 3,00Å, 2,80Å, 1,84Å и пр.) с примесью α -кварца (d = 3,35Å, 1,82Å, 1,37Å и пр.).

В изученных условиях полугидрат сульфата кальция кристаллизуется в виде незакономерных компактных сростков из шестигранных призм величиной 30-50 мкм и единичных кристаллов в виде шестигранных призм размером 10-20 мкм (рис. 4). Осадок ПСК обладает прекрасной фильтруемостью и легко отмывается от P_2O_5 ($K_{\text{отм.}}$ = =99,7-99,9%). Последнее обусловлено низкой удельной поверхностью ~2200-2300 см²/г (табл. 2).



Рис. 4. Микрофотография кристаллов CaSO₄·0,5H₂O, полученных в процессе перекристаллизации при температуре 90-94 °C и содержании в жидкой фазе пульпы 26,3-26,8% P₂O₅ и 8,0-8,5% SO₃

Fig. 4. SEM image of $CaSO_4 \cdot 0.5H_2O$ obtained by recrystallization process at temperatures of 90-94 °C with P_2O_5 and SO_3 concentrations in a liquid phase of 26.3-26.8% and 8.0-8.5%, respectively

В результате перекристаллизации CaSO₄·2H₂O в CaSO₄·0,5H₂O достигается устойчиво высокий К_{извл.} на уровне 99,0-99,3% за счет высвобождения и перехода в раствор изоморфновнедренного в кристаллическую решетку полугидрата сульфата кальция ионов HPO₄²⁻ (кристаллизация ПСК за счет растворения ДСК при высоких содержаниях свободной серной кислоты в фосфорнокислом растворе). Содержание Р₂О_{5обш} в CaSO₄·0,5H₂O составляет 0,17-0,25%, а общего фтора – 0,10-0,14%, что свидетельствует о высокой его чистоте и позволяет прогнозировать хорошие вяжущие свойства данного материала (последнее позднее подтверждено нами экспериментально).

Кафедра технологии неорганических веществ

На основании выполненных периодических экспериментов установлены основные технологические условия для осуществления полугидратной стадии непрерывного дигидратнополугидратного процесса производства ЭФК из фосфорита Коксу: температура пульпы 93-94 °С, содержание в жидкой фазе пульпы полугидратной стадии $8,5\pm0,5\%$ SO₃ и $26,5\pm0,5\%$ P₂O₅ (примерно соответствует содержанию 29,0-31,0% P₂O₅ в жидкой фазе пульпы дигидратной стадии).

Указанные выше условия позволяют осуществить полугидратную стадию дигидратно-полугидратного процесса производства ЭФК из фосфорита Коксу за 0,5-1,0 ч с достижением $K_{\text{извл}} \ge 99,0\%$ и кристаллизацией легко фильтрующих и промывающихся водой кристаллов полугидрата сульфата кальция с минимальным содержанием в нем технологических примесей в виде P_2O_5 и фтора.

выводы

Выполненные исследования в условиях периодического эксперимента позволили установить оптимальные температурно-концентрационные условия осуществления полугидратной стадии дигидратно-полугидратного процесса получения ЭФК из фосфорита Коксу с образованием легко фильтрующих кристаллов CaSO₄·0,5H₂O и достижением К_{извл}≥99,0%.

Образующийся полугидрат сульфата кальция характеризуется высоким качеством, что подтверждается относительно низким содержанием в нем основных технологических примесей, не превышающим $0.25\% P_2O_{506\mu}$, $0.06\% P_2O_{5B0d}$, $0.14\% F_{oбm}$, и $0.10\% F_{вод}$.

ЛИТЕРАТУРА

- Гриневич А.В., Киселев А.А., Кузнецов Е.М., Саликов П.М. // Мир серы, N, P и K. 2012. Вып. 5. С. 20–25; Grinevich A.V., Kiselev A.A., Kuznetsov E.M., Salikov P.M. // Mir sery, N, P i K. 2012. N 5. P. 20–25 (in Russian).
- Гриневич А.В., Давыденко В.В., Киселев А.А., Кержнер А.М., Кузнецов Е.М., Гриневич В.А. Евразийский патент № 015776. 2011;
 Grinevich A.V., Davydenko V.V., Kiselev A.A., Kerzhner A.M., Kuznetsov E.M., Grinevich V.A. Eurasia Patent N 015776. 2011 (in Russian).
- 3. Гриневич А.В., Кержнер А.М., Гриневич В.А., Кузнецов Е.М., Киселев А.А. Патент РФ № 2333151. 2008; Grinevich A.V., Kerzhner А.М., Grinevich V.A., Kuznetsov E.M., Kiselev А.А. RF Patent N 2333151. 2008 (in Russian).
- Гриневич А.В., Классен П.В., Кармышов В.Ф. // Хим. пром-ть за рубежом. 1986. № 1. С. 1–31; Grinevich A.V., Classen P.V., Karmyshov V.F. // Khimicheskaya promyshlennost za rubezhom. 1986. N 1. P. 1–31 (in Russian).
- 5. Glikin Simon-Carves M.P., Arcache M.A. // Informations Chimie. 1974. N 129. P. 111–114.
- Гриневич А.В., Волкова В.В. // ЖПХ. 1993. Т. 66. № 9. С. 2093–2095;
 Grinevich A.V., Volkova V.V. // Zhurn. Prikl. Khimii. 1993. V. 66. N 9. P. 2093–2095 (in Russian).

К.Г. Горбовский*, В.М. Колпаков*, А.М. Норов*, А.С. Малявин*, Д.А. Пагалешкин*, А.И. Михайличенко**

ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ И ФАЗОВОГО СОСТАВА НИТРАТСОДЕРЖАЩИХ УДОБРЕНИЙ, ПОЛУЧЕННЫХ С РАЗЛИЧНОЙ СПЕПЕНЬЮ АММОНИЗАЦИИ ФОСФОРНОЙ КИСЛОТЫ

(*ОАО «Научно-исследовательский институт по удобрениям и инсектофунгицидам им. проф. Я.В. Самойлова», **Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева) e-mail: sulfur32@bk.ru

Представлены результаты исследования свойств комплексных нитратсодержащих удобрений, полученных с различной степенью аммонизации фосфорной кислоты. Методами рентгенофазового и термического анализов изучен фазовый состав удобрений.

Ключевые слова: комплексные удобрения, нитрат аммония, гигроскопичность, слеживаемость, статическая прочность

Широкий интерес потребителей к различным видам комплексных удобрений приводит производителей к необходимости расширения ассортимента выпускаемой продукции и разработке гибких технологических схем, удовлетворяющих всем требованиям рынка.

Наиболее высокий интерес представляют различные виды концентрированных комплексных удобрений, один из способов получения которых состоит в использовании карбамида или нитрата аммония – твердых компонентов с наибольшим содержанием азота. Комплексные удобрения на основе карбамида не получили широкого распространения из-за неудовлетворительных свойств готового продукта.

Использование нитрата аммония также имеет свои недостатки. Основной из них - повышенные требования к пожаро- и взрывобезопасности при работе с нитратом аммония, продуктами и полупродуктами, его содержащими [1]. Это приводит к тому, что ряд предприятий, не обладающих собственным производством нитрата аммония и азотной кислоты, отказывается от его приобретения в пользу карбамида. Однако на предприятиях с собственным производством нитрата аммония и азотной кислоты выпуск комплексных удобрений на его основе успешно реализован. Одним из способов снижения содержания нитрата аммония в продукте без изменения состава марки является увеличение степени аммонизации фосфорной кислоты.

Помимо этого комплексные нитратсодержащие удобрения, как и продукт на основе карбамида, но в меньшей степени, обладают склонностью к высокой гигроскопичности и слеживаемости, которые во многом зависят от количественного соотношения исходных компонентов и фазового состава конечного продукта.

В настоящее время широкий интерес потребителей вызывают удобрения марок 16:16:16, 22:11:11, 20:10:10, 19:9:19, 27:6:6 и 26:13:0, которые могут быть получены при различной степени аммонизации фосфорной кислоты.

Таким образом, цель настоящей работы – изучение свойств комплексных азотно-фосфорных (NP) и азотно-фосфорно-калийных (NPK) удобрений указанных выше марок, полученных совместной аммонизацией фосфорной и азотной кислот с введением сульфата аммония и хлорида калия при различной степени аммонизации фосфорной кислоты.

Для получения комплексных NP- и NPKудобрений на основе нитрата аммония использовали упаренную экстракционную фосфорную кислоту (ЭФК), полученную сернокислотным разложением апатитового концентрата дигидратным способом, производства ОАО «ФосАгро-Череповец» следующего состава, % мас.: P2O5 51,72; CaO 0,67; MgO 0,23; F 1,33; SO₃ 4,53; Fe₂O₃ 0,55; Al₂O₃ 0,90; SiO₂ 0,43. Использовали также азотную кислоту (квалификация «х.ч.»), сульфат аммония (квалификация «х.ч.») и хлорид калия (концентрат минеральный «Сильвин»). ЭФК смешивали с азотной кислотой в определенном соотношении и нейтрализовали газообразным аммиаком до заданной степени нейтрализации фосфорной кислоты, которую определяли по значению мольного отношения $M = [NH_3]: [H_3PO_4]$. Мольное отношение М определяли по значению рН 10%-го водного раствора пульпы с использованием справочных данных [2]. В полученную нитратно-фосфатноаммиачную пульпу вводили сульфат аммония и хлорид калия в количестве, необходимом для получения заданной марки, тщательно перемешивали и высушивали при 65 °C. Далее шихту измельчали до размера частиц менее 2 мм и гранулировали с помощью тарельчатого гранулятора. Гранулы диаметров 2-4 мм досушивали при 65 °C до влажности 0,25-0,50 %. Продукт анализировали на содержание основных компонентов.

В результате были получены следующие марки: 16:16:16, 22:11:11, 20:10:10, 19:9:19, 17:6:6 и 26:13:0 при M_1 = 1,00-1,10 и M_2 = 1,65-1,70.

Гигроскопичность K полученных образцов определяли с помощью климатической камеры с внутренней циркуляцией BINDER KBF 115. Величину K определяли путем выдерживания образца гранул диаметром 3-4 мм определенной массы в камере при 25 °С и относительной влажности воздуха (ϕ) 80 % в течение 1 ч. Масса навески составляла 3,4989±0,0060 г. Гранулы равномерно распределяли в чашке диаметром 50 мм и высотой 10 мм в один слой. Величину K определяли как среднее количество воды, поглощенной единицей массы образца за 1 ч.

Определение слеживаемости σ осуществляли с использованием климатической камеры с внутренней циркуляцией BINDER KBF 115 при температуре 45 °C, φ =40% и специальных прессов, снабженных тарированной пружиной. Нагрузка пружины на один образец составляла 340 кПа. Продолжительность пребывания образцов в камере – 6 ч. Слеживаемость определялась как среднее максимальное усилие на приборе МПС-3, необходимое для полного разрушения сформировавшегося цилиндрического брикета, отнесенное к площади сечения этого брикета (размер брикета: диаметр 33 мм, высота 40 мм).

Определение статической прочности *Р* осуществляли на приборе ИПГ-1М для гранул диаметром 3-4 мм. Измерение осуществляли в соответствии с [3].

Рентгенофазовый анализ исследуемых образцов проводили на порошковом дифрактометре «STADI-MP» (STOE, Германия), с изогнутым Ge(111) монохроматором, обеспечивающим строго монохроматическое СиК_{а1}-излучение (λ =1,54056 Å). Сбор данных проходил в режиме поэтапного перекрывания областей сканирования с помощью позиционно-чувствительного линейного детектора, угол захвата которого составлял 5° по 20 с шириной канала 0,02°. Надежность и достоверность соединений на полученных рентгенограммах устанавливали с помощью базы данных 2013 International Centre for Diffraction Data.

Термический анализ проводили на дериватографе «Паулик-Эрдей» (МОМ, Венгрия) марки Q-1500 при нагревании на воздухе при атмосферном давлении в открытых кварцевых тиглях со скоростью нагрева 2,5 °С/мин. В качестве эталона применяли Al₂O₃, предварительно прокаленный при 1000 °С. Навески образцов составляли 0,2 г. Термопара Pt/Pt-Rd. Расшифровка полученных зависимостей осуществлялась в соответствии с литературными данными [4-6].

В табл. 1 и 2 представлены результаты анализа и данные по свойствам полученных образцов удобрений.

Из представленных данных видно, что увеличение $M \, c \, M_1$ до M_2 способствует снижению K и σ и в то же время способствует снижению P. В последнем случае, в качестве исключения выступает марка 16:16:16, для которой оба значения Pпрактически равны, что, возможно, связано с наиболее низким исходным содержанием НА.

Таблица 1

Состав комплексных нитратсодержащих NP- и NPK-удобрений

Table 1.	Composition of complex nitrate-containing NP
	and NPK fertilizers

Ma	Марка	Состав, % мас.				
JN≌		N _{амм}	N _{нит}	P_2O_5	K ₂ O	М
1	16:16:16	12,3	4,0	16,5	16,4	1,07
2		13,8	2,2	15,9	16,5	1,65
3	22:11:11	13,6	10,8	11,7	11,4	1,04
4		14,9	7,6	11,4	11,4	1,71
5	20:10:10	14,9	5,2	10,5	10,5	1,03
6		16,0	3,9	9,9	10,3	1,70
7	19:9:19	11,6	8,2	9,3	20,3	1,03
8		12,6	6,6	9,3	20,0	1,67
9	27:6:6	15,9	11,9	6,3	6,4	1,05
10		16,4	10,9	6,4	6,5	1,66
11	26:13:0	15,8	10,1	13,3	-	1,06
12		18,5	7,8	13,8	-	1,68

Таблица 2

Свойства комплексных нитратсодержащих NP- и NPK-удобрений

 Table 2. Properties of complex nitrate-containing NP and NPK fertilizer

Ма	Марка	Свойства				
JNG		<i>К</i> , ммоль г ⁻¹ ч ⁻¹	σ, кПа	Р, МПа		
1	16.16.16	3,51	312	5,1		
2	10:10:10	3,04	176	5,0		
3	22.11.11	4,96	412	4,4		
4	22.11.11	4,04	354	3,2		
5	20.10.10	4,06	385	3,8		
6	20:10:10	3,74	297	2,4		
7	10.0.10	3,96	336	4,4		
8	19:9:19	3,22	259	3,3		
9	27.6.6	5,16	435	4,9		
10	27.0:0	5,00	391	3,9		
11	26.12.0	5,32	447	5,3		
12	20.15:0	3,21	300	2,4		

Определение фазового состава проводили на примере марок 22:11:11 (образцы 3 и 4) и 26:13:0 (образцы 11 и 12).

На рис. 1 и 2 представлены кривые дифференциально-термического (ДТА) и дифференциально-термогравиметрического (ДТГ) анализов образцов 26:13:0 и 22:11:11 при M_1 и M_2 .

При нагревании образца 26:13:0 при M_1 на кривой ДТА наблюдаются пики, связанные со следующими явлениями: обратимый фазовый переход NH₄NO₃ IV \rightarrow III (39,9 °C); обратимый фазовый переход NH₄NO₃ III \rightarrow II (85,4 °C); обратимый фазовый переход NH₄NO₃ II \rightarrow II (116,3 °C); плавление образца (162,9 °C); поликонденсация NH₄H₂PO₄ (209,8 °C); разложение NH₄NO₃ (220,6 °C).

На кривой ДТА для образца 26:13:0 при M_2 отсутствуют пики, характерные для NH₄NO₃. Термическое разложение данного образца характеризуется следующими процессами: разложение (NH₄)₂HPO₄ (138,6 °C); плавление и частичное разложение аддуктов 2NH₄NO₃·(NH₄)₂SO₄ и 3NH₄NO₃·(NH₄)₂SO₄ (152,2 °C); поликонденсация NH₄H₂PO₄ (210,8 °C); разложение NH₄NO₃ (219,5 °C); разложение (NH₄)₂SO₄ (244,5 °C).

Согласно [7] термическое разложение соединений $2NH_4NO_3 \cdot (NH_4)_2SO_4$ и $3NH_4NO_3 \cdot (NH_4)_2SO_4$ протекает практически одинаково, поэтому для их установления был использован РФА.

На рис. 3 представлены рентгенограммы образцов 26:13:0 при M_1 и M_2 . На рентгенограммах помимо обнаруженных ранее (NH₄)₂HPO₄, NH₄H₂PO₄, (NH₄)₂SO₄ и NH₄NO₃ установлено одновременное присутствие 2NH₄NO₃·(NH₄)₂SO₄ и 3NH₄NO₃·(NH₄)₂SO₄.



Рис. 1. Кривые дифференциально-термического анализа: a -образец 11, $\delta -$ образец 12, e -образец 3, e -образец 4 Fig. 1. Differential thermal analysis curves: a -sample 11, $\delta -$ sample 12, e -sample 3, e -sample 4



Рис. 2. Кривые дифференциально-термогравиметрического анализа: *a* – образец 7, *б* – образец 8, *в* – образец 3, *г* – образец 4 Fig. 2. Differential thermogravimetric analysis curves: *a* – sample 7, *б* – sample 8, *в* – sample 3, *г* – sample 4

Кривые ДТА для образцов 22:11:11 при M_1 и M_2 характеризуются следующими пиками: распад твердого раствора (NH₄,K)NO₃ и частичное образование NH₄NO₃·2KNO₃ (соответственно 113,1 и 129,9 °C); обратимое фазовое превращение (NH₄,K)NO₃ и NH₄NO₃·2KNO₃ с образованием твердого раствора структуры III формы KNO₃ (132,8 и 145,3 °C); экзотермическое разложение продукта, включающее разложение NH₄NO₃, поликонденсацию (NH₄,K)H₂PO₄ и разложение (NH₄)₂HPO₄ при M_2 (197,2 и 221,5 °C).



Рис. 3. Рентгенограммы комплексных NP-удобрений: *a* – образец 11, *б* – образец 12; 1 – (NH₄)₂HPO₄, 2 – NH₄H₂PO₄, 3 – NH₄NO₃, 4 – (NH₄)₂SO₄, 5 – 2NH₄NO₃·(NH₄)₂SO₄, 6 – 3NH₄NO₃·(NH₄)₂SO₄; 20 – угол Брэгга Fig. 3. X-ray diffraction patterns of complex NP fertilizers: *a* – sample 11, *б* – sample 12; 1 – (NH₄)₂HPO₄, 2 – NH₄H₂PO₄, 3 – NH₄NO₃, 4 – (NH₄)₂SO₄, 5 – 2NH₄NO₃·(NH₄)₂SO₄, 6 – 3NH₄NO₃·(NH₄)₂SO₄; 20 – Bragg's angle

Полученные рентгенограммы (рис. 4) подтверждают присутствие (NH₄,K)NO₃, а также

 $(NH_4)_2HPO_4$, $(NH_4,K)H_2PO_4$, $(NH_4,K)_2SO_4$, NH_4Cl и KCl. Присутствие аддуктов $NH_4NO_3 \cdot 2KNO_3$, $2NH_4NO_3 \cdot (NH_4)_2SO_4$ и $3NH_4NO_3 \cdot (NH_4)_2SO_4$ не установлено.



Рис. 4. Рентгенограммы образцов комплексных NPK-удобрений: *a* – образец 3, *б* – образец 4; 1 – (NH₄)₂HPO₄, 2 – (NH₄,K)H₂PO₄, 3 – (NH₄,K)NO₃, 4 – (NH₄,K)₂SO₄, 5 – KCl, 6 – NH₄Cl; 2θ – угол Брэгга

Fig. 4. X-ray diffraction patterns of complex NPK fertilizers: $a - \text{sample } 3, \delta - \text{sample } 4; 1 - (\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4, 2 - (\text{NH}_4,\text{K})\text{H2PO}_4, 3 - (\text{NH}_4,\text{K})\text{NO}_3, 4 - (\text{NH}_4,\text{K})_2\text{SO}_4, 5 - \text{KCl}, 6 - \text{NH}_4\text{Cl}; 2\theta - \text{Bragg's angle}$

выводы

Таким образом, по итогам проделанной работы:

1. Изучены свойства комплексных нитратсодержащих NP- и NPK-удобрений при значениях M_1 =1,00-1,10 и M_2 =1,65-1,70 на примере марок 16:16:16, 22:11:11, 20:10:10, 19:9:9, 27:6:6 и 26:13:0. Показано, что при переходе от M_1 к M_2 наблюдается снижение K, σ и P.

2. Изучение фазового состава комплексных NP-удобрений на основе нитрата аммония на примере марки 26:13:0 позволило установить присутствие соединений 2NH₄NO₃·(NH₄)₂SO₄ и $3NH_4NO_3$ ·(NH₄)₂SO₄. В продукте с M_1 также установлено присутствие NH₄NO₃ и NH₄H₂PO₄, в продукте с $M_2 - (NH_4)_2SO_4$, (NH₄)₂HPO₄, NH₄H₂PO₄.

3. Изучение фазового состава комплексных NPK-удобрений на основе нитрата аммония на примере марки 22:11:11 позволило установить присутствие следующих соединений: $(NH_4)_2HPO_4$, $(NH_4,K)H_2PO_4$, $(NH_4,K)_2SO_4$, $(NH_4,K)NO_3$, NH_4Cl , KCl.

ЛИТЕРАТУРА

- Технология аммиачной селитры. Под ред. В.М. Олевского. М.: Химия. 1978. 312 с.; Tekhnology of ammonium nitrate. Ed. V.M. Olevskiy. M.: Khimiya. 1978. 312 p. (in Russian).
- Борисов В.М., Ажикина Ю.В., Гальцов А.В. Физикохимические основы получения фосфорсодержащих удобрений. Справочное пособие. М.: Химия. 1983. 144 с.; Borisov V.M., Azhikina Yu.V., Galtsov A.V. Physicalchemical bases of production of phosphoric fertilizers. M.: Khimiya. 1983. 144 p. (in Russian).
- ГОСТ 21560.2-82. Удобрения минеральные. Метод определения статической прочности; GOST 21560.2-82. Minera lfertilizers.Method for determination of granules static strength (in Russian).
- Зайцев П.М., Тавровская А.Я., Подлесская А.В., Портнова Н.Л. // Труды НИУИФ. Вып. 240. М.: НИУИФ. 1982. С. 154–167;
 Zaiytsev P.M., Tavrovskaya A.Ya., Podlesskaya A.V., Portnova N.L. // Trudy NIUIF. N 240. М.: NIUIF. 1982.
- P. 154–167 (in Russian).
 Зайцев П.М., Тавровская А.Я., Подлесская А.В., Портнова Н.Л. // Труды НИУИФ. Вып. 240. М.: НИУИФ. 1982. С. 168–185;
 Zaiytsev P.M., Tavrovskaya A.Ya., Podlesskaya A.V., Portnova N.L. // Trudy NIUIF. N 240. М.: NIUIF. 1982. P. 168–185 (in Russian).
- Тавровская А.Я., Портнова Н.Л., Абашкина Т.Ф. // Реферат. информ. НИИТЭХИМ. Вып. 7. 1976. С. 10–14; Таvrovskaya А.Ya., Portnova N.L., Abashkina T.F. // Referativnaya informatsiya NIITEKHIM. N 7. 1976. P. 10–14 (in Russian).
- Бабкина Т.С., Головина Н.Б., Богачев А.Г., Оленев А.В., Шевельников А.В., Успенская И.А. // Изв. АН. Серия хим. 2012. Т. 1. № 1. С. 33–38;
 Babkina T.S., Golovina N.B., Bogachev A.G., Olenev A.V., Shevelnikov A.V., Uspenskaya I.A. // Izv. AN. Ser. Khim. 2012. V. 1. N 1. P. 33–38 (in Russian).

И.А. Кировская, Е.В. Миронова

ОБЕЗВРЕЖИВАНИЕ ОКСИДОВ АЗОТА (IV) И УГЛЕРОДА (II) НА КАТАЛИЗАТОРАХ СИСТЕМЫ InSb-CdTe

(Омский государственный технический университет) e-mail: phiscem@omgtu.ru

В интервале температур 290-473 К изучены каталитические свойства бинарных полупроводников и твердых растворов системы InSb-CdTe по отношению к реакции восстановления оксида азота (IV) оксидом углерода (II). Отмечается высокая степень каталитического превращения NO₂ (особенно на CdTe) уже при комнатной температуре. Предложен механизм каталитического превращения. Проведенный параллельный анализ результатов прямых каталитических и ИК-спектроскопических исследований указал на целесообразность использования ИКС-метода для оперативной оценки относительной активности катализаторов и возможности экологической защиты. Изученные катализаторы рекомендованы в качестве низкотемпературных, относительно недорогих катализаторов обезвреживания NO₂ и CO (угарного газа).

Ключевые слова: алмазоподобные полупроводники, твердые растворы, катализаторы, степень превращения, ИК-спектроскопические исследования, механизм реакции

Работа имеет определенное отношение к решению актуальной задачи охраны окружающей среды – обезвреживанию токсичных газов. Она посвящена поиску новых, низкотемпературных, недорогих и при этом не менее эффективных, по сравнению с известными [1], катализаторов на основе алмазоподобных полупроводников.

Сделанные в [2-7] выводы о принципиальных особенностях и возможностях алмазоподобных полупроводников как катализаторов позволяют говорить о перспективности использования твердых растворов замещения и, в частности, состава (InSb)x(CdTe)1-х. Речь идет об использовании их, прежде всего, в реакциях окислительновосстановительного типа, к которым относится выбранная реакция восстановления NO_2 оксидом углерода (II). Указанные катализаторы уже зарекомендовали себя как высокоактивные в реакциях окисления NO_2 аммиаком [6,8].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Каталитические исследования осуществляли безградиентным проточным методом [6] в условиях, исключающих влияние процессов массо- и теплопередачи: Т=290-473 К, Р=101308 Па, объемная скорость газа-носителя 22-24 мл/мин, объем импульса 5 мл.

Катализаторы представляли собой порошки (S_{yg} =0,405-0,62м²/г; среднечисленный радиус r_n=42,5мкм; коэффициент полидисперсности Kn=0,8; насыпная плотность ρ =2,8-3,9 г/см³) InSb, CdTe и твердых растворов замещения (InSb)x(CdTe)1-х (x=1-6 и 94-99 мол.% CdTe), полученных методом изометрической диффузии в областях взаимной растворимости бинарных компонентов [7,9].

Газами-носителями служили аргон и воздух. Газы-реагенты (CO, NO₂) получали по известным методикам [10]. Реакционные смеси готовили в соотношении NO₂:CO=1:2.

О протекании реакции судили по уменьшению содержания СО и NO₂, которое определяли хроматографически и фотометрически (по образованию азокрасителя с реактивом Грисса [11]; чувствительность метода – 0,3 мкг NO₂ в анализируемом объеме раствора). Для дальнейшего выяснения ее механизма снимали также ИК спектры МНПВО исходной реационной смеси и образующихся продуктов (на Фурье-спектрометре ИнфраЛЮМ ФТ-02). Удельную каталитическую активность определяли по удельной скорости реакции при заданных температуре и составе реакционной смеси.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1-5 представлены основные результаты проведенных исследований.

На CdTe и твердых растворах с содержанием 3 и 5 мол. % InSb (газ-носитель – воздух) восстановление NO₂ оксидом углерода (II) наблюдается уже при комнатной температуре. При этом наибольшую активность проявляет CdTe (степень превращения NO₂ – 75,6 %). С повышением температуры степень превращения NO₂ на CdTe и твердом растворе InSb)_{0.03}(CdTe)_{0.97} изменяется в пределе 62-78,5 %, на твердом растворе (InSb)_{0.05}(CdTe)_{0.95} – уменьшается до 5,8 %. Отмечается и определенное соответствие в изменении с температурой величины адсорбции NO₂ – наиболее активного участника реакции (рис. 2).



Рис. 1. Температурные зависимости каталитического восстановления NO₂ оксидом углерода (II) на теллуриде кадмия (2) и твердых растворах (InSb) $_{0,03}$ (CdTe) $_{0,97}$ (1), (InSb) $_{0,05}$ (CdTe) $_{0,95}$ (3, 3') в атмосфере воздуха (1,2,3) и в аргоне (3') Fig. 1 Temperature dependences of the catalytic reduction of NO₂

with carbon monoxide (II) on cadmium telluride (2) and solid

solutions (InSb)_{0,03} (CdTe)_{0,97} (1), (InSb)_{0,05} (CdTe)_{0,95} (3,3') in air atmosphere (1,2,3) and argon (3')



Рис. 2. Температурные зависимости величины адсорбции (2) и каталитического превращения NO₂ (1) на твердом растворе (InSb)_{0.03}(CdTe)_{0.97}

Fig. 2 Temperature dependences of value of adsorption (2), and of catalytic conversion of NO₂ (1) on solid solution $(InSb)_{0,03}$ (CdTe)_{0.97}

Повышение содержания диоксида азота (IV) в реакционной смеси (примерно в 3 раза) незначительно влияет на степень его превращения.

Как показал анализ продуктов реакции, наряду с N₂, в них присутствует NO. Вероятно, это связано с одновременным протеканием следующих реакций:

при соотношении NO₂:CO=1:2 $2NO_2 + 4CO = 2N_2 + 4CO_2;$ (1) при недостатке CO

$$NO_2 + CO = NO + CO_2$$
 (2)

Максимальное количество NO образуется на твердом растворе $(InSb)_{0,05}(CdTe)_{0,95}$, достигая с повышением температуры 7%.

Этот факт можно объяснить, привлекая ранее полученные результаты [6,8].

Так, твердый раствор (InSb)_{0,05}(CdTe)_{0,95} проявляет наибольшую каталитическую активность в реакции окисления СО кислородом:

$$2CO+O_2 = 2CO_2 \tag{3}$$

Степень превращения СО на нем при 381 К составляет 82 %, что значительно выше, чем на CdTe (38 %). При этой же температуре наблюдается и резкое снижение степени восстановления NO₂ оксидом углерода (II) (рис. 1).

Здесь логично предположить одновременное протекание реакций (1), (2) и (3) с преобладанием последней и, как следствие – значительное снижение содержания СО в реакционной смеси; соответственно – снижение образования N_2 по реакции (1) и увеличение образования NO по реакции (2).

Такое предположение подтверждают результаты изучения каталитической активности твердого раствора (InSb)_{0,05}(CdTe)_{0,95} в исследуемой реакции при замене газа-носителя (воздуха на аргон).

При отсутствии кислорода в реакционной смеси степень восстановления NO_2 до N_2 значительно возрастает (при 323 К до 63,6%). При этом NO в продуктах реакции не регистрируется, что свидетельствует о достаточном количестве CO в реакционной смеси для протекания реакции (1).

На рис. 3-5 приведены результаты ИКспектроскопических исследований продуктов реакции восстановления NO₂ оксидом углерода (II). ИК-спектры содержат полосы 1600-1630, 1790-1810 см⁻¹ и 2130-2150 см⁻¹, отвечающие соответственно NO₂, NO и CO [12]. Они подтверждают проявление каталитической активности CdTe и твердых растворов (InSb)_{0,05}, (CdTe)_{0,97}, (InSb)_{0,05}, (CdTe)_{0,97} по отношению к данной реакции уже при комнатной температуре: интенсивности полос 1600-1630, 1790-1810 и 2130-2150 см⁻¹, отвечающих газообразным NO₂, NO, CO, заметно уменьшаются, а на CdTe уже через три минуты становятся едва заметными (рис.3).

Появление в ИК-спектрах поверхности исследуемых полупроводников после контакта их с реакционной смесью $NO_2 + CO$ полос 1350 и 2350 см⁻¹, отнесенных соответственно к адсорбированным группам NO_3^- и адсорбированным молекулам CO_2 (рис. 4), свидетельствует о протекании реакции восстановления диоксида азота (IV) оксидом углерода (II) по уравнению (1).



Рис. 3. ИК спектры исходной реакционной смеси (NO₂ + CO) (1) и продуктов реакции восстановления оксида азота (IV) оксидом углерода (II) на CdTe при 300К (v_{циркул} = 16мл/мин) через одну (2), две (3) и три (4) мин

Fig. 3. IR spectra of initial reaction mixture (NO₂ + CO) (1) and of products of reaction of reduction of nitric oxide (IV) with carbon monoxide (II) at 300K on CdTe (v of circulating is 16 ml/min) through one (2), two (3) and three (4) min



Рис. 4. ИК спектры поверхности CdTe через одну минуту протекания реакции восстановления диоксида азота (IV) оксидом углерода (II) (T = 300K, v_{циркул} = 16 мл/мин)

Fig. 4 IR spectra of surface of CdTe over one minute of the reaction of reduction of nitrogen (IV) dioxide with carbon (II) monoxide (T = 300K, v of circulating is 16 ml/min)

ИК-спектрометрические исследования показали также возможное на твердом растворе (InSb)_{0,05}, (CdTe)_{0,95} протекание данной реакции по уравнениям (1) и (2) при использовании в качестве газа-носителя воздуха (рис. 5).

В практическом плане заслуживают внимания следующие моменты. Изученные катализаторы (и преимущественно CdTe) проявляют высокую каталитическую активность по отношению к реакции восстановления NO₂ оксидом углерода (II) уже при комнатной температуре. По сравнению с предложенными в [13-15] высокотемпературными (500-600 К) и дорогими (содержащими металлы платиновой группы) катализаторами, СdTe и его твердые растворы позволяют обезвреживать CO и NO₂ без дополнительных затрат, введения реагентов и нагревания.



Рис. 5. ИК спектры продуктов реакции восстановления оксида азота (IV) оксидом углерода (II) на (InSb) _{0.05} (CdTe) _{0.95} через одну минуту ее протекания (v_{ширкул.} = 16мл/мин) при 319 (1), 300 (2), 352 (3)К и исходной реакционной смеси NO₂ + CO (4)

Fig. 5 IR spectra of products of reaction of nitrogen (IV) oxide reduction with carbon (II) monoxide on $(InSb)_{0.05}$ (CdTe)_{0.95} through one minute of its proceeding (v of circulating is 16 ml/min) at 319 (1), 300 (2) 352 (3) K and of original reaction mixture NO₂ + CO (4)

Показана целесообразность использования нового подхода, включаемого, наряду с традиционными каталитическими методами, метод Фурье-ИК-спектроскопический, для оперативной оценки относительной активности катализаторов и их эффективности при экологической защите от NO₂ и CO уже при комнатной температуре.

ЛИТЕРАТУРА

- Колесников И.М. Катализ и производство катализаторов. М.: Техника. 2004. 339 с.; Коlesnikov I.M. Catalysis and production of catalysts. М: Tekhnika. 2004. 339p. (in Russian).
 Кировская И.А. Адсорбционные, каталитические и
- кировская и.А. Адсороционные, каталитические и электрофизические свойства полупроводников со структурной цинковой обманки: Автореф. дис. ... к.х.н. Томск. ТГУ. 1964. 25 с.;
 Kirovskaya I.A. Adsorbtion, catalytic and electrophysical properties of semiconductors with structural blende. Extended abstract of candidate dissertation for chemical science.
- Tomsk. TSU. 1964. 25 р. (in Russian).
 Кировская И.А. Поверхностные свойства алмазоподобных полупроводников. Твердые растворы. Томск: Изд-во ТГУ. 1984. 160 с.;

Kirovskaya I.A. The surface characteristics of diamond-like semiconductors. Solid solutions. Tomsk: Izd-vo TGU. 1984. 160 p. (in Russian).

- Крылов О.В. Катализ неметаллами. Закономерности подбора катализаторов. Л.: Химия. 1967. 240 с.; Krylov O.V. Catalysis with nonmetals. Regularities of selection of catalysts. L.: Khimiya. 1967. 240 p. (in Russian).
- Кировская И.А. Поверхностные свойства алмазоподобных полупроводников. Химический состав поверхности. Катализ. Иркутск: Изд-во ИГУ. 1988. 220 с.;
 Kirovskaya I.A. The surface characteristics of diamond-like semiconductors. Chemical composition of surface. Catalysis. Irkutsk: Izd-vo IGU. 1988. 220 p. (in Russian).
- Кировская И.А. Катализ. Полупроводниковые катализаторы. Омск: Изд-во ОмГТУ. 2004. 272 с.; Kirovskaya I.A. Catalysis. Semiconductor catalysts. Omsk: Izd-vo OmGTU. 2004. 272 p. (in Russian).
- Кировская И.А. Твердые растворы бинарных и многокомпонентных полупроводниковых систем. Омск: Издво ОмГТУ. 2010. 400 с.;
 Kirovskaya I.A. Solid solutions of binary and multicomponent semiconductor mixtures. Omsk: Izd-vo OmGTU.
- 2010. 400 р. (in Russian).
 Кировская И.А., Миронова Е.В. // Журн. физ. химии. 2005.Т. 79. № 9. С. 1586–1592; Kirovskaya I.A., Mironova E.V. // Zhurn. Fizich. Khimii. 2005. V. 79. N 9. P. 1586–1592 (in Russian).
- Кировская И.А., Миронова Е.В. // Журн. неорг. химии. 2006. Т. 51. № 4. С. 701-710; Kirovskaya I.A., Mironova E.V. // Zhur. Neorg. Khimii.. 2006. V. 51. N 4. P. 701-710 (in Russian).

- Рапопорт Ф.М., Ильинская А.А. Лабораторные методы получения чистых газов. М.: Госхимиздат. 1963. 660 с.; Rapoport F.M. Ilyinskaya А.А. Laboratory methods of receiving pure gases. M: Goskhimizdat. 1963. 660 p. (in Russian).
- Кирпатовский И.П. Охрана природы. Справочник. М.: Химия. 1980. 376 с.;
 Kirpatovsky I.P. Nature protection. Handbook. М.: Khimiya. 1980. 376 p. (in Russian).
- Матышак В.А. // Кинетика и катализ. 1996. Т. 37. № 4. С. 585–590;
 Matyshak V.A. // Kinetika i kataliz. 1996. V. 37. N 4. P. 585–590 (in Russian).
- 13. Александров Ю.А., Ворожейкин И.А., Ивановская К.Е., Иванов Д.Г. // Журн. физ. химии. 2003. Т. 77. № 2. С. 255–259;
 Aleksandrov Yu.A. Vorozheykin I.A. Ivanovskaya K.E. Ivanov D.G. // Zhurn. Fizich. Khimii. 2003. V. 77. N 2.
- P. 255–259 (in Russian).
 14. Матвеев А.В., Саметова А.А., Городецкий В.В. // Кинетика и катализ. 2004. Т. 45. № 4.С. 632–641;
 Matveev A.V., Sametova A.A., Gorodetskiy V.V. // Kinetika i kataliz. 2004. V. 45. N 4. P. 632–641 (in Russian).
- 15. **Хуа Жонг, Сируи Зенг.** // Кинетика и катализ. 2006. Т. 47. № 3. С. 431–437;

Hua Zhong, Sirui Zeng. // Kinetika i kataliz. 2006. V. 47. N 3. P. 431–437. (in Russian).

УДК 54-116

А.Ф. Голота, С.А. Селезнев

ВЛИЯНИЕ ЖИДКИХ СРЕД НА ПОВЕРХНОСТЬ КРИСТАЛЛОВ ЛЮМИНОФОРОВ НА ОСНОВЕ СУЛЬФИДОВ СТРОНЦИЯ И КАЛЬЦИЯ

(Северо-Кавказский федеральный университет») e-mail: k-biochem-nch@stavsu.ru

Изучена гидролитическая устойчивость люминофоров с матрицей из сульфидов стронция и кальция, активированных европием и самарием. Рассмотрены спектры диффузного отражения исходных и гидролизованных образцов Sr(Ca)S:Eu,Sm. Установлена степень воздействия водной среды и органических растворителей на светотехнические характеристики изучаемых структур.

Ключевые слова: сульфиды ЩЗМ, гидролиз, спектр диффузного отражения, вспышка фотостимулированной люминесценции

В настоящее время существует большое количество марок люминофоров с матрицей на основе халькогенидных соединений. Большая часть подобных светосоставов представляет собой композиции, основой для которых служит сульфид цинка. Подобные кристаллофосфоры находят применение в различных областях жизни человека от систем безопасности и военной промышленности до декоративного искусства. Использование различного рода активаторов и незначительная модификация матрицы цинксульфидного люминофора позволяет получить достаточную цветовую гамму для того, чтобы удовлетворить запросы потребителя. В то же время, цинксульфидные светосоставы не доставляют сложностей на стадии обработки благодаря инертности поверхности частиц сульфида цинка к водной среде. Данное обстоятельство позволяет без труда проводить операцию отмывки и дезагрегации порошка люминофора.
К данной совокупности люминесцентных соединений принадлежит группа люминофоров на основе сульфидов щелочноземельных элементов (ЩЗЭ). Подобные соединения нашли применение во многих областях науки и техники, в качестве фото-, катодо- и вспышечных люминофоров [1]. Существенным недостатком люминофоров с матрицей из сульфидов ЩЗЭ является их низкая гидролитическая стойкость [2], что вносит определенные коррективы в режим эксплуатации подобного рода веществ и уменьшает области их применения, хотя люминесцентная эффективность кристаллофосфоров на основе сульфидов ЩЗЭ не уступает, а в некоторых случаях и превосходит люминофоры на основе цинк-сульфидных соединений.

В настоящей работе рассматривается гидролитическая устойчивость люминофоров на основе сульфидов стронция и кальция, активированных редкоземельными элементами (РЗЭ), состава SrS:Eu,Sm и CaS:Eu,Sm. Данные соединения обладают катодолюминесценцией, способны визуализировать излучение инфракрасной области спектра (λ =0,9-2 мкм), что расширяет возможности применения рассматриваемых светосоставов. В нашей работе оценивалась эффективность вспышки фотостимулированной люминесценции (ФСЛ) в зависимости от состояния поверхности кристалла люминофоров.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Гидролитическую стойкость синтезированных образцов люминофоров оценивали по следующей схеме. К навеске испытуемого люминофора (2 г) добавляли 5-кратное количество дистиллированной воды, интенсивно перемешивали, давали суспензии отстояться 10 мин и удаляли воду декантацией. Эту операцию повторяли трижды, после чего осадок люминофора трижды ополаскивали этиловым спиртом, высушивали при 80 °С с периодическим перемешиванием и просеивали через капроновое сито №76. В ряде случаев испытуемый образец подвергали дополнительной обработке органическими растворителями (ацетон, пропанол-2) путем выдержки люминофора в соответствующем реагенте в течение 30 мин. Измерение вспышечной эффективности образцов люминофоров проводили на приборе Hitachi-850, посредством записи диаграмм вспышки в координатах «время - спектральная интенсивность полосы 620 (650) нм». Мерой гидролитической (или реакционной) стойкости служило процентное отношение интенсивностей вспышки обработанного и исходного образцов. Также анализировали спектры диффузного отражения исходного и гидролизованных образцов. Запись спектров диффузного отражения проводили на спектрофотометре Shimadzu в диапазоне длин волн 360-700 нм. В качестве опорного образца использовали прокаленный и прессованный образец оксида магния квалификации ОСЧ 11-2, ТУ 6-09-2807-78.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В ходе исследования установлено, что при контакте с дистиллированной водой матрица люминофора на основе сульфида стронция разрушается медленнее по сравнению с матрицей из сульфида кальция. Данные по интенсивности вспышки ФСЛ показывают, что при однократной выдержке одинакового количества исследуемых люминофоров, соединение состава SrS:Eu,Sm сохраняет вспышку люминесценции на уровне ~64% по сравнению с типовым образцом, тогда как у соединения состава CaS:Eu,Sm наблюдается потеря интенсивности вспышки люминесценции примерно наполовину от начального значения. При двукратной выдержке образцов люминофоров в воде, происходит заметный спад вспышки ФСЛ для стронцийсульфидного люминофора, интенсивность которой определена на уровне ~19% в сравнении с типовым образцом и ~5% для люминофора на основе сульфида кальция. При трехкратной выдержке в воде наблюдалась полная потеря люминесцентных характеристик сульфида кальция, активированного европием и самарием, тогда как кристаллофосфор с матрицей из сульфида стронция сохранял вспышечную эффективность при стимуляции порошка люминофора ИК излучением на уровне ~8% по сравнению с исходным образцом. Вместе с тем, по мере ухудшения технологических характеристик люминофоров изменяется цвет порошка от оранжевого и малинового (для SrS:Eu,Sm и CaS:Eu,Sm соответственно) до белого, происходит агломерация частиц.

Взаимодействие исследуемых соединений с органическими растворителями не разрушает основу исследуемых люминофоров, а в некоторых случаях приводит к увеличению интенсивности вспышки при ИК-стимуляции [3], что подтверждено результатами анализов по вспышечной эффективности рассматриваемых соединений. Испытания проводились при комнатной температуре, результаты измерения интенсивности вспышки ФСЛ представлены в таблице.

Эффект увеличения интенсивности вспышки объясняется тем, что при обработке (отмывке) люминофоров на основе сульфидов ЩЗМ происходит удаление избыточного количества соединений минерализаторов и полисульфидов стронция и кальция при сохранении целостности матрицы, ввиду отсутствия гидролиза на поверхности кристалла. Вместе с тем, отсутствие на поверхности частиц люминофоров побочных продуктов реакции синтеза приводит к улучшению эксплуатационных характеристик исследуемых соединений. Графическая интерпретация результатов исследования представлена на рис. 1.

Таблица 1 Характеристики гидролитической и реакционной стойкости экспериментальных образцов люминофоров Table 1. Characteristics of hydrolytic stability and reactivity of experimental samples of phosphors

	a						
	doo	ИВ %	Ги	дроли	ги-	ность в	вспыш-
	hoi	енс ки,	ческа	я стой	кость	ки ФСЈ	I I _{всп} , %
	ни	1111	после выдержки			после	обра-
№	ЮМ	И В АПС	в д	в дист. воде,			органи-
	ал	(Ha	I _{всп} , %			ческим	ии рас-
	IOB	(0) CTH		-	творителями		
)CE	Исл но	1	2	3	Пропа-	Аце-
)	[1	2	5	нол-2	тон
1	SrS	100	64	19	5	98	100
2	SrS	100	62	20	7	101	105
3	SrS	100	65	20	8	102	109
4	CaS	100	52	5	0	100	100
5	CaS	100	54	6	0	100	99
6	CaS	100	53	4	0	103	101



n Рис. 1. Зависимость вспышки ФСЛ (В, %) люминофоров состава SrS:Eu,Sm (1, 2) и CaS:Eu,Sm (3, 4) от количества контактов (n), с водой(2, 3) и органическим растворителем (1, 4) Fig. 1. The dependence of PSL flash(B, %) phosphors of SrS: Eu, Sm (1, 2) and CaS: Eu, Sm (3, 4) on number of contacts (n) with water (2, 3) and organic solvent (1, 4)

Данные спектров диффузного отражения (рис. 2) согласуются с показателями вспышечной эффективности стронций-сульфидного светосостава.

Вид кривой 4 (исходный образец) согласуется с характерными особенностями поглощения электромагнитного излучения люминофоров на основе SrS. На диаграмме наблюдается явный провал в области 420-460 нм, что свидетельствует о максимальном уровне поглощения излучения в данной спектральной области, и незначительная восприимчивость к возбуждающему излучению на уровне 365 нм. При переходе в инфракрасную область, наблюдается постепенное повышение коэффициента отражения данной системы, который достигает максимума в области 680-700 нм.



Рис. 2. Зависимость спектров диффузного отражения образцов состава SrS: Eu, Sm от количества контактов с дистиллированной водой: 1- трехкратно, 2 –двукратно, 3 – однократно, 4 – исходный образец

Fig. 2. The dependence of the diffuse reflectance spectra of samples of SrS: Eu, Sm on the number of contacts with distilled water: 1 - three times, 2 - two times, 3 - once, 4 - the original sample

Кривые 2 и 3 (рис. 2) имеют практически сходный вид. Положение кривых свидетельствует об изменении фазового состава образца за счет появления продуктов гидролиза. Спектр диффузного отражения образца не соответствует первоначальному (кривая 4), а кривые приобретают вид бесструктурной полосы с максимумом в области 620-660 нм с некоторым спадом в области 670-700 нм (поглощение излучения).

Кривая 1 (рис. 2) имеет вид, полностью отличный от представленных образцов (2-4). Ход кривой 1 показывает, что максимально гидролизованный образец, утратив люминесцентные свойства, поглощает небольшое количество излучения в указанных областях по сравнению с исходным люминофором (образец 4).

Спектры диффузного отражения образцов люминофора состава CaS:Eu,Sm имеют схожий вид с образцами на стронций-сульфидной основе. Кривая 4 представляет собой спектр исходного образца люминофора, на котором наблюдается четко выраженный край фундаментального поглощения возбуждающего излучения в области 350-370 нм и незначительный провал в области 460-480 нм. На спектральной кривой имеется 2 пика, причем максимальный коэффициент диффузного отражения наблюдается в области 660-700 нм, аналогично кривой 4, представленной на рис. 2.



Рис. 3. Зависимость спектров диффузного отражения образцов состава CaS:Eu,Sm от количества контактов с дистиллированной водой: 1- трехкратно, 2 –двукратно, 3 – однократно, 4 – исходный образец

Fig. 3. The dependence of the diffuse reflectance spectra of samples of CaS:Eu, Sm on the number of contacts with distilled water: 1 - three times, 2 - two times, 3 - once, 4 - the original sample

Кривые 1, 2, 3, представленные на рис. 3, практически совпадают с аналогичными кривыми, проиллюстрированными на рис. 2, однако они несколько сдвинуты в длинноволновую область (~ на 10 нм) и имеют более пологий вид. Так на кривых 2 и 3 отсутствует изгиб в области 400-420 нм, наблюдаемый ранее, и исчезли характерные изгибы (пики, провалы) соответствующие структуре кривой для исходного люминофора. Вид кривой 1 (рис. 3.) характеризует полное отражение образ-

Кафедра химии

цом электромагнитного излучения от поверхности порошка, что объясняется разрушением матрицы люминофора (порошок обесцвечивается), следствием чего является потеря люминесцентных характеристик.

Таким образом, в ходе проведенного исследования установлено влияние жидких сред на светотехнические параметры люминофоров на основе сульфидов стронция/кальция, активированных РЗЭ. Изучены спектры диффузного отражения исходного и гидролизованных образцов исследуемых люминофоров. На основании спектров диффузного отражения можно судить о степени гидролиза сульфидной матрицы путем сравнения испытуемого образца с опорным образцом кристаллофосфора. Показан положительный эффект увеличения интенсивности вспышки ФСЛ при обработке люминофоров органическими растворителями.

ЛИТЕРАТУРА

- Казанкин О.Н., Марковский Н.Я. Неорганические люминофоры. Л.: Химия. 1975. 192 с.; Kazankin O.N., Markovskiy N.Ya. Inorganic phosphors. L.: Khimiya. 1975. 192 p. (in Russian).
- Голота А.Ф., Пивнева С.П., Селезнев С.А. // Тез. докл. V Всероссийск. конф. «Химия поверхности и нанотехнология». СПб.: СПбГТИ(ТУ). 2012. С. 316; Golota A.F., Pivneva S.P., Seleznev S.A. // Proc. Reports. of Vth National Conf. "Surface chemistry and nanotechnology". St. Petersburg: SPbGTI (TU). 2012. P. 316 (in Russian).
- Селезнев С.А. // Тез. докл. VIII Ежегодн. науч. конф. студентов и аспирантов базовых кафедр ЮНЦ РАН. Ростов-на-Дону: ЮНЦ РАН. 2012. С. 105–106.; Seleznev S.A. // Proc. Reports. of VIII Annual Scientific Conf. of students of base departments of YuNTs RAS. Rostov-on-Don: SSC RAS. 2012. P. 105–106. (in Russian).

ВЛИЯНИЕ ОКСАЛАТА АММОНИЯ НА ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ СПЛАВОВ НИКЕЛЬ-ЖЕЛЕЗО

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

Исследованы процессы электролитического осаждения сплавов никеля и железа из сульфатных и оксалатных электролитов. Проанализировано влияние плотности тока и температуры электролитов на состав осаждаемых сплавов. Показано, что внутренние напряжения осадков, полученных из оксалатных комплексных электролитов, примерно в два раза меньше, чем при электроосаждении из сульфатных растворов.

Ключевые слова: электроосаждение сплавов, комплексообразование, магнитомягкие покрытия

Магнитомягкие гальванические покрытия сплавами Ni-Fe пермаллоевого состава могут быть получены из сульфатного, пирофосфатного, фторборатного или сульфаматного электролитов [1].

Ввиду аномального осаждения железа в сульфатных электролитах необходимо поддерживать в десятки раз большую концентрацию никеля с целью получения пермаллоевого состава покрытия, необходимого для получения необходимых магнитных характеристик сплавов.

Известно [1], что повышенная температура электролитов способствует улучшению магнитных свойств покрытий и снижению их внутренних напряжений. Однако электролиз при повышенной температуре способствует ускорению процесса окисления железа (II) в железо (III), что приводит к нестабильности электролита из-за выпадения в осадок гидроксидов железа и ухудшению магнитных характеристик покрытий. Сернокислые электролиты обладают узким рабочим диапазоном pH, ограниченным с одной стороны резким снижением выхода по току за счет ускорения реакции выделения водорода, а с другой – образованием гидроксидов железа и никеля, и связанной с этим нестабильностью электролитов.

Перспективным способом увеличения рабочего интервала рН может служить введение в электролит солей дикарбоновых кислот, способных образовывать с ионами Ni²⁺ и Fe²⁺ устойчивые комплексы и тем самым препятствовать выпадению соответствующих гидроксидов. Эффективность применения оксалата аммония для стабилизации электролита была ранее продемонстрирована, в частности, при получении электролитических сплавов никеля и кобальта [2-4]. Немаловажными достоинствами этого соединения являются также дешевизна и возможность разложения оксалатных комплексов в сточных водах. Введение в состав электролита комплексообразующих соединений также способствует получению более мелкозернистой структуры покрытий и значительному увеличению их твердости [5].

В настоящей работе исследованы процессы электроосаждения сплавов никель-железо из сульфатных и оксалатных электролитов в области рН 3.0-8.4. Составы исследованных электролитов приведены в табл. 1,2. Растворы электролитов готовили из реактивов марки «ч.д.а.» на дистиллированной воде путем растворения каждого компонента электролита в отдельном объеме с последующей фильтрацией и сливом растворов в общую емкость. Температуру растворов поддерживали равной 25±0.5 °C с помощью термостата UTU-2. Корректировка кислотности раствора осуществлялась добавлением 25% водного раствора аммиака или 50 % раствора серной кислоты. Электроосаждение проводили в ячейке из органического стекла объемом 120 мл с использованием анодов из никеля и стали 0,8 кп. В качестве катодов использовали медные образцы размером 1×2 см. Подготовка образцов включала обезжиривание протиркой кальцинированной содой и травление в концентрированной HNO₃ (1-2 с) с промежуточными промывками. Качество покрытий определяли по внешнему виду и сцеплению с основным металлом согласно ГОСТ 9.301-86 и ГОСТ 9.302-88 соответственно. Состав покрытия определяли методом атомно-абсорбционной спектроскопии. Усдля поляризационных исследований тановка включала импульсный потенциостат ПИ-50-1, в качестве задатчика потенциала использовали программатор ПР-8. Исследования проводили в потенциостатическом режиме, площадь рабочего электрода 0.07 см². Время поляризации составляло 1 мин. Электродом сравнения служил насыщенный хлоридсеребряный электрод ЭВЛ-1М1. Полученные значения потенциала пересчитывали относительно водородного электрода. Расчет выхода по току сплавов проводился с учетом их химического состава. В зависимости от содержания компонентов в сплаве рассчитывали электрохимический эквивалент и затем определяли выход по току сплава.



Рис. 1. Диаграммы распределения никеля (а) и железа (б) в системе M^{2+} – SO_4^{2-} – $C_2O_4^{2-}$ – NH_3 (M=Ni,Fe): 1- M^{2+} ; 2- MSO_4 ; 3- $M(SO_4)_2^{2-}$; 4- MC_2O_4 ; 5- $M(C_2O_4)_2^{2-}$; 6- $M(C_2O_4)_3^{4-}$; 7- $M(NH_3)_3^{2+}$; 8- $M(NH_3)_4^{2+}$; 9- $M(NH_3)_5^{2+}$; 10- $M(NH_3)_6^{2+}$; 11- MOH^+ ; 12- $M(OH)_2$; пунктирными линиями показано распределение металлов в отсутствии оксалата аммония Fig. 1. Distribution diagrams of nickel (a) and iron (б) in the system of M^{2+} – SO_4^{2-} – $C_2O_4^{2-}$ – NH_3 (M=Ni,Fe): 1- M^{2+} ; 2- MSO_4 ; 3- $M(SO_4)_2^{2-}$; 4- MC_2O_4 ; 5- $M(C_2O_4)_2^{2-}$; 6- $M(C_2O_4)_3^{4-}$; 7- $M(NH_3)_3^{2+}$; 8- $M(NH_3)_4^{2+}$; 9- $M(NH_3)_5^{2+}$; 10- $M(NH_3)_6^{2+}$; 11- MOH^+ ; 12- $M(OH)_2$; the dot lines show the metal distribution in an absence of ammonium oxalate

Результаты расчета ионных равновесий в растворах 0.1М NiSO₄·7H₂O (FeSO₄·7H₂O) и 1М (NH₄)₂C₂O₄·H₂O при 25 °C, выполненного по алгоритму Бринкли [6] с использованием программы RRSU [7], представлены на рис. 1 в виде диаграмм долевого распределения железа(II) и никеля(II). Следует отметить, что поведение системы Ni²⁺-Fe²⁺-SO₄²⁻-C₂O₄²⁻-NH₃ определяется, главным образом, процессами комплексообразования ионов C₂O₄²⁻ с ионами Ni²⁺ и Fe²⁺, при этом водорастворимые бис- и трис-комплексы оказываются доминирующими частицами в широкой области рН. В то же время, в отсутствии (NH₄)₂C₂O₄ ос-

новными металлосодержащими частицами являются ионы Ni²⁺, Fe²⁺ и их сульфатные комплексы, которые характеризуются низкой устойчивостью (константы устойчивости сульфатных и оксалатных комплексов [8] составляют следующие величины соответственно: Ni²⁺ pK₁=2.34; Fe²⁺ pK₁=2.30 и Ni²⁺ pK₁=5.3; pK_{1,2}=6.51; pK_{1,2,3}≈14; Fe²⁺ pK_{1,2}= =4.52; pK_{1,2,3}=5.22), недостаточной для стабилизации раствора (распределение металлов в отсутствие оксалата аммония показано на рис.1 пунктирными линиями, а номера соответствующих частиц заключены в скобки).

Исследование процесса выделения сплава никель-железо на медных электродах показало, что при всех условиях, отвечающих стабильности растворов, а это прежде всего концентрационные условия, возможно получение доброкачественных осадков сплава в интервале плотностей тока 1 до 10 А/дм² для оксалатных электролитов. В случае использования сульфатных растворов наблюдалось растрескивание покрытий даже при относительно низкой катодной плотности тока, равной 1 А/дм².

Экспериментально установлено, что изменение концентрации лиганда в три раза, а именно от 50 до 150 г/л, не приводит к значительным изменениям в химическом составе Ni-Fe сплавов, полученных из оксалатных электролитов. Процентное содержание железа в сплаве незначительно снижается с увеличением катодной плотности тока во всех исследованных электролитах (рис. 2, 3). Покрытия, близкие к пермаллоевому составу, можно получить в интервале концентраций железа (II) 12-16 г/л из исследуемых сульфатных и 2-3 г/л из оксалатных электролитов (табл. 1, 2).



Рис. 2. Зависимость процентного содержания железа от катодной плотности тока в Ni-Fe покрытиях, полученных из сульфатных электролитов 1'-5' (табл. 1)

Fig. 2. The dependence of the percentage of iron on the cathode current density in the Ni-Fe coatings obtaining from sulfate electrolytes 1'-5' (table 1)



Рис. 3. Зависимость процентного содержания железа от катодной плотности тока в покрытиях, полученных из оксалатных электролитов 1-7 (табл. 2)

Fig. 3. The dependence of the percentage of iron on the cathode current density in the Ni-Fe coatings obtaining from oxalate electrolytes 1-7 (table 2)

Таблица 1 Составы сульфатных электролитов для получения Ni-Fe покрытий

Table 1. The sulfate electrolyte compositions for Ni-Fe coatings

V	Электролит						
компонент (17л)	Nº 1′	№ 2′	Nº 3′	Nº 4′	Nº 5′		
NiSO ₄ ·7H ₂ O	280	280	280	280	280		
NaCl	20	20	20	20	20		
H_3BO_3	45	45	45	45	45		
FeSO ₄ ·7H ₂ O	4	8	12	16	20		
pН	3,3	3,9	3,0	3,4	3,9		
Количество железа в покры- тии, ат.% Fe in coating, %	6,05	11,9	20,6	22,8	42,4		

Таблица 2

Составы оксалатных электролитов для получения Ni-Fe покрытий

Table 2. The oxalate electrolyte compositions for Ni-Fe coatings

	Электролит								
компонент (17л)	№ 1	№ 2	Nº 3	№ 4	№ 5	№ 6	№ 7		
NiSO ₄ ·7H ₂ O	30	30	30	30	20	20	20		
$(NH_4)_2C_2O_4 \cdot H_2O$	150	150	150	150	50	50	50		
FeSO ₄ ·7H ₂ O	1	5	10	15	1	2	3		
H_3BO_3	30	30	30	30	20	20	20		
сахарин					0,3	0,3	0,3		
pН	6,7	7,8	7,2	8,4	6,0	6,2	6,2		
Количество железа в по- крытии, ат.% Fe in coating, %	8,4	35,7	60,6	64,2	7,6	18,5	26,7		

На основании анализа поляризационных кривых установлено, что наибольшая поляризация имеет место при осаждении сплавов из растворов комплексных оксалатных электролитов (рис. 4).



Рис. 4. Потенциостатические катодные поляризационные кривые осаждения сплавов Ni-Fe, полученные из сульфатных (1'-5') (табл. 1) и оксалатных электролитов (1-7) (табл. 2) Fig. 4. Potentiostatic cathodic polarization curves of deposition of Ni-Fe alloys received from the sulfate (1'-5') (table 1) and oxalate electrolytes (1-7) (table 2)

Электроосаждение Ni-Fe сплавов из сульфатных электролитов происходит при менее отрицательных потенциалах, чем из оксалатных электролитов. С увеличением концентрации железа в сульфатных электролитах наблюдается смещение суммарной поляризационной кривой в сторону более отрицательных потенциалов, а в случае использования оксалатных электролитов происходит смещение кривой в сторону менее отрицательных потенциалов, что согласуется с тем обстоятельством, что оксалатные комплексы железа (II) обладают меньшей устойчивостью, чем никелевые [8].

Также следует отметить, что для рекомендуемого в литературе [1] сульфатного электролита состава, г/л: NiSO₄·7H₂O 212, FeSO₄·7H₂O 15, MgSO₄·7H₂O 20, H₃BO₃ 5, сахарин 0,5-1, лаурилсульфат натрия 0,1, сегнетова соль 30 рекомендована катодная плотность тока 0.5 А/дм² и температура 20 °C, тогда как для оксалатных электролитов возможный интервал катодных плотностей тока 1-20 А/дм². При этом рекомендуемый интервал плотностей тока 1-10 А/дм², рабочая температура 20-25 °C, поскольку электроосаждение при очень высоких плотностях тока будет сопровождаться очень низким выходом по току, а при повышенной температуре – ускорением окисления железа (II). Однако, как показано ранее [9], окисление железа (II) в железо (III) в присутствии оксалат-ионов не ухудшает свойства электролита и не оказывает отрицательного влияния на качество покрытий, поэтому температурный интервал электроосаждения из оксалатных комплексов может быть расширен до 20-60 °С.

Результаты исследования зависимости выхода по току от катодной плотности тока приведены на рис. 5, 6. Выход по току сплавов из всех электролитов с увеличением плотности тока снижался. Наиболее резкое снижение выхода по току с ростом концентрации железа наблюдалось для оксалатных электролитов (рис. 6). Подобный ход зависимости способствует увеличению рассеивающей способности оксалатных электролитов, в отличие от сульфатных электролитов, из которых выход по току с ростом плотности тока снижался незначительно (рис. 5).



Рис. 5. Зависимость ВТ от катодной плотности тока при осаждении Ni-Fe сплавов из сульфатных электролитов 1'-5' (табл. 1)

Fig. 5. The dependence of the current efficiency on the cathode current density in the Ni-Fe coatings obtaining from sulfate electrolytes 1'-5' (table 1)



Рис. 6. Зависимость ВТ от катодной плотности тока при осаждении Ni-Fe сплавов из оксалатных электролитов 1-4 (табл. 2) Fig. 6. The dependence of the current efficiency on the cathode current density in the Ni-Fe coatings obtaining from oxalate electrolytes 1-4 (table 2)

Способность электролита изменять первичное распределение тока называют рассеивающей способностью РС электролита. Обычно этот термин употребляют и для оценки способности электролита давать равномерные по толщине покрытия на изделиях сложного профиля. Отрицательная РС электролита доказывает невозможность получения равномерных покрытий на указанных выше изделиях, прежде всего по причине низкой поляризуемости катода при выбранном режиме электролиза.

Установлено, что рассеивающая способность сульфатных электролитов очень низкая и, например, для электролита № 3' (табл. 1) имеет отрицательное значение – -31 %. Для оксалатных электролитов, например, для электролита № 2 (табл. 2), эта величина положительная и составляет 20 %.

Существенным недостатком сульфатных электролитов для получения сплавов никельжелезо являются высокие внутренние напряжения получаемых осадков. Покрытия из таких электролитов часто растрескиваются и отслаиваются уже в процессе гальванического осаждения. Решить проблему растрескивания и отслаивания покрытий может применение комплексных оксалатных растворов, в которых потенциалы железа и никеля сближаются, что делает возможным получение качественных покрытий никель-железными сплавами в широком температурном диапазоне 20-60 °С. Исследование внутренних напряжений сплавов никель-железо методом деформации гибкого катода и рассчитанных согласно [10] показало, что внутренние напряжения осадков при толщине покрытия 0,5 мкм, полученных из сульфатных электролитов, составляют 14,4 МПа, а из оксалатных – 8,6 МПа.

Таким образом установлено, что при введении в состав электролита оксалата аммония электроосаждение сопровождается большой величиной катодной поляризации, что является необходимым условием сближения потенциалов никеля и железа при электроосаждении сплавов. Вследствие высокой поляризации при электроосаждении сплава никель-железо из оксалатных комплексных растворов, были получены качественные мелкокристаллические покрытия сплавом никель-железо в интервале катодных плотностей тока 1-10 А/дм², которые отличались равномерностью, прочностью сцепления с основой, отслаивания и растрескивания покрытий, в отличие от сульфатных растворов, не наблюдалось.

ЛИТЕРАТУРА

 Ажогин Ф.Ф., Беленький М.А. Гальванотехника. М.: Металлургия. 1987. 736 с.; Azhogin F.F., Belen'kiy M.A. Electroplating. М.: Metallurgiya. 1987. 736 р. (in Russian).

- Шеханов Р.Ф., Гридчин С.Н. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2011. Т. 54. Вып. 4. С. 68–71; Shekhanov R.F., Gridchin S.N. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Teknol. 2011. V. 54. N 4. P. 68–71 (in Russian).
- Шеханов Р.Ф., Гридчин С.Н. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2012. Т. 55. Вып. 8. С. 66–68; Shekhanov R.F., Gridchin S.N. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Teknol. 2012. V. 55. N 8. P. 66–68 (in Russian).
- Шеханов Р.Ф., Гридчин С.Н. // Гальванотехника и обработка поверхности. 2013. Т. 21. № 2. С. 35–38; Shekhanov R.F., Gridchin S.N. // Galvanotekhnika i obrabotka poverkhnosti. 2013. V. 21. N 2. P. 35–38 (in Russian).
- Лайнер В.И. Защитные покрытия металлов. М.: Металлургия. 1974. 559.с.;
 Lainer V.I. Protective platings of metals. М.: Metallurgiya. 1974. 559 p. (in Russian).
- 6. Бугаевский А.А., Дунай Б.А. // Журн. аналит. химии. 1971. Т. 26. С. 205–210;

Кафедра технологии электрохимических производств

Bugaevskiy A.A., Dunaiy B.A. // Zhurn. Anal. Khimii. 1971. V. 26. P. 205–210 (in Russian).

- Васильев В.П., Бородин В.А., Козловский Е.В. Применение ЭВМ в химико-аналитических расчетах. М.: Высш. шк. 1993. 112 с.;
 Vasil'ev V.P., Borodin V.A., Kozlovskiy E.V. Application of the computer in chemical analytical calculations. M.: Vyssh. Shkola. 1993. 112 p. (in Russian).
- Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. М: Химия. 1989. 448 с.; Lurie Yu.Yu. Handbook on analytical chemistry. М.: Khimiya. 1989. 448 p. (in Russian).
- Шеханов Р.Ф., Лукомский Ю.Я., Жуков Ю.А., Москвина Р.М. // Гальванотехника и обработка поверхности. 1998. № 1. С. 31–36;
 Shekhanov R.F, Lukomskiy Yu.Ya., Zhukov Yu.A., Moskvina R.M. // Galvanotekhnika i obrabotka poverkhnosti. 1998. N 1. P. 31-36 (in Russian).
- Ковенский И.М., Поветкин В.В. Методы исследования электролитических покрытий. М.: Наука. 1994. 234 с.; Kovenskiy I.M., Povetkin V.V. Methods of research of electrolytic coatings. M.: Nauka. 1994. 234 p. (in Russian).

УДК 666.96:691.33

В.А. Лотов, Ш.А. Хабибулин

МЕХАНИЗМ ТВЕРДЕНИЯ МОДИФИЦИРОВАННОГО ЖИДКОСТЕКОЛЬНОГО ВЯЖУЩЕГО И КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ЕГО ОСНОВЕ

(Национальный исследовательский Томский политехнический университет) e-mail: habibulin1990@mail.ru

Предложено модифицированное жидкостекольное вяжущее, обладающее высокой прочностью, хорошей адгезией по отношению к различным поверхностям, а также способностью к объемному твердению. Физико-химическими методами анализа исследована система «портландцемент-этилсиликат-жидкое стекло». Предложена схема, описывающая механизм твердения и набора прочности в данной системе. На основе предлагаемого модифицированного жидкостекольного вяжущего получен ряд композиционных материалов.

Ключевые слова: жидкое стекло, портландцемент, этилсиликат

Водный щелочной раствор силикатов натрия (натриевое жидкое стекло, ЖС) находит широкое применение в качестве связующего в строительстве, промышленности стройматериалов, металлургии [1,2]. К настоящему времени на основе ЖС и различных заполнителей получен целый ряд композиционных материалов [3,4]. С целью регулирования скорости отверждения смесей и сообщения затвердевшим системам водостойкости, разработан ряд способов модифицирования ЖС посредством введения различных добавок [2,3,5].

Согласно авторам [2], существует два общих метода отверждения ЖС при получении композиционных материалов. В первом эффект дос-

тигается посредством повышения силикатного модуля системы при полной или частичной нейтрализации щелочи, содержащейся в ЖС. Реагентами могут выступать растворы кислот (HCl, H_2SO_4), кислотные оксиды (SO₂, CO₂), а также соли (NH₄Cl, и, особенно, Na₂SiF₆) [5,6].

Второй общий метод заключается во введении в ЖС соединений кальция и других двухвалентных металлов. Адсорбция ионов Ca²⁺ на отрицательно заряженных коллоидных частицах кремнезема приводит к полной или частичной перезарядке их поверхности и вызывает коагуляцию. В качестве кальцийсодержащих добавок используются самые разнообразные материалы: доменный шлак, золы ТЭЦ, бокситовый и нефелиновый шламы, пиритные огарки, портландцемент либо отдельные минералы портландцементного клинкера, хлорид, оксид или гидроксид кальция [2,5,7].

Низкая водостойкость материалов на основе жидкостекольных связок обусловлена присутствием в его составе подвижных катионов натрия. Данная проблема решается связыванием Na⁺ анионами фтора в технологии кислотоупорных цементов [6], либо с помощью кальцийсодержащих агентов [2,3,5,8].

По данным ряда авторов [8-10], взаимодействие фаз портландцемента: C_3S , C_2S ; $Ca(OH)_2$ с высокомодульным ЖС приводит к образованию малорастворимых натрий-кальциевых гидросиликатов. В работе [8] показано, что при повышении отношения SiO₂/CaO от 0,6 до 2,5 образуются натрий-кальциевые гидросиликаты различной морфологии (иголки, пластинки, сферолиты) при незначительном изменении соотношения SiO₂/Na₂O, находящегося в пределах 5-7. Связывание натрия в малорастворимые натрий-кальциевые гидросиликаты позволяет резко увеличить водостойкость материалов на жидкостекольных связках.

Поверхность частиц портландцемента, оксида и гидроксида кальция обладает высокой реакционной способностью, препятствующей равномерному распределению этих частиц по объему ЖС и быстрому образованию структур твердения. Смешение данных кальцийсодержащих агентов с ЖС практически в любом соотношении приводит к образованию быстротвердеющих смесей, не позволяющих приготовить исходные формовочные смеси и придать необходимую форму изделиям.

Целью настоящего исследования являлось изучение процессов твердения модифицированного жидкостекольного вяжущего (МЖВ), обладающего способностью к объемному твердению и высокими адгезионно-когезионными характеристиками.

Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие задачи: - замедлить скорость протекания реакций между ЖС и кальцийсодержащей добавкой;

- исследовать процессы, протекающие при твердении МЖВ;

- выявить оптимальные составы и технологические параметры процессов производства водостойких строительных изделий на основе МЖВ.

В настоящей работе использовалось натриевое ЖС с силикатным модулем 3,0. Массовое содержание твердой фазы (Na₂O·3SiO₂) составляло 40 % при плотности ЖС 1500 кг/м³.

В качестве добавки-отвердителя выбран портландцемент марки М500Д0, содержащий 65 мас. % оксида кальция. Удельная поверхность цемента, определенная по методу БЭТ, составляла 1,36 м²/г (прибор Quantachrome NOVA 2200). Выбор отвердителя обусловлен тем, что образцы композиционных материалов, полученные на основе ЖС и портландцемента, показали наибольшую прочность по сравнению с аналогичными образцами на основе ЖС, с добавкой оксида и гидроксида кальция.

В качестве модифицирующей добавки к вяжущему использован этилсиликат-40, содержащий соответственно 40 мас. % оксида кремния. Предварительная модификация портландцемента полярным этилсиликатом позволяет временно гидрофобизировать и нейтрализовать поверхность частиц цемента, способствуя при этом равномерному распределению добавки цемента по объему ЖС.

МЖВ готовили смешением с ЖС равных масс портландцемента и этилсиликата и после отверждения и сушки на воздухе исследовали методами физико-химического анализа.

Искусственный камень, получаемый в результате твердения и сушки предлагаемого состава, содержит субмикрокристаллические продукты взаимодействия ЖС и цемента. Образцы получали литьем вяжущего на гладкую полиэтиленовую подложку, при этом, несмотря на полярную природу большинства компонентов вяжущего, происходит хорошее смачивание неполярного полиэтилена.

Взаимодействие в системе «портландцемент-этилсиликат-ЖС» протекает, по-видимому, согласно следующей общей схеме (рис. 1 а-г).

Перемешивание равных масс портландцемента и этилсиликата-40 приводит к образованию пастообразной дисперсной системы (рис. 1а). Методами комплексного термического анализа и ИКспектроскопии не зафиксировано протекание каких-либо химических процессов в течение 5 сут после ее приготовления. При смешении полученной пасты с ЖС наблюдается быстрая пептизация смоченных этилсиликатом частиц цемента по объему смеси с образованием умеренно вязкой, внешне гомогенной субстанции.

Кремнийорганические оболочки первыми вступают в реакцию с ЖС, образуя в результате гидролиза прослойки кремнегеля (рис. 1б). Этот процесс временно ограничивает доступ воды к поверхности частиц цемента.



Рис. 1. Схема взаимодействия в системе «портландцементэтилсиликат-ЖС». а – Частицы цемента, смоченные этилсиликатом; б –прослойки кремнегеля, образовавшиеся в результате гидролиза этилсиликата жидким стеклом; в – схватывание как результат взаимодействия частиц цемента с ЖС; г – окончательно сформированная в процессе сушки структура затвердевшего вяжущего. Условно обозначены частицы: Оэтилсиликата; • - ЖС; ▲ - кремнегеля; ■ - кальциевых и натрий-кальциевых гидросиликатов

Fig. 1. The scheme of interaction in system "portland cementethyl silicate-liquid glass". a – The cement particles moistened by ethyl silicate; δ – layers of silica gel, formed as a result of hydrolysis of ethyl silicate by liquid glass; B – gripping as result of interaction of cement particles with liquid glass; Γ –finally created

structure in the course of drying hardened binder. Designations of particles are **O** - ethyl silicate; • - liquid glass;

▲ - silica-gel; ■ - calcium and sodium - calcium hydrosilicates

При взаимодействии с этилсиликатом воды, входящей в состав ЖС, протекает реакция щелочного гидролиза [11], в результате чего образуется коллоидный кремнезем (кремнезоль):

 $(C_2H_5O)_4Si + 4H_2O \rightarrow Si(OH)_4 + 4C_2H_5OH$ (1)

Кремнезоль в щелочной среде склонен к поликонденсации с образованием кремнегеля, обладающего высокой клеящей способностью, по схеме:

$$nSi(OH)_{4} \rightarrow (HO)_{3}SiO(Si(OH)_{2})_{n-2}OSi(OH)_{3} + +(n-1)H_{2}O.$$
(2)

Взаимодействие воды, входящей в состав ЖС, с цементом протекает согласно реакции [7]:

$$C_3S + H_2O$$
 (из жидк. стекла) →
→(0,8-1)CaO·SiO₂·(1-1,5)H₂O+2Ca(OH)₂. (3)

Образующийся по реакции (3) гидроксид кальция взаимодействует с ЖС согласно общему уравнению:

$$Na_2O \cdot 3SiO_2 + mH_2O + xCa(OH)_2 \rightarrow$$

 \rightarrow хСаО·SiO₂·Na₂O·nH₂O+2SiO₂·(m-n)H₂O, (4) из которого следует, что образуются сложные натрий-кальциевые гидросиликаты, а также кремнегель (рис. 1в). За счет необратимого связывания катионов натрия в натрий-кальциевые гидросиликаты обеспечивается повышение водостойкости материалов на основе МЖВ. В процессе сушки вяжущего происходит удаление свободной воды и образование кремнеземистого ксерогеля (рис. 1г).

Согласно данным рентгенофазового анализа (рис. 2 а, б), практически все интенсивные рефлексы соответствуют непрореагировавшим кристаллическим фазам портландцемента. Широкое гало свидетельствует о присутствии значительных количеств аморфных гидросиликатов натрия и кальция [12].



Рис. 2. Рентгенограмма МЖВ после отверждения и сушки. а – портландцемент М500Д0; б – МЖВ Fig. 2. X-ray diffraction pattern of modified liquid glass binder after curing and drying. a –portland cement М500Д0; б – modified liquid glass binder

На дифференциальной термограмме вяжущего (рис. 3) присутствует широкий пик с максимумом при 60 °С, соответствующий удалению адсорбционной воды и разложению этилсиликата. Дальнейшее нагревание приводит к постепенной дегидратации разнообразных продуктов реакции (1) с образованием ксерогеля. При этом на кривой отсутствует пик при 485 °С, соответствующий дегидратации свободного Ca(OH)₂ [13], что говорит о полном связывании кальция в водонерастворимые натрий-кальциевые гидросиликаты, образующиеся по реакциям (3-4). Экзоффект с максимумом при 885 °С соответствует разложению высокоосновных натрий-кальциевых гидросиликатов с образованием β -волластонита [8]. Потеря основной массы воды происходит до 500 °C, после чего масса образца остается неизменной вплоть до температуры более 1000 °C.



Рис. 3. Дериватограмма МЖВ после отверждения и сушки Fig. 3. Thermogram of modified liquid glass binder after curing and drying

Оптимальное содержание оксида кальция, обеспечивающее живучесть смеси порядка 30 мин, составляет 45 мол. %. МЖВ имеет следующий компонентный состав: портландцемент – 8,5 мас. %,

этилсиликат – 8,5 мас. %, жидкое стекло – 83 мас. %.

Второй этап исследования заключался в получении различных композиционных материалов на основе МЖВ.

Образцы для испытаний размером 25×25×25 мм формовали в пресс-форме при удельном давлении 0,15 МПа, кроме образцов на основе песчаных заполнителей, которые формовали при удельном давлении 15 МПа. После предварительного твердения при температуре 25 °C в течение 0,5 ч образцы подвергали сушке в течение 3 ч при температуре 200 °C, причем образцы на основе древесных опилок сушили при максимальной температуре 130 °C.

Насыщение образцов водой при определении коэффициента размягчения $K_{\text{разм}}$ проводили в течение 12 ч при температуре 22 °C.

Характеристики использованных заполнителей и физико-механические свойства полученных образцов на основе МЖВ и ЖС без добавок приведены в таблице.

Таблица

<i>Table</i> . Component composition and properties of experimental samples									
200000000000	Крупность частиц	Содержание	Плотность изделий на	R _{сж} , МПа		V			
Заполнитель	заполнителя, мм заполнителя, мас. % осно		основе МЖВ, кг/м ³	МЖВ	ЖС	Кразм			
Песок	≤ 1	80,3	1650	38	30	0,83			
Песок молотый 0,5 ч	-	80,5	1700	67	48	0,85			
Песок 95 мас. % +		71.0	1200	75	65	0.80			
опилки 5 мас. %	-	/1,0	1500	7,5	0,5	0,80			
Вермикулит	< 0.3	56.0	350	15	15	0.82			
вспученный	<u> </u>	50,9	550	1,5	1,5	0,82			
Перлит	< 1.0	55.2	280	15	15	0.82			
вспученный	<u> </u>	55,2	200	1,5	1,5	0,82			
Гранулы	0 315-0 63	62.3	500	35	3.0	0.79			
алюмосиликатные	0,515-0,05	02,5	500	5,5	5,0	0,79			
Опилки древесные	\leq 5,0	60,6	340	2,0	2,0	0,78			

Компонентный состав и свойства экспериментальных образцов *Table.* Component composition and properties of experimental samples

Примечание: в таблице приведены данные К_{разм} только для образцов на основе МЖВ, т.к. все образцы на основе ЖС разрушались в процессе водонасыщения

Note: The table shows softening coefficient only for modified liquid glass binder based samples because all pure liquid glass based samples were self-destroyed in a process of water saturation

Благодаря высокой скорости схватывания и набора прочности, изделия на основе МЖВ можно подвергать сушке уже через 30 мин после формования. Принципиальная технологическая схема производства композиционных материалов включает такие стадии, как дозирование сырьевых компонентов, перемешивание их в смесителе, прессование или вибропрессование полученной сырьевой смеси, предварительную выдержку и сушку полуфабрикатов. Полный цикл изготовления изделий составляет 4 ч.

По результатам проведенных исследований можно сделать следующие выводы:

- при использовании портландцемента и этилсиликата-40 в качестве добавок-модификаторов получено жидкостекольное вяжущее, обладающее способностью к объемному твердению и высокими адгезионно-когезионными характеристиками;

- введение этилсиликата-40 в состав МЖВ приводит к достижению высоких физико-механических свойств полученных образцов. При 8,5 мас. % содержании этилсиликата в составе вяжущего предел прочности при сжатии образцов с заполнителем - молотым песком составляет 67 МПа;

- оптимальный состав сырьевой смеси для получения объемно-твердеющего МЖВ вяжущего содержит жидкое стекло – 83 мас. %, портландцемент – 8,5 мас. % и этилсиликат – 8,5 мас. %;

- сушка изделий при максимальной температуре до 200 °С приводит к улучшению структуры вяжущего за счет практически полного удаления органической составляющей этилсиликата, а также дегидратации кремнегеля, приводящей к образованию прочной и водостойкой структуры твердения.

Таким образом, проведенные исследования показали, что модифицированное жидкое стекло может быть применено в качестве вяжущего при производстве самых различных строительных материалов.

Работа выполнена при финансовой поддержке ГЗ «Наука» №1235.

ЛИТЕРАТУРА

- Айлер Р. Химия кремнезема. Растворимость, полимеризация, коллоидные и поверхностные свойства, биохимия. Часть 1. М.: Мир. 1982. 416 с.;
 Aiyler R. Chemistry of silica. Solubility, polymerization, colloid and surface properties, biochemistry. M.: Mir. 1982. 416 p. (in Russian).
- Корнеев В.И., Данилов В.В. Жидкое и растворимое стекло. СПб.: Стройиздат. 1996. 216 с.; Korneev V.I., Danilov V.V. Liquid and soluble glass. SPb.:Stroiyizdat. 1996. 216 p. (in Russian).
- Григорьев П.Н., Матвеев М.А. Растворимое стекло. М.: Гос. Изд-во лит-ры по стойматериалам. 1956. 443 с.; Grigor'ev P.N., Matveev M.A. Soluble glass. М.: Gos. Izdvo lit-ry po stroiymaterialam. 1956. 443 p. (in Russian).
- Михаленко Н.Ю. // Техника и технология силикатов. 2012. Т. 19. № 2. С. 25–28; Mikhaylenko N.Yu. // Tekhnika i tekhnologiya silika-tov. 2012. V. 19. N 2. P. 25–28 (in Russian).
- Сычев М.М. Неорганические клеи. Л.: Химия. 1986. 152 с.; Sychev M.M. Inorganic glues. L.: Khimiya. 1986. 152 p. (in Russian).

Кафедра технологии силикатов и наноматериалов

- Домокеев А.Г. Строительные материалы. М.: Высш. шк. 1989. 495 с.;
 Domokeev A.G. Construction materials. М.: Vyssh. shkola. 1989. 495 p. (in Russian).
- Усова Н.Т., Лотов В.А., Лукашевич О.Д. // Вестн. Томск. гос. архитект.-строит. ун-та. 2013. № 2. Р. 276–284; Usova N.T., Lotov V.A., Lukashevich O.D. // Vestnik Tomskogo gos. arkhitekturno-stroit. universiteta. 2013. N 2. P. 276–284 (in Russian)
- Борсук П.А., Лясс А.М. Жидкие самотвердеющие смеси. М.: Машиностроение. 1979. 255 с.;
 Borsuk P.A., Lyass A.M. The liquid self-hardening mixes. M.: Mashinostroenie. 1979. 255 p. (in Russian).
- Михеенков М.А., Плотников М.В., Лысаченко Н.С. // Строит. материалы. 2004. № 3. С. 35–38; Мікheenkov М.А., Plotnikov М.V., Lysachenko N.S. // Stroit. materialy. 2004. N 3. Р. 35–38 (in Russian).
- Усова Н.Т. Композиционные строительные материалы на основе синтезированных гидросиликатов кальция и шламов водоочистки. Дис. ... к.т.н. Томск.: ТПУ. 2012. 123 с.;

Usova N.T. Composite construction materials on the basis of the synthesized hydrosilicates of calcium and slimes of water purification. Candidate dissertation on technical sciences. Tomsk.: TPU. 2012. 123 p. (in Russian).

- Семченко Г.Д. Золь-гель процесс в керамической технологии. Харьков: БИ. 1997. 144 с.;
 Semchenko G.D. Zol-gel process in ceramic technology. Khar'kov: Biznes Info. 1997. 144 p. (in Russian).
- Сидоров В.И. // Кровельные и изоляционные материалы: прил. к жур.: Строительные материалы, оборудование, технологии XXI века. 2011. № 4. С. 14–17;
 Sidorov V.I. // Krovel'nye i izolyatsionnye materialy :pril. k zhur.: Stroitel'nye materialy, oborudovanie, tekhnologii XXI veka. 2011. N 4. P. 14–17 (in Russian).
- Горшков В.С., Тимашев В.В., Савельев В.Г. Методы физико-химического анализа вяжущих веществ. М.: Высш. школа. 1981. 335 с.;
 Gorshkov V.S., Timashev V.V., Savel'ev V.G. Methods of the physical and chemical analysis of binding substances. M.: Vyssh. shkola. 1981. 335 p. (in Russian).

А.В. Солопченко, А.В. Бабкин, А.В. Кепман, А.А. Сердан

ВЛИЯНИЕ АЭРОЗОЛЬНЫХ КЛЕЕВ НА ПРОЧНОСТНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ УГЛЕПЛАСТИКОВ, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ ИНФУЗИИ

(Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова) e-mail: a.v.solopchenko@gmail.com

Исследовано влияние аэрозольных клеев, используемых при выкладке армирующего наполнителя углепластиковых панелей, на механические характеристики и микроструктуру отвержденного композита. Варьируя количество нанесенного клея и его тип, авторы установили, что остающийся в объеме композиционного материала клей ведет к падению прочностных характеристик при изгибе короткой балки примерно до 20% и до 10% при сжатии.

Ключевые слова: полимерный композиционный материал, аэрозольные клеи, микроструктура, прочность при сжатии, межслоевой сдвиг

ВВЕДЕНИЕ

Полимерные композиционные материалы (ПКМ) уже широко используются во многих сферах. Особенно хорошо они зарекомендовали себя в высокотехнологичных отраслях, таких как авиастроение и космические технологии. Очевидные преимущества ПКМ в их низком по сравнению с металлами весе и сравнимых значениях удельной прочности. Однако механические характеристики ПКМ в большой степени зависят от внутренней архитектуры армирующих элементов, а также качества текстильной заготовки-преформы.

При формовании сложных многослойных деталей из углеродной ткани существует необходимость выкладки углеродной ткани в оснастке и необходимость закрепления слоев относительно друг друга, чтобы не возникло смещений. Для этого зачастую используется несколько подходов. Один из них – это прошивка пакетов нитями [1], однако этот метод приводит к падению прочности при сжатии на 11,5-16%, так как при прошивке нарушается структура армирующих слоев и образуются дополнительные неоднородности в распределении связующего вокруг прошивающих жгутов. Для прошивки необходимо специальное оборудование [2], что сужает сферу применения такого подхода. Более простым в использовании является способ, заключающийся в нанесении термоплавких и аэрозольных клеев между слоями ткани [3]. Также может применяться комбинация прошивки с нанесением термопластичных нетканых материалов [4]. Аэрозольные клеи удобны, так как обеспечивают достаточно легкое и надежное крепление слоев. Однако, клеящий компонент аэрозольного спрея, хотя и распределенный в объеме, все равно остается в материале отвержденного изделия. Поэтому к выбору типа адгезива нужно подходить тщательно и учитывать не только удобство работы с ним и качество скрепления слоев заготовки, но и влияние остающегося в изделии клеящего вещества на механические и другие параметры. Изучение подобного влияния на свойства конечного композиционного материала представляется полезным при выборе клея. Оптимальным будет тот клеевой аэрозоль и таковые его количества, которые не будут ухудшать характеристики материала, но при этом сохранять способность склеивать слои ткани между собой.

Основным клеящим компонентом обычно является термопласт-каучук, растворенный в смеси легколетучих компонентов. Масса сухого остатка подобных клеев обычно колеблется в пределах 20-30 % массовых. Из литературных данных известно, что введение каучуков в эпоксидную матрицу может понижать температуры стеклования, а также влиять на прочностные и упругие характеристики материала [5]. Наиболее чувствительной к введенному клею является полимерная матрица. Влияние на матрицу в составе композита лучше всего может быть оценено исходя из изменений таких физико-механических свойств, как упруго-прочностные свойства при статическом сжатии, а также прочность при изгибе методом короткой балки. Таким образом, целью данной работы было изучение влияния типа и количества наносимого клеящего состава на конечные характеристики модельного углепластикового композита.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Исходные вещества и приготовление образцов

В качестве основных материалов для изготовления модельных панелей ПКМ было выбрано инфузионное эпоксидное связующее Т67 и углеродная ткань 22502 (Саржа 2×2 из волокна HTA/TC33 с поверхностной плотностью 200 г/м², предоставлено ЗАО «ИНУМиТ»). Для исследования влияния были выбраны широкодоступные клеи ЗМ. Клеи в количествах, соответствующих минимально возможному наносу клея при выкладке и максимальному содержанию клея, необходимому при выкладке, наносили вручную на каждый слой ткани (средний поверхностный нанос, а также массовая доля клея в композите приведены в табл. 1). Маркировали образцы в соответствии с типом клея и величиной поверхностного наноса. Так, например, маркировка РМ0,26 означает, что при выкладке использовали аэрозольный клей Photo Mount, а масса нанесенного клея составила 0.26 г/м².

Таблица 1 Массовая доля клея в композите и величина поверхностного наноса *Table 1.* Adhesive weight fraction in a composite and the surface density

	mi	in	max				
Клеи 3М	нанос, г/м ²	ω _{масс} %	нанос, г/м ²	00 _{масс} %			
Photo Mount (PM)	0,26	0,09	2,19	0,77			
Spray Mount (SM)	0,25	0,09	1,78	0,63			
Scotch Weld №77 (SW)	0,21	0,07	1,08	0,38			

Количество наносимого спрея было одинаково, однако масса нанесенного сухого остатка на ткани отличается. Это обусловлено различием в составах спреев. Для сравнения свойств был изготовлен 1 образец без использования клеев. Все модельные панели формовались по стандартной технологии из 16 слоев углеродной ткани, уложенной согласно схеме [(90/0)]_{8s} с геометрическими размерами панели 300×150 мм.

Перед пропиткой вакуумный пакет с тканевой преформой прогревали 30 мин при 80 °C, затем при 40 °C пропитывали пакет связующим и производили выдержку по следующему температурному циклу, рекомендуемому для получения оптимальных свойств ПКМ на данном связующем: выдержка 30 мин при 40 °C \rightarrow нагрев со скоростью 2 °/мин. до 80 °C \rightarrow выдержка 5 ч при 80 °C \rightarrow нагрев со скоростью 2 °/мин. до 120 °C \rightarrow выдержка 6 ч при 120 °C. Содержание связующего в полученных образцах составило 29-30 % массовых, что соответствует объемному содержанию волокна 61-62%.

Методы испытания образцов

Из полученных панелей изготавливали образцы для проведения механических испытаний. Испытания на сжатие проводили согласно стандарту ASTM D6641 [6] на плоских образцах прямоугольной формы в специальной оснастке, позволяющей передавать комбинированную нагрузку на торец и боковые поверхности. Образцы толщиной порядка 3,1 мм, длиной 140±0,3 мм, шириной 12 мм и величиной рабочей зоны 12 мм изготавливались методом прецизионной резки на фрезерном станке с ЧПУ. Испытания проводили на разрывной машине Instron 5985 с датчиком нагрузки 250 кН при скорости перемещения нагружающей плиты 1мм/мин при комнатной температуре. Зависимость нагрузки от перемещения фиксировали в программном обеспечении Bluehill 3. Для каждого типа панели испытывали не менее 7 образцов.

Прочность при изгибе короткой балки определяли в соответствии с ASTM D2344 [7]. Размеры образцов 3,15×6,3×19 мм выбирали исходя из пропорций h×2h×6h. Расстояние между опорами устанавливали равным 4h=12,6 мм. Испытания проводили на разрывной машине Tinius Olsen H5KS с датчиком нагрузки 5 кН. Скорость перемещения нагружающей опоры задавали равной 1 мм/мин. Зависимость нагрузки от перемещения фиксировали в программном обеспечении QMAT. Максимальное кажущееся напряжение сдвига в центральной плоскости композита рассчитывалось из теории балок по уравнению:

$\tau = 3P/4wh$,

где Р – нагрузка при разрушении, w – ширина образца, h – толщина. Для каждого типа панели испытывали не менее 7 образцов.

Микроструктуру композитов изучали при помощи сканирующего электронного микроскопа Tescan Vega3 LMU при ускоряющем напряжении 20 кВ. Торцы образцов шлифовались, а затем подвергались травлению в CH₂Cl₂. Перед съемкой на исследуемую поверхность напыляли тонкий 20-40 нм слой золота для стекания заряда.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Микроструктура

При осмотре отвержденных панелей было обнаружено, что на поверхности композитов, сформованных с использованием Scotch Weld №77, оставались частички клея. Поверхности остальных плит были однородными, без налета. На основании этого было сделано предположение, что клеящее вещество из Scotch Weld №77 не растворимо в эпоксидном связующем T67, а компоненты клеев Photo Mount и Spray Mount растворимы.

Перед тем, как проводить травление композитов, была исследована растворимость сухого остатка клеев в хлористом метилене. Растворение в CH_2Cl_2 происходило по-разному. Клей Photo Mount растворился практически сразу (время порядка 1 мин), Scotch Weld №77 растворялся заметно медленнее и на полное растворение ушло около 5 мин. Сухой остаток клея Spray Mount претерпевал процесс набухания и полностью не растворялся. Такие отличия в поведении могут быть обусловлены различной природой и молекулярной массой каучуков, входящих в состав клеев.

На микрофотографиях СЭМ (рис. 1) образцов с Photo Mount в матрице видны пустоты с диаметром от 0,5 до 1,5 мкм (некоторые пустоты для наглядности обведены белыми окружностями). Причем их количество увеличивается в случае образца с большим содержанием клея. Эти пустоты образовались после растворения каучука в хлористом метилене. Можно предположить, что клей сначала растворяется в эпоксидной матрице во время пропитки, а затем в процессе фазового распада во время отверждения выделяется в виде отдельных частичек микронного размера, что характерно для каучуков [8].



Рис. 1. Образец PM2,19 с вытравленными частицами клея Fig. 1. Sample PM2,19 with etched adhesive particles

В случае клея Scotch Weld №77 на микрофотографиях мелких пустот нет, но присутствуют пустоты с размерами от 25 до 100 мкм, и их распределение очень неравномерно в объёме композита (рис. 2). Отсутствие мелких пустот подтверждает предположение о нерастворимости клея Scotch Weld №77 в эпоксидной матрице. В структуре композита рядом с крупными частицами клея наблюдается увеличенное содержание связующего, вероятно, из-за того, что клеевые агломераты препятствуют его прохождению в процессе пропитки. При увеличении поверхностного наноса с 0,25 до 1,78 г/м² неравномерность микроструктуры усиливается.

На микрофотографиях (рис. 3) композитов, содержащих клей Spray Mount, наблюдается кар-

тина, очень похожая на микроструктуру образцов со Scotch Weld №77. Однако количество агломератов клея, их размеры и вызываемая ими неоднородность структуры менее выражены. Возможно, что частично происходит растворение компонентов Spray Mount в эпоксидной матрице, но без последующего выпадения отдельной фазы каучука.



Рис. 2. Образец SW1,78 с вытравленными частицами клея Fig. 2. Sample PM1,78 with etched adhesive particles



Рис. 3. Образец SM1,08 с вытравленными частицами клея Fig. 3. Sample SM1,08 with etched adhesive particles

Прочность при межслоевом сдвиге

Для образцов, сформованных с использованием клеев, прочность при межслоевом сдвиге падает. Результаты испытаний всех композитов сведены в табл. 2. Как видно из приведенных данных, использование минимально возможного количества клея практически не влияет на прочность при межслоевом сдвиге. Однако при увеличении количества наносимого аэрозоля негативное влияние на прочность композита усиливается.

Наибольшее падение прочности наблюдается для клея Scotch Weld №77, и составляет 20,8%. При использовании двух других типов клеев прочность падает на величину 8,7 % для Spray Mount и 10,4 % для Photo Mount. Подобное понижение характеристик может быть вызвано ухудшением адгезионного взаимодействия эпоксидной матрицы на границе с волокнами, либо снижением способности матрицы выдерживать и перераспределять сдвиговые напряжения при внесении в нее компонентов клея, причем это влияние растет с увеличением содержания клея. Также к понижению прочности приводит наличие клеевых агломератов и неравномерность в распределении связующего.

	Таблица 2
Результаты механических испытаний к	омпозитов
Table 2. Mechanical testing results for co	omposites

- · · · · · · · · · · · · · · · · · · ·						
Маркировка	σ _{сж} , МПа	τ ₁₃ , ΜΠα				
Исходный	734±37	71,9±2.1				
SM0,21	687±44	71,3±2.8				
SM1,08	686±47	65,6±2.1				
PM0,26	713±40	69,0±2.7				
PM2,19	678±43	64,4±2.3				
SW0,25	703±33	69,8±3.7				
SW1,78	651±75	56,9±1.9				

Прочность при статическом сжатии

В табл. 2 приведены результаты, полученные при испытании 7 серий образцов на сжатие. Нормализацию результатов прочности не проводили, так как объемное содержание волокон во всех образцах было практически одинаково, и составляло 61-62%.

Как видно из таблицы, значения прочности композитов после добавления клеев падают на величину от 3 до 11,3 % по сравнению с прочностью исходного композита. Стоит отметить, что в отличие от Photo Mount и Scotch Weld №77, для которых увеличение количества нанесенного клея приводит к поэтапному падению прочности с 713 до 678 МПа и с 703 до 651 МПа соответственно, для Spray Mount при увеличении наноса прочность практически не меняется (687 МПа до, и 686 МПа после).

выводы

Внесение в композиционный материал клеев по-разному отражается на микроструктуре, появляются либо микронного размера равномерно распределенные частицы клея, либо крупные (25-

100 мкм) агломераты. Из приведенных в работе данных видно, что при использовании минимального количества клея прочность существенно не изменяется, тогда как использование клея Scotch Weld № 77 в количестве 1,78 г/м² понижает прочность при межслоевом сдвиге на 20%, а клей 3М Photo Mount понижает на 10 %. Прочность при сжатии падает менее существенно: на 11,3 и 7,7 % соответственно, но увеличивается разброс значений, свидетельствующий о существенной неоднородности образцов с нерастворимым клеем Scotch-Weld № 77. Использование клея Spray Mount позволяет добиться меньшего содержания клея ввиду его меньшей концентрации, также данный клей позволяет осуществлять переклеивание, тогда как Photo mount теряет липкость практически сразу. Падение уровня свойств для клея Spray Mount практически такое же, как и для Photo Mount.

Работа выполнена при финансовой поддержке Правительства Российской Федерации (Минобрнауки России), в рамках Постановления Правительства России от 9 апреля 2010 г. № 218 «О мерах государственной поддержки развития кооперации российских высших учебных заведений и организаций, реализующих комплексные проекты по созданию высокотехнологичного производства» по договору № 02.G25.31.0114, а также при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 14-03-32013 мол а.

ЛИТЕРАТУРА

- 1. Yudhanto A., Watanabe N., Iwahori Y., Hoshi H. // Compos. Sci. Technol. 2013. N 86. P. 52–60.
- 2. Yasui Y, Hori F, Amano M, Takeuchi J. US Patent 5833802. 1998.
- 3. Hufenbach W., Gude M., Protz R., Grothaus R., Kroll S., Feltin D. // Proceedings of 16th International conference on composite materials. Kyoto, Japan. 2007.
- 4. Beier U., Sandler J., Altstädt V., Spanner H., Weimer C. // Composites. Part A. 2009. N 40. P. 1756–1763.
- Tripathi G., Srivastava D. // Mater. Sci. Eng. A. 2007. N 443. P. 262–269.
- 6. ASTM D6641 Standard Test Method for Determining the Compressive Properties of Polymer Matrix Composite Laminates Using a Combined Loading Compression (CLC) Test Fixture.
- 7. ASTM D2344 Standard Test Method for Short-Beam Strength of Polymer Matrix Composite Materials and Their Laminates.
- 8. Inoue T. // Prog. Polym.Sci. 1995. V. 20. P. 119–153.

Химический факультет, Кафедра химической технологии и новых материалов

М.Б. Бегиева*, М.Х. Лигидов*, С.И. Пахомов**

ВЛИЯНИЕ МОДИФИЦИРОВАННОГО N,N-ДИАЛЛИЛАМИНОИЗОГЕКСАНОВОЙ КИСЛОТОЙ NA⁺-МОНТМОРИЛЛОНИТА НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА ПОЛИПРОПИЛЕНА

(*Кабардино-Балкарский госуниверситет, **Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ») e-mail: madibeg@mail.ru

Композиты на основе полипропилена и модифицированного монтмориллонита получены смешением в расплаве на двухшнековом экструдере. Структура полученных композитов исследована с помощью рентгеноструктурного анализа и сканирующей электронной микроскопии. Показано, что по сравнению с ненаполненым полипропиленом, модуль упругости, ударная вязкость, показатель текучести композитов повышается, а время горения и скорость распространения пламени уменьшается.

Ключевые слова: N,N-диаллиламиноизогексановая кислота, композит, полипропилен, модифицированный Na⁺- монтмориллонит

ВВЕДЕНИЕ

В работах [1-6], посвященных проблеме получения нанокомпозитов на основе различных видов полярных полимеров (полиэфиров, полиамидов и других) и монтмориллонита, модифицированного четвертичными аммониевыми основаниями, показана возможность получения интеркалированной и эксфолированной структур. В случае использования полиолефинов успехи в получении нанокомпозитов являются более скромными [7,8]. Для формирования интеркалированной и эксфолированной структур органоглины необходимо использование катионогенного модификатора с не менее чем 16-18 группами CH₂ в основной жирно-алифатической цепи [9] при оптимальной концентрации 25-75% масс.% от катионной обменной емкости (КОЕ) глины. При этом удалось достичь повышения модуля упругости ПЭ на 50%, предела прочности на 20% и возрастания барьерных свойств нанокомпозитов [10-11]. Авторами [12-18] отмечено, что использование слоистого наполнителя в качестве антипирена уменьшает на 30-50% скорость тепловыделения при горении нанокомпозитов относительно ненаполненого полиолефина.

В связи с этим целью нашей работы являлось получение модифицированного монтмориллонита натриевой формы с использованием N,Nдиаллиламиноизогексановой кислоты, структурно отличающейся от ранее исследованных видов четвертичных аммониевых оснований, и изучение влияния наночастиц слоистых силикатов на свойства и структуру нанокомпозитов на основе полипропилена.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследования проводились на гомополимере полипропилена марки PPG 1035-08 (далее ППС), товарное наименование – Ставролен, с индексом показателя текучести расплава (ПТР)=3г/10 мин. В качестве модификатора использовали N,Nдиаллиламиноизогексановую кислоту (ДААКК) с температурой плавления 190±2 °С, которую получали алкилированием α-аминоэтановой кислоты хлористым аллилом по методике [19].

Активированную Na⁺-форму монтмориллонита (Na⁺-MMT) готовили из природной глины месторождения Герпегеж (Россия, Кабардино-Балкарская Республика) по методике [20], катионообменная емкость глины 95 мг-экв/100г глины. Наличие катионов Ca²⁺контролировали по полосам поглощения в ИК спектрах, характерным для кальцита.

Модифицированный Na⁺-ММТ-ДААКК получали адсорбцией на Na⁺-ММТ 30%-ного водного раствора ДААКК.

Композиты получали добавлением 3-7 мас.% модифицированной органоглины в полимер ППС. Готовились сухие смеси компонентов, затем производилось смешение в расплаве на двухшнековом экструдере фирмы "Jiangsu Xinda Science & Technology" с диаметром шнека 20 мм при температуре 210-230 °С и скорости вращения шнека 120-150 об/мин. Затем экструдаты гранулировали и использовались для изготовления соответствующих образцов для исследований.

Образцы для испытаний были получены методом литья под давлением на машине Politest компании Ray-Ran при температуре материального

цилиндра 230-240 °C, температуре формы 100 °C и давлении запирания 8 бар.

Физико-механические испытания проводили по следующим методикам: показатель текучести расплава (ПТР) – ГОСТ 11645-73; ударная вязкость по Изоду – ГОСТ 19109-84; модули упругости, предельная прочность и относительное удлинение при разрыве на образцах в форме двухсторонней лопатки с размерами согласно ГОСТ 112 62-80. Испытания проводили на универсальной испытательной машине Gotech Testing Machine CT-TCS 2000, производство ФРГ, при температуре 293 К и скорости деформации ~ 2·10⁻³ c⁻¹.

Измерения микротвердости *HB* по Шору (шкала D) выполнены согласно ГОСТ 24 621-91 на твердомере модели «Hildebrand после 1 с (максимальная величина *HB*) и 15 с (величина HB после релаксации напряжения) пребывания образца под нагрузкой. Выполнено не менее пяти измерений микротвердости в разных местах поверхности образца на расстоянии не менее 6 мм от точки предыдущего измерения. За результат испытания принимали среднее арифметическое не менее пяти замеров. Образцы для измерения *HB* имели цилиндрическую форму с диаметром 40 мм и высотой 5 мм.

ИК спектры регистрировались на спектофотометре Spekord M-82 в области 4000-400 см⁻¹. Тонко измельченный образец полимера смешивали с порошком КВг и прессовали под большим давлением в прозрачные тонкие диски. Толщина прессуемого диска 1 мм, диаметр 12 мм, пропускание 95 %. Навески во всех случаях были одними и теми же, что позволяло сравнивать результаты спектральных исследований.

Структуру полученных композитов исследовали методами рентгеноструктурного анализа (PCA) на компактном порошковом дифрактометре D2 PHASER и сканирующей электронной микроскопией (СЭМ) Vega 3 TESCAN (Чехия) с рентгеновским детектором для микроанализа X-MAX OXFORD (Великабритания).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

N,N-диаллиламиноизогексановая кислота – мономер, производная форма диаллиламина, в молекулу которого введена карбоксильная группа. На ИК спектре Na⁺-MMT (рис. 1а) присутствуют характерные полосы поглощения 3635 и 3400 см⁻¹ свободной и ассоциированной формы Si-OH, 1635 см⁻¹ (деформационные колебания адсорбированных молекул H₂O), широкая полоса поглощения в области 970–1100 см⁻¹, относящаяся к группам Si-OH и фрагментам Si-O-Si. Практически отсутствуют полосы поглощения в области 1374–1453 см⁻¹, характерные для карбонатной группы.



В

Рис.1. ИК спектр:а - Na⁺-MMT; б - ДААКК; в -спектр модифицированной органоглины Na⁺-MMT-ДААКК

Fig. 1. IR spectrum: a - Na⁺-MMT, δ - DAAKK), B - spectrum of modified organoclay Na⁺-MMT- DAAKK

В ИК спектре модифицированной органоглины Na⁺-MMT–ДААКК (рис. 1в) наблюдается некоторое смещение характерных полос поглощения для свободной и ассоциированной формы Si–OH, широкой полосы поглощения, относящейся к группам Si–OH и фрагментам Si–O–Si. Появляется интенсивная полоса поглощения в области 1453-1460 см⁻¹, характерная для валентных колебаний NH и –СОО⁻ карбоксильной группы. Наличие полярной –СН2–СОО концевой группы в ДААКК способствует проникновению в межслоевое пространство слоистого силиката, и, возможно, что карбоксилат-анион сменил связанный с ним катион на неорганический катион из Na⁺-MMT. На это же указывает и практически полное исчезновение полосы 2630-2640 см-1 от аммонийного катиона (рис. 1б). Достаточно интенсивная полоса поглощения в области 3450 см⁻¹ вызвана присутствием остаточной влаги, ОН-группам Na⁺-MMT и ОНгруппам силиката соответствует полоса поглощения при 3626 см⁻¹. По соотношению интенсивностей этих полос и полос в области поглощения можно предположить, что заряд на атоме азота ДААКК частично погашается за счет увеличения концентрации отрицательно заряженной гидроксильной ОН-группы, которая содержится в Na⁺-ММТ, в силу чего органаглина приобретает гидрофобные свойства. На ИК спектре модифицированной органоглины Na⁺-ММТ-ДААКК (рис. 1в) появляются интенсивные полосы поглощения в области 1329-1577см⁻¹, вызванные деформационными колебаниями метиленовых групп, характерными для длинноалкильного заместителя. Эти предположения были подтверждены методами РСА. На рис. 2 представлены дифрактограммы композита с 5 мас.% органоглины, Na⁺-MMT, содержащего N,N-диаллиламиноизогексановую кислоту и чистого ППС.



Рис. 2. Дифрактограммы, полученные для чистого ППС (1) композита с 5 мас.% органоглины Na⁺-MMT, содержащего ДААКК (2)

Fig. 2. Diffraction patterns obtained for pure PPP (1) and composite with 5 wt.% of organoclay Na^+ -MMT containing DAAKK (2)

Из рис. 2, кривая 2 видно, что для композита ППС с 5 мас.% органоглины свойственно формирование интеркалированной структуры 2Θ =18,53° (d₀₀₁=4,63), 2Θ = 25,31° (d₀₀₁= 3,51), 2Θ = 26,65° (d₀₀₁= 3,34). Результаты РСА подтверждаются снимками СЭМ (рис. 3).



Рис. 3. Снимки СЭМ: a – Na⁺-MMT; б – Na⁺-MMT+ ДААКК; в – композит ППС с 5 мас.% органоглины Fig. 3. SEM images: a - Na⁺ -MMT; b - Na⁺ -MMT+DAAKK; в – composite PPP with 5 wt.% of organoclay

Сравнивая представленные снимки можно, заметить, что частицы глины гомогенно распределены в полимерной матрице в виде маленьких тактоид (рис. 3б). Расстояние между слоями глины в нанокомпозите увеличилось на 2,3 Å по сравнению с монтмориллонитом. Эти данные дополнительно свидетельствуют об образовании интеркалированной структуры композита.

Эффективность модифицирования композита оценивалась по изменению физико-механических свойств (таблица).

При наполнении ППС 3 мас.% органоглины повышаются: ударная вязкость на 14% (без надреза) и на 10% (с надрезом в 5 мм); модуль упругости при изгибе на 11,5%; модуль упругости при растяжении на 11%. В случае наполнения ППС 5 мас.% органоглины повышаются ударная вязкость на 33,5% (без надреза) и на 10,6% (с надрезом в 5 мм); модуль упругости при изгибе и растяжении сохраняются как в предыдущем случае. Дальнейшее увеличение содержания органоглины до 7 мас.% приводит к некоторому уменьшению механических показателей. Интеркалированная структура, формирующаяся в композите, предполагает изменение конформации молекулярных цепей полипропилена, что приводит к более плотной упаковке межфазных областей по сравнению с объемной полимерной матрицей, поэтому во всех случаях относительное удлинение уменьшается.

Таблица 1

	<i>Tuble 1.</i> We chance a properties of composites							
			Ударная	M	Модуль			
G	ПТР.	Тверлость	вязкость по Модуль		упругости	Предел	3.7	Разрывная
Состав	г/10	по Шору.	Изоду,	упругости	при растяже-	текучести.	Удлинение,	прочность.
	мин	D 1/15c	Дж/м² (без	при изгибе,	нии MIIa,	МПа	ε,%	МПа
	MIIII	D 1/100	надр.разр.)/	МПа	(1/10)мм/мин	winu		WIIIu
			(с надр. разр.)					
ППС пром.	3	69/63	4000	800	900/1050	28,5	550	28,5
ППС (экструз.)	4,9	69/65	46500 /2953	950	1100	29,5	550	29,3
ППС (экструз.	1 73	69/6/	26248)/2553	1014	1058/1131	29.3	414	29.3
дважды)	т,75	07/04	20240)/2333	1014	1030/1131	27,5	717	27,5
ППС (экструз.								
дважды)+ 3%	1 59	68/6/	29606/2604	1076	1163/12/15	28.6	17 50	29
органоглины с	4,59	00/04		1070	1103/1243	20,0	17,50	29
ДААКК								
ППС (экструз.								
дважды)+ 5%	1 26	68/61	34912/2770	1141	1174/1264	28.8	10.50	20.2
органоглины с	4,20	08/04		1141	11/4/1204	20,0	19,50	29.2
ДААКК								
ППС (экструз.								
дважды) + 7%	4.07	65/60	25938/27412	1102	1218/1206	28.0	147	20.3
органоглины с	4.07	03/00		1192	1210/1300	20,9	14,7	29,5
ДААКК								

Механические свойства композитов Table 1 Mechanical properties of composites

В заключение нужно отметить, что полученные композиты можно использовать в качестве конструкционных материалов. Наиболее оптимальным является добавление 3-5 мас.% модифицированной органоглины в полипропилен.

ЛИТЕРАТУРА

- Хаширова С.Ю., Мусаев Ю.И., Микитаев А.К., Малкандуев Ю.А., Лигидов М.Х. // Высокомолек. соед. Б. 2009. Т. 51. № 9. С.1723-1728;
 Khashirova S.Y., Musaev Yu.I., Mikitaev A.K., Malkanduev Yu.A., Ligidov M.Kh. // Vysokomolek. Soed. B. 2009. V. 51. N 9. P. 1723-1728 (in Russian).
- Kojima Y., Usuki A., Kawasumi M., Okada A., Kurauchi U., Kamigaito O. // J.Polym.Sci. Polym. Chem. 1993. V. 31. P. 983.
- 3. Kuppa V., Manias E. // Chem.Mater. 2002. V. 14. P. 2171.
- Yao K.J., Song M., Hourston D.J., Luo D.Z. // Polym. 2002. V. 43. P. 1017.
- Davis C.H., Mathias L.J., Gilman J.W., Schiraldi D.A., Shields J.R., Trulove P., Delong H.C. // J. Polym. Sci. Polym. Phys. 2002. V. 40. P. 2661.
- Lee D.C., Jang L.W. // J. Appl. Polym. Sci. 1996. V. 61. P. 1117.
- 7. Hasegawa N., Kawasumi M., Kato M., Usuki A., Okada A. // J. Appl. Polym. Sci. 1998. V. 67. P 87.

- 8. Wang K.H., Choi M.H., Koo C.M., Choi Y.S., Chung I.J. // Polym. 2001. V. 42. P. 9819.
- Xie W., Gao Z., Liu K., Pan W., Vaia R., Hunter D., Singh A. // Termochim. Acta. V. 367. N 1-2. 2001. P. 339-350.
- Ашуров Н.Р., Садыков Ш.Г., Долгов В.В. // Высокомолек. соед. А. 2012. Т. 47. № 9. С. 1403-1408; Ashurov N.R., Sadykov S.H., Dolgov V.V. // Vysokomolek. Soedineniya A. 2012. V. 47. N 9. Р. 1403-1408 (in Russian).
- Антипов Е.М., Гусева М.А., Герасин В.А., Королев Ю.М., Ребров А.В., Fischer Н.R., Разумовская И.В. // Высокомолек. соед. А. 2003. Т. 45. № 11. С. 1874-1884; Antipov E.M., Guseva М.А., Gerasin V.A., Korolev Yu.M., Rebrov A.V., Fischer H.R., Razumovskaya I.V.// Vysokomolek. Soedineniya. A. 2003. V. 45. N 11. P. 1874-1884 (in Russian).
- Микитаев А.К., Каладжян А.А., Леднев О.Б., Микитаев М.А. // Пластм. Массы. 2004. № 12. С. 45-50;
 Mikitaev А.К., Kaladzhyan А.А., Lednyov O.B., Mikitaev M.A. // Plastmassy. 2004. N 12. P. 45-50 (in Russian).
- Микитаев А.К., Каладжян А.А., Леднев О.Б., Микитаев М.А., Давыдов Э.М. // Пластм. Массы. 2005. № 4. С. 36-43;

Mikitaev A.K., Kaladzhyan A.A., Lednyov O.B., Mikitaev M.A., Davydov E.M. // Plastmassy. 2005. N 4. P. 36-43 (in Russian).

- Борисов В.А., Беданоков А.Ю., Кармоков А.М., Микитаев А.К., Микитаев М.А., Тураев Э.Р. // Пластм. Массы. 2007. № 5. С. 30-33;
 Borisov V.A., Bedanokov А.Yu., Karmokov A.M., Mikitaev А.К., Mikitaev М.А., Turaev Е.R. // Plastmassy. 2007. N 5. P. 30-33 (in Russian).
- 15. Бахов Ф.Н. Формирование органофильных слоев на Na+-монтмориллоните и влияние их структуры на совместимость полиоефинов с наполнителем нанокомпозитах. Дис. ... к.х.н. Москва: ИНХС РАН. 2007. 182 с.; Bakhov F.N. Forming organophilic layers on Na+ montmorillonite and influence on their structure on compatibility of polyolefins with filer on nano composites. Candidate dissertation on chemical sciences. M.: TIPS RAS. 2007. 182 p. (in Russian).
- Хаширова С.Ю., Бесланеева З.Л., Мусаев Ю.И., Мусаева Э.Б., Пахомов С.И., Лигидов М.Х. Микитаев А.К. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2011. Т. 54. Вып. 5. С. 86-88;

Khashirova S.Yu., Beslaneeva Z.L., Musayev Yu.I., Musaeva E.B., Pakhomov S.I., Ligidov M.Kh. Mikitaev A.K. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2011. V. 54. N 5. P. 86-88 (in Russian).

- Пекарь С.С., Хаширова С.Ю., Микитаев А.К. // Наукоемкие технологии. 2011. Т. 12. № 10. С. 79-81;
 Pekar S.S., Khashirova S.Yu., Mikitaev А.К. // Naukoemkie tekhnologii. 2011. V. 12. N 10. Р. 79-81 (in Russian).
- Мурзаканова М.А., Борукаев Т.А., Хаширова С.Ю., Микитаев А.К. // Современные проблемы науки и образования. 2013. № 3. С. 48;
 Мигзакапоча М.А., Borukaev Т.А., Khashirova S.Yu., Mikitaev A.K. // Sovremennye problemy nauki i obrazovaniya. 2013. N 3. P. 48 (in Russian).
- Бегиева М.Б., Хараев А.М., Малкандуев Ю.А. Патент РФ № 2529028. 2014;
 Begieva M.B., Kharaev A.M., Malkanduev Yu.A. RF Ра-
- tent N 2529028. 2014 (in Russian).
 20. Clarey M., Edwards J., Tzipursre S.J., Beal G.W., Eisenhour D.D. USA Patent N 6050509. 2001.

Кафедра органической химии и высокомолекулярных соединений

УДК 541.572.7

В.М. Воротынцев, В.М. Малышев, И.В. Воротынцев, С.В. Батталов, Д.Н. Шаблыкин

РАЗДЕЛЕНИЕ И ГЛУБОКАЯ ОЧИСТКА ГАЗОВ ГИБРИДНЫМ МЕМБРАННО -ГАЗОГИДРАТНЫМ МЕТОДОМ

(Нижегородский государственный технический университет им. Р.Е. Алексеева) e-mail: vlad@vorotyn.nnov.ru

Предложен новый гибридный метод для разделения и глубокой очистки газов, основанный на совмещении мембранного газоразделения и газогидратной кристаллизации. Проведено математическое моделирование процесса разделения и глубокой очистки этим методом. Установлено, что кратность очистки гибридным методом зависит от организации отбора продукта через мембрану и с газовыми гидратами.

Ключевые слова: мембрана, газовый гидрат, разделения, гибридный метод, математическое моделирование

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время одним из перспективных методов очистки и разделения газовых смесей может оказаться кристаллизационный метод разделения смесей с использованием газовых гидратов (газогидратная кристаллизация) как самостоятельный метод [1-5], так и в сочетании с другими процессами [6-7]. Газовые гидраты представляют собой твердые кристаллические вещества, которые относятся к клатратным соединениям. Они образуются при соответствующих термобарических условиях из воды (в различных агрегатных состояниях) и газа – гидратообразователя (гидратообразователем могут быть и некоторые летучие органические жидкости).

При разделении смесей методом газогидратной кристаллизации происходит перераспределение компонентов газовой смеси между газовым гидратом и газовой смесью. Для оценки эффективности очистки распределение молекул гидратообразователя в полостях газового гидрата можно характеризовать коэффициентом распределения.

$$K_i = \frac{Q_i P_s}{P_i \sum_i Q_i}, \qquad (1)$$

где Q_i – доля полостей гидрата, заполненных молекулами типа *i*, ΣQ_i – суммарная доля полостей, заполненных молекулами гидратообразователя, P_i – парциальное давление молекул типа *i* в газовой меси, P_s – общее давление газовой смеси. Доля полостей типа *j* заполненных молекулами газа типа *i* определяется из изотермы Лэнгмюра

$$Q_{ij} = \frac{C_{ij} \cdot f_i}{1 + \sum_i C_{ij} \cdot f_i}, \qquad (2)$$

где $f_i = \phi_i \cdot P_i$ — фугитивность газа типа *i*, P_i — его давление, ϕ_i — коэффициент фугитивности, C_{ij} — коэффициенты Лэнгмюра, рассчитанные по сферической ячеечной модели. Если n_j — доля полостей типа *j* в газовом гидрате, то

$$Q_i = \sum_j n_j Q_{ij} \,. \tag{3}$$

Для характеристики перераспределения компонентов газовой смеси при образовании газовых гидратов удобно использовать относительный коэффициент распределения

$$K_{i1} = \frac{K_i}{K_1}, \qquad (4)$$

где компонент смеси с i=1 условно принимаем за основное (очищаемое) вещество.

Подставляя в (4) уравнение (1) можно получить следующее уравнение:

$$K_{i1} = \frac{Q_i P_1}{Q_1 P_i}.$$
(5)

Относительный коэффициент распределения позволяет оценить, будет ли газовый гидрат обогащен (если $K_{il} > 1$), или же обеднен (если $K_{il} < 1$) примесями из очищаемого вещества.

В случае, если относительный коэффициент примеси K_{i1} <1, то газовая фаза обогащается примесью и эффективность разделения падает. Для предотвращения уменьшения эффективности разделения смесей методом газогидратной кристаллизации предложены ряд методов. Например, в работе [7] для повышения эффективности очистки и разделения газовых смесей предложен метод многоступенчатой газогидратной кристаллизации. В работах [8-11] рассмотрено применение трех вариантов газогидратного кристаллизационного метода для глубокой очистки веществ в динамическом режиме: два дискретных (при постоянном давлении и направленная кристаллизация) и непрерывный. На практике часто требуется проводить непрерывное разделение смеси. Для организации непрерывного разделения газовых смесей предложен новый процесс газогидратной кристаллизации – непрерывной газогидратной кристаллизации [11].

Нами предлагается новый способ предотвращения концентрирования примесей в газовой фазе при газогидратной кристаллизации. Для удаления примесей, концентрирующихся в кристаллизаторе в газовой фазе, предложено использовать мембранный метод. Коэффициент распределения на мембране определяется как отношение проницаемостей компонентов $\alpha = S_{M2}/S_{M1}$, где S_{M1} – проницаемость основного вещества, S_{M2} – проницаемость примеси. В случае а>1 примесь концентрируется на выходе из мембраны в полости низкого давления (ПНД), при $\alpha < 1$ примесь концентрируется на входе в мембрану в полости высокого давления (ПВД). Таким образом, гибридный метод очистки, совмещающий газогидратную кристаллизацию и мембранный метод, можно применять для очистки газов, у которых относительный коэффициент распределения $K_{il} < 1$, а коэффициент распределения на мембране $\alpha > 1$.

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Рассмотрим совмещение вышеописанных методов для повышения эффективности метода газогидратной кристаллизации. Схема процесса представлена на рис. 1.



Рис. 1. Схема гибридного мембранно-газогидратного метода Fig. 1. Scheme of the hybrid membrane - gas hydrate method

Газовая смесь M_1 и M_2 поступает в рабочий объем, являющийся газогидратным кристаллизатором и полостью высокого давления (ПВД) мембранного элемента, заполненный парами воды. При этом принимаем, что M_1 – основа, M_2 – примесь. Противоположная входу смеси в рабочий объем стенка является мембраной. Процесс ведется при постоянном давлении газовой смеси, обеспечивающим образование газовых гидратов. Давление паров воды P_w в объеме, равное давлению насыщенного пара, обеспечивает устойчивое образование в нем газовых гидратов. Принимаем P_w =const. Предполагается: M_1 – трудно прони-

кающий через мембрану компонент, но хороший гидратообразователь, M_2 – легко проникающий через мембрану компонент, пары воды также являются трудно проникающим компонентом. При этом часть исходной газовой смеси идет на образование газовых гидратов с коэффициентом распределения $\alpha_1 < 1$ и отбирается в качестве продукта, а часть – отбирается через мембрану с коэффициентом распределения $\alpha_2 > 1$. Давление в полости высокого давления поддерживается постоянным за счет ввода исходной газовой смеси в рабочий объем. При этом газовая смесь полностью перемешивается в кристаллизаторе (ПВД). Для примесного компонента M_2 смеси

$$\alpha_1 = y_1 \cdot \frac{1-x}{(1-y_1)x}; \ \alpha_2 = y_2 \cdot \frac{1-x}{(1-y_2)x'}$$
 (6)

где x – концентрация примеси (M_2) в газовой фазе, y_1 и y_2 – концентрация примеси в газовых гидратах (индекс 1) или на выходе из мембраны в полости низкого давления – ПНД (индекс 2).

Уравнение материального баланса для предложенной системы в газогидратном кристаллизаторе запишется в виде:

 $d(N_0 \cdot x) = -y_1 \cdot dN_1 - y_2 \cdot dN_2 + x_0 \cdot d(N_1 + N_2),$ (7) где N_0 – начальное количество вещества в рассматриваемом объеме кристаллизатора с концентрацией x_0, N_1 – количество вещества с концентрацией примеси y_1 , отобранного с газовыми гидратами, N_2 – количество вещества с концентрацией примеси y_2 , прошедшего через мембрану.

Предполагаем, что

$$N_{2}=p \cdot N_{1}, \text{ т.е. } p=N_{2}/N_{1}$$

Из уравнений (6) имеем:
$$y_{1} = \frac{\alpha_{1} \cdot x}{1 + (\alpha_{1} - 1) \cdot x};$$
$$y_{2} = (\alpha_{2} \cdot x)/(1 + (\alpha_{2} - 1) \cdot x)$$

Тогда уравнение (7) примет вид:
$$N_{o} \cdot dx = -\left(\frac{\alpha_{1} \cdot x}{1 + (\alpha_{1} - 1) \cdot x} + \frac{p \cdot \alpha_{2} \cdot x}{1 + (\alpha_{2} - 1) \cdot x}\right) \cdot dN_{1} + x_{o} \cdot (1 + p) \cdot dN_{1}$$
(8)

Решение уравнения (8) возможно с использованием численных методов [3].

Приближенное решение. Рассмотрим случай глубокой очистки газа, то есть принимаем, что $\alpha_2 \cdot x_o <<1$, а следовательно и $\alpha_2 \cdot x <<1$. При этом уравнение (8) упростится.

 $N_o \cdot dx = [x_o \cdot (1+p) - x \cdot (\alpha_1 + p \cdot \alpha_2)] \cdot dN_1 \quad (9)$

Решаем уравнение (9) методом разделения переменных при начальных условиях: $x=x_o$ при $N_I=0$ и получим выражение для определения концентрации примеси в рассматриваемом объеме в процессе гибридного мембранно-газогидратного метода очистки газа:

 $x = \frac{x_o}{b} \cdot [1 + p - (1 + p - b) \cdot \exp(-b \cdot G)],$ (10) где $G = N_1 / N_0, b = \alpha_1 + \alpha_2 \cdot p.$ Если доля отобранного газовыми гидратами газа в виде продукта равна

 $\theta_{\text{отб}} = \frac{N_1}{(1+p) \cdot N_1 + N_o} = \frac{G}{(1+p) \cdot G + 1},$

то

$$G = \frac{\theta_{\text{отб}}}{1 - (1 + p) \cdot \theta_{\text{отб}}}$$

При этом уравнение (10) примет вид:
$$x = \frac{x_o}{b} \cdot \left[1 + p - (1 + p - b) \cdot \exp\left(-\frac{b \cdot \theta_{\text{отб}}}{1 - (1 + p) \cdot \theta_{\text{отб}}}\right)\right] (11)$$

Зависимость изменения концентрации примеси в кристаллизаторе $F_{con} = x/x_o$ от соотношения отборов газа через мембрану и на образование газовых гидратов *p* приведена на рис. 2.



Рис. 2. Зависимость фактора концентрирования F_{con} от отношения количества вещества, отобранного через мембрану и с газовыми гидратами $p. x_0 = 10^{-4}, G = 1.5$. Кривая 1 - $\alpha_1 = 5$,

 $\alpha_2 = 0,2, p_0 = 0.2$; кривая 2 - $\alpha_1 = 10, \alpha_2 = 0,1, p_0 = 0,1$ Fig. 2. The dependence of concentrating factor F_{con} on the ratio of the amount of substance sampling through the membrane and with gas hydrates p. $x_0 = 10^{-4}, G = 1.5$ curve 1 - $\alpha_1 = 5, \alpha_2 = 0.2, p_0 = 0.2$; curve 2 - $\alpha_1 = 10, \alpha_2 = 0.1, p_0 = 0.1$

Из рис. 2 видно, что с уменьшением p накапливающаяся в кристаллизаторе примесь не успевает отводится через мембрану и концентрация ее в кристаллизаторе увеличивается. При этом, в зависимости от значения p концентрация примеси в объеме может быть как меньше, так и больше исходной. Обозначим за p_o величину p, при которой концентрация примесного компонента в кристаллизаторе не изменяется и равна исходной концентрации x_o . Это возможно в том случае, когда количество примеси, концентрирующейся в кристаллизаторе, равно ее количеству, отобранному через мембрану. Значение p_o можно найти из уравнения (8) при условии, что dx=0:

$$p_o = \frac{\alpha_1 / [1 + (\alpha_1 - 1) \cdot x_o] - 1}{1 - \alpha_2 / [1 + (\alpha_2 - 1) \cdot x_o]}$$
(12)

Численное решение. Уравнение (8) решаем методом разделения переменных при начальных условиях $x=x_0$ при $N_1=0$. В результате интегрирования из уравнения (8) получим

$$\int_{x_0}^{x} \frac{dx}{f(x)} = \frac{N_1}{N_0} = G,$$
 (13)

где

$$f(x) = -\left(\frac{\alpha_1 \cdot x}{1 + (\alpha_1 - 1) \cdot x} + \frac{p \cdot \alpha_2 \cdot x}{1 + (\alpha_2 - 1) \cdot x}\right) + x_o \cdot (1 + p) \quad (14)$$

Интегрирование уравнения (13) проводим численными методами и в результате получим зависимость концентрации примесного компонента M_2 в рассматриваемом объеме кристаллизатора от количества смеси, перешедшей в газовые гидраты. Обозначим фактор концентрирования примеси в объеме кристаллизатора:

$$x/x_0 = F_{con}(G) \tag{15}$$

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Из уравнения (12) видно, что p_o существенно зависит от начальной концентрации примеси в полости высокого давления и коэффициентов распределения, но концентрация примеси в исходной газовой смеси влияет на величину р₀ только при $x_0 > 0.005$. При этом, с увеличением α_1 меньше примеси переходит в газовые гидраты и уменьшается количество вещества, отобранного через мембрану без изменения концентрации в кристаллизаторе, а следовательно и ро. При возрастании α_2 больше примеси отводится через мембрану и меньше ее накапливается в кристаллизаторе, а следовательно, возрастает количество вещества, отобранного с газовыми гидратами без изменения концентрации в кристаллизаторе, а значит и p_o – уменьшается.

Если с газовыми гидратами отбирается продукт с концентрацией $y_1 = \alpha_1 \cdot x$, то кратность очистки для такого гибридного метода равна $F_{hyd} = x_o/y_1 = 1/(F \cdot \alpha_1)$. На рис. З приведена зависимость кратности очистки гибридным методом от доли отбора продукта для различных условий проведения процесса очистки.

Видно, что при изменении соотношения между отбором газовой смеси через мембрану и с газовыми гидратами, изменяется и характер концентрирования примеси в объеме кристаллизатора. Например, при постоянном соотношении отборов через мембрану и с газовыми гидратами, т.е. p=const (кривые 1 и 2), с возрастанием отбора вещества с газовыми гидратами, возрастает и отбор примеси через мембрану. При этом для случая $p > p_0$ возрастает отбор вещества через мембрану и существенно уменьшается концентрация примеси в объеме кристаллизатора. Это приводит к тому, что кратность очистки возрастает с увеличением отбора продукта и выходит на стационарный уровень, при котором количество примеси, поступающей в кристаллизатор после разделения при образовании газовых гидратов и отводимой через мембрану, становится одинаковой. Если же процесс проводить при постоянной доле отбора смеси с газовыми гидратами, т.е. *G=const*, то при малых степенях отбора продукта из-за интенсивного отбора примеси через мембрану концентрация ее в кристаллизаторе существенно уменьшается. При этом эффективность очистки может быть существенно выше, чем в первых двух случаях. Но с ростом отбора вещества с газовыми гидратами уменьшается отбор через мембрану, и накапливающаяся в кристаллизаторе примесь не успевает отбираться через мембрану. Эффективность разделения падает и становится существенно меньше, чем в первых двух случаях. Следовательно, случай 3 предпочтительней, когда нужна высокая эффективность очистки, но не важен высокий выход продукта.



Рис. 3. Зависимость кратности очистки от доли отобранного продукта. $\alpha_1 = 0,2; \ \alpha_2 = 10; \ x_0 = 10^{-4}; \ p_0 = 0,09. \ 1 - p = 0,3; \ 2 - p = 0,5; \ 3 - G = 1,5$

Fig. 3. The dependence of the multiplicity purification on the fraction of the sampling product. $\alpha_1 = 0.2$; $\alpha_2 = 10$; $x_0 = 10^{-4}$; $p_0 = 0.09$. 1 - p = 0.3; 2 - p = 0.5; 3 - G = 1.5

Из приведенных данных следует, что в зависимости от задачи можно использовать тот или иной режим отбора продукта.

Из рис. 4 видно, что при p=0,5 кратность очистки F_{hyb} возрастает с ростом доли отбора (кривая 1), а при p=0.05 – убывает (кривая 2). Разный характер поведения кривых обусловлен следующим. В случае 1 (кривая 1) отношение отборов газовой смеси через мембрану и с газовыми гидратами $p>p_0$. При этом через мембрану переходит больше примеси, чем накапливается в кристаллизаторе, и концентрация примеси в нем меньше исходной, а с ростом отбора продукта она уменьшается. Это приводит к тому, что кратность очистки возрастает с увеличением доли отбора продукта. В случае 2 (кривая 2) $p<p_0$. При этом примесь в кристаллизаторе не успевает отбираться через мембрану и концентрация ее становится больше исходной. Кратность очистки при этом уменьшается.

Чем больше p отличается от p_0 , тем большее значение кратности очистки достигается (рис. 4).



Рис. 4. Зависимость кратности очистки от доли отбора через мембрану θ_s : $x_0 = 0,1$; $p_0 = 0,21$; $\alpha_1 = 0,1$; $\alpha_2 = 10$; кривая 1 - p = 0,5; кривая 2 - p = 0,05Fig. 4. The dependence of the multiplicity purification on the

fraction sampling through the membrane θ_s : $x_0 = 0.1$; $p_0 = 0.21$; $\alpha_1 = 0.1$; $\alpha_2 = 10$; curve 1 - p = 0.5; curve 2 - p = 0.05

выводы

Накопление примесей в кристаллизаторе при очистке веществ методом газогидратной кристаллизации приводит к существенному снижению эффективности этого процесса. Для повышения эффективности очистки и разделения газовых смесей при сохранении высокого выхода чистого продукта предложен гибридный метод, включающий метод газогидратной кристаллизации и мембранное газоразделение для предотвращения концентрирования примесей в кристаллизаторе. При этом часть исходной газовой смеси идет на образование газовых гидратов с коэффициентом распределения $\alpha_l < l$, а часть – отбирается через мембрану с коэффициентом распределения $\alpha_2 > 1$. Постоянное давление в кристаллизаторе поддерживается за счет постоянного ввода газовой смеси исходного состава.

Анализ предложенной модели гибридного мембранно-газогидратного метода разделения газов свидетельствует о том, что применение мембранных методов при газогидратной кристаллизации позволяет существенно повысить эффективность процесса газоразделения. Кратность очистки гибридным методом зависит от организации отбора продукта через мембрану и с газовыми гидратами, так как при изменении соотношения между отбором примеси через мембрану и с газовыми гидратами, изменяется характер концентрирования примеси в кристаллизаторе.

Работа выполнена при поддержке гранта Российского Фонда Фундаментальных Исследований № 13-08-00687-а. Математическое моделирование проведено в рамках выполнения государственных работ в сфере научной деятельности в рамках базовой части государственного задания Минобрнауки России (№ 2014/133).

ЛИТЕРАТУРА

- 1. Kumar R., Englezos P., Moudrakovski I., Ripmeester J.A. // AIChE Journal. 2009. V. 55. P. 1584–1594.
- Vorotyntsev V.M., Malyshev V.M. // Russ. Chem. Rev. 1998. V. 67. P. 81–92.
- 3. Vorotyntsev V.M., Malyshev V.M. //Russ. Chem. Rev. 2011. V. 80. P. 971–991.
- Vorotyntsev V.M., Malyshev V.M. // Russ. J. Phys. Chem. A. 1999. V. 73. N 10. P. 1704–1707.
- Воротынцев В.М., Малышев В.М. // Доклады РАН. 2000. Т. 372. № 2. С. 192–194.; Vorotyntsev V.M., Malyshev V.M. // Doklady Akademii Nauk. 2000. V. 372. N 2. Р. 192–194. (in Russian)
- 6. **Babu P., Kumar R., Linga P.** // Inter. J. of Green House Gas Control. 2013. 17. P. 206–213.
- 7. Linga P., Adeyemo A., Englezos P. // Environ. Sci. Technol. 2008. 42. P. 315–320.
- 8. Vorotyntsev V.M., Malyshev V.M., Taraburov P.G. // Russ. J. Phys. Chem. A. 2001. V. 75. N 1. P. 121–125.
- Vorotyntsev V.M., Malyshev V.M., Taraburov P.G., Mochalov G.M. // Theor. Found. Chem. Eng. 2001. V. 35. N 2. P. 119–123.
- Vorotyntsev V.M., Malyshev V.M., Taraburov P.G., Mochalov G.M. // Theor. Found. Chem. Eng. 2001. V. 35. N 5. P. 513–515.
- Vorotyntsev V.M., Malyshev V.M. // Russ. J. Phys. Chem. A. 2011. V. 85. N 11. P. 1990–1994.

Н.П. Петрова, В.С. Абруков, Н.А. Тарасов, Н.И. Кольцов

ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ ПРОЦЕССА ГОРЕНИЯ РЕЗИНЫ НА ОСНОВЕ БУТАДИЕН-НИТРИЛЬНОГО КАУЧУКА С ПОМОЩЬЮ ИСКУССТВЕННЫХ НЕЙРОННЫХ СЕТЕЙ

(Чувашский государственный университет им. И.Н. Ульянова) e-mail: koltsovni@mail.ru

С помощью искусственных нейронных сетей исследовано влияние температуры и комбинаций антипиренов на процесс горения резины на основе каучука БНКС-40АМН.

Ключевые слова: резина, бутадиен-нитрильный каучук, горение, комбинации антипиренов, искусственные нейронные сети

В работе [1] изучены кинетические закономерности процесса горения резины на основе бутадиен-нитрильного каучука БНКС-40АМН в зависимости от вводимых в нее различных комбинаций антипиренов. В настоящей статье приведены результаты исследования влияния температуры и комбинаций различных антипиренов на процесс горения данной резины с помощью искусственных нейронных сетей (ИНС) [2,3].

Процесс горения изучался путем измерения во времени высоты несгоревшей части стандартных образцов резины, облучаемых лучом газового молекулярного лазера ЛГ-25 при трех температурах лучеиспускания (340, 635, 785 °C) с фиксацией температуры горения [1]. Согласно [4], как правило, в качестве антипиренов берутся вещества, которые разлагаются с высоким теплопоглощением и температурой разложения, близкой к температуре горения соответствующего полимера. Поэтому, по справочникам [5-7] нами были определены температуры и тепловые эффекты разложения антипиренов (табл. 1), на основе которых рассчитывались суммарные теплоты разложения комбинаций антипиренов (табл. 2), которые использовались при построении ИНС-модели для аппроксимации экспериментальных данных и исследования влияния различных комбинаций антипиренов, а также суммарной теплоты разложения этих комбинаций на процесс горения резины.

Таблица 1

Антипирен	Реакция термического разложения	Температура нача- ла разложения Т _р , °C	Тепловой эффект разложения, кДж/моль
Гидроксид	$Al(OH)_3 = Al_2O_3 \cdot H_2O$ (бемит)+2 H_2O	230	-152,0
алюми-ния, Al(OH) ₃	$Al_2O_3 \cdot H_2O$ (бемит)+2 $H_2O =$ = γ - Al_2O_3 + H_2O	500	-147,8
Борат бария, ВаО· 3B ₂ O ₃ ·4H ₂ O	$BaO \cdot 3B_2O_3 \cdot 4H_2O \rightarrow BaO + 3B_2O_3 + 4H_2O$	205	-2825,3
Хлорпарафин ХП-1100, С _n H _{2n+2-x} Cl _x	$C_nH_{2n+2-x}Cl_x \rightarrow C_nH_{2n+2-2x} + xHCl\uparrow$	290	-49,5
Триоксид сурьмы,	Sb_2O_3 (тв.) $\rightarrow Sb_2O_3$ (ж.)	655	-110,0
Sb_2O_3	$Sb_2O_3(ж.) \rightarrow Sb_2O_3(п.)$	1550	-74,5
Взаимодействие триоксида сурьмы с хлористым водо- родом	$Sb_2O_3 + 2HCl \rightarrow 2 SbOCl + H_2O$	300	+103,74 +207,5
Оксихлорид сурьмы, SbOCl	$3SbOCl \rightarrow Sb_2O_3 + SbCl_3\uparrow$	300	-115,54
Трихлорэтил- фосфат, ТХЭФ	$\begin{array}{l} n(ClCH_2CH_2O)_3PO \rightarrow 3nHCl + \\ (-O-(O)P(OH)-O-)_n + C_{6n}H_{8n} \end{array}$	320	-52,8

Температуры и тепловые эффекты разложения антипиренов *Table 1*. Temperatures and thermal effects of retardants decomposition

Table 2. The heat of decomposition of retardants combinations									
Комбинация анти- пиренов	Реакции разложения	Содер антипи рез мас.ч.	жание ирена в ине моль	Тепловой эффект раз- ложения, кДж/моль	Теплота разложения, кДж	Суммарная теп- лота разложения Q, кДж			
	$\begin{array}{c} \textbf{XII-1100:}\\ C_nH_{2n+2-x}Cl_x \rightarrow C_nH_{2n+2-2x} + \\ +xHCl\uparrow \end{array}$	20	0,018	-49,5	-0,891				
	$\begin{array}{c} \mathbf{Sb_2O_3:}\\ \mathrm{Sb_2O_3}+2\mathrm{HCl} \rightarrow 2 \ \mathrm{SbOCl} +\\ +\mathrm{H_2O} \end{array}$	10	0,034	+103,74	+3,527				
	$\begin{array}{c} \mathbf{Sb_2O_3:} \\ \mathbf{3SbOCl} \rightarrow \mathbf{Sb_2O_3} + \mathbf{SbCl_3} \uparrow \end{array}$	10	0,034	-115,54	-3,928	-7,465			
XП-1100 + Sb ₂ O ₃	$\mathbf{Sb}_{2}\mathbf{O}_{3}$: $\mathbf{Sb}_{2}\mathbf{O}_{3}$ (тв.) \rightarrow $\mathbf{Sb}_{2}\mathbf{O}_{3}$ (ж.)	10	0,034	-110,0	-3,740				
	Sb_2O_3 : $Sb_2O_3 (ж.) \rightarrow Sb_2O_3 (п.)$	10	0,034	-74,5	-2,533				
	$\begin{array}{c} \textbf{XII-1100:}\\ C_nH_{2n+2-x}Cl_x \rightarrow C_nH_{2n+2-2x} + \\ +xHCl\uparrow \end{array}$	20	0,018	-49,5	-0,891				
XП-1100 + Al(OH) ₃	$Al(OH)_3$: Al(OH)_3 = Al_2O_3 · H_2O (бе- мит)+2H_2O	20	20/78=0 ,256	-152,0	-38,912	-77,64			
	$Al(OH)_3:$ Al ₂ O ₃ ·H ₂ O (бемит)+2H ₂ O = γ -Al ₂ O ₃ +H ₂ O	20	0,256	-147,8	-37,837				
	$\begin{array}{l} \textbf{Al}(\textbf{OH})_3\text{:}\\ \text{Al}(\text{OH})_3 = \text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{H}_2\text{O} \text{ (fge-}\\ \text{мит})+2\text{H}_2\text{O} \end{array}$	30	0,385	-152,0	-58,520				
	$Al(OH)_3:$ Al ₂ O ₃ ·H ₂ O (бемит)+2H ₂ O = = γ -Al ₂ O ₃ +H ₂ O	30	0,385	-147,8	-56,903				
Аl(OH) ₃ + борат бария + ТХЭФ	$BaO \cdot 3B_2O_3 \cdot 4H_2O:$ $BaO \cdot 3B_2O_3 \cdot 4H_2O \rightarrow BaO + +3B_2O_3 + 4H_2O$	10	10/434= 0,023	-2825,3	-65,0	-182,321			
	TXЭФ: $n(ClCH_2CH_2O)_3PO \rightarrow$ $\rightarrow 3nHCl +$ +(-O-(O)P(OH)-O-) _n + +C _{6n} H _{8n}	15	15/285, 5 = 0,042	-52,8	-2,218				
	$\begin{array}{c} \textbf{XII-1100:}\\ C_nH_{2n+2-x}Cl_x \rightarrow C_nH_{2n+2-2x} + \\ +xHCl\uparrow \end{array}$	20	0,018	-49,5	-0,891				
ХП-1100 + борат бария + Al(OH) ₃	$\begin{array}{c} \textbf{BaO} \cdot \textbf{3B}_2\textbf{O}_3 \cdot \textbf{4H}_2\textbf{O} \text{:} \\ \textbf{BaO} \cdot \textbf{3B}_2\textbf{O}_3 \cdot \textbf{4H}_2\textbf{O} \rightarrow \textbf{BaO} + \\ + \textbf{3B}_2\textbf{O}_3 + \textbf{4H}_2\textbf{O} \end{array}$	10	0,023	-2825,3	-65,0	-44,265			
	$\begin{array}{l} \textbf{Al}(\textbf{OH})_3\text{:}\\ Al(OH)_3 = Al_2O_3 \cdot H_2O(\textit{fce-}\\ MUT)+2H_2O \end{array}$	10	0,128	-152,0	-19,456				
	$\begin{array}{rl} & Al(OH)_{3}:\\ Al_{2}O_{3} \cdot H_{2}O \; (\textit{бемит}) + 2H_{2}O \\ & = -\gamma - Al_{2}O_{3} + H_{2}O \end{array}$	10	0,128	-147,8	-18,918				

Теплоты разложения комбинаций антипиренов *Table 2.* The heat of decomposition of retardants combination

Основными факторами, влияющими на процесс горения резины, были выбраны: температуры лучеиспускания (T_n) лазера и горения (T_r) резины, общее содержание антипиренов (m) в об-

разце и суммарная теплота разложения (Q) комбинаций антипиренов. Целевой функцией являлась относительная высота несгоревшей части образцов резины (h/h_o). Причем, чем меньше значе-

ние h/h_o, тем меньше эффективность действия антипиренов На основе экспериментальных данных [1] с использованием эмулятора ИНС, встроенного в аналитическую платформу Deductor (разработчик - ООО «Аналитические технологии» - Base Group Lab, г. Рязань), была создана многофакторная ИНС-модель (методика создания ИНС-моделей описана в руководстве к аналитической платформе, размещенном на сайте www.basegroup.ru). Полученная ИНС-модель описывает исходные экспериментальные данные со средне-квадратичной ошибкой 0,04%, не превышающей ошибки эксперимента [1], что свидетельствует об адекватности и возможности ее использования для исследования влияния различных факторов на закономерности процесса горения резины.

На рис. 1,2 приведены полученные на основе ИНС-модели зависимости относительной высоты несгоревшей части образца резины (h_{расч}/h_o) от различных факторов.



Рис. 1. Зависимости h_{расч}/h_o(Q) на второй (а) и пятнадцатой (б) секундах процесса горения образцов резины при m=30 мас.ч., T_л =785 °C, T_г =1098 °C

Fig. 1. Dependences $h_{calc}/h_o(Q)$ at the second (a) and fifteenth (6) seconds process of burning rubber samples at m = 30 wt. part., $T_r = 785$ °C, $T_b = 1098$ °C



Рис. 2. Зависимости $h_{pacu}/h_o(Tr)$ на второй (а) и пятнадцатой (б) секундах процесса горения образцов резины при m=30 мас.ч., Q = -7,5 кДж, T_л =785 °C Fig. 2. Dependences $h_{calc}/h_o(Tb)$ at the second (a) and fifteenth (b) seconds process of burning rubber samples at m = 30 wt. part.,

 $Q = -7,5 \text{ kJ}, T_r = 785 \text{ }^{\circ}\text{C}$

Из рис. 1 видно, что зависимости h_{расч}/h_o(Q) существенно нелинейны и проходят через минимум, который смещается в сторону уменьшения (по абсолютной величине) эндотермической теплоты разложения Q комбинаций антипиренов при увеличении времени с начала горения образца. Анализ этих зависимостей показывает, что на начальном этапе горения (рис. 1а) менее эффективны комбинации антипиренов с Q<-100 кДж, т.е. те комбинации, разложение которых сопровождается наибольшим поглощением тепла. На конечном этапе процесса горения (рис. 1б) менее эффективны комбинации антипиренов с Q>-100 кДж. На промежуточном же этапе (t=8 c) наименее эффективны комбинации антипиренов с -120 кдж<Q<-70 кДж. Такой же различный характер в разные моменты времени наблюдается при горении образцов резины для зависимостей h_{расч}/h_o(T_г) (рис. 2). На начальном этапе горения увеличение Т_г не приводит к возрастанию скорости процесса горения (рис. 2а). На конечном этапе горения наблюдается увеличение скорости процесса горения с ростом Т_г (рис. 2б). Следовательно, эффективность действия комбинаций антипиренов различна на разных этапах процесса горения. Что касается зависимостей

 $h_{pacy}/h_{o}(t)$ и $h_{pacy}/h_{o}(T_{\pi})$, то они имеют убывающую форму, а зависимости h_{расч.}/h_o(m) - возрастающую форму, что согласуется с общепринятыми представлениями о процессах горения [4] и влиянием на них содержания антипиренов в резине.

выводы

Путем исследования процесса горения резины на основе каучука БНКС-40АМН с помощью искусственных нейронных сетей установлены: экстремальная, проходящая через минимум, зависимость относительной высоты несгоревшей части образцов резины от суммарной теплоты разложения комбинаций антипиренов; возрастающий характер зависимости высоты несгоревшей части образцов резины от температуры горения на начальном этапе и убывающий на конечном этапе процесса горения, что объясняется интенсивным разложением антипиренов в начале и прекращением антигасящего их действия к концу процесса горения.

ЛИТЕРАТУРА

1 Петрова Н.П., Тарасов Н.А., Ушмарин Н.Ф., Резников М.С., Кольцов Н.И. // Изв. вузов. Химия и хим. технол. 2014. Т. 57. Вып. 4. С. 52-55;

Russian).

Кафедра физической химии и высокомолекулярных соединений

Petrova N.P., Tarasov N.A., Ushmarin N.F., Reznikov M.S., Koltsov N.I. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2014. V. 57. N 4. P. 52-55 (in Russian).

- 2. Горбань А.Н., Россиев Д.А. Нейронные сети на персональном компьютере. Новосибирск: Наука. 1996. 276 с.; Gorban A.N., Rossiev D.A. Neuronal networks on personal computer. Novosibirsk: Nauka.1996. 276 p. (in Russian).
- Абруков В.С., Абруков С.В., Карлович Е.В., Семенов 3. Ю.В. // Вестн. Чувашск. ун-та. 2013. № 3. С. 46-52; Abrukov V.S., Abrukov S.V., Karlovich E.V., Semenov Yu.V. // Vest. Chuvash.Un-ta. 2013. N 3. P. 46-52 (in Russian).
- 4. Асеева Р.М., Заиков Г.Е. Горение полимерных материалов. М.: Наука. 1981. 280 с.; Aseeva R.M., Zaikov G.E. Combustion of polymeric materials. M.: Nauka. 1981. 280 p. (in Russian).
- 5. Рабинович В.А., Хавин З.Я. Краткий химический справочник. Л.: Химия. 1991. 432 с.; Rabinovich V.A., Khavin Z.Ya. Brief chemical handbook. L.: Khimiya. 1991. 432 p. (in Russian).
- 6. Ефимов А.И. Свойства неорганических соединений. Справочник. Л.: Химия. 1983. 392 с.; Efimov A.I. Properties of inorganic compounds. Handbook. L.: Khimiya. 1983. 392 p. (in Russian).
- 7. Гурвич Л.В. Энергия разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и сродство к электрону. М.: Наука. 1974. 351 c.:

Gurvich L.V. Energy of break of chemical bonds. Ionization potentials and electron affinities. M.: Nauka. 1974. 351 p. (in

УДК 66.047.7

О.С. Натареев, Н.Р. Кокина, С.В. Натареев

ТЕПЛОПЕРЕНОС В ПРОЦЕССЕ КОНВЕКТИВНОЙ СУШКИ ВЛАЖНОГО МАТЕРИАЛА

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

Приводится математическая модель теплопереноса в процессе сушки влажного материала. Адекватность модели проверена на примере сушки глины.

Ключевые слова: сушка, камерная сушилка, математическая модель

Для анализа сушки важно знать закономерности изменения влажности и температуры материала от времени процесса. Вид уравнений переноса влаги и теплоты определяется характером допущений, сделанных при постановке задачи. Например, для термолабильных материалов необходимое время сушки может определяться кинетикой прогрева материала. В этом случае для описания распространения теплоты во влажном теле можно воспользоваться уравнением теплопроводности [1]. Математическое описание взаимосвязанного тепломассопереноса в капиллярнопористых материалах включает обычно два дифференциальных уравнения: уравнение влагопроводности с источником, учитывающим дополнительный поток влаги за счет термодиффузии, и уравнение теплопроводности со стоком теплоты, вызванным локальным испарением влаги. Решения данной задачи для изотропных тел правильной геометрической формы, помещенных в среду с постоянными параметрами, имеют довольно громоздкий вид, что существенно затрудняет анализ реального процесса сушки [2]. Более глубокому пониманию физической сущности явлений, протекающих в процессе сушки, способствуют математические модели, учитывающие углубление внутрь тела зоны испарения [3], влияние на теплоперенос испарения свободной влаги с поверхности тела [4] и другие модели, обзор которых можно найти в работах [1,4-8]. В реальных условиях в процессе сушки наблюдается изменение влагосодержания и температуры не только материала, но и сушильного агента. При этом на скорость процесса могут оказывать влияние объемы твердой и газовой фаз, поступающих в аппарат, а также характер их движения в сушильной камере. Ранее в работе [9] получено аналитическое решение задачи нестационарной влагопроводности в частице сферической формы при граничных условиях третьего рода, в которых влагосодержание среды x_2 задается в виде функции, зависящей от времени процесса τ, а в качестве закона $x_{2}=f(\tau)$ используется уравнение материального баланса аппарата идеального смешения проточного типа. Данная работа является продолжением вышеуказанных исследований и посвящена изучению процесса нагревания влажного материала. На первых стадиях сушки температура материала обычно быстро повышается от начальной температуры до температуры мокрого термометра среды. После периода прогрева материала наступает период постоянной скорости сушки (I период), в котором температура материала остается постоянной. Рассмотрим последующий период падающей скорости сушки (II период), характеризующийся повышением температуры материала до температуры сушильного агента. Исследования тепловых характеристик различных высушиваемых материалов, выполненные в работах [1,5,6], показали, что теплопроводность, теплоемкость, температуропроводность материалов не являются величинами постоянными, а зависят от влагосодержания материала. Значительное изменение этих величин происходит обычно в первый период сушки. Поэтому для второго периода сушки допустим, что уменьшение влагосодержания материала практически не влияет на изменение тепловых коэффициентов, и для расчетов примем их усредненные значения. В этом случае для описания процесса переноса теплоты внутри тела может быть использовано дифференциальное уравнение теплопроводности с постоянным коэффициентом температуропроводности. Необходимые для решения этого уравнения начальные параметры сушильного агента и влажного материала принимаются равными параметрам на выходе из первого периода сушки. Между шаровой поверхностью материала и сушильным агентом происходит теплообмен по закону Ньютона. Поверхность шара равномерно нагревается в условиях постепенного повышения температуры сушильного агента (симметричная задача). Структура потока газовой фазы в сушилке описывается моделью идеального перемешивания. Через наружную поверхность теплоизолированной сушильной камеры происходит потеря теплоты в окружающую среду.

Математическое описание процесса нагревания материала в сушилке проточного типа для периода падающей скорости сушки включает следующие уравнения:

- уравнение нестационарного теплопереноса в шаровой частице:

$$\frac{\partial t(r,\tau)}{\partial \tau} = a \left[\frac{\partial^2 t(r,\tau)}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial t(r,\tau)}{\partial r} \right]; \quad (1)$$

- уравнение теплового баланса:

$$V_{z}\rho_{z}c_{z}\frac{dt_{z}(\tau)}{d\tau}+V_{M}\rho_{an,M}c_{an,M}\frac{dt_{cp}(\tau)}{d\tau}+V_{M}\rho_{an,M}\varepsilon r*\frac{du_{cp}(\tau)}{d\tau}=$$

= $G_{z}c_{z}[t_{z,ax}-t_{z}(\tau)]-K_{o,c}F_{an}[t_{z}(\tau)-t_{o,c}(\tau)];$ (2)
- начальные и граничные условия:

$$t(r,0) = t_{cp}(0) = t_{cp.0};$$
(3)

$$\frac{\partial t(0,\tau)}{\partial r} = 0; \qquad (4)$$

$$\lambda \frac{\partial t(r_0, \tau)}{\partial r} = \alpha [t_2(\tau) - t(r_0, \tau)]; \qquad (5)$$

$$t_{2}(0) = t_{2.0};$$
 (6)

$$u_{cp}(0) = u_{cp.\kappa p}. \tag{7}$$

- уравнение для расчета средней температуры по объему шара:

$$t_{cp}(\tau) = \frac{3}{r_0^3} \int_0^{r_0} r^2 t(r,\tau) dr, \qquad (8)$$

где a – коэффициент температуропроводности, M^2/c ; c – удельная теплоемкость, Дж/(кг·К); G – массовый расход, кг/с; K – коэффициент теплопередачи, Вт/(M^2 ·К); r – радиальная координата внутри частицы, м; r_0 – радиус частицы, м; V – объем, M^3 ; r^* – удельная теплота испарения, Дж/кг; t – температура, К; u – влагосодержание материала, кг/кг; α – коэффициент теплоотдачи, Вт/(M^2 ·К); ε – критерий фазового превращения; ρ – плотность, кг/ M^3 ; λ – коэффициент теплопроводности, Вт/(M·К); τ – время, с; индексы: an – аппарат; en – влажный; ex – входящий; z – газ; κp – критический; *м* – материал; *о.с* – окружающая среда; *ср* – средний; 0 – начальный.

В работе [9] было получено решение задачи внутреннего влагопереноса в сферической частице в период падающей скорости сушки. Математическая постановка задачи имела вид:

$$\frac{\partial u(r,\tau)}{\partial \tau} = k \left[\frac{\partial^2 u(r,\tau)}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial u(r,\tau)}{\partial r} \right]; \quad (9)$$

$$u(r,0) = u_{cp.\kappa p}(0) = u_{cp.\kappa p};$$
 (10)

$$\frac{\partial u(0,\tau)}{\partial r} = 0; \qquad (11)$$

$$\beta \Big[x_n(\tau) - x_{\varepsilon}(\tau) \Big] = -k \frac{\partial u(r_0, \tau)}{\partial r}; \qquad (12)$$

$$u = Ex_{e}; \qquad (13)$$

$$V_{z}\rho_{z}\frac{dx_{z}(\tau)}{d\tau}+V_{M}\rho_{GT,M}\frac{du_{cp}(\tau)}{d\tau}=G_{z}[x_{z,GX}-x_{z}(\tau)]; \quad (14)$$

$$x_{e}(0) = x_{e,0};$$
 (15)

$$u_{cp}(\tau) = \frac{3}{r_0^3} \int_{0}^{r_0} \xi^2 u(r,\tau) dr \,. \tag{16}$$

Запишем решение задачи:

$$u(r,\tau) = u_p \sum_{n=1}^{\infty} \frac{M_n r_0 \sin\left(\mu_n \frac{r}{r_0}\right) \exp\left(-\mu_n^2 \frac{k\tau}{r_0^2}\right)}{\mu_n^2 r}.$$
 (17)

Здесь

$$M_{n} = \frac{Bi_{m} \left[\mu_{n}^{2} \left(\frac{x_{2.0} - x_{2.ax}}{x_{2.ax}} \right) + \left(\chi - \mu_{n}^{2} \right) \left(\frac{u_{cp,xp} - u_{p}}{u_{p}} \right) \right]}{\left[\frac{1}{2} \left(\chi_{m} - \mu_{n}^{2} + 3\sigma_{m}Bi_{m} \right) - 1 + Bi_{m} \right] \sin \mu_{n} + \left[\mu_{n} - \frac{Bi_{m} \left(\chi_{m} - \mu_{n}^{2} \right)}{2\mu_{n}} \right] \cos \mu_{n}};$$
$$\chi_{m} = \frac{G_{2}r_{0}^{2}}{\rho_{2}V_{2}k}; \ \sigma_{m} = \frac{\rho_{an,M}V_{M}E}{\rho_{2}V_{2}};$$
$$Bi_{m} = \frac{\beta r_{0}}{kE} - \mu_{0}\mu\varphi\varphi$$
ЗИОННОЕ ЧИСЛО БИО; $E = \frac{\beta r_{0}}{kE}$

константа Генри; k – коэффициент влагопроводности, м²/с; u_p – равновесное влагосодержание материала; кг/кг; x_2 – влагосодержание воздуха, кг/кг; β – коэффициент массоотдачи в газовой фазе, м²/с; μ_n – корни характеристического уравнения:

$$tg\mu = \frac{\mu(\chi_m - \mu^2 + 3\sigma_m Bi_m)}{3\sigma_m Bi_m + (\chi_m - \mu^2)(1 - Bi_m)}.$$
 (18)

Используем уравнение связи между $u_{cp}(\tau)$ и $u(r_0, \tau)$:

$$V_{\scriptscriptstyle M} \frac{du_{cp}(\tau)}{d\tau} = nF_{\scriptscriptstyle M}k \frac{\partial u(r_0,\tau)}{\partial r}, \qquad (19)$$

где F_{M} – площадь поверхности частицы, м²; n – количество частиц материала.

Запишем уравнение теплового баланса (2) с учетом уравнения связи (19):

$$V_{z}\rho_{z}c_{z}\frac{dt_{z}(\tau)}{d\tau}+V_{M}\rho_{_{63,M}}c_{_{63,M}}\frac{dt_{_{cp}}(\tau)}{d\tau}+nF_{_{M}}k\rho_{_{63,M}}\varepsilon r^{*}\frac{\partial u(r_{0},\tau)}{\partial r}=$$
$$=G_{z}c_{z}[t_{z,6x}-t_{z}(\tau)]-K_{o,c}F_{an}[t_{z}(\tau)-t_{o,c}(\tau)]; \qquad (20)$$

Ограничимся в решении (17) под знаком суммы только первым слагаемым. С учетом этого подставим решение (17) в уравнение (20), которое затем дифференцируем по r и принимаем $r=r_0$. Введем в рассмотрение новые переменные и безразмерные величины:

$$T(\xi, F_{0}) = \frac{t_{z.ex} - t(r, \tau)}{t_{z.ex}}; T_{z}(F_{0}) = \frac{t_{z.ex} - t_{z}(\tau)}{t_{z.ex}};$$

$$T_{cp}(F_{0}) = \frac{t_{z.ex} - t_{cp}(\tau)}{t_{z.ex}}; T_{cp.0} = \frac{t_{z.ex} - t_{cp.0}}{t_{z.ex}};$$

$$T_{z.0} = \frac{t_{z.ex} - t_{z.0}}{t_{z.ex}}; U(\xi, F_{0}) = \frac{u(r, \tau)}{u_{p}};$$

$$Bi_{t} = \frac{\alpha r_{0}}{\lambda}; F_{0}_{t} = \frac{a\tau}{r_{0}^{2}};$$

$$\xi = \frac{r}{r_{0}}; \eta_{t} = \frac{r_{0}^{2}K_{o.c}F_{an}}{\rho_{z}V_{z}c_{z}a},$$

$$\chi_{t} = \frac{r_{0}^{2}}{\rho_{z}V_{z}a} \left(G_{z} + \frac{K_{o.c}F_{an}}{c_{z}}\right),$$

$$\sigma_{t} = \frac{\rho_{an.M}V_{M}c_{an.M}}{\rho_{z}V_{z}c_{z}}, \gamma = \mu_{1}^{2}\frac{k}{a};$$

$$L = \frac{nF_{M}k\rho_{an.M}\varepsilon r * r_{0}u_{p}M_{1}(\sin\mu_{1} - \mu_{1}\cos\mu_{1})}{\rho_{z}V_{z}c_{z}at_{z.ex}}$$
(21)

Система уравнений (1)–(6), (8) с учетом сделанных преобразований в новых переменных будет иметь вид:

$$\frac{\partial T(\xi, Fo_t)}{\partial Fo_t} = \frac{\partial^2 T(\xi, Fo_t)}{\partial \xi^2} + \frac{2}{\xi} \frac{\partial T(\xi, Fo_t)}{\partial \xi}; \quad (22)$$

$$\frac{dT_{\varepsilon}(Fo_t)}{dFo_t} + \sigma_t \frac{dT_{\varepsilon}(Fo_t)}{dFo_t} + Le^{-\gamma Fo_t} = -\chi_t T_{\varepsilon}(Fo_t) + \eta_t T_{o.c} (23)$$

$$T(\xi,0) = T_{cp}(0) = T_{cp.0}; \qquad (24)$$

$$\frac{\partial T(0, Fo_t)}{\partial \xi} = 0; \qquad (25)$$

$$\frac{\partial T(1, Fo_t)}{\partial \xi} = Bi_t \left[T_{\varepsilon}(Fo_t) - T(1, Fo_t) \right]; \qquad (26)$$

$$T_{\mathcal{E}}(0) = T_{\mathcal{E}}, 0 ; \qquad (27)$$

$$T_{cp}(Fo_t) = 3 \int_{0}^{1} \xi^2 T(\xi, Fo_t) d\xi .$$
 (28)

Для решения системы уравнений (22)–(28) был использован метод интегральных преобразований Лапласа [10]. Решение дифференциального уравнения (22) для изображения $T_L(\xi,p)$ с учетом условия симметрии $T_L(0,p)=0$ известно [11]:

$$T_L(\xi, p) - \frac{T_{cp.0}}{p} = B \frac{sh\sqrt{p\xi}}{\xi}.$$
 (29)

69

Среднее значение функции $T_L(\xi, p)$:

$$T_{cpL}(p) - \frac{T_{cp.0}}{p} = 3B \frac{\sqrt{p}ch\sqrt{p} - sh\sqrt{p}}{p} .$$
(30)

Запишем уравнение материального баланса (23) и граничное условие (26) в области изображений:

$$pT_{zL}(p) - T_{z.0} + \sigma_t \Big[pT_{cpL}(p) - T_{cp.0} \Big] + \frac{L}{p+\gamma} =$$
$$= -\chi_t T_{zL}(p) + \frac{\eta_t}{p} T_{o.c}; \qquad (31)$$

$$\frac{\partial T_L(1,p)}{\partial \xi} = Bi_t \Big[T_{\partial L}(p) - T_L(1,p) \Big].$$
(32)

Выразим из уравнения (31) функцию $T_{eL}(p)$ и подставим ее величину в условие (32):

$$\frac{\partial T_{L}(1,p)}{\partial \xi} = Bi_{t} \left\{ \frac{T_{z,0}}{p+\chi} - \frac{\sigma_{t}}{p+\chi} \left[pT_{cpL}(p) - T_{cp,0} \right] - \frac{L}{(p+\gamma)(p+\chi_{t})} + \frac{\eta_{t}T_{o,c}}{p(p+\chi_{t})} - T_{L}(1,p) \right\}.$$
 (33)

Удовлетворив решения (29) и (30) условию (33), найдем постоянную *B*. Решение задачи в области изображений будет иметь вид:

$$T_{L}(\xi, p) - \frac{T_{cp,0}}{p} =$$

$$= \frac{Bi_{t} \{ \left[pT_{z,0} + \eta_{t}T_{o,c} - (p + \chi_{t})T_{cp,0} \right] (p + \gamma) - pL \} \frac{sh\sqrt{p}\xi}{\xi}}{p(p + \gamma) \left[(p + \chi_{t} + 3Bi_{t}\sigma_{t}) (\sqrt{p}ch\sqrt{p} - sh\sqrt{p}) + Bi_{t}(p + \chi_{t})sh\sqrt{p} \right]}{=} = \frac{\phi_{1}(p)}{\psi_{1}(p)}.$$
(34)

Числитель $\phi_1(p)$ и знаменатель $\psi_1(p)$ решения (34) не являются обобщенными полиномы относительно *p*. В этом нетрудно убедиться, используя непосредственное разложение гиперболических функций в степенные ряды, показатели степени которых будут не натуральными числами. Функции $\phi_1(p)$ и $\psi_1(p)$ можно привести к обобщенным полиномам $\phi(p)$ и $\psi(p)$, умножив тот и другой на \sqrt{p} :

$$\begin{split} \varphi(p)/\psi_{1}(p) &= Bi_{t} \left\{ \left[pT_{z,0} + \eta_{t}T_{o,c} - (p + \chi_{t})T_{cp,0} \right] (p + \gamma) - pL \right\} \left(1 + \frac{1}{3!} p\xi^{2} + \frac{1}{5!} p^{2}\xi^{4} + \dots \right) / \left\langle p(p + \gamma) \left\{ \left(p + \chi_{t} + 3Bi_{t}\sigma_{t} \right) \left[\left(1 + \frac{1}{2'} p + \frac{1}{4'} p^{2} + \dots \right) - \left(1 + \frac{1}{3'} p + \frac{1}{5'} p^{2} + \dots \right) \right] + Bi_{t}(p + \chi_{t}) \left(1 + \frac{1}{3'} p + \frac{1}{5'} p^{2} + \dots \right) \right\} \right\rangle. \end{split}$$

$$(35)$$

Следовательно, для выполнения обратного преобразования Лапласа может быть применена вторая теорема разложения.

Найдем корни $\psi_1(p)$, для чего необходимо положить $\psi_1(p)=0$:

$$\psi_{1}(p) = p (p+\gamma) \Big[\Big(p + \chi_{t} + 3Bi_{t}\sigma_{t} \Big) \Big(\sqrt{p}ch\sqrt{p} - sh\sqrt{p} \Big) + Bi_{t}(p+\chi_{t})sh\sqrt{p} \Big] = 0.$$
(36)

Отсюда будем иметь: 1) p = 0 (нулевой корень), 2) $p = -\gamma$, 3) бесконечное множество корней p_n , определяемых из уравнения:

$$(p + \chi_t + 3Bi_t\sigma_t)(\sqrt{p}ch\sqrt{p} - sh\sqrt{p}) + Bi_t(p + \chi_t)sh\sqrt{p} = 0 \quad (37)$$

Выразив гиперболические функции через круговые и обозначив $i\sqrt{p} = \vartheta$, получаем

$$tg\vartheta = \frac{\vartheta(\chi_t - \vartheta^2 + 3Bi_t\sigma_t)}{3Bi_t\sigma_t + (\chi_t - \vartheta^2)(1 - Bi_t)}.$$
 (39)

Воспользуемся теоремой разложения

$$L^{-1}\left[\frac{\phi(p)}{\psi(p)}\right] = \frac{\phi(0)}{\psi'(0)} + \frac{\phi(-\gamma)}{\psi'(-\gamma)}e^{-\gamma Fo_l} + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\phi(p_n)}{\psi'(p_n)}e^{p_n Fo_l}$$
(40)

и найдем решение нашей задачи в области оригиналов, которое запишем в прежних переменных:

$$t(r,\tau) = t_{z.ex} \left\{ 1 - \left[\frac{\eta_t}{\chi_t} \left(\frac{t_{z.ex} - t_{o.c}}{t_{z.ex}} \right) + E \frac{\eta_0}{r} \sin\left(\sqrt{\gamma} \frac{r}{\eta_0}\right) e^{-\mu_1^2 \frac{k\tau}{\eta_0^2}} - \right. \\ \left. - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{Bi_t N_n \eta_0}{\vartheta_n^2 r} \sin\left(\vartheta_n \frac{r}{\eta_0}\right) e^{-\vartheta_n^2 \frac{a\tau}{\eta_0^2}} \right] \right\},$$
(41)

חית

где

$$E = \frac{B_{l_tL}}{\left[\gamma - \chi_t - 3Bi_t\sigma_t + Bi_t(\chi_t - \gamma)\right]\sin\sqrt{\gamma} + \sqrt{\gamma}\left(\chi_t - \gamma + 3Bi_t\sigma_t\right)\cos\sqrt{\gamma}}$$
$$N_n = \frac{\mathcal{G}_n^2\left(\frac{t_{z.ex} - t_{z.o}}{t_{z.ex}}\right) + \eta_t\left(\frac{t_{z.ex} - t_{o.c}}{t_{z.ex}}\right) - \left(\chi_t - \mathcal{G}_n^2\right)\left(\frac{t_{z.ex} - t_{cp.o}}{t_{z.ex}}\right) + \frac{\mathcal{G}_n^2L}{\gamma - \mathcal{G}_n^2}}{\left[\frac{1}{2}\left(\chi_t - \mathcal{G}_n^2 + 3Bi_t\sigma_t\right) - 1 + Bi_t\right]\sin\mathcal{G}_n} + \left[\mathcal{G}_n - \frac{Bi_t\left(\chi_t - \mathcal{G}_n^2\right)}{2\mathcal{G}_n}\right]\cos\mathcal{G}_n$$

Уравнение (41) позволяет рассчитать распределение температуры внутри сферической частицы в любой момент времени периода падающей скорости сушки.

Среднее значение температуры в теле сферической формы определяется интегрированием распределения (41) с помощью уравнения (8), что приводит к следующему результату:

$$t_{cp}(\tau) = t_{z.ex} \left\{ 1 - \left[\frac{\eta_{t}}{\chi_{t}} \left(\frac{t_{z.ex} - t_{o.c}}{t_{z.ex}} \right) + \frac{3E}{\gamma} \left(\sin\sqrt{\gamma} - \sqrt{\gamma}\cos\sqrt{\gamma} \right) e^{-\mu_{1}^{2}\frac{k\tau}{r_{0}^{2}}} - \right. \\ \left. - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{3Bi_{t} N_{n}}{\vartheta_{n}^{4}} \left(\sin\vartheta_{n} - \vartheta_{n}\cos\vartheta_{n} \right) e^{-\vartheta_{n}^{2}\frac{a\tau}{r_{0}^{2}}} \right] \right\}.$$
(42)

Для проверки адекватности разработанной математической модели реальному процессу были проведены экспериментальные исследования сушки сферических частиц глины диаметром 0.04 м в

лабораторной камерной сушилке проточного типа, описание и режимные параметры которой приведены в работе [9]. При проведении экспериментов измеряли температуру воздуха на входе в сушилку, внутри сушилки и на выходе из сушилки. Температуру материала измеряли с помощью термопар, помещенных на различную глубину. На основании этих данных рассчитывали средней значение температуры материала по уравнению (8). Теплофизические характеристики глины (температуропроводность, теплопроводность, теплоемкость) принимали на основании экспериментальных исследований, опубликованных в [12], а также рассчитывали по правилу аддитивности в зависимости от влажности материала [13], например:

$$\rho_{_{\mathcal{G}\mathcal{I}\mathcal{M}}} = \rho_{_{\mathcal{M}}} \left(\frac{100 - \omega_{_{\mathcal{G}\mathcal{I}\mathcal{M}}}}{100} \right) + \rho_{_{\mathcal{H}C}} \frac{\omega_{_{\mathcal{G}\mathcal{I}\mathcal{M}}}}{100} , \qquad (43)$$

где ω_{GRM} – влажность материала, %; индекс: \mathcal{H} – жидкость.

Значения равновесных и кинетических параметров десорбции воды из глины приведены в работе [9]. Свойства влажного воздуха, использованные в расчетах, находили в [14].

Коэффициент теплоотдачи α, входящий в тепловой критерий Био, рассчитывали из следующего критериального уравнения [15]:

$$Nu_t = 2 + 0.027 Re^{0.9} Pr_t^{0.33} Gu^{0.18}$$

$$Re \cdot < 2.2 \cdot 10^4 \tag{44}$$

где $Nu_t = \frac{\alpha d_{M}}{\lambda_c}$ – число Нуссельта; $Pr_t = \frac{v}{a_r}$ – чис-

ло Прандтля; $Re = \frac{\omega d_{M}}{v}$ – число Рейнольдса;

 $Gu = \frac{t - t_{M,m}}{t}$ – число Гухмана; $t_{M,m}$ – температура мокрого термометра, °С; d_M – диаметр частицы, м; v – коэффициент динамической вязкости, м²/с; ω – скорость движения газовой фазы, м/с.

Коэффициент теплопередачи $K_{o.c}$ от сушильного агента к наружному воздуху через теплоизолированную стенку аппарата находили по известным уравнениям, приведенным в работе [16].

Из кривых сушки глины, приведенных в работе [9], и полученных экспериментальных данных изменения температуры частицы глины в зависимости от времени процесса были найдены периоды сушки глины. Установлено, что при увеличении температуры сушильного агента на входе в аппарат от 107 до 146 °C уменьшается продолжительность первого периода сушки от 2000 до 2500 с. Влагосодержание воздуха внутри сушилки по окончании данного периода рассчитывали по известному уравнению материального баланса. Найденные значения влагосодержания воздуха внутри сушильной камеры при достижении первой критической влажности материала в зависимости от условий проведения процесса изменялись от 0.014 до 0.018 кг/кг. Потери теплоты сушилкой в окружающую среду не превышали в среднем 21 % от количества теплоты поступающего в аппарат с нагретым воздухом. Значения констант Генри, коэффициентов температуропроводности и влагопроводности глины зависели от температуры сушильного агента. Константа Генри изменялась в пределах от 0.06 до 0.045, коэффициент температуропроводности глины – 4.5 10⁻⁷-5·10⁻⁷ м²/с, а коэффициент влагопроводности глины – $4 \cdot 10^{-8} - 6 \cdot 10^{-8} \text{ м}^2/\text{с}$. Плотность глины во всех опытах составляла 1700 кг/м³. Начальная температуру частиц глины составляла в среднем 25 °С. Частицы обдувались потоком воздуха со скоростью 2.7 м/с.

На рис. 1 приведены в сравнении рассчитанные на ЭВМ и экспериментально найденные кривые нагрева частиц глины при различных температурах входящего в камерную сушилку сушильного агента.



Рис. 1. Температурные кривые сушки глины: линии – расчетные данные, точки – экспериментальные данные; температура воздуха на входе в сушилку, °С: 1 – 107, 2 – 120, 3 – 133, 4 – 146

Fig. 1. Temperature curves of drying the clay: lines – calculated data, points – experimental data; air temperature at the entrance in the dryer, °C: 1 – 107, 2 – 120, 3 – 133, 4 – 146

Из приведенных на рис. 1 температурных кривых видно, что в период прогрева материала, который является небольшим по сравнению с общим временем процесса сушки, температура материала повышается до температуры мокрого термометра. Затем температура глины практически не изменяется, что характерно для первого периода сушки. Во втором периоде сушки наблюдается постепенное повышение температуры материала. При полном испарении влаги из материала его температура достигает наибольшего значения, равного температуре воздуха внутри сушилки.

На рис. 2 изображены расчетные нестационарные профили температуры по радиусу частицы, полученные при сушке нагретым воздухом, поступающим в сушилку с температурой 146 °С.



Рис. 2. Расчетные поля распределения температуры по радиусу частицы материала: время τ·10⁻³, c: 1 – 2.6; 2 – 3.0; 3 – 4.0 Fig. 2. Calculated fields of temperature distribution on material particle radius: time, τ·10⁻³, s: 1 – 2.6; 2 – 3.0; 3 – 4.0

Из сравнения экспериментальных данных и результатов вычислений, приведенных на рис. 1 и 2, можно сделать вывод об их удовлетворительной сходимости и рекомендовать полученные уравнения для практического применения. С помощью данных уравнений сравнительно легко проанализировать влияние расхода сушильного агента, прихода теплоты от основного (внешнего) нагревателя воздуха, потерь теплоты в окружающую среду и других характеристик на скорость нагрева влажного материала в период падающей скорости сушки.

ЛИТЕРАТУРА

- Сажин Б.С., Сажин В.Б. Научные основы техники сушки. М.: Наука. 1997. 448 с.;
 Sazhin B.S., Sazhin V.B. Scientific bases of drying technics. M.: Nauka. 1997. 448 p. (in Russian).
- Лыков А.В., Михайлов Ю.А. Теория тепло- и массопереноса. М.-Л.: Госэнергоиздат. 1963. 536 с.; Lykov A.V., Mikhaiylov Yu.A. The theory of heat and mass transfer. M.-L.: Gosenergoizdat. 1963. 536 р. (in Russian).
- Лыков А.В. Теория сушки. М.: Энергия. 1968. 472 с.; Lykov A.V. Theory of drying. М.: Energiya. 1968. 472 р. (in Russian).

Кафедра машин и аппаратов химических производств

 Федосов С.В., Кисельников В.Н., Шертаев Т.У. Применение методов теории теплопроводности для моделирования процессов конвективной сушки. Алма-Ата: Гылым. 1992. 167 с.;
 Fedosov S.V., Kiselnikov V.N., Shertaev T.U. Application

of methods of the theory of heat conduction for the modeling of processes of convective drying. Alma-Ata: Gylym. 1992. 167 p. (in Russian).

- Фролов В.Ф. Моделирование сушки дисперсных материалов. Л.: Химия. 1987. 208 с.; Frolov V.F. Modeling drying of disperse materials. L.: Khimiya. 1987. 208 p. (in Russian).
- Муштаев В.И., Ульянов В.М. Сушка дисперсных материалов. М.: Химия. 1988. 352 с.;
 Mushtaev V.I., Ulyanov V.M. Drying of disperse materials. M.: Khimiya. 1988. 352 р. (in Russian).
- Рудобашта С.П., Зуева Г.А. // Промышленная теплотехника. 2009. Т. 31. № 7. С. 109–110; Rudobashta S.P., Zuyeva G.A. // Promyshlennaya teplonekhnika. 2009. V. 31. N 7. P. 109–110 (in Russian).
- Акулич П.В. Расчеты сушильных и теплообменных установок. Минск: Беларус. навука. 2010. 443 с.; Akulich P.V. Calculations of drying and heat exchange installations. Minsk: Belarus. navuka. 2010. 443 p. (in Russian).
- Натареев С.В., Венкин Е.Н., Натареев О.С. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2012. Т. 55. Вып. 3. С. 104–108;

Natareev S.V., Venkin E.N., Natareev O.S. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2012. V. 55. N 3. P. 104–108. (in Russian).

- Диткин В.А., Прудников А.П. Справочник по операционному исчислению. М.: Высш. школа. 1965. 465 с.; Ditkin V.A, Prudnikov A.P. Handbook on operational calculation. M.: Vyssh. Shkola. 1965. 465 p. (in Russian).
- Лыков А.В. Теория теплопроводности. М.: Высш. шк. 1967. 600 с.; Lykov A.V. The heat conductivity theory. M: Vyssh. Shk.

Lykov A.V. The heat conductivity theory. M: Vyssh. Shk. 1967. 600 p. (in Russian).

- Лыков А.В. Явление переноса в капиллярно-пористых телах. М.: ГИТТЛ. 1954. 296 с.; Lykov A.V. Transfer phenomena in capillary-porous bodies. M.: GITTL. 1954. 296 p. (in Russian).
- Левченко П.В. Расчет печей и сушил силикатной промышленности. М.: Высш. школа. 1968. 368 с.; Levchenko P.V. Calculation of furnaces and driers of silicate industry. M.: Vyssh. Shkola. 1968. 368 p. (in Russian).
- Бурцев С.И., Цветков Ю.Н. Влажный воздух. Состав и свойства. Учеб. пособие. СПб.: СПбГАХПТ. 1998. 146 с.; Burtsev S.I., Tsvetkov Yu.N. Wet air. Structure and properties. Tutorial. SPb.: SPbGAHPT. 1998. 146 p. (in Russian).
- Новый справочник химика и технолога. Процессы и аппараты химических технологий. Ч. II. СПб.: НПО «Профессионал». 2006. 916 с.;
 New handbook of chemist and technologist. Processes and devices of chemical technologies. Ch. II. SPb.: NPO "Professional". 2006. 916 p. (in Russian).
- 16. Павлов К.Ф., Романков П.Г., Носков А.А. Примеры и задачи по курсу процессов и аппаратов химической технологии. М.: ООО «РусМедиаКонсалт». 2004. 576 с.; Pavlov K.F., Romankov P.G, Noskov A.A. Examples and tasks on course of processes and devices of chemical technology. M.: OOO RusMediaKonsalt. 2004. 576 p. (in Russian).

T 58 (2)

ХИМИЯ И ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

2015

УДК 66.011+537.523+544.558

Д.А. Шутов, П.В. Богданов, А.Н. Иванов

СПОСОБ ДЕСТРУКЦИИ ОРГАНИЧЕСКИХ ЗАГРЯЗНЕНИЙ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ ПОД ДЕЙСТВИЕМ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ПЛАЗМЕННОЙ СТРУИ

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

Предложен новый способ деструкции органических загрязнений (на примере кислотно-основного красителя фенолового красного) в водных растворах под действием низкотемпературной плазменной струи, воздействующей на поверхность раствора.

Ключевые слова: генератор плазмы, плазменная струя, плазмохимическая деструкция, плазменно-растворные процессы

ВВЕДЕНИЕ

Задача очистки воды от загрязнений, в частности органических, на сегодняшний день представляется весьма актуальной. Одним из приемов такой очистки, активно развивающимся в настоящее время, является плазмохимическая очистка, сущность которой заключается в воздействии плазмы газового разряда того или иного типа на водные растворы поллютантов [1]. В литературе приводится значительное количество систем возбуждения разряда, отличающихся как способами генерации непосредственно плазмы, так и вариантами ее контакта с жидкой фазой.

Наиболее простым в техническом исполнении является способ, когда разряд постоянного тока возбуждается между игольчатым электродом, находящимся в газовой фазе, и поверхностью раствора (второй электрод погружен в жидкость) [2]. Схожие системы существуют также в конструкциях, когда оба электрода погружены в раствор (в таком случае можно говорить об электролизе разрядом постоянного тока) [3], при этом они могут быть разделены диафрагмой (так называемый диафрагменный разряд) [4].

Также известны системы, в которых для формирования плазмы используются импульсные разряды при частотах до 100 Гц. Разряд в таких случаях близок к искровому или коронному. Способ организации контакта разряда с жидкой фазой также может варьироваться – один из электродов может находиться над поверхностью раствора, оба электрода могут быть погружены в раствор или в специально создаваемую парогазовую фазу [5-7]. Находят применение и диэлектрические барьерные разряды, представляющие, по сути, стримерный разряд переменного тока на частотах от 50 Гц до сотен кГц, реализующийся между двумя электродами большой площади, хотя бы один из которых покрыт диэлектриком, служащим барьером для постоянного тока. Раствор протекает между электродами коаксиальной или плоскопараллельной конструкции [8-9].

Еще одной конструкцией является так называемый разряд скользящей дуги, зажигаемый при подаче постоянного напряжения между двумя электродами, зазор между которыми плавно меняется от минимального значения до какого-то максимального. Зона разряда периодически передвигается от минимального зазора к максимальному. Обрабатываемый раствор при этом либо стекает по одному из электродов [10], либо распыляется между ними [11], либо располагается под электродами [12].

Помимо перечисленных разрядов, плазма которых является низкотемпературной, следует упомянуть также дуговой разряд, при токах от 1 до 100 А. Такой разряд продувается сильным потоком плазмообразующего газа, в результате чего образуется так называемая плазменная струя, находящаяся в контакте с парами раствора [13].

Общим недостатком большинства приведенных плазмохимических конструкций является тот факт, что как минимум один из электродов находится в контакте с очищаемым раствором, что приводит либо к реакциям материала электрода с раствором, либо к необходимости использовать дорогостоящие малореакционноспособные материалы. Указанный недостаток отсутствует в случае, когда над поверхностью раствора горит разряд скользящей дуги. Однако такая конструкция является достаточно громоздкой, а сам разряд нестабильным, что затрудняет его изучение с точки зрения физикохимии процессов, протекающих в нем. Также этот недостаток отсутствует и в случае дуговой плазменной струи, однако, в силу высокой температуры плазмы, ее контакт с раствором приводит не столько к очистке раствора, сколько к его испарению.

Для устранения указанных недостатков нами была сконструирована новая плазмохимическая система, описанная в данной работе, и показана ее применимость для целей деструкции органических соединений в водных растворах.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Принципиальная электрическая схема генератора показана на рис. 1(а). Питание генератора осуществляется от сети переменного тока 220В/50 Гц. На выходе генерируется импульсный сигнал частотой 20 кГц, с выходным напряжением до 10 кВ, достаточным для пробоя воздушного промежутка и поддержания стабильного горения импульсного разряда в плазмотроне, конструкция которого показана на рис. 1(б). По оси плазмотрона подается плазмообразующий газ с помощью компрессора, обеспечивающего давление до 10 кГс/см². В качестве плазмообразующего газа в данной работе в силу доступности и дешевизны использовался окружающий воздух. Газовый поток, проходя через зону разряда, обеспечивает формирование плазменной струи на выходе из плазмотрона. Эта струя и использовалась для обработки раствора. Расстояние между соплом плазмотрона и поверхностью обрабатываемого раствора устанавливалось равным 5 мм. Мощность, вкладываемая в разряд, составляла 90 Вт, что соответствует действующему значению тока разряда 6,5 мА.

Осциллограмма токов и напряжений разряда, в совокупности с вольтамперной характеристикой, представлены на рис. 2(a,б), соответственно.

В качестве жидкого катода использовали раствор красителя фенолового красного в дистиллированной воде, стабилизированный раствором NaOH до значения pH 7. Концентрация фенолового красного составляла величину ~1,1·10⁻⁴ моль/л. Объем раствора составлял 100 мл и в процессе обработки раствор перемешивался магнитной мешалкой. Ячейка была открытой и количественно состав газа в разряде не контролировали.



Рис. 1. Электрическая схема генератора (а), конструкция плазматрона и способ обработки раствора (б): 1 – диэлектрический корпус; 2 – поток газа; 3 – электроды; 4 – импульсный разряд; 5 – плазменная струя; 6 – раствор.

Fig. 1. Electrical scheme (a) and plasmatron construction at solution treatment process (δ): 1 – insulator body; 2 – gas flow;

3 - electrodes; 4 -impulse discharge; 5 - plasma jet; 6 - solution


Рис. 2. а - Осциллограммы напряжения (1) и тока (2) разряда; б – вольтамперная характеристика разряда (1) и вкладываемая в разряд мощность (2)

 Fig. 2. a – Wave forms of voltage (1), and discharge current (2). 6
 - current-voltage characteristic of discharge (1) and power inputted to discharge (2)

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 3 показаны электронные спектры поглощения исходного раствора и растворов, подвергнутых плазменной обработке в диапазоне длин волн 300-700 нм, записанные с помощью спектрофотометра СФ-56 (Россия). В качестве растворов сравнения использовалась дистиллированная вода. Все измерения проводились через 20 мин после выключения разряда в предположении, что этого времени достаточно для установления равновесия в жидкой фазе.

В спектре поглощения присутствуют два ярко выраженных максимума, соответствующих поглощению красителя (HInd, 416 нм) и его депротонированной формы (Ind⁻, 545 нм) в соответствии с равновесием, которое имеет место в растворе:





Рис. 3. Оптическая плотность раствора после различных времен обработки: 1 - 0 с, 2 - 20 с, 3 - 240 с Fig. 3. Optical density of solution after different times of processing: 1 - 0 s, 2 - 20 s, 3 - 240 s

Обработка раствора и увеличение времени обработки приводят к существенному изменению в спектре поглощения. Наблюдается уменьшение поглощения депротонированной формой красителя и рост оптической плотности раствора при длине волны 416 нм. Изменения в оптической плотности максимумов полос поглощения показаны на рис. 4.



Рис. 4. Зависимость максимума оптической плотности депротонированной (1) и протонированной (2) форм красителя от времени обработки раствора

Fig. 4. The dependence of maximum of optical density of deprotonated (1) and protonated (2) forms of dye on the solution processing time

Поскольку мы имеем дело с разбавленными растворами, можно положить, что коэффициент экстинкции есть величина постоянная, и оптическая плотность прямо пропорциональна концентрации компонента раствора, ответственного за поглощение на данной длине волны. Концентрация [Ind⁻] демонстрирует экспоненциальное уменьшение с ростом времени обработки, формально подчиняясь первому кинетическому порядку. Следует сразу отметить, что в процессе плазменной обработки раствора изменяется его кислотность, определяемая нами с помощью pH- метра, откалиброванного предварительно по буферным растворам (рис. 5). Это уменьшение рН происходит, в частности, за счет растворения оксидов азота, образующихся в плазме, с образованием азотсодержащих кислот в жидкой фазе [14]. Если предположить, что феноловый красный не разрушается при плазменном воздействии на раствор, то протонирование и переход красителя в форму [HInd] должен приводить к экспоненциальному росту концентрация [HInd], зеркально повторяя ход зависимости [Ind-]. Однако этого не происходит. На кинетической кривой оптической плотности полосы при 416 нм наблюдается максимум. Такое возможно только в случае, если феноловый красный разрушается под действием плазмы на его раствор. К сожалению, в литературе отсутствует информация о деструкции фенолового красного в тех или иных плазмохимических системах. Однако известно значительное количество работ, посвященных изучению деструкции, например, фенола, в его водных растворах под действием разрядов различного типа. Так, например, в работе [14] было обнаружено образование гидроксипроизводных фенола. Предполагали, что они есть продукты реакций:

> $C_6H_5OH + OH \rightarrow C_6H_4OH + H_2O;$ $\cdot C_6H_4OH + OH \rightarrow C_6H_4(OH)_2$

Эти гидроксипроизводные, в свою очередь, в дальнейшем конвертируются в карбоновые кислоты и диоксид углерода.

Гидроксил-радикалы, способные инициировать деструкцию органических соединений, в частности фенола, и, вероятно, фенолового красного, появляются в растворе в результате плазменного воздействия на него. Вообще говоря, неравновесная газо-плазменная система является источником большого количества химически активных частиц, способных приводить к разложению любых органических веществ. В водных растворах образуются радикалы ОН, H, O, HO₂, а в газовой фазе, контактирующей с раствором при использовании кислородсодержащей среды, образуются также электронно-возбужденные состояния этих радикалов и молекул плазмообразующего газа, озон, ионы, наблюдается УФ излучение.

В нашем случае косвенным свидетельством присутствия в растворе активных ОН-радикалов является накопление с ростом времени обработки пероксида водорода в жидкой фазе. Анализ процессов образования и гибели H_2O_2 при действии разряда в воздухе на воду, проведенный в работе [15], показал, что одним из каналов образования является реакция димеризации гидроксильных радикалов

$$\cdot OH + \cdot OH \rightarrow H_2O_2$$

Определение концентрации H_2O_2 проводилось перманганатным методом в соответствии с [16]. Соответствующая кинетическая кривая образования перекиси приведена на рис. 5. Любопытно отметить, что основной рост концентрации H_2O_2 происходит в первые 45-60 с обработки раствора. И именно после времени обработки 60 с на зависимости оптической плотности протонированной формы фенолового красного наблюдается перегиб.



Рис. 5. Зависимость pH (1) и концентрации пероксида водорода (2) от времени обработки

Fig. 5. The dependence of pH (1) and hydrogen peroxide concentration (2) on the processing time

выводы

В работе предложен новый способ деструкции органических соединений в их водных растворах с использованием плазменно-растворной системы новой конструкции.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, грант № 14-02-31242 мол а.

ЛИТЕРАТУРА

- Jiang B., Zheng J., Qiu S., Wu M., Zhang Q., Yan Z., Xue Q. // Chem. Eng. J. 2014. V. 236. P. 348–368.
- Бобкова Е.С., Краснов Д.С., Сунгурова А.В., Шишкина А.И., Шикова Т.Г. // Химия высоких энергий. 2013. Т. 47. № 2. С. 142–146;
 Bobkova E.S., Krasnov D.S., Sungurova A.V., Shishkina A.I., Shikova T.G. // High Energy Chemistry. 2013. V. 47. N 2. P. 53–56.
- Lu Q., Yu J., Gao J. // J. Hazard. Mater. 2006. V. 136. P. 526–531.
- Kozáková Z., Nejezchleb M., Krcma F., Halamová I., Cáslavsky J., Dolinová J. // Desalination. 2010. V. 258. P. 93–99.
- Grabowski L.R., Van Veldhuizen L.R., Pemen A.J.M., Rutgers W.R. // Plasma Chem. Plasma Process. 2006. V. 26. P. 3–17.
- Sunka P., Babicky V., Clupek M., Lukes P., Simek M., Schmidt J., Cernak M. // Plasma Sources Sci. Technol. 1999. V. 8. P. 258–265.

- Even-Ezra I., Mizraki A., Gerrity D., Snyder S., Salveson A., Lanav O. // Desalination and Water Treatment. 2009. V. 11. P. 236–244.
- Bobkova E.S., Grinevich V.I., Ivantsova N.A., Rybkin V.V. // Plasma Chem. Plasma Process. 2012. V. 32. N 1. P. 97–107.
- Qu G.Z., Lu N., Li J., Wu Y., Li G.F., Li D. // J. Hazard. Mater. 2009. V. 172. P. 472–478.
- Janca S., Kuzmin A., Maximov A., Titova Yu., Czernichowski A. // Plasma Chemistry and Plasma Processing. 1999. V. 19. P. 53–67.
- 11. Du Ch. M., Sun Y.W., Zhuang X.F. // Plasma Chem. Plasma Process. 2008. V. 28. P. 523–533.
- Njoyim E., Ghogomu P., Laminsi S., Nzali S., Doubla A., Brisset J-L. // Ind. Eng. Chem. Res. 2009. V. 48. P. 9773– 9780.

- Narengerile, Yuan M.H., Watanabe T. // Chem. Eng. J. 2011. V. 168. P. 985–993.
- Бобкова Е.С., Сунгурова А.В., Рыбкин В.В. // Химия высоких энергий. 2013. Т. 47. № 4. С. 319–322;
 Bobkova E.S., Sungurova A.V. Rybkin V.V. // High Energy Chemistry. 2013. V. 47. N 4. Р. 198–200.
- Бобкова Е.С., Шикова Т.Г., Гриневич В.И., Рыбкин В.В. // Химия высоких энергий. 2012. Т. 46. № 1. С. 60–63;
 Bobkova E.S., Shikova T.G., Grinevich V.I., Rybkin V.V. // High Energy Chemistry. 2012. V. 46. N 1. Р. 56–59.
- Новиков Ю.В., Ласточкина К.О., Болдина З.Н. Методы исследования качества воды водоемов. Под ред. А.П. Шицковой. М.: Медицина. 1990. 400 с.; Novikov Yu.V., Lastochkina K.O., Boldina Z.N. Methods of study of the water resources quality. Ed. A.P. Shitskova. M.: Meditsyna. 1990. 400 p. (in Russian).

Кафедра технологии приборов и материалов электронной техники

УДК 574.24

А.М. Дунаев, И.В. Румянцев, В.И. Гриневич

ТЯЖЕЛЫЕ МЕТАЛЛЫ КАК ФАКТОР РИСКА В УРБАНИЗИРОВАННЫХ СИСТЕМАХ: ПРИЛОЖЕНИЕ К Г. ИВАНОВО

(Ивановский государственный химико-технологический университет) e-mail: amdunaev@ro.ru

В работе рассмотрены аспекты загрязнения окружающей среды тяжелыми металлами на урбанизированной территории. Произведены расчет и анализ основных параметров уровня риска для здоровья населения и окружающей среды на территории г. Иваново. Расчетные величины свидетельствуют о значительном уровне риска развития общетоксических неблагоприятных эффектов и значительном экономическом ущербе. Отмечена тенденция к ухудшению экологической ситуации на территории г. Иваново.

Ключевые слова: экологический мониторинг, тяжелые металлы, уровень риска, ожидаемая продолжительность жизни, экономический ущерб

ВВЕДЕНИЕ

Современный город представляет собой сложную техногенную систему, подверженную значительному влиянию разнообразных загрязняющих веществ. Среди них наиболее типичными являются тяжелые металлы (ТМ). Они образуются в результате деятельности промышленных предприятий и объектов энергетики. Немаловажную роль в загрязнении окружающей среды (ОС) играет автотранспорт и различные виды отходов.

Основным объектом депонирования ТМ в городской среде является почва. Обладая значительной аккумулирующей способностью, она может поглощать токсиканты и удерживать их на протяжении длительного времени. Загрязнение почвы опасно само по себе, но еще важнее вторичное загрязнение других сред металлами из почвы. Так, например, многие ТМ мигрируют в водоносные горизонты и отравляют грунтовые воды. В результате ветровой эрозии в городах из почвы может образовываться мелкодисперсная пыль, вдыхание которой с атмосферным воздухом приводит к развитию различных заболеваний [1].

Потенциальная угроза здоровью населения обусловливает необходимость контроля и оценки загрязнения токсичными веществами природных сред. В последние годы широкое распространение получил метод оценки риска от воздействия различных ксенобиотиков на организм человека и компоненты OC.

Данная работа посвящена исследованию уровней риска для здоровья населения и окружающей среды от воздействия ТМ на территории г. Иваново.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДИКА

На территории города было заложено 54 точки пробоотбора. Для исследований отбирались пробы почвы в соответствии с [2-4]. После высушивания до воздушно-сухого состояния, почва была озолена смесью концентрированной азотной кислоты и перекиси водорода для экстракции валовых форм металлов. Концентрации металлов определялись методом пламенной атомной абсорбции. Относительные погрешности обнаружения металлов составляли 15-20 %.

Пробы были отобраны летом 2011 г. Образцы были проанализированы на содержание Си, Zn, Ni и Mn. Содержание в почвах Сd, Pb и Cr было выполнено в 2009 г. Также были обработаны данные мониторинга загрязнения почв г. Иваново, проведенного в 1998 г [5]. Полученные результаты были сравнены с данными по содержанию изучаемых элементов в почвах Ивановской области [11], при этом было отмечено превышение регионального фонового уровня содержания тяжелых металлов.

Расчеты рисков выполнены в соответствии с [6]. Территория города была разделена на 21 квадрат площадью 4 км², для которых производилось усреднение концентраций ТМ двух-трех принадлежащих данному квадрату точек пробоотбора. Расчет был выполнен для четырех групп населения: все взрослое население, взрослые мужчины и женщины, а также дети. Отдельно был осуществлен расчет общетоксических рисков (для всех металлов) и рисков развития канцерогенных заболеваний (для Ni, Pb и Cd).

Загрязняющие вещества, содержащиеся в почве, способны воздействовать на организм человека тремя путями: накожно (при прямом контакте и вместе с пылью), перорально (заглатывание с пылью) и ингаляционно (вдыхание газов, испарившихся из почвы). Для ТМ возможны только первые два пути.

Расчет индивидуального канцерогенного риска (CR) осуществляется с использованием данных о величине экспозиции и значениях факторов канцерогенного потенциала (SF_a), где а – символ, указывающий путь поступления (о – пероральный; і – ингаляционный; d - накожный).

CR=LADD·SF, (1) здесь LADD – среднесуточная доза в течение жизни. Размерность SF, если LADD выражена в мг/(кг·день), (кг·день)/мг.

Риск от неканцерогенных эффектов (HQ) рассчитывается следующим образом:

$$Q = AD/RfD,$$
 (2)

здесь AD – среднесуточная доза в течение жизни (мг/(кг день)), RfD – референтная (безопасная) доза (мг/(кг день)).

Величины SF и RfD являются справочными [6] и зависят только от природы токсиканта и способа его поступления. Расчет среднесуточных доз также проводится в зависимости от этих критериев.

Накожный путь поступления:

$$AD_{d} = (C_{s} \cdot 10^{-6} \cdot AF \cdot Abs_{d} \cdot EF \cdot ED \cdot EV \cdot SA):$$

:(BW \cdot AT \cdot 365), (3)

где C_s – концентрация вещества в почве, мг/кг; AF – фактор загрязнения кожи, мг/(см²·событие); Abs_d – абсорбированная фракция, отн. ед.; EF – частота воздействия, событие/год; ED – продолжительность воздействия, лет; EV – число событий в день; SA – площадь поверхности кожи, см²; BW – масса тела, кг; AT – период усреднения экспозиции, лет.

Пероральный путь поступления:

а) неканцерогены

 $AD_o=C_s \cdot FI \cdot ET \cdot CF \cdot IR \cdot ED_n/(BW \cdot AT \cdot 365),$ (4) где FI – загрязненная фракция почвы, отн. ед.; ET – время воздействия, ч/день; CF – пересчетный коэффициент, ET/24, дней/ч; IR – скорость поступления, мг/сутки;

б) канцерогены

 $LADD_{o}=C_{s} \cdot FI \cdot EF \cdot ET \cdot CF \cdot IR \cdot ED_{c}/(BW \cdot AT \cdot 365).(5)$

Величины HQ и CR характеризуют риск как вероятность наступления неблагоприятных событий, однако можно выразить риск более наглядно, рассчитав сокращение ожидаемой продолжительности жизни (LLE).

$$LLE = (T_{cp} - A_{cp}) \cdot R \tag{6}$$

Здесь T_{cp} – средняя продолжительность жизни целевой группы населения в рассматриваемом регионе, лет; A_{cp} – средний возраст целевой группы населения в рассматриваемом регионе, лет; R – общетоксический суммарный риск (HQ + CR), отн. ед.

На основании LLE, привлекая данные о средней стоимости жизни (ALC) индивидуума, можно получить величину рисков как математическое ожидание экономического ущерба:

> R_{MO} =LLE·N·ALC или (на душу населения) R_{MO} =LLE·ALC, (7)

где N – число людей в целевой группе, чел.; ALC – средняя стоимость жизни индивидуума, млн. руб.

Один из наиболее простых способов расчета ALC – это нахождение произведения удельного ВВП на т.е.

$$ALC = BB\Pi_{P\Phi} / N_{P\Phi} \cdot T_{cp}, \qquad (8)$$

здесь ВВП_{РФ} – внутренний валовой продукт России, млн. руб.; N_{РФ} – население России, чел.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Исходные данные для расчета были взяты из [6-8]. Абсорбированная фракция пылевых частиц для всех групп принята 0,01; период воздействия – 350 дней; число контактов в день – 1; загрязненная фракция почвы – 1; время воздействия – 1 ч/день; ВВП_{РФ} (на 2011 г.) – 54,6 трл. руб.; население РФ – 142 млн. чел. Остальные данные, а также измеренные концентрации металлов сведены в табл. 1,2.

Вначале рассмотрим расчет рисков для современного состояния ОС в г. Иваново. По данным Всероссийской переписи населения [9] в г. Иваново проживает 408330 человек, из них 179572 – мужчины. Доля детского населения составляет 14%.

Таким образом, применяя формулы (1)-(5), можно рассчитать вероятности наступления неблагоприятных последствий для здоровья, вызывающих канцерогенные (СR) и общетоксические (HQ) эффекты. Полученные данные (табл. 3) следует проранжировать и сравнить с критериальными рисками. Один из методов определения допустимого экологического риска состоит в том, что отношение коэффициента запаса (К₃, принимается равным 0,01) к средней продолжительности жизни целевой группы населения и есть величина допустимого риска (R_{доп}):

$$son = K_3 / T_{cp}$$
(9)

Таблица 1

Концентрации тяжелых металлов (в мг/кг) в почве г. Иваново

Table 1. Heavy metal concentrations (in mg/kg) in the soil of Ivanovo city

	1998		,	2011	Ив обл	ановская асть [11]
	Cp.	Мин Макс.	Cp.	Мин Макс.	Cp.	МинМакс.
Cr	26,7	15-46	6,51	<0,01-50	0,12	<0,01-1,67
Mn	-	-	240	108-477	420	<0,01-1875
Ni	-	-	3,59	<0,2-9,43	8,67	<0,2-56,39
Cu	28,6	11-44	10,2	1,67-17,8	6,24	<0,01-20
Zn	66,2	38-120	153	32,5-458	19,52	<0,01-70
Cd	0,46	0,26-0,68	0,33	<0,01-1,99	0,03	<0,01-0,25
Pb	27,5	3-76	49,4	<0,02-150	0,23	<0,02-3,32

Таблица 2

Table 2. Input data for the risk calculation in 2011	Исходн	ые дан	ные дл	я расчет	га рис	ков в	2011 г
	Table 2.	Input d	lata for	the risk	calcul	lation i	n 2011

	AF	SA	ED	BW	AT	Ir	Ed	AT	AT_n	T _{cp}	A _{cp}	N	ALC
					[6]						[7	7,8]	
Взрослые	0,1	5700	25,72	70	30	0,0001	25,72	70	30	66,72	41	408330	25,7
Мужчины	0,1	5700	22,98	70	30	0,0001	22,98	70	30	60,28	37,3	179572	23,2
Женщины	0,1	5700	29,2	58	30	0,0001	29,2	70	30	73,2	44	228758	28,2
Дети	0,2	3300	6	15	6	0,0002	6	70	6	66,72	8	57166,2	25,7

Помимо расчетных существуют и рекомендованные уровни ранжирования рисков. В [6] приводятся следующие величины: $<10^{-6}$ – пренебрежимо малый риск; 10^{-6} - 10^{-4} – приемлемый риск; 10^{-4} - 10^{-3} – приемлемый риск для профессиональных групп и не приемлем для населения в целом (появление такого риска требует разработки плановых оздоровительных мероприятий); $>10^{-3}$ – неприемлемый риск (требуется проведение экстренных мер по улучшению экологической ситуации). Кроме того, приводятся и величины рисков, к которым надо стремиться при ведении хозяйственной деятельности: по рекомендации ВОЗ это величина 10^{-6} , для России 10^{-5} - 10^{-6} . Рассчитанные допустимые риски также приведены в табл. 3.

Расчетные величины свидетельствуют о значительном уровне риска для здоровья населения в г. Иваново. Опасность представляют в первую очередь общетоксические неблагоприятные эффекты. Для всех групп населения найденный риск оказался неприемлем. Расчеты также показали, что основным путем поражения является резорбтивный, отношение доз ТМ, проникающих в Таблица 3

Суммарные риски канцерогенных и неканцерогенных эффектов в г. Иваново в 2011 г. Обозначения из Табл. 2

Table 3. Summary of carcinogenic risks and non-carcinogenic effects in Ivanovo city in 2011. Legend is the

same as in Table. 2							
	HQ	CR	R _{доп}				
	$2,19 \cdot 10^{-3}$	8,98·10 ⁻⁷					
Взрослые	(6,58·10 ⁻⁵ -	$(2,27\cdot10^{-10}-$	$1,50.10^{-4}$				
_	$6,91 \cdot 10^{-3}$)	$2,54 \cdot 10^{-6}$)					
	$2,03 \cdot 10^{-3}$	8,35·10 ⁻⁷					
Мужчины	(5,88.10-5-	$(2,11\cdot10^{-10}-$	$1,66 \cdot 10^{-4}$				
	$6,38 \cdot 10^{-3}$)	$2,36.10^{-6}$)					
	$2,76 \cdot 10^{-3}$	$1,12.10^{-6}$					
Женщины	(9,0.10-5-	$(2,82\cdot10^{-10}-$	$1,37 \cdot 10^{-4}$				
	7,81·10 ⁻³)	$3,16.10^{-6}$)					
	8,71·10 ⁻³	3,27.10-6					
Дети	$(4, 13 \cdot 10^{-4})$	$(8,28\cdot10^{-10}-$	$1,50.10^{-4}$				
	$2,38 \cdot 10^{-2}$)	$9,27.10^{-6}$)					

организм человека через кожу и перорально, составляет приблизительно два порядка. Интерес представляет сравнение рисков от проникновения токсикантов указанными выше путями и с питьевой водой. В недавней работе [10] проведена оценка риска от употребления родниковой воды на территории г. Иваново. Оценка проводилась по содержанию в воде ТМ, различных органических соединений, нитратов, нитритов, ионов аммония, а также по органолептическим признакам. Полученные в данной работе величины рисков составили 0,37-0,45, что на два порядка превышает риски от воздействия токсикантов через почву. Тем не менее, существующий уровень риска для здоровья населения г. Иваново очень высок и несмотря на то, что HQ<1 (HQ=1, когда здоровью населения уже нанесен вред), уже сейчас необходимо разработать меры по снижению уровня загрязнения почв в г. Иваново.

Аналогичным образом были выполнены расчеты рисков в 1998 по данным [5]. Были изменены численность населения города (466500 чел.), средняя ожидаемая продолжительность жизни (63,39; 56,7; 71,06 лет) и средний возраст (40,2; 36,3; 43,4 лет) для всего взрослого населения, мужчин и женщин соответственно. Результаты расчетов представлены в табл. 4.

Приведенные данные наглядно демонстрируют увеличение риска для населения в 2011 г. по сравнению с 1998 г. Возрастание риска составляет 30-50%. Подобная тенденция вполне закономерна и объясняется высокой аккумулирующей способностью почвы. За весь рассмотренный период в г. Иваново не проводилось никаких мероприятий по улучшению состояния почвенного покрова. При сохранении существующего отношения к проблемам загрязнения почв города риск здоровью удвоится к 2035 г.

Таблица 4

Суммарные риски канцерогенных и неканцерогенных эффектов в г. Иваново в 1998 г. Обозначения из Табл. 2

Table 4. Summary of carcinogenic risks and non-carcinogenic effects in Ivanovo city in 1998 Legend is the

same as in Tuble. 2							
	HQ	CR	R _{доп}				
	1,42.10-3	1,83·10 ⁻⁷					
Взрослые	$(3,40.10^{-4})$	$(3,00.10^{-8})$	$1,58 \cdot 10^{-4}$				
	$3,45 \cdot 10^{-3}$)	$4,79.10^{-7}$)					
	1,29.10-3	1,69.10-7					
Мужчины	$(3,04\cdot10^{-4}-$	$(2,77\cdot10^{-8}-$	$1,76 \cdot 10^{-4}$				
	$3,16\cdot10^{-3}$)	$4,42 \cdot 10^{-7}$)					
	1,89·10 ⁻³	2,34·10 ⁻⁷					
Женщины	$(4,69.10^{-4})$	$(3,83\cdot10^{-8}-$	1,41·10 ⁻⁴				
	$4,53 \cdot 10^{-3}$)	$6,12\cdot10^{-7}$)					
	6,86·10 ⁻³	7,15.10-7					
Дети	$(2,01\cdot10^{-3}-$	$(1,17\cdot10^{-7}-$	$1,58 \cdot 10^{-4}$				
	$1,57 \cdot 10^{-2}$)	1,87·10 ⁻⁶)					

Далее рассмотрим расчеты риска, выраженные в экономическом ущербе и сокращении ожидаемой продолжительности жизни. Вычисления проводились по формулам (6)-(8). Данные 1998 г. Были пересчитаны на текущие цены с учетом инфляции. Результаты расчетов представлены в табл. 5.

Величины суммарного по городу ущерба от воздействия ТМ на организм человека (R) в среднем составляет несколько миллиардов рублей. Однако после пересчета этой величины на душу населения (R^{уд}) получается относительно небольшая величина, порядка нескольких сотен тысяч рублей, что составляет лишь несколько процентов от стоимости жизни (так, например, жизнь взрослого ивановца можно оценить в 26 млн. руб.).

Таблица 5

Параметры риска от воздействия ТМ в г. Иваново в 1998 и 2011 гг. Обозначения из Табл. 2 *Table 5.* Risk parameters from the heavy metals action in Ivanovo city in 1998 and 2011. Legend is the same as in

	Table. 2							
	R, млр	эд. руб.	R ^{уд} , мл	н. руб.	LLE, лет			
	1998	2011	1998	2011	1998	2011		
Danaaruta	186	590	0,40	1,45	0,03	0,06		
взрослые	(44-451)	(18-1862)	(0,09-0,97)	(0,04-4,56)	(0,01-0,08)	$(1,69 \cdot 10^{-3} - 0,18)$		
Мужчины	59	194	0,29	1,08	0,03	0,05		
	(14-143)	(6-611)	(0,07-0,70)	(0,03-3,40)	(0,01-0,06)	$(1,35\cdot10^{-3}-0,15)$		
Wannun	184	519	0,71	2,27	0,05	0,08		
женщины	(46-442)	(17-1469)	(0,18-1,70)	(0,07-6,42)	(0,01-0,13)	$(2,63 \cdot 10^{-3} - 0,23)$		
Поти	300	751	4,59	13,13	0,38	0,51		
деги	(88-686)	(36-2051)	(1,35-10,50)	(0,62-35,88)	(0,11-0,87)	(0,02-1,40)		

Рост ущерба для здоровья населения по сравнению с 1998 г. составил от 2,5 (дети) до 3,3 раза (мужчины). Столь значительный рост обусловлен не только экологическими причинами, но и социально-экономическими факторами. За последние 13 лет население города сократилось на 14%, а стоимость жизни выросла вдвое. Этот факт объясняет подобное соотношение ущербов.

Сокращение ожидаемой продолжительности жизни увеличилось в гораздо меньшей степени и продолжает составлять достаточно малую величину, порядка полугода. Для сравнения в [10] приведены LLE, равные 10-18 лет, что значительно больше расчетных данных настоящей работы. Также в работе [10] даются существенно большие размеры ущербов здоровью индивидуума от употребления родниковой воды. Так в 2011 г. эта величина приведена от 50 до 400 млн. руб.

выводы

Результаты анализа уровня риска для здоровья населения г. Иваново от загрязнения почвенного покрова свидетельствуют о неблагоприятной экологической обстановке. Соответственно, необходимо разработать комплекс мер по снижению негативного воздействия на почву и провести работы по ее очищению (удаление верхнего слоя почвы и замене его новым). Необходимо также осуществлять постоянный контроль качества компонентов окружающей среды в г. Иваново в целях своевременного информирования лиц принимающих решения, об изменении в текущей экологической ситуации.

Использованная в данной работе методика может быть использована для экономической оценки дальнейшей разработки мер по снижению рисков для здоровья населения в г. Иваново.

Работа выполнена при поддержке Российского Фонда Фундаментальных Исследований, проект № 12-05-97516-р_центр_а.

ЛИТЕРАТУРА

 Майстренко В.Н., Хамитов Р.З., Будников Г.К. Эколого-аналитический мониторинг супертоксикантов. М.: Химия. 1996. 319 с.;

Maistrenko V.N., Khamitov R.Z., Budnikov G.K. Ecoanalytical monitoring of supertoxicants. M.: Khimia. 1996. 319 p. (in Russian).

 ГОСТ 17.4.3.01-83. Почвы. Общие требования к отбору почв. Утв. Постановлением Гос. комитета СССР по стандартам от 21.12.1983 г. № 6393;

Кафедра промышленной экологии

GOST 17.4.3.01-83. Soils. Sampling common requirements. Approved by decree of State committee on standards 21.12.1983 № 6393 (in Russian).

- ГОСТ 17.4.4.02-84. Почвы. Методы отбора и подготовки проб для химического, бактериологического, гельминтологического анализа. Утв. Постановлением Гос. комитета СССР по стандартам от 19.12.1984 г. № 4731; GOST 17.4.02-84. Soils. Sampling methods for chemical, bacteriological, helminthological analysis. Approved by decree of State committee on standards 19.12.1984 № 4731 (in Russian).
- ГОСТ 28168-89. Почвы. Отбор проб. Утв. Постановлением Гос. комитета СССР по стандартам от 1.04.1990 г.; GOST 28168-89. Soils. Sampling. Approved by decree of State committee on standards 01.04.1990 (in Russian).
- Родивилова О.В. Оценка воздействия автотранспорта на окружающую среду урбанизированных территорий. Дис. ... к.т.н. Иваново: ИГХТУ. 1998. 137 с.; Rodivilova O.V. Environmental assessment of motor transport influence on urbanized areas. Candidate disserta
 - transport influence on urbanized areas. Candidate dissertation on technical sciences. Ivanovo. ISUCT. 1998. 137 p. (in Russian).
- Руководство по оценке риска для здоровья населения при воздействии химических веществ, загрязняющих окружающую среду. 2004. Р 2.1.10.1920-04; Human Health Risk Assessment from Environmental Chemicals. Russian Ministry of Public Health. Moscow. RMPH. 2004. R 2.1.10.1920-04 (in Russian).
- Демографический ежегодник России. Стат. сб. Росстат. M.: 2010. 525 с.; Russian demographical yearbook. Rosstat. M.: 2010. 525 p. (in Russian).
- 8. http://ivanovo.gks.ru/wps/wcm/connect/rosstat_ts/ivanovo/ru /statistics/population/
- 9. http://www.perepis-2010.ru/
- Бубнов А.Г., Буймова С.А. // Совр. наукоемкие технол. 2012. 31. № 3. С. 82-89;
 Bubnov A.G., Buimova S.A. // Sovr. naukoemkie tekhnol. 2012. 31. N 3. P. 82-89 (in Russian).
- Дунаев А.М., Латухина К.С., Абдалла А.А., Никифоров А.Ю. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2011. Т. 54 Вып.6. С. 109-111;
 Dunaev A.M., Latukhina K.S., Abdalla A.A., Nikiforov A.Yu. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.

2011. V. 54. N 6. P. 109-111 (in Russian).

T 58 (2)

ХИМИЯ И ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

УДК 544.478.32

Т.Ю. Осадчая, А.А. Ильин, А.В. Афинеевский, Д.А. Прозоров, Р.Н. Румянцев, М.В. Лукин

О ВОЗМОЖНОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ РЕНТГЕНОФАЗОВОГО АНАЛИЗА ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ ПИРОФОРНЫХ СИСТЕМ, НА ПРИМЕРЕ СКЕЛЕТНОГО НИКЕЛЯ

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

Рассмотрена применимость метода таблетирования для получения рентгенограмм пирофорного никелевого катализатора в воде. Получены рентгенограммы образцов скелетного никелевого катализатора и измерена активность данных образцов. Произведена оценка влияния окисления на образцы катализатора, подготовленного к снятию рентгенограмм.

Ключевые слова: скелетный никель, рентгенофазный анализ, пирофорность

Известно, что при сплавлении никеля и алюминия образуется несколько химических соединений и растворов переменного состава [1,2], которые будут иметь различную сопротивляемость к выщелачиванию. Поэтому, меняя условия механохимической обработки исходного сплава можно варьировать состав получаемого катализатора с различной каталитической активностью.

Для исследования структуры гетерогенных катализаторов используют целый набор методов. Основной технической проблемой при этом остается легкая окисляемость катализатора кислородом воздуха [3], что в значительной степени затрудняет применение скелетных никелевых катализаторов. Существующие методы подготовки образцов катализатора для проведения рентгенографического анализа весьма трудоемки и дорогостоящи. Например, в работе [4] использовалась специальная термовакуумная установка с манипуляторами, с помощью которых пирофорный никель помещался под золотую пленку.

Цель настоящей работы заключалась в оценке применимости метода рентгенофазового анализа для исследования пирофорного скелетного никелевого катализатора, препарированного путем его таблетирования.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали скелетный никелевый катализатор, полученный обработкой никельалюминиевого сплава со средним радиусом частиц 4.8 мкм гидроксидом натрия по известной методике [5]. Подготовка образцов катализатора для снятия рентгенограмм осуществлялась следующим образом. Катализатор переносился под слоем воды в цилиндрическую матрицу, где происходило его таблетирование под давлением 30 кгс/см². Далее полученный образец помещался под слой воды в герметичную емкость для избежания его контакта с кислородом воздуха.

Таблетированные образцы катализатора использовались для получения рентгенограмм (рис.1), рентгенофазный анализ проводили с использованием дифрактометра Дрон-3М с использованием Си кα-излучения (λ=0,15406 нм). Затем образцы помещались вновь под слой воды в реактор жидкофазной гидрогенизации. Интенсивности перемешивания реакционной среды составила 60 об/с, что позволяло таблетированный образец вернуть в порошкообразную форму. В данном реакторе проверялась каталитическая активность полученных образцов (рис. 2). После проведения кинетического опыта проводилась проверка распределения размеров частиц порошка катализатора с помощью лазерного гранулометра Analysette 22 Compact фирмы Fritsch.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты рентенофазового анализа (рис. 1) образцов таблетированного скелетного никелевого катализатора показывает, что на рентгенограммах образцов, выдержанных на воздухе менее 17 мин, присутствуют рефлексы фазы, характерной для металлического никеля, увеличение времени выдержки образцов более 17 мин. приводит к появлению рефлексов оксида никеля NiO, что свидетельствует о его окислении.





Таким образом, в случае использования методов анализа, требующих контакта с воздухом менее 20 мин, можно использовать предложенный метод подготовки катализатора.





Fig. 2. The change in a relative activity of the tableted catalyst samples versus the time of interaction with atmospheric oxygen

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства образования и науки Российской Федерации (проект №1800).

ЛИТЕРАТУРА

- 1. **Bao C.M.** //Journal of Alloys and Compounds. 2009. T. 481. N 1. C. 199–206.
- 2. Hu H. //Journal of Catalysis. 2006. T. 237. N 1. C. 143–151.
- Dulle J., Nemeth S., Skorb E. V., Irrgang T., Senker J., Kempe R., Andreeva D.V. // Advanced Functional Materials. 2012. T. 22. N 15. C. 3128–3135.
- 4. Hu H. //Journal of Catalysis. 2004. T. 221. N 2. C. 612–618.
- Улитин М.В., Барбов А.В., Шалюхин В.Г., Гостикин В.П. // Журн. прикл. химии. 1993. Т. 66. № 3. С. 497–505; Ulitin M.V., Barbov A.V., Shalyukhin V.G., Gostikin V.P. // Zhurn. Prikl. Khimii. 1993. Т. 66. № 3. Р. 497–505 (in Russian).

НИИ Термодинамики и Кинетики химических процессов, Кафедра физической и коллоидной химии, кафедра технологии неорганических веществ

УДК 544.723:546.11:544.47

Д.А. Прозоров, Н.Н. Смирнов, А.В. Афинеевский

ВЕЛИЧИНЫ СОРБЦИИ ВОДОРОДА СКЕЛЕТНЫМ НИКЕЛЕВЫМ КАТАЛИЗАТОРОМ В ВОДЕ

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

С помощью комплекса синхронного термического анализа и масс-спектроскопии получены величины общего содержания сорбированного водорода на скелетном никелевом катализаторе в воде. Прямым экспериментальным методом показано наличие не менее трех типов поверхностных комплексов «металл-водород» с различной энергией на скелетном никелевом катализаторе.

Ключевые слова: скелетный никель, масс-спектрометрия, водород, адсорбция

Проблема предвидения каталитического действия остается важнейшей и актуальной для любых каталитических систем. Каталитические свойства переходных металлов и катализаторов на их основе определяются адсорбционной способностью активной поверхности по отношению к

участникам реакции. В случае адсорбции водорода, экспериментально доказано наличие различных адсорбционных состояний, обладающих различной реакционной способностью по отношению к органическим соединениям [1]. Таким образом, при разработке научно-обоснованных методов подбора оптимальных каталитических систем реакций гидрогенизации необходимо знать максимальные величины адсорбции отдельных форм водорода и непредельных соединений.

Цель настоящей работы заключалась в разработке метода определения величин общего содержания водорода на металлических катализаторах в жидких средах с помощью комплекса синхронного термического анализа и масс-спектроскопии, в частности, определение максимальных величин содержания водорода на скелетном никелевом катализаторе в воде.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали скелетный никелевый катализатор, полученный обработкой никельалюминиевого сплава со средним радиусом частиц 4.8 мкм гидроксидом натрия по известной методике [2]. Активный катализатор имел удельную поверхность 90 \pm 2 м²/г, пористость 0.5 \pm 0.05, и обладал высокой активностью в реакциях жидкофазной гидрогенизации различных классов непредельных соединений.

Подготовка образцов катализатора для синхронного термического и масс-спектрального анализа проводилась по следующей методике. Свежеприготовленный скелетный никелевый катализатор в воде насыщали водородом в реакторе жидкофазной гидрогенизации, при интенсивности перемешивания реакционной среды – 60 об. Далее катализатор в количестве не менее 15 мг переносили под слоем воды в платиновую кювету прибора синхронного термического анализа.

Комплекс синхронного термического анализа и масс-спектрометрии включает в себя: прибор синхронного термического анализа STA 449 F3 Jupiter® NETZSCH и масс-спектрометр QMS 403 C Aëolos®, систему дозирования реакционных газов PulseTA®, систему вакуумирования, а также высокотемпературную печь и сенсор для STA 449 F3 Jupiter®. Анализ образцов катализатора проводили при температурах 30÷950 °C, в атмосфере аргона.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Экспериментальные данные, полученные в работе, позволяют рассчитать материальный ба-

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

ланс каталитических систем, результаты расчета представлены в таблице. Материальный баланс каталитических систем рассчитан с учетом вероятности возникновения осколков молекул по данным международной базы NIST, а также примесей в инертном газе, определенных хроматографическим методом.

Таблица

''skeletal nickel - hydrogen - water'' at 30 °C					
	Температура, °С				
Молекулярные массы	30	30-950			
составляющих катали-	Количество со	оставляющих			
тической системы,	каталитическо	й системы, мг			
а.е.м.	(количество во	одорода пере-			
	считано на см ³ /г Ni)				
1	0,93	0,213			
2	7,877	0,564			
16	0,37				
17	5,846				
18	25,390				
19	0,0	25			
20	0,0	76			
32	0,792				
33	0,001				
34	0,003				
Скелетный никель	20,742				
Масса пробы	53,2	257			

Материальный баланс каталитической системы "скелетный никель - водород - вода" при 30 °C *Table.* The material balance of the catalytic system "skeletal nickel - hydrogen - water" at 30 °C

Таким образом, разработана методика изучения адсорбционных свойств металлов и катализаторов на их основе в жидких средах по отношению к веществам – участникам реакций гидрогенизации, основанная на комплексе синхронного термического анализа и масс-спектроскопии. Полученные в работе данные подтверждают ранее сделанные выводы о наличии на поверхности скелетного никеля трех адсорбционных форм водорода.

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства образования и науки Российской Федерации (проект №1800).

ЛИТЕРАТУРА

- 1. Прозоров Д.А., Лукин М.В. // Вестн. Твер. гос. ун-та. Сер.: химия. 2013. № 15. С. 168–174; **Ргоzогоv D.A., Lukin М.V.** // Vestn. Tver. gos. un-ta. Ser.: khimiya. 2013. N 15. P. 168–174 (in Russian).
- Улитин М.В., Барбов А.В., Шалюхин В.Г., Гостикин В.П. // Журн. прикл. химии. 1993. Т. 66. № 3. С. 497–505; Ulitin M.V., Barbov A.V., Shalyukhin V.G., Gostikin V.P. // Zhurn. Prikl. Khimii. 1993. Т. 66. N 3. P. 497–505 (in Russian).

ИЗВЕСТИЯ ВЫСШИХ УЧЕБНЫХ ЗАВЕДЕНИЙ

T 58 (2)

ХИМИЯ И ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

2015

СОДЕРЖАНИЕ

ХИМИЯ

(неорганическая, органическая, аналитическая, физическая, коллоидная и высокомолекулярных соединений)

Новикова Н.С., Килименчук Е.Д., Кондратьева Р.В., Мешкова С.Б., Топилова З.М., Яркова М.Ю.	
Новые жидкокристаллические соединения – сложные эфиры 2-метокси-бензойной кислоты	3
Леденков С.Ф.	
Термохимическое исследование сольватации D,L-эпинефрина в водно – этанольных	
растворителях	7
Гридчин С.Н., Никольский В.М., Толкачева Л.Н.	
Термодинамические характеристики протолитических равновесий этилендиамин-N,N'-диглута-	
ровой кислоты	11
Груздев М.С., Манин Н.Г., Фролова Т.В., Червонова У.В.	
Получение и термическое поведение бромидных солей, производных 1,3-диалкилбензимидазола	13
Новиков Г.К., Смирнов А.И., Федчишин В.В.	
Рекомбинация и подвижность носителей заряда в полимерных и слюдяных электретах	18
Яковлева А.А., Чыонг С.Н., Ле М.Л.	
Влияние температуры на адсорбцию олеата натрия на тальке Онотского месторождения	22
ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ	
(неорганических и органических вешеств	
теоретические основы)	
Гриневич А.В., Петропавловский И.А., Киселев А.А., Кузнецов Е.М., Ряшко А.И.	
Исследование процесса перекристаллизации дигидрата сульфата кальция в полугидрат в условиях	
получения экстракционной фосфорной кислоты из фосфорита Коксу	27
Горбовский К.Г., Колпаков В.М., Норов А.М., Малявин А.С., Пагалешкин Д.А.,	
Михайличенко А.И.	
Исследование свойств и фазового состава нитратсодержащих удобрений, полученных с различ-	
ной спепенью аммонизации фосфорной кислоты	31
Кировская И.А., Миронова Е.В.	_
Обезвреживание оксидов азота (IV) и углерода (II) на катализаторах системы InSb-CdTe	35
Голота А.Ф., Селезнев С.А.	
Влияние жидких сред на поверхность кристаллов люминофоров на основе сульфидов стронция	20
и кальция	38
Шеханов Р.Ф.	40
Влияние оксалата аммония на электроосаждение сплавов никель-железо	42
Лотов В.А., Хаоиоулин Ш.А.	
Механизм твердения модифицированного жидкостекольного вяжущего и композиционные	16
материалы на его основе	40
Солопченко А.В., Баокин А.В., Кепман А.В., Сердан А.А.	
влияние аэрозольных клеев на прочностные характеристики углепластиков, полученных методом нифурми	51
инфузии	
рсі исватить, лиї идов тита, пахомов Сли. Влидина молифицирорациого N N лиалли замицонаогакозновой кислотой Na ⁺ монтмориллонита	
из структуру и сройства полипропилена	55
на структуру и своиства полипропилена	

Воротынцев В.М., Малышев В.М., Воротынцев И.В., Батталов С.В., Шаблыкин Д.Н. Разделение и глубокая очистка газов гибридным мембранно - газогидратным методом
Исследование закономерностей процесса горения резины на основе бутадиен-нитрильного
каучука с помощью искусственных нейронных сетей
Натареев О.С., Кокина Н.Р., Натареев С.В.
Теплоперенос в процессе конвективной сушки влажного материала
ЭКОЛОГИЧЕСКИЕ ПРОБЛЕМЫ
ХИМИИ И ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ
Шутов Д.А., Богданов П.В., Иванов А.Н.
Способ деструкции органических загрязнений в водных растворах под действием низкотемпера-
Турной плазменной струи
Дунаев А.М., Румянцев И.В., Гриневич В.И.
Тяжелые металлы как фактор риска в урбанизированных системах: приложение к г. Иваново
КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ
Осадчая Т.Ю., Ильин А.А., Афинеевский А.В., Прозоров Д.А., Румянцев Р.Н., Лукин М.В.
О возможности применения рентгенофазового анализа для исследования пирофорных систем,
на примере скелетного никеля
Прозоров Л.А., Смирнов Н.Н., Афинеевский А.В.
Величины сорбции водорода скелетным никелевым катализатором в воде

ИЗВЕСТИЯ ВЫСШИХ УЧЕБНЫХ ЗАВЕДЕНИЙ

T 58 (2)

ХИМИЯ И ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

2015

CONTENTS

CHEMISTRY

(inorganic, organic, analytical, physical, colloid and high-molecular compounds)

Novikova N.S., Kilimenchyk E.D., Kondratyeva R.V., Meshkova S.B., Topilova Z.M., Yarkova M.Yu. New liquid-crystal compounds – esters of 2 - metoxybenzoic acid	3
Ledenkov S.F.	
Thermochemical study of solvation of D,L-epinephrine in aqueous-ethanol solvents	7
Gridchin S.N., Nikolskiy V.M., Tolkacheva L.N.	
Thermodinamic parameters for protolytic equilibria of ethylenediamine-N,N'-diglutaric acid	11
Synthesis and thermal behavior of bromide salts of 1,3-dialkylbenzimidazole derivatives	13
Recombination and mobility of charge in polymers and mica electrets	18
Vakovleva A A Chvong S N Le M L	10
Influence of temperature on sodium oleate adsorption onto talc of Onotsk deposit	22
CHEMICAL TECHNOLOGY	
(inorganic and organic substances. Theoretical fundamentals)	
Grinevich A.V., Petropavlovskiy I.A., Kiselev A.A., Kuznetsov E.M., Ryashko A.I.	
Research of recrystallization process of calcium sulphate dihydrate into hemihydrate under conditions	
of receiving extraction phosphoric acid from Koksu's phosphorite	27
Gorbovskiy K.G., Kolpakov V.M., Norov A.M., Malyavin A.S., Pagaleshkin D.A., Mikhaiylichenko A.I	[.
Study of properties and phase composition of nitrate-containing fertilizers obtained with different degree	
of ammonation of phosphoric acid	31
Kirovskaya I.A., Mironova E.V.	
Neutralization of nitrogen (IV) and carbon (II) oxides on system of InSb – CdTe catalysts	35
Golota A.F., Seleznev S.A.	• •
Effects of liquids on crystal surface of phosphors based on sulfides of strontium and calcium	38
Shekhanov R.F.	40
Influence of ammonium oxalate on electrodeposition of nickel-iron alloys	42
Lotov V.A., Khabibulin Sh.A.	10
Selenghenko A.V. Bohlin A.V. Konmon A.V. Sordon A.A.	46
Solopcnenko A.V., Babkin A.V., Kepman A.V., Serdan A.A.	51
nituence of spray adhesives on mechanical strength of infused carbon fiber reinforced plastics	
Degleva IVI.D., Ligiuov IVI.NII., Pakiloillov S.I.	
ninuence of twa montholmonne mounted by N, N-dianyianimoisogexane actu on structure and pro-	55
Vorotyntsey V M Malyshey V M Vorotyntsey I V Battaloy S V Shahlykin D N	
Separation and high purification of gases by hybrid membrane - gas hydrate method	50
Petrova N P Abrukov V S Tarasov N A Koltsov N I	
Investigation of regularities of combustion rubber process on basis of butadiene-nitrile rubber using	
artificial neuronal networks	64
Natareev O.S., Kokina N.R., Natareev S.V.	
Heat transfer in convective drying of wet material	67

ECOLOGICAL PROBLEMS OF CHEMISTRY AND CHEMICAL TECHNOLOGY

Shutov D.A., Bogdanov P.V., Ivanov A.N.

Novel technique of organic pollutants destruction in water solutions under low-temperature plasma jet	
treatment	73
Dunaev A.M., Rumyantsev I.V., Grinevich V.I.	
Heavy metals as a risk factor for urban systems: application to Ivanovo city	77

SHORT COMMUNICATIONS

Osadchaya T.Yu., Ilyin A.A., Afineevskiy A.V., Prozorov D.A., Rumyantsev R.N., Lukin M.V.	
On possibility of using X-ray diffraction analysis for study of pyrophoric systems using skeletal nickel	
as example	82
Prozorov D.A., Smirnov N.N., Afineevskiy A.V.	
Values of hydrogen sorption by skeletal nickel catalyst in water	83

T 58 (2)

ХИМИЯ И ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

2015

A B S T R A C T S

N.S. NOVIKOVA, E.D. KILIMENCHYK, R.V. KONDRATYEVA, S.B. MESHKOVA, Z.M. TOPILOVA, M.Yu. YARKOVA

NEW LIQUID-CRYSTAL COMPOUNDS – ESTERS OF 2 - METOXYBENZOIC ACID

New liquid-crystal compounds - 4-(4-alkoxybenzoyloxy)phenyl esters of 2- metoxybenzoic acids forming a nematic phase and forming in a solution with Tb (III) ions luminescing complexes were synthesized.

Key words: synthesis, 2[4-(4-alkoxybenzoyloxy)phenoxycarbonyl]metoxybenzenes, mesomorphism, terbium complexes, luminescence

S.F. LEDENKOV THERMOCHEMICAL STUDY OF SOLVATION OF D,L-EPINEPHRINE IN AQUEOUS-ETHANOL SOLVENTS

The enthalpies of dissolution of epinephrine (Adr) in water and water-ethanol solvents at pH<4 and temperature of 298.15K were measured by means of a calorimetric method. The process of dissolution is exothermic in all binary solvents. Standard enthalpies of transfer of a stoichiometric mixture of ions (AdrH⁺ + ClO_4^{-}) for aqueous-ethanol solvents with the content of alcohol up to 72.5 mol.% were calculated. Values of these quantities were also estimated for individual ions by use of extrathermodynamic assumptions. The solvation of cation AdrH⁺ was found to increase in a content of ethanol in the beginning strengthen, and then is apparently weakens. The comparison of enthalpy parameters of cations solvation of epinephrine and dopamine in binary solvents was carried out.

Key words: epinephrine, adrenaline, dopamine, dissolution, solvation, enthalpy, solvents, aqueous ethanol

S.N. GRIDCHIN, V.M. NIKOLSKIY, L.N. TOLKACHEVA THERMODINAMIC PARAMETERS FOR PROTOLYTIC EQUILIBRIA OF ETHYLENEDIAMINE-N,N'-DIGLUTARIC ACID

The stepwise dissociation constants of ethylenediamine-N,N'-diglutaric acid (H₄L) were determined potentiometrically at 298.15K and at an ionic strength of 0.1 (KNO₃). The heat effects for neutralization of the "betaine" groups of this complexone were measured calorimetrically under the same experimental conditions. The thermodynamic parameters of protolytic equilibria of H₄L were calculated via combined use of the results obtained from the thermochemical and potentiometric procedures.

Key words: complexones, aminopolycarbonic acids, thermodynamics, potentiometry, calorimetry

M.S. GRUZDEV, N.G. MANIN, T.V. FROLOVA, U.V. CHERVONOVA SYNTHESIS AND THERMAL BEHAVIOR OF BROMIDE SALTS OF 1,3-DIALKYL-BENZIMIDAZOLE DERIVATIVES

Bromide salts of symmetric 1,3-dialkylbenzimidazole derivatives (1,3-diethylbenzimidazolium bromide, 1,3-dipropylbenzimidazolium bromide, and 1,3-dibutylbenzimidazolium bromide) were obtained. The products were characterized by their melting temperature, the elemental analysis data, chromatography-mass spectrometry, ¹H, ¹³C NMR and FT-IR spectroscopy. The substances were found to be hydrophobic ionic liquids. The main temperature characteristics were established which allow to take into account phase behavior of the substances obtained under their applications.

Key words: ionic liquids, benziamidazole, bromide salts, phase transitions, thermal stability

G.K. NOVIKOV, A.I. SMIRNOV, V.V. FEDCHISHIN

RECOMBINATION AND MOBILITY OF CHARGE IN POLYMERS AND MICA ELECTRETS

Ionizing radiation of electric gas corona (EGKD) and electric gas barrier discharges (EGBD) creates in a polymer and mica electrets on their depth the radiation gradient of concentration of recombination centers. Experimental measurements of the stability of electrets potential difference $U_2 = f(t)$, the TSD current spectra

and X-ray half-value depth $\delta_{1/2EGKG, EGBD}$ were used to determine the mobility of charge carriers in polymers and mica electrets.

Key words: mobility, recombination centers, traps, gas discharge X-ray, radiation, polymers, micas, thermally stimulated currents, electrets, radiation thickness gradient of concentration of recombination centers

A.A YAKOVLEVA., S.N. CHYONG, M.L. LE

INFLUENCE OF TEMPERATURE ON SODIUM OLEATE ADSORPTION ONTO TALC OF ONOTSK DEPOSIT

It was showed that the temperature increase results in a growth of maximum adsorption of sodium oleate onto talc MM-20 of Onotsk deposit (Irkutsk region). The experimental data were confirmed by the analysis of changes in a process mechanism.

Key words: absorption, absorbing capacity, talc, surfactant, sodium oleate, micelle formation

A.V. GRINEVICH, I.A. PETROPAVLOVSKIY, A.A. KISELEV, E.M. KUZNETSOV, A.I. RYASHKO RESEARCH OF RECRYSTALLIZATION PROCESS OF CALCIUM SULPHATE DIHYDRATE INTO HEMIHYDRATE UNDER CONDITIONS OF RECEIVING EXTRACTION PHOSPHORIC ACID FROM KOKSU'S PHOSPHORITE

Phase transition kinetic of calcium sulphate dihydrate into hemihydrate was investigated at temperatures of 86-94°C and concentrations of P_2O_5 24-31% and SO_3 7-9% as applied to conditions of extraction phosphoric acid production by dehydrate-hemihydrate method from phosphorite of Koksu. Calcium sulphate hemihydrate crystal habit and impurity composition were determined.

Key words: extraction phosphoric acid, phosphorite of Koksu, calcium sulphate dihydrate, calcium sulphate hemihydrate, recrystallization

K.G. GORBOVSKIY, V.M. KOLPAKOV, A.M. NOROV, A.S. MALYAVIN, D.A. PAGALESHKIN, A.I. MIKHAIYLICHENKO

STUDY OF PROPERTIES AND PHASE COMPOSITION OF NITRATE-CONTAINING FERTI-LIZERS OBTAINED WITH DIFFERENT DEGREE OF AMMONATION OF PHOSPHORIC ACID

The paper presents results of the study of properties of complex nitrate-containing fertilizers obtained with different degree of ammonation of phosphoric acid. The phase composition of fertilizers was studied by X-ray and thermal analysis.

Key words: complex fertilizers, ammonium nitrate, hygroscopicity, blocking property, statical strength

I.A. KIROVSKAYA, E.V. MIRONOVA

NEUTRALIZATION OF NITROGEN (IV) AND CARBON (II) OXIDES ON SYSTEM OF InSb – CdTe CATALYSTS

In the temperature range of 290-473K the catalytic properties of binary semiconductors and solid solutions of InSb - CdTe system were studied in relation to reaction of reduction of oxide of nitrogen (IV) by oxide carbon (II). At a preliminary estimate of conditions of more noticeable course of reaction and further clarification of its mechanism results of earlier executed researches of individual and collateral adsorption of participants of reaction were used. The high extent of catalytic transformation of NO₂ (especially on CdTe) is noted at ambient temperature. The mechanism of catalytic transformation is offered. The carried-out parallel analysis of results of direct catalytic and IK-spectroscopic researches indicated the expediency of use of the IR-method for an operational assessment of the relative activity of catalysts and possibility of ecological protection. The studied catalysts were recommended as the low-temperature, rather inexpensive catalysts of neutralization NO₂ and CO (carbon monoxide).

Key words: diamond-like semiconductors, solid solutions, catalysts, transformation degree, IR-spectroscopic researches, reaction mechanism

A.F. GOLOTA, S.A. SELEZNEV

EFFECTS OF LIQUIDS ON CRYSTAL SURFACE OF PHOSPHORS BASED ON SULFIDES OF STRONTIUM AND CALCIUM

The hydrolytic stability of phosphors with a matrix based on sulfides of calcium and strontium activated with europium and samarium was studied. Spectra of diffusion reflection of initial and hydrolyzed samples of Sr(Ca)S:Eu, Sm were considered. The degree of action of water medium and organic solvents on the lighting characteristics of structures under study was established.

Key words: alkaline earth sulfides, hydrolysis, diffuse reflectance spectrum, the flash of photostimulated luminescence (PSL)

R.F. SHEKHANOV

INFLUENCE OF AMMONIUM OXALATE ON ELECTRODEPOSITION OF NICKEL-IRON ALLOYS

The processes of electrolytic deposition of alloys of nickel and iron from sulphate and oxalate electrolytes were studied. The influence of current density and temperature of electrolytes on the composition of deposited alloys was analyzed. The internal stresses of precipitations obtained from oxalate comprehensive electrolyte were shown to be approximately two times less than at electrodeposition from sulfate solutions.

Key words: alloys electrodeposition, complexation, soft magnetic coatings

V.A. LOTOV, Sh.A. KHABIBULIN MECHANISM OF SOLIDIFICATION OF MODIFIED LIQUID GLASS BINDER AND COMPOSITE MATERIALS ON ITS BASIS

A binder on the basis of the liquid glass possessing the high water resistance, good adhesion in relation to various surfaces, and also ability to volume curing was proposed. The system "portlandcement-ethylsilicateliquid glass" was studied by physical and chemical methods of the analysis. The scheme describing the mechanism of curing and strength acquisition in this system was offered. On the basis of proposed modified liquidglass binding the set of composite materials was obtained.,

Key words: liquid glass, portland-cement, ethylsilicate

A.V. SOLOPCHENKO, A.V. BABKIN, A.V. KEPMAN, A.A. SERDAN INFLUENCE OF SPRAY ADHESIVES ON MECHANICAL STRENGTH OF INFUSED CARBON FIBER REINFORCED PLASTICS

The influence of spray adhesives used in carbon fiber reinforced composite lay up process on mechanical properties and microstructure of hardened composite were investigated. It was established that residual glue in a volume of composite material results in the increase in a strength parameters at the bend of short beam from 20% and up to 10% at compression.

Key words: polymeric composite material, air-zol glues, micro structure, compressive strength, inter layer shear

M.B. BEGIEVA, M.Kh. LIGIDOV, S.I. PAKHOMOV INFLUENCE OF Na⁺ MONTMORILLONITE MODIFIED BY N, N-DIALLYLAMINOISOGEXANE ACID ON STRUCTURE AND PROPERTIES OF POLYPROPYLENE

Composites based on polypropylene modified montmorillonite were prepared by mixing in a twin screw melt extruder of the company "JiangsuXindaScience & Technology". The structure of the composites was investigated using X-ray diffraction and scanning electron microscopy. It was shown that against the unfilled polypropylene, modulus, toughness, melt flow index of composites is increased, and the time of combustion and the flame propagation velocity is decreased.

Key words: N,N- diallylaminoisohexane acid, composite, polypropylene, modified Na⁺ - montmorillonite

V.M. VOROTYNTSEV, V.M. MALYSHEV, I.V. VOROTYNTSEV, S.V. BATTALOV, D.N. SHABLYKIN SEPARATION AND HIGH PURIFICATION OF GASES BY HYBRID MEMBRANE - GAS HYDRATE METHOD

The new hybrid method for separation and high purification of gases was proposed. This method combines membrane gas separation and gas-hydrate crystallization. The mathematic modeling the separation and high purification process was carried out. It was found that separation factor of hybrid method depends on the method of sampling through the membrane and on sampling by gas hydrate.

Key words: membrane, gaseous hydrate, separation, hybrid method, mathematical modeling

N.P. PETROVA, V.S. ABRUKOV, N.A. TARASOV, N.I. KOLTSOV INVESTIGATION OF REGULARITIES OF COMBUSTION RUBBER PROCESS ON BASIS OF BUTADIENE-NITRILE RUBBER USING ARTIFICIAL NEURONAL NETWORKS

The influence of temperature and combinations of flame retardants on the process of burning rubber on the basis of BNKS-40AMN rubber using the artificial neural networks was investigated.

Key words: rubber, butadiene-nitrile rubber, burning, combinations of fire retardants, artificial neuronal networks

O.S. NATAREEV, N.R. KOKINA, S.V. NATAREEV HEAT TRANSFER IN CONVECTIVE DRYING OF WET MATERIAL

Mathematical model of heat transfer in convective drying of wet material is given. The model was verified using clay drying as example.

Key words: drying, chamber dryer, mathematic model

D.A. SHUTOV, P.V. BOGDANOV, A.N. IVANOV NOVEL TECHNIQUE OF ORGANIC POLLUTANTS DESTRUCTION IN WATER SOLUTIONS UNDER LOW-TEMPERATURE PLASMA JET TREATMENT

The novel process of the destruction of the organic pollutants (by the example of phenol red) in water solutions under the action of low-temperature plasma jet was proposed. The plasma jet was formed using the new type plasmatron constructed by authors.

Key words: plasma generator, plasma jet, plasma chemical destruction, plasma-solution processes

A.M. DUNAEV, I.V. RUMYANTSEV, V.I. GRINEVICH

HEAVY METALS AS A RISK FACTOR FOR URBAN SYSTEMS: APPLICATION TO IVANOVO CITY

In given study the aspects of environment pollution with the heavy metals on urbanized territory were comsidered. Calculations and analysis of basic parameters of rick level for a population health and environment of Ivanovo city territory were carried out. Calculated values give evidence on essential level of rick of development of general toxical unfavourable effects and essential economic demand. The tendency to worsening of ecological situation on the Ivanovo city territory is poined out.

Key words: ecological monitoring, heavy metals, risk level, life expectancy, economic loss

T.Yu. OSADCHAYA, A.A. ILYIN, A.V. AFINEEVSKIY, D.A. PROZOROV, R.N. RUMYANTSEV, M.V. LUKIN

ON POSSIBILITY OF USING X-RAY DIFFRACTION ANALYSIS FOR STUDY OF PYROPHORIC SYSTEMS USING SKELETAL NICKEL AS EXAMPLE

The applicability of the tableting method for getting X-ray diffraction patterns of pyrophoric nickel catalyst in water was considered. X-ray diffraction patterns of samples of skeletal nickel catalyst were obtained and the activities of these samples were measured. The effect of oxidation on the catalyst samples prepared for getting X-ray diffraction patterns was evaluated.

Key words: skeletal nickel, x-ray analysis, pyrophoric properties

D.A. PROZOROV, N.N. SMIRNOV, A.V. AFINEEVSKIY

VALUES OF HYDROGEN SORPTION BY SKELETAL NICKEL CATALYST IN WATER

The total quantity of sorbed hydrogen on skeletal nickel in water was obtained by simultaneous thermal analysis and mass spectrometry. The direct experimental method was shown the presence of at least three types of surface complexes of "metal-hydrogen" with different energies on skeletal nickel.

Key words: skeletal nickel, mass spectrometry, hydrogen adsorption

ОСНОВНЫЕ ПРАВИЛА ОФОРМЛЕНИЯ СТАТЕЙ

В журнале "Известия высших учебных заведений. Серии "Химия и химическая технология" печатаются работы сотрудников высших учебных заведений РФ и РАН, а также стран СНГ и других иностранных авторов.

Основные рубрики журнала:

1. Химия неорганическая, органическая, аналитическая, физическая, коллоидная, высокомолекулярных соединений.

2. Химическая технология неорганических и органических веществ, теоретические основы.

3. Экологические проблемы химии и химической технологии.

4. Обзорные статьи.

5. Краткие сообщения.

6. Научные и методические проблемы.

7. Письма в редакцию.

8. Хроника.

Статьи, направляемые в журнал, должны удовлетворять следующим требованиям:

1. Работа должна отвечать профилю журнала, обладать несомненной новизной, относиться к вопросу проблемного значения, иметь прикладное значение и теоретическое обоснование. Вопрос об опубликовании статьи, ее отклонении решает редакционная коллегия журнала, и ее решение является окончательным.

2. Статьи должны представлять сжатое, четкое изложение полученных автором результатов, без повторения одних и тех же данных в тексте статьи, таблицах и рисунках.

3. В начале статьи (над ее названием) в верхнем правом углу необходимо проставить индекс по универсальной десятичной классификации (УДК). Статья должна начинаться с инициалов и фамилии автора (не более 6 чел.), затем дается название статьи, под которым в скобках указывается название организации, в которой была выполнена работа, и адреса электронной почты (e-mail) авторов. Перед основным текстом печатается краткая аннотация полужирным курсивом, отражающая основное содержание статьи. Затем необходимо указать ключевые слова статьи. Текст статьи должен содержать вводную часть, методику эксперимента, результаты и их обсуждение, выводы. Заканчивается статья списком цитированной литературы. Под списком литературы слева указывается наименование кафедры, рекомендовавшей статью к опубликованию, а справа - слова: "Поступила в редакцию". Рукопись должна быть подписана всеми авторами с указанием даты отправки.

4. Все представленные статьи должны быть подготовлены 14 кеглем шрифта "Times New Roman", интервал –1,5. Объем статьи не должен превышать 10 страниц текста, включая список литературы, таблицы (не более 4, ширина - 8,4 см) и рисунки (ширина – 8 см), число которых - не более 4, включая рисунки, помеченные буквами, а, б и т.д. Поля: верхнее-2 см, левое-3 см, нижнее-2 см, правое-1.5 см. В раздел "Краткие сообщения" принимаются статьи объемом не более 3-х страниц текста, 1 таблицы и 2-х рисунков. В раздел "Обзорные статьи, содержацие принципиально новые результаты заявочного характера. В заголовок статьи и аннотацию не следует вводить формулы и сокращения, даже общеупотребительные. Следует избегать употребления необщепринятых сокращений. При первом упоминании сокращенного термина обязательно приводится его расшифровка в полном виде. Рукописные вставки не допускаются.

5. В редакцию представляются электронный носитель с материалами статьи и два экземпляра их распечатки. Содержание электронного носителя и распечатки должно быть идентичным. В случае обнаружения несоответствия между электронным и распечатанным вариантом, статья рассматриваться не будет (в случае нечначительных разногласий верным будет считаться электронная версия материала). Электронный носитель должен быть вложен в отдельный конверт, на котором указываются авторы и название статьи.

К статье должны быть приложены:

- <u>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!)</u>
- 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).

- <u>Для журнальной статьи</u> 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).
- <u>Для книг</u> 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.** Рентгено-графия полимеров. Л.: Химия. 1972. 93 с.; **Martynov M.M.** Radiography of polymers. L.: Khimiya. 1972. 93 р.
- <u>Тезисы докладов и труды конференций</u>: 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.
- <u>Диссертации</u>: Например: **Мартынов М.М.** Название диссертации. Дис. ... д.х.н. Иваново: Ивановский гос. химико-технологич. университет. 1999. 250 с.; **Martynov M.M.** Thesis title (*nepebodumcя*). Dissertation for doctor degree on chemical sciences. Ivanovo. ISUCT. 1999. 125 p. (in Russian).
- <u>Авторские свидетельства и патенты</u>: Например: **Мартынов М.М.** А.С. 652487 РФ // Б.И. 2000. № 20. С. 12-14. **Мартынов М.М.** Патент РФ № 2168541. 2005.

• <u>Депонирование:</u> Например: Мартынов М.М. Название. М. 12с. Деп. в ВИНИТИ 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. <u>НЕ ДОПУСКАЕТСЯ</u>: 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"; <u>формирование рисунка средствами MS Word.</u>

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 <u>только с дистрибутивами</u> <u>редакторов</u>. 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.

<u>Статьи, подготовленные без соблюдения указанных требований, редакцией</u> <u>не рассматриваются и не возвращаются</u>

Информация об опубликованных номерах размещается на официальном сайте журнала: CTJ.isuct.ru