

## ИВАНОВСКОМУ ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКОМУ – 85 ЛЕТ

В этом году исполняется 85 лет со дня основания Ивановского государственного химико-технологического университета (Ивановского химико-технологического института).

Наш вуз начал свой исторический путь от Химического факультета Рижского политехнического института, основанного в 1862 г., на базе которого в 1918 г. был создан Иваново-Вознесенский политехнический институт. В 1930 г. он был реорганизован в 4 самостоятельных института, одним из которых и стал Ивановский химико-технологический институт. В 1993 г. ИХТИ получил статус академии, а в 1998 – стал университетом.

За эти годы наш вуз подготовил около 60 тыс. специалистов, которые составляют основу инженерного корпуса химической промышленности России. В настоящее время Ивановский государственный химико-технологический университет входит в сотню лучших вузов России по качеству инженерного образования. Он занимает лидирующее положение в области фундаментальной науки и подготовки научных кадров, а по показателям публикационной активности преподавателей и научных сотрудников входит в мировые рейтинги университетов.

В университете ведется подготовка специалистов, бакалавров, магистров и аспирантов по 62 направлениям и работает более одной тысячи преподавателей и сотрудников.

За 85 лет ИГХТУ превратился в крупный центр фундаментальной и прикладной науки. Этому прежде всего способствовали традиции, заложенные в разные годы основателями широко известных ныне научных школ и направлений: Я.К. Сыркиным, П.П. Будниковым, Е.А. Шиловым, Н.Н. Ворожцовым, К.Б. Яцимирским, Г.А. Крестовым, В.П. Васильевым, Б.Д. Березиным, А.М. Кутеповым, И.П. Кирилловым, Л.Л. Кузьминым, И.Н. Годневым, П.В. Морыгановым, Б.Н. Мельниковым, К.С. Красновым, А.И. Максимовым, В.Н. Кисельниковым и др. Их научные идеи продолжают и развивают ведущие ученые университета, в числе которых члены РАН, заслуженные деятели науки РФ, лауреаты премий Президента РФ и Правительства РФ.

Широкое мировое признание получили работы университета в области термодинамики и строения растворов, физической и координационной химии, энергетики и структуры молекул в газовой фазе, химии порфиринов и родственных соединений, текстильной химии, физикохимии плазмы, научных основ катализа и каталитических процессов, электрохимии, измельчения и сушки.

Современный научный облик университета представляют 2 научно-исследовательских института, 6 научно-образовательных центров, 2 проблемные лаборатории, региональный центр структурных методов анализа, 7 подразделений научно-производственного характера и более 30 научно-исследовательских лабораторий. В них работают более 100 штатных сотрудников, около 300 преподавателей и 150 докторантов и аспирантов.

В ИГХТУ создана эффективная система подготовки и аттестации научных кадров в области физико-математических, химических, технических, экономических, филологических, философских, политических и биологических наук. Она включает в себя более 20 направлений подготовки в аспирантуре и докторантуре, 5 докторских диссертационных советов по 17 специальностям и отраслям наук, Региональный центр аналитического и научно-методического обеспечения аспирантур.

В области научных исследований университет плодотворно сотрудничает с ведущими университетами России, институтами РАН, зарубежными университетами и фирмами США, Германии, Италии, Польши, Китая, Кореи, Японии, Норвегии, принимает активное участие в организации и проведении большого числа научных конференций и симпозиумов.

В этот значительный юбилей желаю всему коллективу ИГХТУ крепкого здоровья, сохранения и преумножения накопленного опыта, успехов в подготовке высококвалифицированных кадров, новых открытий, творческих достижений, осуществления самых смелых планов и замыслов!

**В.А. Шарнин –**  
главный редактор журнала,  
ректор ИГХТУ

УДК 547.792.1

**М.М. Мурзаканова, Т.А. Борукаев, М.М. Лигидова, А.К. Микитаев**

**ОСНОВНЫЕ РЕАКЦИИ N-АЛКИЛИРОВАНИЯ**

(Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова)  
e-mail: [m\\_m\\_murzakanova@mail.ru](mailto:m_m_murzakanova@mail.ru)

*Приведены основные классы алкилирования соединений. Рассмотрены способы N-алкилирования органических веществ. Приводятся используемые при этом катализаторы и условия проведения реакции.*

**Ключевые слова:** синтез, алкилирование, азотсодержащие соединения, алкилирующие реагенты, катализаторы

В связи с постоянно возрастающей потребностью в новых биологически активных соединениях, изучение химических свойств реакционноспособных субстратов на основе азотсодержащих гетероциклических соединений является одной из актуальных задач современной синтетической органической химии. При этом следует отметить, что алкилирование является одним из основных методов построения углеродного скелета молекулы, а потому эти процессы имеют большое значение в органическом синтезе [1]. Алкилированием называют процессы введения алкильных групп в молекулы органических и некоторых неорганических веществ. Эти реакции имеют очень большое практическое значение для синтеза алкилированных в ядро ароматических соединений, изопарафинов, меркаптанов и сульфидов, аминов, продуктов переработки  $\alpha$ -оксидов и ацетилена. Процессы алкилирования часто являются промежуточными стадиями в производстве мономеров, моющих веществ и т.д.

Различают С-, N- и O-алкилирование, несколько отличающиеся по условиям проведения этих процессов [2]. Наиболее рациональная классификация процессов алкилирования основана на типе вновь образующейся связи:

– алкилирование по атому углерода (C-алкилирование) состоит в замещении на алкильную группу атома водорода, находящегося при атome углерода. К этому замещению способны парафины, но наиболее характерно алкилирование для ароматических соединений (реакция Фриделя-Крафтса);

– алкилирование по атомам кислорода и серы (O- и S-алкилирование) представляет собой реакцию, в результате которой алкильная группа связывается с атомом кислорода или серы;

– алкилирование по атому азота (N-алкилирование) состоит в замещении атомов водорода в амиаке или в аминах на алкильные группы;

– алкилирование по атомам других элементов (Si-, Pb-, Al-алкилирование) представляет собой важнейший путь получения элемент- и металлогорганических соединений, когда алкильная группа непосредственно связывается с гетероатомом.

Другая классификация реакций алкилирования основана на различиях в строении алкильной группы, вводимой в органическое или неорганическое соединение. Она может быть насыщенной алифатической (например, этильной и изопропильной) или циклической. В последнем случае реакцию иногда называют циклоалкилированием. При введении фенильной или арильной группы образуется непосредственная связь с углеродным атомом ароматического ядра. В алкильную группу может входить ароматическое ядро или двойная связь, и, если последняя достаточно удалена от реакционного центра, реакция мало отличается от обычных процессов алкилирования. Введение винильной группы (винилирование) занимает особое место и осуществляется главным образом при помощи ацетилена. Наконец, алкильные группы могут содержать различные заместители, например, атомы хлора, гидрокси-, карбокси-, сульфокислотные группы. Важнейшей из реакций введения замещенных алкильных групп является процесс  $\beta$ -оксиалкилирования (в частном случае оксиэтилирование), охватывающий широкий круг реакций оксидов олефинов.

В данной работе рассматриваются способы N-алкилирования.

**Алкилирующие агенты.** Все алкилирующие агенты по типу связи, разрывающейся в них при алкилировании, можно разделить на следующие группы:

1) ненасыщенные соединения (олефины и ацетилен), у которых происходит разрыв  $\pi$ -электронной связи между атомами углерода;

2) хлорпроизводные с достаточно подвижным атомом хлора, способным замещаться под влиянием различных агентов;

3) спирты, простые и сложные эфиры, в частности оксиды олефинов, у которых при алкилировании разрывается углерод-кислородная связь.

#### Катализаторы в процессах алкилирования:

**1. Протонные кислоты** – используются главным образом при алкилировании ароматических соединений спиртами и алкенами. Их активность как катализаторов падает в ряду  $\text{HF} > \text{H}_2\text{SO}_4 > \text{H}_3\text{PO}_4$ .

**2. Апротонные кислоты** (кислоты Льюиса) – применяются чаще всего при алкилировании алкилгалогенидами и алкенами. По активности их можно расположить в следующий ряд:  $\text{AlBr}_3 > \text{AlCl}_3 > \text{FeCl}_3 > \text{BF}_3 > \text{TiCl}_3 > \text{ZnCl}_2 > \text{TiCl}_4$

**3. Оксиды металлов и бора** ( $\text{B}_2\text{O}_3$ ), обработанные борной кислотой, трифтормидом бора и активированные фтором. Наиболее активными оказались амфотерные оксиды ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  и др.), модифицированные  $\text{BF}_3$ .

**4. Цеолиты**, имеющие общую формулу  $\text{M}_{2-n}\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{SiO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ , где  $\text{M}$  – металл;  $n$  – его валентность. Каталитические свойства цеолитов можно менять: а) изменяя объем пор (0,2–1,0 нм) введением различных катионов методом ионного обмена (чаще всего  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ); б) изменяя алюмосиликатный состав ( $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $x \approx 3 \div 6$ ), чем больше величина  $x$ , тем активнее цеолит; в) добавляя к цеолитам вещества, обладающие кислотными свойствами.

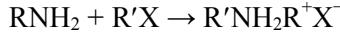
**5. Катиониты**, представляющие собой полимеры (чаще всего полистирольные), содержащие  $-\text{SO}_3\text{H}$ ,  $-\text{COOH}$ ,  $-\text{PO}_3\text{H}_2$  и другие группы. Активность таких катализаторов определяется свойствами полимерной основы, степенью замещения кислотными группами (сульфирования), размерами катализатора, его пористостью, термической стабильностью и кислотностью.

Активность катализатора зависит также и от 1) строения субстрата; 2) природы алкилирующего агента; 3) условий реакции (температура, давление и т.д.). Например, трифтормид бора является активным катализатором при алкилировании спиртами, алкенами, фторпроизводными, но при алкилировании другими алкилгалогенидами его активность мала.

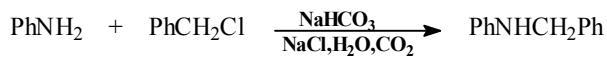
**N-алкилирование.** Алкилирование по атому азота является наиболее распространенным случаем алкилирования в технологии синтетиче-

ских веществ. Помимо большого значения для промышленного и лабораторного синтеза эти реакции играют большую роль в жизнедеятельности организма. Реакции N-алкилирования проходят через стадию присоединения электрофильной частицы к атому азота аминогруппы с образованием в качестве промежуточного продукта аммониевого иона. Чем более основен амин, тем активнее он вступает в реакции алкилирования. Поскольку ароматические амины менее основны, чем алифатические, то и алкилирование их протекает медленнее. В качестве алкилирующих агентов используют алкил- и арилгалогениды, непредельные соединения, спирты, эфиры, эпоксисоединения, диалкилсульфаты, эфиры аренсульфокислот. Поэтому чаще всего реакции N-алкилирования можно рассматривать как нуклеофильное замещение  $S_N2$  [3, 4].

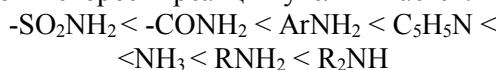
#### 1. Алкилирование аминов галогенидами



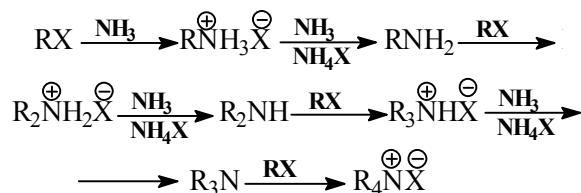
**а) Сопровождается выделением галогеноводорода**, который образует аммониевые соли и затрудняет реакцию, поэтому добавляют вещества, связывающие кислоту. Ими могут быть сам амин, карбонаты натрия, калия, кальция или щелочи. Например, гидрокарбонат натрия для этих целей используют при получении N-бензиламина (производство диазолина):



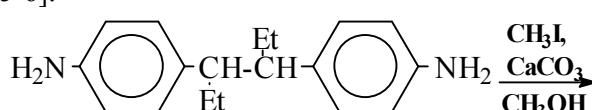
**б) Скорость реакции алкилирования** определяет нуклеофильность амина. В одинаковых условиях с увеличением  $pK_a$  нуклеофильность аминов и скорость реакции увеличивается:

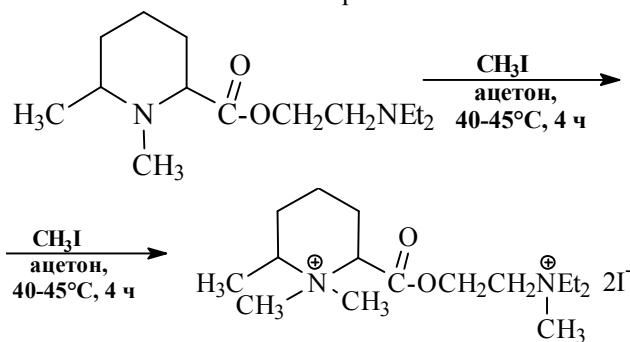
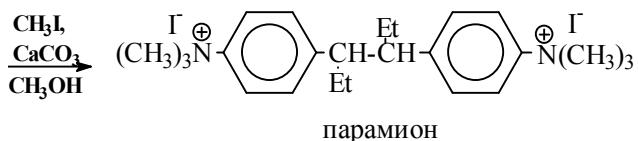


**- Алкилирование аммиака или алифатических аминов** идет с образованием смеси соединений, т.к. введенная алкильная группа делает продукт более реакционноспособным, чем исходный амин:

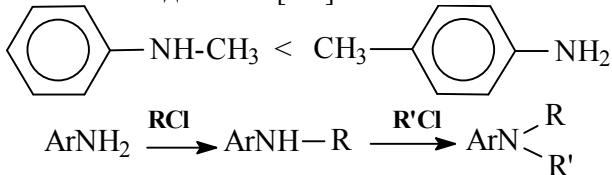


Тем не менее, реакцию широко используют, т.к. многие лекарственные препараты выпускаются в виде четвертичных аммонийных солей [5-6]:

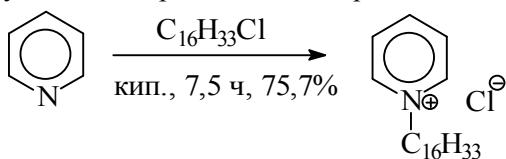




- **Алкилирование ароматических аминов**, нуклеофильность которых в большей степени зависит от заместителей в ядре, чем у атома азота, идет селективнее, чем алкилирование алкиламинов. Используя низкие температуры, избыток субстрата и другие приемы, можно получать смешанные аминосоединения [7-9]:



- **Алкилирование по атому азота гетероциклических соединений** часто встречается в синтезе лекарственных веществ. Алкилгалогениды легко реагируют с пиридинами, образуя N-алкилированные четвертичные соли:



(цетилпиридиний хлорид)

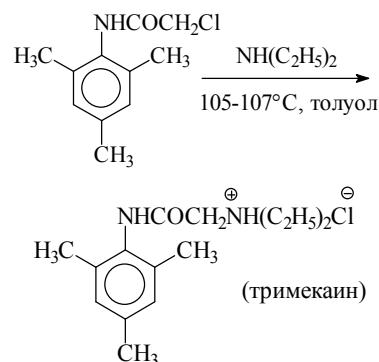
Для азотсодержащих гетероциклических соединений с азотом пиридинового типа  $\pi$ -электронная плотность максимальна именно на атоме азота. В качестве иллюстрации можно привести расчетную  $\pi$ -электронную плотность для пиридина: положение атома – электронная плотность: (N) 1.43; (альфа) 0.84; (бетта) 1.01; (гамма) 0.87. Соответственно, атаки электрофилов в этом случае направляются на пиридиновый атом азота. В качестве электрофилов могут выступать разнообразные алкилирующие и ацилирующие агенты (реакция кватернизации с образованием соответствующих четвертичных солей) и пероксикислоты (с образованием N-оксидов).

- **Алкилирование амидов** карбоновых и сульфоновых кислот, нуклеофильность которых очень низкая, идет намного труднее, чем аминов,

но зато селективно, что позволяет синтезировать чистые первичные и вторичные амины.

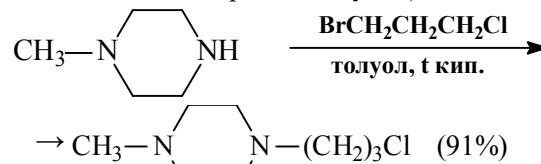
**б) Алкилирующий агент** также влияет на скорость реакции. Быстрее всего реагируют аллильные, бензильные, метильные и первичные галогениды (см. механизм S<sub>N</sub>2).

Как правило, алкилгалогенид является более простой молекулой, но в ряде случаев он является структурной основой лекарственного вещества:

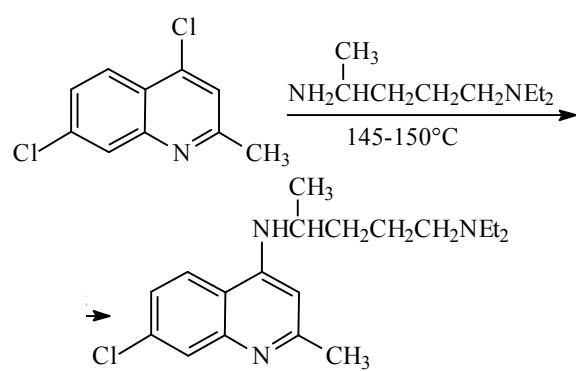


При использовании полигалогенида можно избирательно заместить более хорошо уходящий или более активированный галоген:

- **Замещение более хорошо уходящей группы** (брома) при алкилировании метилпириазина 3-хлор-1-бромпропаном (производство нейролептика метеразина) (в среде толуола в присутствии мелкоизмельченного NaOH с азеотропной отгонкой воды и возвратом толуола).

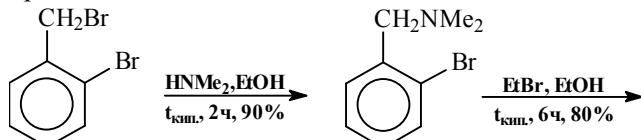


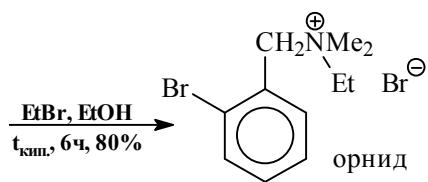
- Ниже приведены примеры замещения более активного галогена:



В синтезе антиаритмического препарата

орнид:



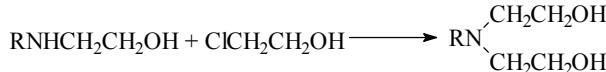
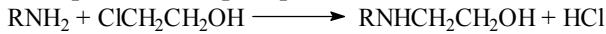


**г) Условия реакции** зависят от строения и свойств как субстрата, так и галогенида. Так, температура в случае алкилгалогенидов обычно около 100 °C, активированные арилгалогениды реагируют примерно при 150 °C. Поэтому в большинстве случаев процесс можно вести при атмосферном давлении в аппарате с обратным ходильником. Однако при работе с низкокипящими веществами ( $\text{CH}_3\text{Cl}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$ ) алкилирование ведут в автоклавах. Реагенты обычно берут в стехиометрическом соотношении.

Например, алкилирование анилина этилхлоридом до диэтиланилина ведут в присутствии извести при 125 °C под давлением 1,0-1,2 МПа 12 ч.

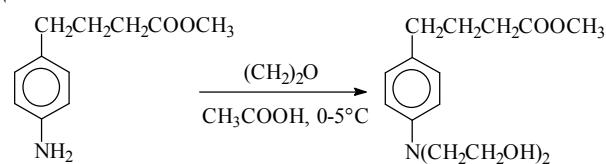


**2. N-Алкилирование галогеноспиртами и эпоксисоединениями.** Для введения этанольного остатка в аминогруппу используют водный раствор этиленхлоргидрина [10-12]:



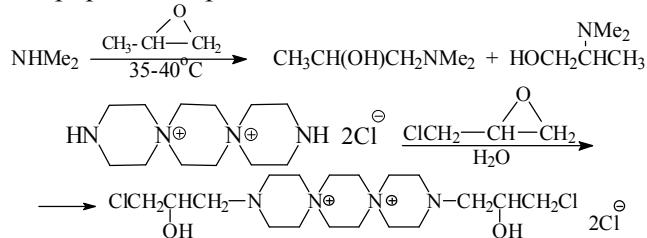
Однако наряду с N-алкилированием идет и O-алкилирование.

Поэтому вместо этиленхлоргидрина часто используют **окись этилена**. Для получения монозамещенного производного реакцию ведут в большом избытке амина в присутствии воды. Для введения двух гидроксиэтильных остатков берут небольшой избыток окиси этилена и реакцию проводят при небольшом давлении. Температура реакции обычно ниже 100 °C.

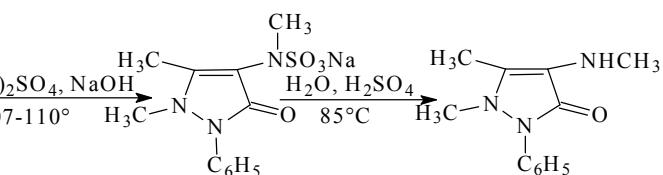
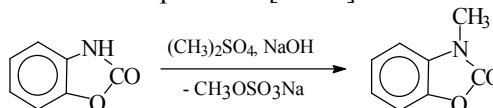


Смесь окиси этилена с воздухом взрывается, поэтому синтез ведут при полном отсутствии воздуха, что достигается продувкой аппарата азотом.

Для алкилирования можно использовать и другие эпоксисоединения: окись пропилена, эпокси-хлорпропан и др.



**3. Диметилсульфат** используется в производстве целого ряда соединений. Ниже приводятся примеры использования диметилсульфата в процессах алкилирования [13-16].

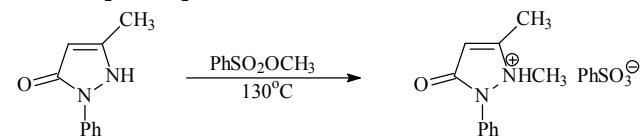


Механизм реакции  $S_N2$ . В мягких условиях (водный раствор, низкая температура) используется лишь одна метильная группа диметилсульфата. Для полного использования диметилсульфата необходимо проводить алкилирование при температуре около 100 °C в щелочной среде.

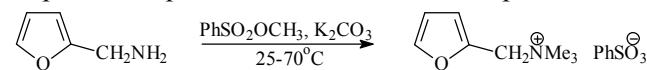
**Достоинства диметилсульфата:** высокая реакционная способность, он относительно дешев и позволяет работать при повышенных температурах и атмосферном давлении. (Температура кипения диметилсульфата ниже 40 °C). Серьезным недостатком является его высокая токсичность.

**4. Использование метиловых эфиров аренсульфокислот** в качестве метилирующего средства в ряде случаев является более рациональным, т.к. имея достоинства диметилсульфата, они менее токсичны.

- В синтезе амидопирина к расплавленному фенилметилпиразолону при 127-130 °C приливают метиловый эфир бензолсульфокислоты. Температура не должна подниматься выше 135-140 °C [17-19]:

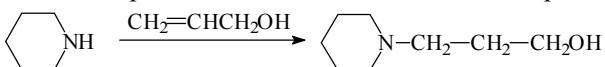


- При получении бензамона процесс ведут при более низкой температуре, начиная алкилирование при 25-26 °C и заканчивая при 70 °C:

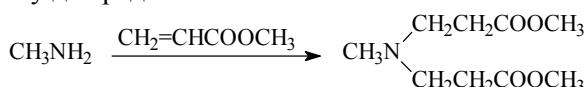


**5. Алкилирование непредельными соединениями** аминов и азотистых гетероциклов идет легко, и эта реакция широко используется в синтезе различных соединений [20].

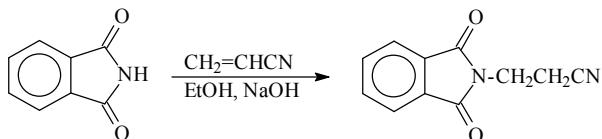
- Так, в синтезе анатруксония используют малоактивированный алken - аллиловый спирт:



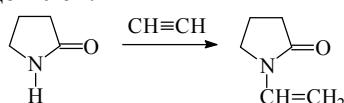
- Использование активного метилацрилата в синтезе диазолина позволяет ввести в молекулу сразу два радикала:



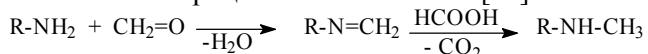
- Даже слабые нуклеофилы – амиды карбоновых кислот алкилируются непредельными соединениями. Так, в синтезе пантотената кальция фталимид алкилируют акрилонитрилом в присутствии этилата натрия или 1%-ного спиртового раствора едкого натра:



- В синтезе поливинилпирролидона используют ацетилен:

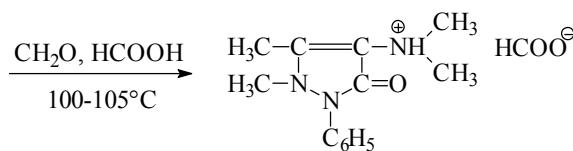
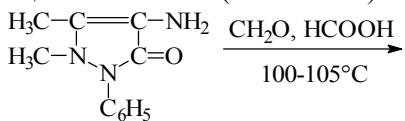


**6. Метилирование первичных и вторичных аминов формальдегидом** в среде муравьиной кислоты (по Эшвайлеру-Кларку) идет с высоким выходом, который часто достигает количественного, при температурах около 100 °C. С помощью этого метода можно алкилировать многие амины, в том числе, аминокислоты и гетероциклические амины [21].

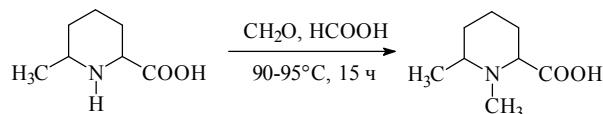
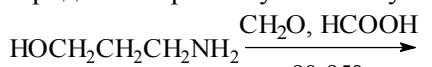


Однако реакция идет медленно в течение 10-15 ч. Метод «дорогой», используются агрессивные среды и токсичные вещества. Ароматические амины метилируются лишь при наличии орто- и пара-заместителей, препятствующих конденсации формальдегида по углеродному атому ароматического ядра. В связи с этим он используется тогда, когда другие способы не дают хороших результатов, как правило, при наличии в молекуле нескольких нуклеофильных центров.

В синтезе амидопирана метилирование аминоантирина проводят при температуре кипения реакционной массы (100-105 °C):

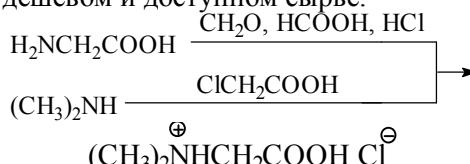


Амин выделяют из соли содой при 50 °C. Аналогично метилируют 3-аминопропанол и 6-метилпиперидин-2-карбоновую кислоту:

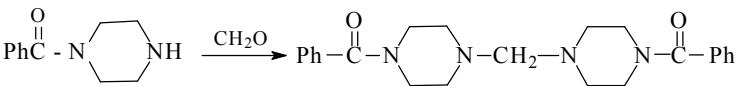


Во всех случаях выход продукта составляет около 90%.

При получении гидрохлорида диметилглицина (в синтезе витамина B<sub>15</sub>) метод Эшвайлера-Кларка также дает хороший выход, однако лучше идти другим путем, так как он основан на более дешевом и доступном сырье:

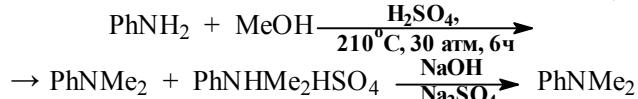


С помощью формальдегида можно связать две молекулы субстрата через метиленовую группу:



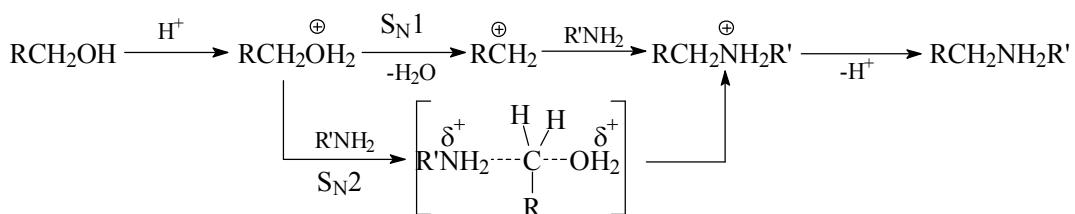
**7. N-Алкилирование спиртами.** Спирты обычно используют для алкилирования ароматических аминов. В жидкой фазе реакцию проводят в присутствии минеральных кислот в автоклавах под давлением выше 3 МПа, температуре 180-220 °C и в течение до 10 ч [21].

Так получают диметиланилин из анилина, метилового спирта и серной кислоты. (При использовании метилююда – 125 °C, 10 atm, 10 ч.).



В качестве побочного продукта образуется некоторое количество соли четвертичного аммониевого основания, для разложения которого реакционную массу нагревают в автоклаве с раствором едкого натра.

**Каталитическая роль кислоты** заключается в том, что она протонирует спирт, образуя хорошо уходящую группу  $\text{OH}_2^+$ . Вода либо вытесняется нуклеофилом ( $S_N2$ -механизм), либо отщепляется ( $S_N1$ -механизм), образуя карбкатион, который реагирует с ароматическим амином:

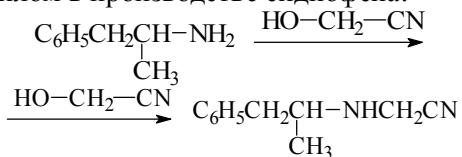


**Природа минеральной кислоты** заметно влияет на скорость протекания реакции. Так, при алкилировании анилина избытком этилового спирта в одинаковых условиях (под давлением при 180-200 °C) в присутствии соляной кислоты получается смесь продуктов, содержащая значительное количество моноэтиланилина, а в случае бромоводородной кислоты – в основном диэтиланилин. Однако чаще всего используют серную и соляную кислоты. Серную кислоту загружают из расчета до 0,3 моль, а соляную до 1 моль на моль амина.

Спирт для алкилирования берется в избытке. При получении третичных аминов этот избыток больше (до 160% от теоретического), при получении вторичных – меньше.

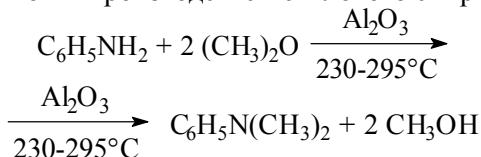
В паровой фазе алкилирование ароматических аминов спиртами проводят при температуре 300-400 °C в присутствии окиси алюминия в качестве катализатора.

Алкилирование спиртами в синтезе химико-фармацевтических препаратов имеет меньшее значение, чем другими алкилирующими реагентами. В качестве примера можно привести алкилирование 1-фенил-2-пропанамина гидроксиацитонитрилом в производстве сиднофена:



**8. Алкилирование простыми эфирами** осуществляют пропусканием смеси паров амина и эфира при температуре 250-350 °C через катализатор ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ThO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ) [21].

Практический интерес представляет использование в качестве метилирующего средства метилового эфира, который является побочным продуктом в производстве метилового спирта:



Таким образом, в работе обобщены и систематизированы основные сведения по N-алкилированию, где в качестве алкилирующих

агентов используют различные соединения, которые способны участвовать в реакциях электрофильного замещения.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Днепровский А.С., Темникова Т.И. Теоретические основы органической химии. Л.: Химия. 1991. 601 с.; Dneprovskiy A.S., Temnikova T.I. Theoretical foundations of organic chemistry. L.: Khimiya. 1991. 601 p. (in Russian).
2. Дьячкова Т.П., Орехов В.С., Брянкин К.В., Субочева М.Ю. Химическая технология органических веществ. Тамбов: Издательство ТГТУ. 2008. Ч.2. 100 с.; Dyachkova T.P., Orekhov V.S., Bryankin K.V., Subocheva M.Yu. Chemical Technology of organic substances. Tambov: Isdatel'stvo TGTU. 2008. Ch.2. 100 p. (in Russian).
3. Chaaban I., Greenhill J., Ramli M. // J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1981. V. 1. P. 3120-3124.
4. Ferris J. P., Huany C.H. // Nucleosides&Nucleotides. 1989. V. 8. N 3. P. 407-413.
5. Dyke S. Chemistry of enamines. Cambridge University Press. Cambridge. 1973.
6. Cook A. Enamines: synthesis, structure and reactions. Marcell Decker. New York. 1969.
7. Whitesell J., Whitesell M. // Synthesis. 1983. V. 7. P. 517-536.
8. Zanina A., Shergina S., Sokolov I., Shvartsberg M. // Russ. Chem. Bl. 1996. V. 45. P. 2389-2392.
9. Lu S., Lewin A. // Tetrahedron. 1998. V. 54. P. 15097-15014.
10. Henriksen J., Hammerum S. // Int. J. Mass Spect. 1998. V. 179/180. P. 301-308.
11. Caccamese S., Principato G. // Tetrahedron: Asymmetry. 1998. V. 9. P. 2939-2945.
12. Shimizu M., Morita A., Kaga T. // Tetrahedron Lett. 1999. V. 40. P. 8401-8405.
13. Knüppel S., Frölich R., Erker G. // J. Organomet. Chem. 2000. V. 595. P. 308-312.
14. Tkachev A., Rukavishnikov A. // Mendeleev Commun. 1992. V. 1. P. 161-162.
15. Popov S., Tkachev A. // Tetrahedron: Asymmetry. 1995. V. 6. N 4. P. 1013-1018.
16. Greenhill J., Moten A. // Tetrahedron. 1983. V. 39. P. 3405-3408.
17. Tkachev A., Popov S. // Russ. J. Org. Chem. 1997. V. 33. N 5. P. 601-606.
18. Tiner-Harding T., Mariano P. // J. Org. Chem. 1982. V. 47. P. 482-485.
19. Bugler P., Cottrell I., Cowden C., Davies A., Dolling U. // Tetrahedron Lett. 2000. V. 41. P. 1297-1301.
20. Яхонтов Л.Н., Глушков Р.Г. Синтетические лекарственные средства. Монография. 1983. 272 с.; Yakhontov L.N., Glushkov R.G. Synthetic drugs. Monograph. 1983. 272 p. (in Russian).
21. [www.ngpedia.ru/howto.html](http://www.ngpedia.ru/howto.html) Большая энциклопедия нефти и газа; [www.ngpedia.ru/howto.html](http://www.ngpedia.ru/howto.html) Great Encyclopedia of Oil and Gas.

УДК 547.1'127/295.94 : 547.1'182/295.94

Н.Я. Кузьменко, С.Н. Кузьменко, О.В. Скрипник, Д.М. Марченко, О.О. Коломиец

**СИНТЕЗ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА [(БУТОКСИ)(СТЕАРАТАЦИЛОКСИ)ТИТАНОКСИ]БОРАНОВ**

(Украинский государственный химико-технологический университет)

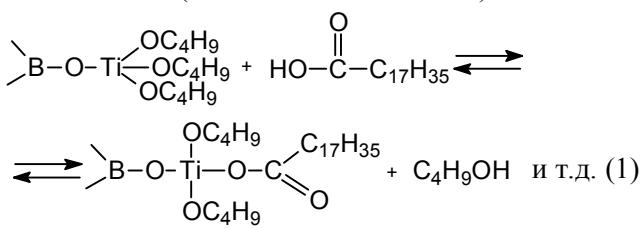
e-mail: scrinnik@i.ua, uktrphs@ua.fm

*Описан синтез и приведены физико-химические константы олигомерных продуктов переэтерификации трис[три(бутокси)титанокси]борана стеариновой кислотой при разном их мольном соотношении. Выделенные продукты представляют собой от вязких жидкостей до твердых веществ, хорошо растворимых в низших спиртах, простых эфирах, алифатических, ароматических, хлорароматических и хлорированных углеводородах. Их структура подтверждена элементным анализом, определением молекулярных масс, ИК и <sup>1</sup>Н ЯМР спектрами.*

**Ключевые слова:** трис[три(бутокси)титанокси]боран, стеариновая кислота, [(бутокси)(стеаратацилокси)титанокси]бораны, переэтерификация, степень замещения

В периодической и патентной литературе имеются сообщения [1, 2] о синтезе продуктов реакции переэтерификации алcoxидов титана насыщенными карбоновыми кислотами и успешном их использовании в качестве аппретов неорганических наполнителей, входящих в состав полимерных композиций. Известно применение таких соединений в качестве добавки в композиции смазочных масел, позволяющих уменьшить образование углеродистых отложений [3,4]; в качестве эффективных диспергаторов для углеродных нанотрубок [5] и др. Однако, несмотря на широкий диапазон возможного применения таких продуктов, сведения о синтезе носят преимущественно патентный характер и не раскрывают особенностей процесса получения и свойств. Сведения о синтезе и свойствах олигомерных [(бутокси)(стеаратацилокси)титанокси]боранов (ОБСТБ) в периодической литературе отсутствуют вовсе.

Учитывая вышеизложенное, представляло интерес осуществить синтез и описать свойства ранее неизвестных продуктов переэтерификации трис[три(бутокси)титанокси]борана (ТТБТБ) стеариновой кислотой (СК) при разном их мольном соотношении (от 1:1 до 1:9 моль/моль).



## МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В качестве исходных соединений использовали:

– ТТБТБ формулы  $\text{B}[\text{OTi}(\text{OC}_4\text{H}_9)_3]_3$ , синтезированный по методике [6], с характеристиками  $n_{\text{D}}^{20} = 1,5112$ ;  $d_4^{20} = 1100 \text{ кг}/\text{м}^3$ ; мас.% (- $\text{OC}_4\text{H}_9$ ): найдено – 76,10, рассчитано – 76,47; ММ: найдено – 840, рассчитано – 859,88; г-экв.: найдено – 96,08, рассчитано – 95,61;

– СК формулы  $\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COOH}$ , ГОСТ 6484-96, марки Т-3, кислотное число: рассчитано – 197,5 мг КОН/г, найдено 202,3 мг КОН/г; температура каплепадения по Уббелоде – 65,0 °C.

Перед использованием СК сушили от остатков влаги путем азеотропной отгонки с толуолом, с последующим вакуумированием от летучих при 115 °C и давлении 5-7 мм.рт.ст. в течение 1 ч. Целевые продукты – ОБСТБ характеризовали с помощью: элементного анализа, выполненного согласно методике [7]; показателя рефракции, измеряемого на рефрактометре ИРФ-22; температуры каплепадения (по Уббелоде); молекулярных масс, определяемых эбулиоскопическим методом с помощью прецизионного эбулиометра ЭП-68; ИК спектров, снятых на спектрофотометре Specord-80; <sup>1</sup>Н ЯМР спектров, полученных с помощью спектрометра Gemini 2000 (резонансная частота 400 МГц, растворитель  $\text{DMSO-d}_6$ , в качестве стандарта был использован тетраметилсилан). Идентификацию ИК спектров проводили с использованием источников [8-10]; ЯМР спектров – с помощью источников [10-12].

Синтез трис[ди(бутокси)(стеаратацилокси)-титанокси]борана (соединение №3 табл. 1, 2) осуществляли по описанной ниже методике.

**Таблица 1**  
**Условия синтеза [(бутокси)(стеаратацилокси) титанокси]боранов**  
**Table 1. Synthesis conditions of [(butoxy)(stearateacetyl oxy)titanate]boranes**

№	исходные компоненты, моль		выход целевого продукта, мас.%	выход продукта отгонка, мас.%
	ТТБТБ	СК		
1	1	1	98,9	96,8
2	1	2	98,7	95,9
3	1	3	98,8	95,8
4	1	4	98,6	91,7
5	1	5	99,3	91,1
6	1	6	99,8	89,5
7	1	7	105,3	65,1
8	1	8	106,9	56,5
9	1	9	107,7	51,0

В четырехгорный реактор, снабженный мешалкой, обратным холодильником, капельной воронкой, термометром и трубкой для подвода инертного газа (азота) загружали 86,05 г (0,1 моль или 0,9 г-экв.) ТТБТБ и 85,35 г (0,3 моль или 0,3 г-

экв) СК. Смесь в реакторе при интенсивном перемешивании нагревали до 100 °C и выдерживали на протяжении 1 ч при этой температуре. После этого переключали холодильник с обратного на прямой и производили отгон побочного продукта реакции (бутанола) в диапазоне температур в реакторе 115-130 °C. Количество отогнанного бутанола составляло 19,52 г (87,8 мас.% от расчетного количества). Затем смесь охлаждали до 50 °C и добавляли 34,30 г (~20 мас.% от загрузки исходных соединений) толуола, гомогенизировали на протяжении 5-10 мин и нагревали. Отгон азеотропа толуола с остатками бутилового спирта наблюдали при температуре 110 °C. На завершающей стадии реактор подключали к вакуум-насосу, и выдерживали при этой температуре и остаточном давлении 5-7 мм.рт.ст. еще на протяжении 0,5 ч до прекращения изменения показателя преломления вещества в реакторе. В кубе получили 147,37 (98,8 мас.% от расчетного количества) желто-коричневой однородной, относительно вязкой жидкости, которая по показателям соответствовала соединению №3 табл. 1, 2. Остальные ОБСТБ синтезировали аналогичным образом при соответствующей загрузке компонентов (табл. 1); их физико-химические константы приведены в табл. 2.

**Таблица 2**  
**Физико-химические свойства полученных [(бутокси)(стеаратацилокси) титанокси]боранов**  
**Table 2. Physical-chemical properties of the [(butoxy)(stearateacetyl oxy)titanate]boranes**

№	$n_D^{20}$	температура каплепадения по Уббелоде, °C	$d_4^{20}$ , кг/м <sup>3</sup>	молекулярная масса		содержание $-OC_4H_9$ , мас.%	содержание $-OC(O)C_{17}H_{35}$ , мас.%	содержание Ti, мас.%	
				p	n			p	n
1	1,5109	-	1115	1070,84	1057	54,62	26,47	13,41	13,2
2	1,4996	-	1094	1281,20	1263	39,95	44,25	11,21	11,1
3	1,4927	24	-	1491,56	1412	29,41	57,02	9,63	9,4
4	1,4891	31	-	1701,92	1655	21,48	66,62	8,44	8,3
5	1,4852	35	-	1912,28	1846	15,29	74,12	7,51	7,3
6	1,4835	37	-	2122,64	1995	10,33	80,13	6,77	6,2
7	1,4791	39	-	2333,00	1423	6,27	85,05	6,16	5,0
8	1,4781	44	-	2543,36	1223	2,87	89,17	5,65	3,7
9	1,4776	46	-	2753,72	973	0	92,65	5,22	3,4

Примечание: «р» – рассчитанные значения, «н» – найденные значения; номера синтезов соответствуют номерам в табл. 1  
Note: «р» – calculated values, «н» – experimental values, numbers of the syntheses correspond to numbers in Table 1

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

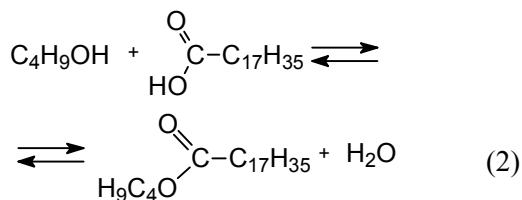
Выделенные ОБСТБ при комнатных условиях представляли собой вязкие, прозрачные жидкости (соединения №1 и №2 табл. 1, 2) или твердые хрупкие вещества (соединения №3-№9 табл. 1, 2) желто-коричневого цвета, хорошо растворимые в низших спиртах, простых эфирах, алифатических, ароматических, хлорароматических и хлорированных углеводородах. Более высокое значение коэффициента рефракции для исходного ТТБТБ ( $n_D^{20} = 1,5112$ ) по сравнению с

ТБТ ( $n_D^{20} = 1,4924$ ) связано с возрастанием межмолекулярного взаимодействия в первом в результате присутствия в его структуре сильно поляризованной связи  $>B-O-$ . Анализ физико-химических констант целевых продуктов, приведенных в табл. 1, указывает на увеличение степени замещения в исходном ТТБТБ бутоксильных групп у атома титана на остатки стеариновой кислоты, которое сопровождается снижением коэффициента рефракции. Например, если для продукта 1 табл. 1, 2 (соотношение ТТБТБ:СК=1:1 моль/моль)

$n_D^{50} = 1,5109$ , то для продукта 3 табл. 1, 2 (соотношение ТТБТБ:СК=1:3 моль/моль)  $n_D^{50} = 1,4927$ . Этот факт свидетельствует о том, что замена в ТТБТБ бутоксильных групп у атома титана на больший по массе и объему остаток стеариновой кислоты приводит к разрыхлению структуры синтезированных ОБСТБ. Увеличение количества СК, взятой в реакцию перестерификации, приводит к постепенному переходу целевых продуктов из вязко-жидкого физического состояния в твердое. Вместе с тем, данные табл. 1, 2 указывают на ряд особенностей:

- монотонное и существенное снижение коэффициента рефракции только для первых шести целевых продуктов, и незначительное его изменение для продуктов №7-№9;
  - снижение выхода продукта отгона и одновременное повышение выхода целевого продукта в синтезах №7-9 свыше 100%;
  - резкое уменьшение величины молекулярной массы, а также содержания Ti, по сравнению с расчетными значениями, для продуктов №7-№9 табл. 1, 2.

Полученные результаты могут свидетельствовать о неполном протекании реакции по схеме 1, что приводит к появлению примеси низкомолекулярного вещества в целевых продуктах №7-№9 табл. 1, 2. Таким образом, полученные продукты реакции могут представлять собой смесь ОБСТБ и свободной СК, не вступившей в реакцию по схеме 1. Также не исключали вероятное протекание реакции образования бутилового эфира стеариновой кислоты (БЭСК) с участием выделяющегося в процессе переэтерификации бутанола по схеме:



БЭСК, согласно [13], имеет  $T_{\text{кип}} = 343^{\circ}\text{C}$  и, следовательно, возможно его присутствие в целевых продуктах в виде примеси. С целью проверки вышеизложенного предположения о протекании реакции по схеме 2 в условиях синтеза целевых ОБСТБ, проводили эксперимент по взаимодействию бутилового спирта с СК (в эквимолярном соотношении) в присутствии ТТБТБ (1,5 мас.% от массы смеси) при их кипячении в течение 6 ч с непрерывной азеотропной отгонкой с толуолом выделяющейся воды. Установили, что образование БЭСК в условиях реакции получения ОБСТБ возможно (выход БЭСК через 1 ч составил  $\sim 14$  мас.%). Этот факт позволяет утверждать об относительно

невысокой скорости протекания реакции по схеме 2, что, впрочем, не позволяет исключить частичного образования БЭСК и его влияния на свойства полученных целевых ОБСТБ, особенно при мольном соотношении ТТБТБ:СК более 1:6. Полученные результаты подтверждают данные  $^1\text{H}$  ЯМР-спектроскопии.

Для более полного исследования характера реакций, протекающих по схемам 1 и 2, а также для выяснения структуры полученных продуктов использовали ИК- и  $^1\text{H}$  ЯМР-спектрометрические методы исследования (табл. 3 и рис. 1,2). ИК спектры ТБТ, ТТБТБ и бутанола имеют полосы поглощения с максимумами в области 3306-3323  $\text{cm}^{-1}$ , которые связаны с валентными колебаниями гидроксильных групп. Появление последних на ИК спектрах ТБТ и ТТБТБ связано с протеканием реакции гидролиза под действием влаги воздуха при связи  $\text{Ti-O-C}$ , при нанесении их в виде тонкой пленки на стекло в процессе снятия ИК спектров, как это показано в [14].

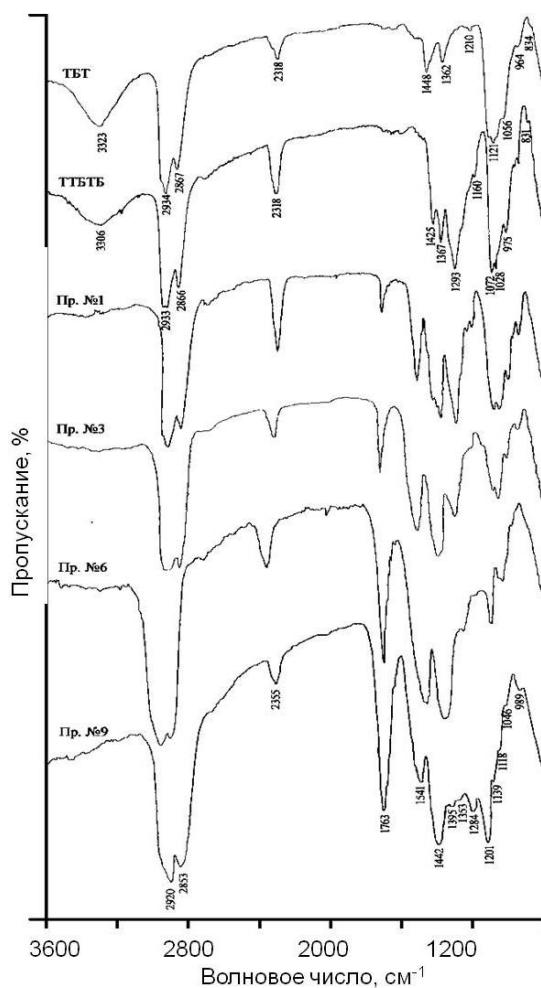


Рис. 1. ИК спектры ТБТ, ТГБТБ и продуктов №1, №3, №6, №9 (табл. 1)

Fig. 1. IR spectra of TBT, TTBTB and products №1, №3, №6, №9 (Table 1)

Колебания карбонильной группы в составе как сложноэфирной, так и карбоксильной группы в ИК спектрах СК, а также ОБСТБ проявляются в виде полосы поглощения с максимумом в диапазоне  $1752\pm11 \text{ см}^{-1}$ . В ИК спектрах ОБСТБ наряду с полосами поглощения, которые характерны для спектров исходных соединений, наблюдается появление новых. ИК спектры ОБСТБ имеют сильную полосу поглощения  $1531\text{-}1541 \text{ см}^{-1}$ , которая отсутствует на спектрах исходных СК и ТТБТБ, и соответствует валентным ассиметричным колебаниям карбоксилат аниона, что согласуется с результатами, полученными ранее [15]. В ИК спектрах ОБСТБ присутствует полоса поглощения

связи  $\text{Ti}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{C}}{\text{C}}}-$  с максимумом в области  $1425\text{-}1457 \text{ см}^{-1}$ , однако в этом же диапазоне наблюдается полоса поглощения, соответствующая колебаниям связи  $\text{C}-\text{H}$  в составе  $-\text{CH}_2-$  и  $-\text{CH}_3$  групп

исходных соединений и целевых продуктов. Колебания связи  $\text{C}-\text{OH}$ , которая присутствует как в спиртах так и в кислотах, проявляются в виде широкой полосы поглощения с максимумом  $1053\pm44 \text{ см}^{-1}$ . Интенсивность этой полосы наиболее высокая в спектрах продуктов № 7-9 табл. 1, 2, что может свидетельствовать о присутствии не вступившей в реакцию СК. ИК спектры ТБТ, ТТБТБ, а также ОБСТБ содержат слабую полосу поглощения с максимумом в диапазоне  $794\text{-}856 \text{ см}^{-1}$ , которая соответствует колебаниям связи  $\text{Ti}-\text{O}-\text{Ti}$ , и интенсивность которой значительно возрастает с увеличением соотношения ТТБТБ:СК от 1:1 до 1:9 моль/моль, при получении соответствующих ОБСТБ. Этот факт можно объяснить конденсационными процессами, которые протекают под действием воды, получаемой в процессе образования БЭСК.

Таблица 3

Отнесение максимумов полос поглощения ( $\text{cm}^{-1}$ ) в ИК-спектрах СК, бутанола, ТБТ, ТТБТБ и ОБСТБ  
Table 3. Assignment of maximum of absorption bands ( $\text{cm}^{-1}$ ) of the IR spectra of SK, butanol, TBT, TTBTB and OBSTB

СК	бутанол	ТБТ	ТТБТБ	№1	№3	№6	№9	Отнесение
-	3321	3323	3306	-	-	-	-	$-\text{OH}$ , валентные колебания
2928	2934	2934	2933	2932	2900	2905	2920	$-\text{CH}_3$ и $-\text{CH}_2-$ , валентные колебания
2855	2863	2867	2866	2865	2838	2834	2853	$-\text{CH}_3$ и $-\text{CH}_2-$ , валентные колебания
2324	2328	2318	2318	2324	2310	2320	2355	$\text{CO}_2$
1738	-	-	-	1753	1729	1741	1763	$\text{C}=\text{O}$ , валентные колебания
-	-	-	-	1541	1533	1531	1541	$\text{C}=\text{O}-\text{O}-\text{Ti}$ , валентные колебания
1457	1450	1448	1425	1446	1430	1436	1442	$-\text{CH}_2-$ , $-\text{CH}_3$ , $\text{C}=\text{O}-\text{O}-\text{Ti}$
1359	1365	1362	1367	1338	1345	1352	1353	$-\text{CH}_3$ , $\text{B}-\text{O}-$
1265	1208	1210	1293	1297	1253	1264	1284	Alk-OH, $\text{C}=\text{O}-\text{OH}$ , валентные и деформационные колебания
-	-	1121	1160	1135	1122	1129	1139	$\text{Ti}-\text{O}-\text{C}$
-	1030	1056	1028	1027	1043	1027	1046	$\text{Ti}-\text{O}-\text{C}$ и Alk-OH, валентные и деформационные колебания
940	-	964	975	973	985	983	989	$\text{Ti}-\text{O}-\text{C}$ , $\text{C}=\text{O}-\text{OH}$
-	-	834 слаб.	831 слаб.	широкая полоса с максимумом в диапазоне 794 – 856				$\text{Ti}-\text{O}-\text{Ti}$

Примечание: номера соединений соответствуют номерам в табл. 1, 2

Note: numbers of the compounds correspond to numbers in Table 1, 2

На рис. 2 представлен фрагмент  $^1\text{H}$  ЯМР-спектра СК и некоторых ОБСТБ. Из полученных данных видно, что сигнал протона карбоксильной группы ( $\delta$ , м.д: 11,87-11,95) имеет незначительную интегральную интенсивность на  $^1\text{H}$  ЯМР-спектрах соединений №3 и №4 табл. 1, 2 и свиде-

тельствует о практически полном расходе карбоксильных групп СК в реакционной массе. Однако аналогичный сигнал на  $^1\text{H}$  ЯМР-спектре, начиная с соединения №7 табл. 1, 2, имеет уже большую интенсивность, что подтверждает лишь частичное замещение бутоксильных групп у атома титана на

остатки стеариновой кислоты и, следовательно, присутствие последней в свободном виде.

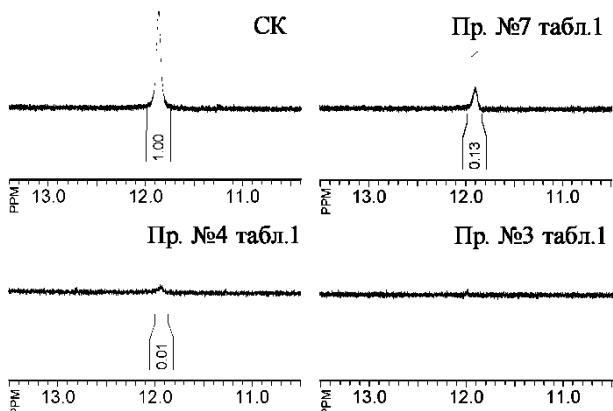


Рис. 2. Сигналы протона карбоксильной группы на фрагментах ЯМР  $^1\text{H}$  спектров СК и продуктов ее взаимодействия с ТТБТВ

Fig. 2. Signal of proton of the carboxylic group in fragments of  $^1\text{H}$  NMR spectra of SK and products of its interaction with TTBTB

## ВЫВОДЫ

Таким образом, в результате проведенных исследований:

– синтезированы и описаны ранее не известные олигомерные [(бутокси)(стеаратилокси)-титанокси]бораны с разной степенью замещения бутоxильных групп в их структуре на стеаратильные;

– выделенные ОБСТБ при комнатных условиях представляют собой вязкие, прозрачные жидкости или твердые хрупкие вещества желто-коричневого цвета, хорошо растворимые в низших спиртах, простых эфирах, алифатических, ароматических, хлорароматических и хлорированных углеводородах;

– структура таких олигомерных соединений подтверждена элементным анализом, определением молекулярных масс, ИК и  $^1\text{H}$  ЯМР спектрами;

– установлено, что синтез ОБСТБ сопровождается протеканием побочного процесса (образование бутилового эфира стеариновой кислоты), который в значительной степени проявляется при соотношении ТТБТВ:СК более 1:6 моль/моль;

– показано, что процесс образования ОБСТБ является равновесным, а получение продуктов со степенью замещения бутоxильных групп в ТТБТВ на стеаратилоксильные более 6 сопряжено с пространственными трудностями.

## ЛИТЕРАТУРА

- Скрипко Л.А., Тростянецкая В.Л., Горбунов Б.Н., Грачева С.Ф., Ильясов В.А. А.С. 1595846 ССР. 1990. №36;
- Миронов Н.А., Гельперина В.М., Мухина Д.Н., Розмакова Г.И., Соленкова Г.М., Сильченко М.А., Розенталь П.М. А.С. 1629298 ССР. Б.И. 1991. №7. С.14-17; Mironov N.A., Gel'perina V.M., Mukhina D.N., Rozmakhova G.I., Solenkova G.M., Sil'chenko M.A., Rozental' P.M. USSR Patent 1629298. BI 1991, N 7. (in Russian).
- Лем Й.У., Лоупер Т.Д. Патент РФ № 2451721. 2012. Lem J.U., Louper T.D. RF Patent N 2451721. 2012 (in Russian).
- Гинтер Х.Г. Патент РФ № 2449006. 2012; Ginter H.G. RF Patent № 244900. 2012 (in Russian).
- Мележик А.В., Хохлов П.А., Ткачев А.Г. // Вестник ВГУ. Серия: Химия. Биология. Фармация. 2013. № 1. С. 31-35; Melezikh A.V., Khokhlov P.A., Tkachev A.G. // Vestnik VGU. Ser.: Khimiya. Biologiya. Farmatsiya. 2013. N 1. P. 31-35 (in Russian).
- Кузьменко Н.Я., Кузьменко С.Н., Скринник О.В. // Вопр. химии и хим. технологии. 2014. № 1 С. 53-56; Kuzmenko N.Ya., Kuzmenko S.N., Skrynnik O.V. // Voprosy khimii i khimicheskoi tehnologii. 2014. V. 1. P. 53-56 (in Russian).
- Крешков А.П. Практическое руководство по анализу мономерных и полимерных кремнийорганических соединений. М.: Госхимиздат. 1962. 544 с.; Kreshkov A.P. The practice direction on analysis of monomer and polymer silicon compounds. M.: Goskhimizdat. 1962. 544 p (in Russian).
- Анисимова Н.А. Идентификация органических соединений. Горно-Алтайск: РИО ГАГУ. 2009. 95 с.; Anisimova N.A. Identification of organic compounds. Gorno-Altaisk: RIO GAGU. 2009. 95 p. (in Russian).
- Silverstein R.M., Webster F.X., Kiemle D.J. Spectrometric identification of organic compounds. Hoboken: John Wiley & Sons. 2005. 502 с.;
- Преч Э., Бюльманн Ф., Аффольтер К. Определение строения органических соединений. Таблицы спектральных данных. М.: Мир. 2006. 438 с.; Pretsch E., Bullmann P., Affolter C. Structure determination of organic compounds. Tables of spectral data. M.: Mir. 2006. 438 p. (in Russian).
- Richards S.A., Hollerton J.C. Essential practical NMR for organic chemistry. Chichester: John Wiley and Sons. 2011. 2014 p.
- Воловенко Ю.М., Карцев В.Г., Комаров И.В., Туров А.В., Хиля В.П. Спектроскопия ядерного магнитного резонанса для химиков. М.: ICSPF. 2011. 704 с.; Volovenko Yu.M., Kartsev V.G., Komarov I.V., Turov A.V., Khilya V.P. Nuclear magnetic resonance spectroscopy for the chemists. M.: ICSPF. 2011. 704 p. (in Russian).
- David R. L. CRC Handbook of Chemistry and Physics. Boca Raton: CRC Press. 2005. 2661 p.
- Кузьменко М.Я., Кузьменко С.М., Скринник О.В. // Вопр. химии и хим. технологии. 2014. № 2. С. 28-34; Kuzmenko N.Ya., Kuzmenko S.N., Skrynnik O.V. // Voprosy khimii i khimicheskoi tehnologii. 2014. N 2. P. 28-34 (in Ukrainian).
- Семернева Г.А., Суворов А.Л., Самарина Л.А., Алексеева И.А., Спасский С.С. // Журн. прикл. спектроскопии. 1965. Т. 3. С. 555-559; Semerneva G.A., Suvorov A.L., Samarina L.A., Alekseeva I.A., Spasskiy S.S. // Zhurnal Prikl. Spektroskopii. 1965. V. 3. P. 555-559 (in Russian).

**Ю.Б. Иванова\*, А.С. Семейкин\*\*, Н.Ж. Мамардашвили\*, О.И. Койфман\*\*\***

## **СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ КИСЛОТНЫХ И КОМПЛЕКСООБРАЗУЮЩИХ СВОЙСТВ ПОИЗВОДНЫХ ОКТАМЕТИЛПОРФИРИНА**

(\*Институт химии растворов им. Г. А. Крестова РАН,

\*\*Институт химии макрогоетероциклических соединений,

Ивановский государственный химико-технологический университет)

e-mail: jjiv@yandex.ru

*Методом спектрофотометрического титрования исследованы кислотные и комплексообразующие свойства производных октаметилпорфирина в системе 1,8-диазабицикло[5.4.0]ундец-7-ен-ацетонитрил при 298 К. Установлено, что при титровании указанных соединений происходит депротонирование атомов азота пиррольных колец с образованиемmono- и дважды депротонированных форм. Определены ступенчатые константы кислотной диссоциации. Исследовано комплексообразование дважды депротонированных форм изученных лигандов с ацетатом цинка, получены кинетические параметры соответствующих реакций. Проведен сравнительный анализ кинетических параметров образования цинковых комплексов исследуемых лигандов по ионному и молекулярному механизмам.*

**Ключевые слова:** порфирины, кислотные свойства, координационные свойства, реакции, кинетика

### ВВЕДЕНИЕ

Фотохимические рецепторы с высокой степенью селективности, содержащие тетрапиррольные макроциклические соединения и их молекулярные фрагменты с высоким химическим сродством, широко используются в современной химии и науке о материалах [1]. Образованию mono- и дважды депротонированных форм порфиринов в растворах способствуют как введение сильных электроноакцепторных заместителей в макроцикл порфирина, так и природа среды. Дальнейшее исследование порфириновых аналогов стимулируется способностью модифицированных хромофорных систем поглощать в красной и инфракрасной областях спектра [2]. Большинство исследований в области химии порфиринов были направлены на синтез и определение биохимических свойств природных тетрапиррольных пигментов (гемов, хлорофиллов и т.д), но в последнее время наблюдается перенаправление усилий для синтеза нестандартных порфириновых систем и использования их в новых материалах, обладающих комплексом свойств, определяющим возможности применения этих порфириноидов в качестве фотосенсибилизаторов [3-10]. Для этих целей необходимо наличие доступных хромофоров, поглощающих свет в области 600-750 нм, обладающих высокой эффективностью при безызлучательном переходе между состояниями различной мультиплетности (интеркомбинационной конверсии). Предложенные в настоящей работе порфи-

риновые лиганда имеют полосы поглощения в длинноволновой области электронного спектра. Целью настоящего исследования явилось изучение влияние эффектов деформации макроцикла и сольватационных взаимодействий на реакционную способность порфиринов с различной системой заместителей для выявления особенностей механизма реакций комплексообразования и факторов, влияющих на него.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез 5,10,15,20-тетрафенил-2,3,7,8,12,13,17,18-октаметилпорфирина и 5,10,15,20-тетракис(тиенил-2-ил)-2,3,7,8,12,13,17,18-октаметилпорфирина проводили по методикам, описанным в [18, 22]. Спектрофотометрическое титрование хлорной кислотой в ацетонитриле проводили на спектрофотометре Cary 100 фирмы Varian. Препартивная химия, методика эксперимента и обработка экспериментальных данных подробно представлены в работах [11, 12].

Ацетат цинка марки «ч.д.а.» очищали перекристаллизацией из водной уксусной кислоты и обезвоживали при 380-390К [23].

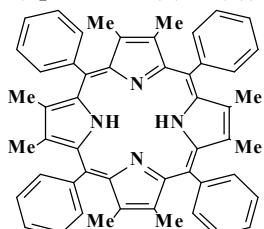
### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Методом спектрофотометрического титрования [11, 12] были изучены кислотные свойства (I) (II) в системе ацетонитрил – 1,8 диазабицикло[5.4.0]ундец-7-ен (ДБУ) (1) при стандартной температуре.

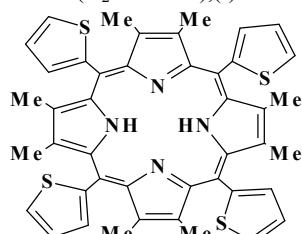
$$(I, II) - \text{ДБУ} - \text{CH}_3\text{CN} \quad (1)$$



Для соединений (I),(II) процессы депротонирования внутри-циклических атомов азота происходили по двум ступеням, о чем свидетельствовали образование двух семейств спектральных кривых и соответствующих им семейств изобестнических точек (процессы (4) и (5)).



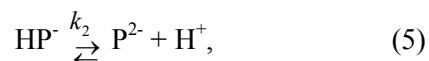
5,10,15,20-тетрафенил-2,3,7,8,12,13,17,18-октаметилпорфин  
( $\text{H}_2\text{OMTФП}$ ), (I)



5,10,15,20-тетракис(тиенил-2-ил)-2,3,7,8,12,13,17,18-октаметилпорфирина  
( $\text{H}_2\text{OM}(\text{C}_4\text{H}_3\text{S})_4\text{P}$ ), (II)

Спектрофотометрическое титрование  $\text{H}_2\text{OMTФП}$  ( $C_{\text{порф}}=1.50 \cdot 10^{-5}$  моль/л) в системе (1) показало, что с увеличением концентрации ДБУ ( $C_{\text{ДБУ}}=0 \div 3 \cdot 10^{-5}$  моль/л) в электронном спектре поглощения реакционной системы наблюдались изменения, представленные на рис. 1. Электронный спектр поглощения молекулярной формы для соединения  $\text{H}_2\text{OMTФП}$  соответствовал следующим параметрам:  $\lambda=449$  ( $\lg\epsilon=4.98$ ),  $\lambda=636$  ( $\lg\epsilon=4.17$ ). С возрастанием концентрации титранта ( $C_{\text{ДБУ}}=0 \div 3.68 \cdot 10^{-6}$  моль/л) электронный спектр трансформировался в электронный спектр монодепротонированной формы (НОМТФП):  $\lambda=441$  ( $\lg\epsilon=4.97$ ),  $\lambda=638$  ( $\lg\epsilon=4.18$ ), а при  $C_{\text{ДБУ}}=3.68 \cdot 10^{-6} \div 3 \cdot 10^{-5}$  моль/л переходил в конечную форму дважды депротонированной формы ( $\text{ОМТФП}^2-$ ) с параметрами спектра:  $\lambda=439$  ( $\lg\epsilon=4.93$ ),  $\lambda=642$  ( $\lg\epsilon=4.23$ ) (рис. 1). Электронный спектр поглощения молекулярной формы для  $\text{H}_2\text{OM}(\text{C}_4\text{H}_3\text{S})_4\text{P}$  (рис. 2) соответствовал следующим параметрам:  $\lambda=454$  ( $\lg\epsilon=5.27$ ),  $\lambda=717\text{sh}$  ( $\lg\epsilon=4.25$ ). С возрастанием концентрации титранта ( $C_{\text{ДБУ}}=0 \div 1.17 \cdot 10^{-4}$  моль/л) электронный спектр трансформировался в электронный спектр моно-депротонированной формы НОМ( $\text{C}_4\text{H}_3\text{S})_4\text{P}^-$  с параметрами спектра:  $\lambda=453$  ( $\lg\epsilon=5.33$ ),  $\lambda=551\text{sh}$  ( $\lg\epsilon=4.40$ ),  $\lambda=609\text{sh}$  ( $\lg\epsilon=4.33$ ) (рис. 2). С возрастанием концентрации титранта ( $C_{\text{ДБУ}}=1.17 \cdot 10^{-4} \div 1.31 \cdot 10^{-3}$  моль/л) электронный спектр переходил

в конечную форму дважды депротонированной формы  $\text{OM}(\text{C}_4\text{H}_3\text{S})_4\text{P}^{2-}$  с параметрами спектра:  $\lambda=452$  ( $\lg\epsilon=5.33$ ),  $\lambda=552$  (4.62),  $\lambda=605$  (4.61) (рис. 2).



где  $\text{H}_2\text{P}$ ,  $\text{HP}^-$ ,  $\text{P}^{2-}$  – обозначают соответственно свободное основание,mono- и дважды депротонированные формы 5,10,15,20-тетрафенил-2,3,7,8,12,13,17,18-октаметилпорфина, 5,10,15,20-тетракис(тиенил-2-ил)-2,3,7,8,12,13,17,18-октаметилпорфирина.

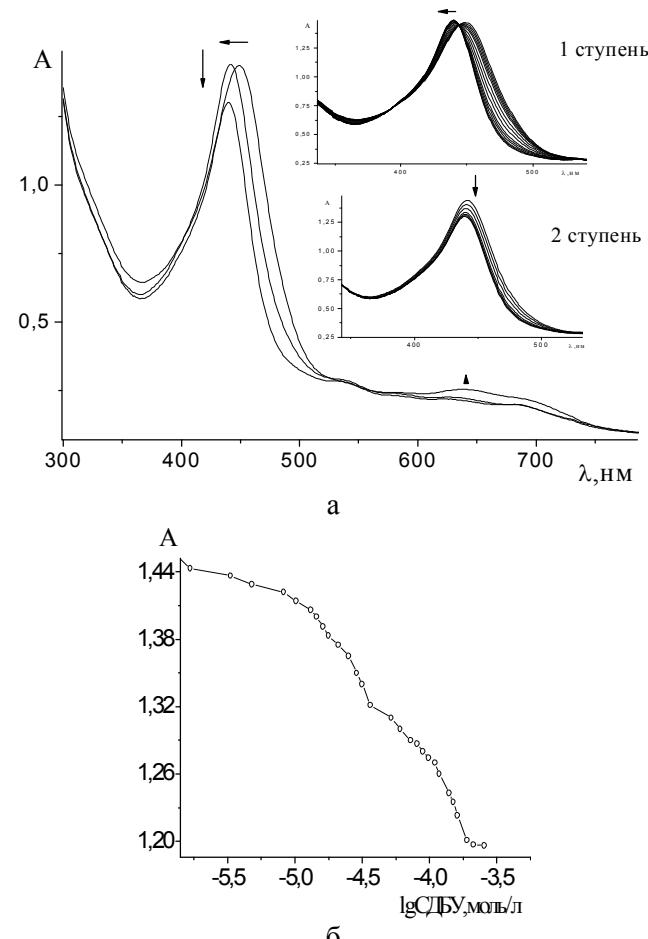


Рис. 1. а) Изменение ЭСП (300-800нм) для  $\text{H}_2\text{OMTФП}$  ( $C_{\text{порф}}=1.5 \cdot 10^{-5}$  моль/л) в системе АН–ДБУ ( $0 \div 3 \cdot 10^{-5}$  моль/л) при 298К; б) Кривая титрования  $\text{H}_2\text{OMTФП}$  ( $C_{\text{порф}}=1.5 \cdot 10^{-5}$  моль/л) в системе АН – ДБУ ( $0 \div 3 \cdot 10^{-5}$  моль/л) при 298К ( $\lambda=449$  нм)

Fig. 1. a) Change in electron absorption spectra (300-800nm) of  $\text{H}_2\text{OMTФП}$  ( $C_{\text{porf}}=1.5 \cdot 10^{-5}$  mol/l) in the system AN-DBU( $0 \div 3 \cdot 10^{-5}$  mol/l), 298K; б) The titration curve of  $\text{H}_2\text{OMTФП}$  ( $C_{\text{porf}}=1.5 \cdot 10^{-5}$  mol/l) in the system AN-DBU( $0 \div 3 \cdot 10^{-5}$  mol/l), 298K ( $\lambda=449$  nm)

Определение координаты точки перегиба (соответствующей ей концентрации ДБУ) на кривых титрования (рис. 1, 2), позволили выделить в электронном спектре поглощения реакционной системы две области концентраций, которые, вероятно, относятся к первой и второй ступеням де-

протонирования, т.е. образованию моно- и дважды депротонированных форм соединений (I) и (II). По уравнениям (6) и (7) были вычислены ступенчатые константы депротонирования для соединений (I) и (II), их значения составили соответственно  $\lg k_1 = -4.80$ ;  $\lg k_2 = -3.95$  и  $\lg k_1 = -4.30$ ;  $\lg k_2 = -3.05$ . Погрешность измерения констант не превышала 3-5%.

$$\lg k_1 = \lg(HP^-/H_2P) + \lg C_{\text{ДБУ}} \quad (6)$$

$$\lg k_2 = \lg(P^{2-}/HP^-) + \lg C_{\text{ДБУ}} \quad (7)$$

Здесь  $k_1$  и  $k_2$  – константы кислотности соединения по первой или второй ступеням;  $\lg(HP^-/H_2P)$   $\lg(P^{2-}/HP^-)$  индикаторное отношение для первой и для второй ступеней для соединений (I) и (II),  $\lg C_{\text{ДБУ}}$  – аналитическое значение концентрации титранта ДБУ.

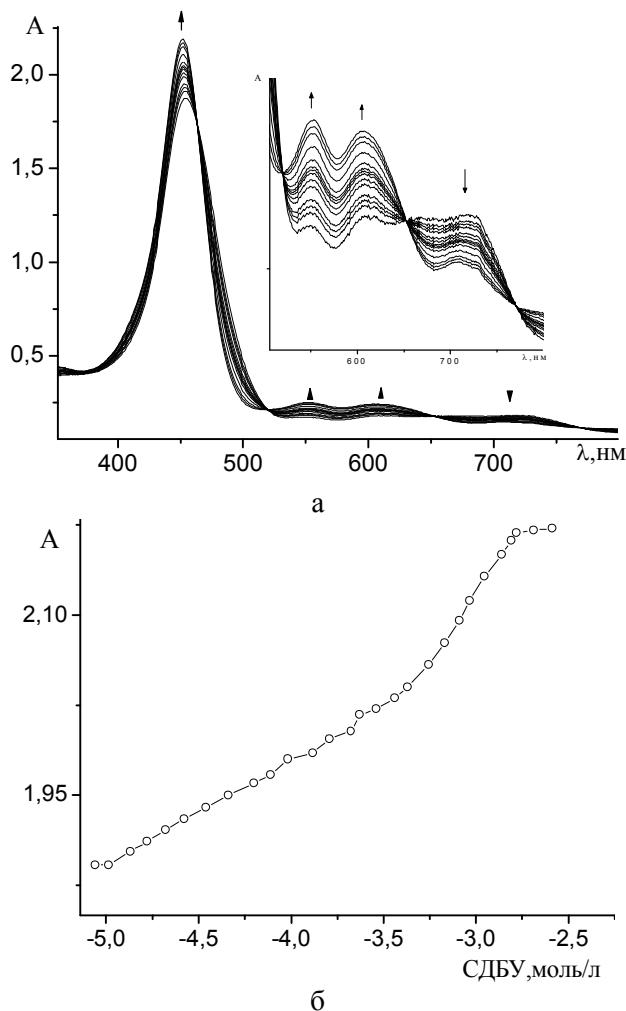


Рис.2 а) Изменение ЭСП (350-800нм) для  $H_2OM(C_4H_3S)_4P$  ( $C_{\text{порф}}=1.48\cdot10^{-5}$  моль/л) в системе АН–ДБУ( $0-1.31\cdot10^{-3}$  моль/л) при 298К; б) Кривая титрования  $H_2OM(C_4H_3S)_4P$  ( $C_{\text{порф}}=1.48\cdot10^{-5}$  моль/л) в системе АН – ДБУ ( $0-1.31\cdot10^{-3}$  моль/л) при 298К ( $\lambda=454$  нм)

Fig.2. a) Change in electron absorption spectra (350-800nm) of  $H_2OM(C_4H_3S)_4P$  ( $C_{\text{por}}=1.48\cdot10^{-5}$  mol/l) in the system AN-DBU( $0-1.31\cdot10^{-3}$  mol/l), 298K; б) The titration curve of  $H_2OM(C_4H_3S)_4P$  ( $C_{\text{por}}=1.48\cdot10^{-5}$  mol/l) in the system AN-DBU( $0-1.31\cdot10^{-3}$  mol/l), 298K ( $\lambda=454$  nm)

Сравнение значений ступенчатых констант депротонирования соединений (I) и (II) показало, что  $H_2OM(C_4H_3S)_4P$  в системе (1) депротонируется лучше по сравнению с  $H_2OMT\Phi P$  и является более кислым соединением: депротонирование макроцикла по первой ступени происходит легче чем в 3 раза, а по второй ступени почти в 8 раз. Этот экспериментальный факт согласуется с выводами авторов [16], которые связывали преобладание в понижении основности тиенильных производных порфирина эффекта вакантных  $d$ -орбиталей атома серы, участвующих в сопряжении. Кроме этого, известно, что дипольный момент молекулы тиенильной группы направлен в сторону гетероатома [13], что способствует оттоку электронной плотности от внутрициклических атомов азота посредством  $\sigma$ -связей, а потенциал ионизации тиофена (8.9-9.2 Эв) [14] превышает потенциал ионизации тетрафенилпорфирина (6.39) [15]. Вероятно, перефенильные тиенильные заместители в составе лиганда ослабляют N–H связь реакционного центра (наблюдается увеличение скорости процессов (4) и (5)), несмотря на влияние донорных метильных групп, которые должны увеличивать электронную плотность на третичных атомах азота. Учитывая процессы (4), (5) и уравнение материального баланса (8), путем несложных расчетов [17] можно получить распределение концентраций молекулярной и дважды депротонированных форм для соединений (I), (II). Концентрации дважды депротонированных форм лигандов близки к максимальной для соединений (I) и (II) при концентрации ДБУ в системе (1), равной  $2.04\cdot10^{-4}$  и  $2.04\cdot10^{-3}$  моль/л соответственно.

$$C_o = C(H_2P) + C(P^{2-}) \quad (8)$$

Кинетику комплексообразования порфиринов (I) и (II) [18] (молекулярные формы) в системе (2) изучали спектрофотометрическим методом в термостатируемых кюветах на шлифах в интервале температур от 298-318 К. Также в настоящей работе были проведены кинетические исследования реакций образования цинковых комплексов с дважды депротонированными формами порфиринов (I) и (II)) в системе (3) при концентрации  $C_{\text{ДБУ}}$   $2.04\cdot10^{-4}$  моль/л и  $C_{\text{ДБУ}}$   $2.04\cdot10^{-3}$  моль/л соответственно. В процессе проведения эксперимента колебание температуры не превышало  $\pm 0.1$  К. Во всех изученных случаях в спектрах реагирующих систем наблюдались четкие изобesticеские точки (рис. 3, 4).

Образование цинковых комплексов порфиринов с двухзарядными катионами металлов в неводных растворах можно представить уравнениями (9) и (10):



Здесь X – ацидолиганд, Solv – молекула растворителя, n – координационное число катиона металла. Расчеты кинетических параметров проводили по стандартной методике, приведенной в [18].

Порядок реакции по порфирину определялся из зависимостей  $\lg(c_{H_2P}^0/c_{H_2P})$  от времени (равен 1, соблюдалась прямолинейность зависимостей) (рис. 3, 4). Порядок реакции по соли определялся из графических зависимостей как  $\lg K_{\text{eff}}$  от  $\lg C_{Zn(OAc)_2}$  (рис. 3).

Кинетические параметры реакции образования цинковых комплексов порфиринов (I) и (II) приведены в таблице. Параметры электронного спектра поглощения цинкового комплекса порфирина (I) в системе (2) соответствовали:  $\lambda = 463$  ( $\lg \epsilon = -4.91$ ),  $\lambda = 583$  ( $\lg \epsilon = 4.20$ ). Образование цинковых комплексов для соединения (I) в системе (3), проходило при очень высоких скоростях протекания процесса (10), что затруднило получение количественных данных. Результаты изучения кинетики образования цинковых комплексов для соединения (II) в системе (2) по механизму (9) и в системе (3) по механизму (10) представлены рис. 4 и данными таблицы. Порядок реакции по соли для соединения (II) определялся из графической зависимости, как  $\lg K_{\text{eff}}$  от  $\lg C_{Zn(OAc)_2}$  и был равен единице [18].

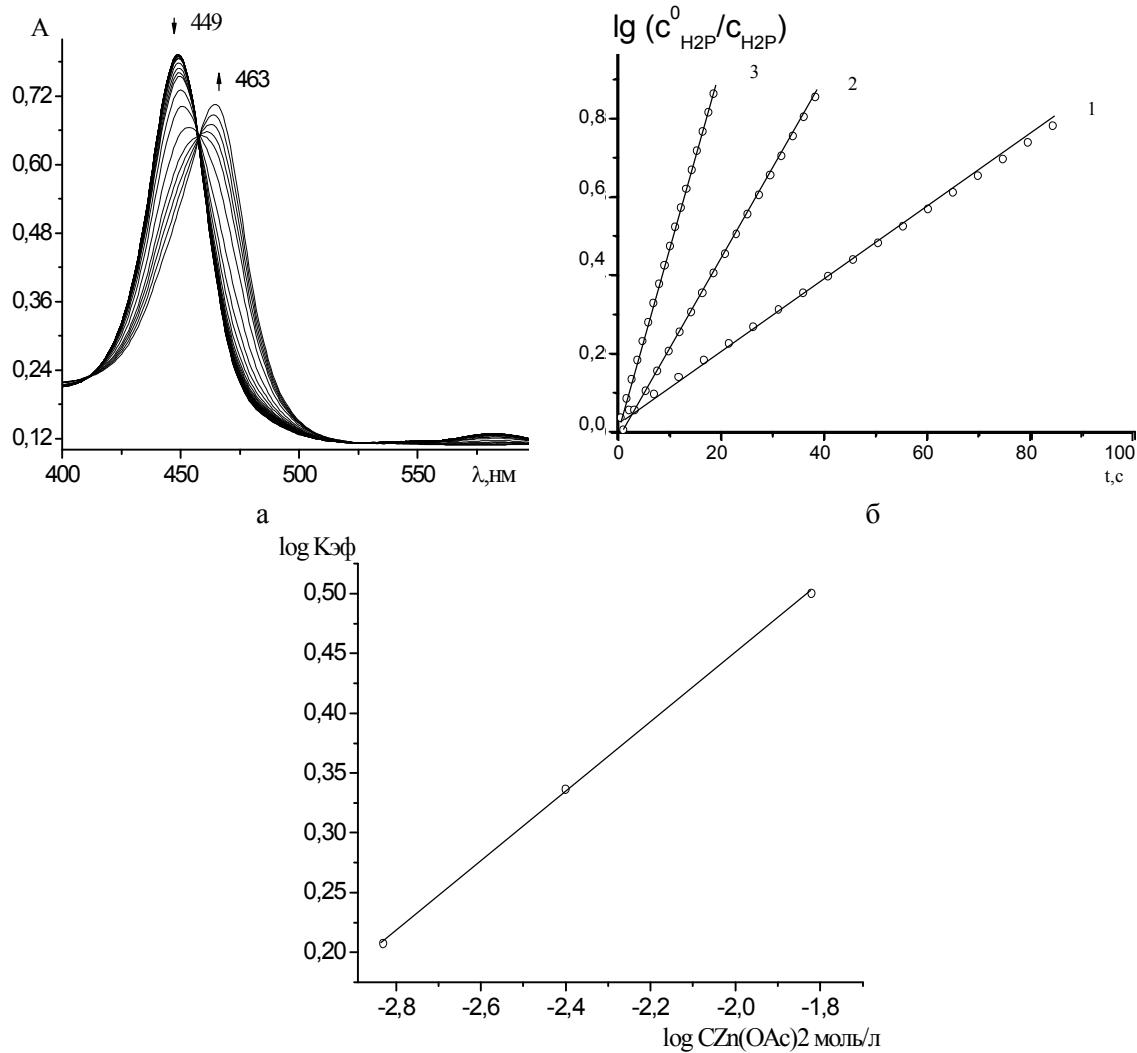


Рис.3. а) Изменения ЭСП в ходе реакции координации (I), ( $C_{\text{порф}} = 1.48 \cdot 10^{-5}$  моль/л) ацетатом цинка ( $C_{Zn(OAc)_2} = 1.49 \cdot 10^{-3}$  моль/л) при 298К, система (2); б) Зависимость  $\ln(c_0/c_i)$  от  $t$  для реакции образования цинкового комплекса порфирин (I) при температурах: 1 – 298; 2 – 308; 3 – 318К( $C_{\text{порф}} = 1.48 \cdot 10^{-5}$  моль/л;  $C_{ZnAc_2} = 1.49 \cdot 10^{-3}$  моль/л), система (2); в) Зависимость  $\lg K_{\text{eff}}$  от  $\lg C_{Zn(OAc)_2}$  для цинкового комплекса соединения (I) при 298К, система (2) (тангенс угла наклона равен 1.003, коэффициент корреляции равен 0.9998)

Fig.3. a) Changes in electron absorption spectra in a course of the reaction of coordination (I), ( $C_{\text{porf}} = 1.48 \cdot 10^{-5}$  mol/l), acetate zinc ( $C_{Zn(OAc)_2} = 1.49 \cdot 10^{-3}$  mol/l), 298K, system (2); б) The dependence of  $\ln(c_0/c_i)$  for the reaction of formation of the zinc complex of porphyrin (I) at temperatures: 1 – 298; 2 – 308; 3 – 318 K ( $C_{\text{porf.}} = 1.48 \cdot 10^{-5}$  mol/l;  $C_{ZnAc_2} = 1.49 \cdot 10^{-3}$  mol/l), system (2); в) the dependence of  $\lg K_{\text{eff}}$  on  $\lg C_{Zn(OAc)_2}$  of the zinc complex of (I), 298 K, system (2) (slope tangent is equal to 1.003, correlation coefficient is equal to 0.9998)

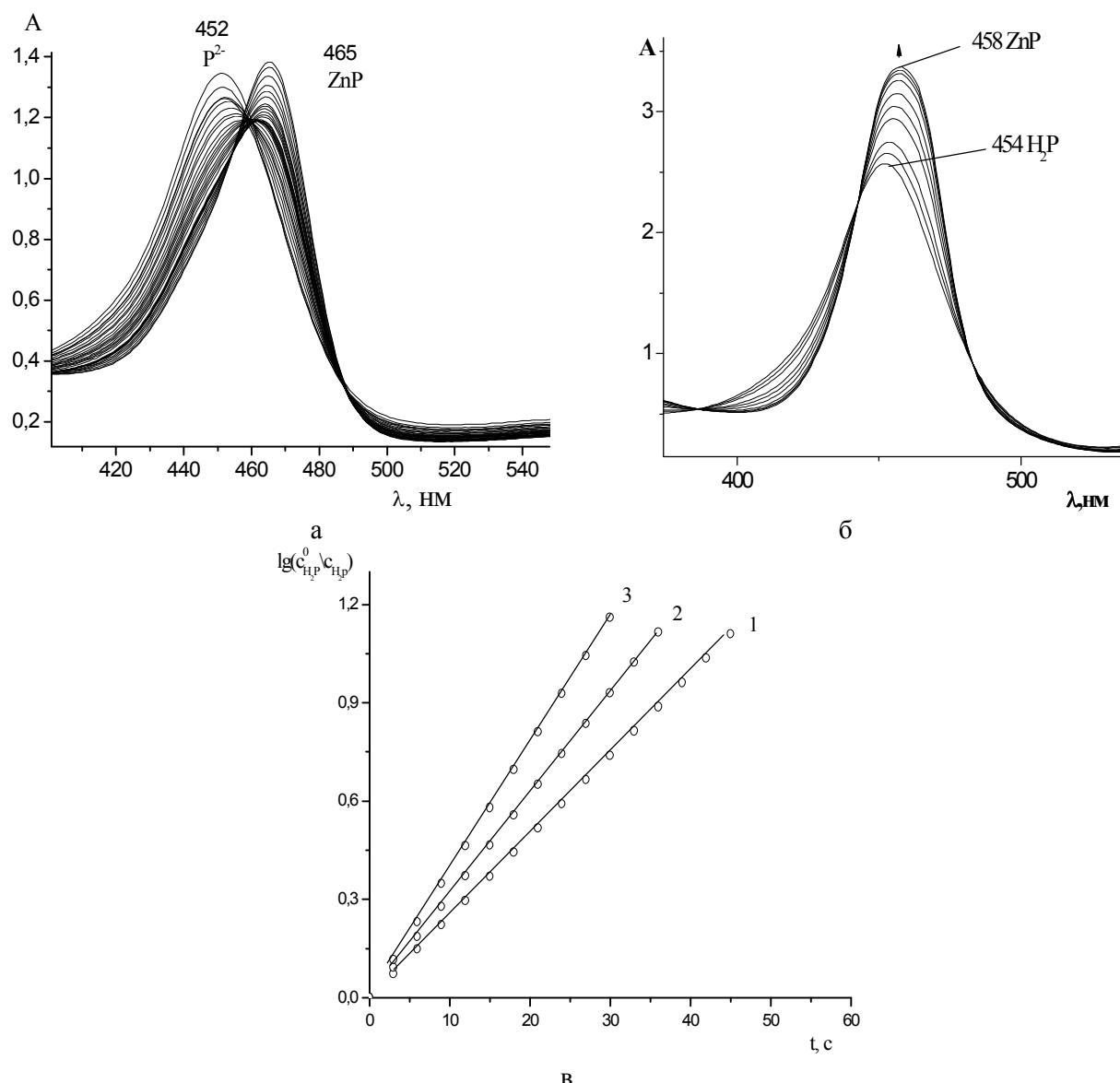


Рис. 4. а) Изменения ЭСП в ходе реакции координации соединения (II) ( $c_{\text{порф.}} = 0.63 \cdot 10^{-5}$  моль/л) ацетатом цинка ( $c_{\text{Zn(OAc)}_2} = 0.70 \cdot 10^{-4}$  моль/л) в АН при 298 К, система (3); б) Изменения ЭСП в ходе реакции координации соединения (II) ( $c_{\text{порф.}} = 1.38 \cdot 10^{-5}$  моль/л), ацетатом цинка ( $c_{\text{Zn(OAc)}_2} = 1.50 \cdot 10^{-3}$  моль/л) при 298 К, система (2); в) Зависимость  $\ln(c_0/c_t)$  от  $t$  для реакции образования цинкового комплекса порфирина (II) в ацетонитриле при температурах: 1 – 298 К; 2 – 308 К; 3 – 318 К ( $C_{\text{порф.}} = 0.63 \cdot 10^{-5}$  моль/л;  $C_{\text{ZnAc}_2} = 0.70 \cdot 10^{-4}$  моль/л), система (3)

Fig. 4. a) Changes in electron absorption spectra in a course of coordination reaction (II) ( $c_{\text{porf.}} = 0.63 \cdot 10^{-5}$  mol/l), acetate of zinc ( $c_{\text{Zn(OAc)}_2} = 0.70 \cdot 10^{-4}$  mol/l) in AN, 298 K, system (3); б) Electron absorption spectra of (II) ( $c_{\text{porf.}} = 1.38 \cdot 10^{-5}$  mol/l), acetate zinc ( $c_{\text{Zn(OAc)}_2} = 1.50 \cdot 10^{-3}$  mol/l), 298K, system (2); в) the dependence of  $\ln(c_0/c_t)$  for the reaction formation of the zinc complex of porphyrin (II) at temperatures: 1- 298 K; 2 – 308 K; 3- 318 K ( $c_{\text{porf.}} = 0.63 \cdot 10^{-5}$  mol/l;  $c_{\text{Zn(OAc)}_2} = 0.70 \cdot 10^{-4}$  mol/l), system (3)

Параметры электронного спектра поглощения цинкового комплекса порфирина (II) в системе (2) соответствовали:  $\lambda = 458$  ( $\lg \epsilon = 5.35$ ),  $\lambda = 594$  ( $\lg \epsilon = 4.27$ ),  $\lambda = 653$  (4.12). Параметры электронного спектра поглощения цинкового комплекса порфирина (II) в системе (3) соответствовали:  $\lambda = 465$  ( $\lg \epsilon = 5.34$ ),  $\lambda = 603$  ( $\lg \epsilon = 4.25$ ),  $\lambda = 657$  (4.17). Наблюдаемый батохромный сдвиг ( $\sim 4 \div 9$  нм) полос поглощения образующихся цинковых комплексов порфирина (II) в системе (3) по сравнению с положением полос поглощения цинковых комплексов этого же порфирина в системе

(2) вероятно следует связывать с экстра-лигандированием металлокомплекса порфирина молекулами ДБУ [19].

Сдвиг электронных полос поглощения и его величина в электронном спектре поглощения может зависеть от силы связи между ионом металла и возможным экстралигандом [19]. Измененные спектры поглощения отдельно синтезированного Zn-комплекса порфирина (II) в ацетонитриле обнаруживают сходство со спектром поглощения продукта кинетического процесса (9) для системы (2) (рис. 5). Добавки ДБУ в ацетонит-

рильный раствор Zn-комплекса порфирина (II) приводили к такому же батохромному сдвигу полос поглощения в электронном спектре, как и при получении продукта кинетического процесса (10) для системы (3).

**Таблица**  
**Кинетические параметры реакции координации порфиринов (I), (II) ацетатом цинка в системах (2), (3)**  
**Table. The kinetic parameters of the coordination reaction of porphyrins (I), (II) in systems (2), (3)**

Порфирин	$c_{Zn(OAc)_2}$ , моль/л	$kV^{298}$ , л·моль/с	$E_a$ , кДж/моль	$\Delta S^\ddagger$ , Дж/(моль·К)
(I), система (2)	$1.49 \cdot 10^{-3}$	$1081 \pm 11$	$9 \pm 3$	$-90 \pm 5$
(I), система (3)	-	-	-	-
(II), система (2) [18]	$1.50 \cdot 10^{-3}$	$986 \pm 10$	$16 \pm 2$	$18 \pm 2$
(II), система (3)	$0.70 \cdot 10^{-4}$	$1100 \pm 12$	$7 \pm 1$	$-97 \pm 3$

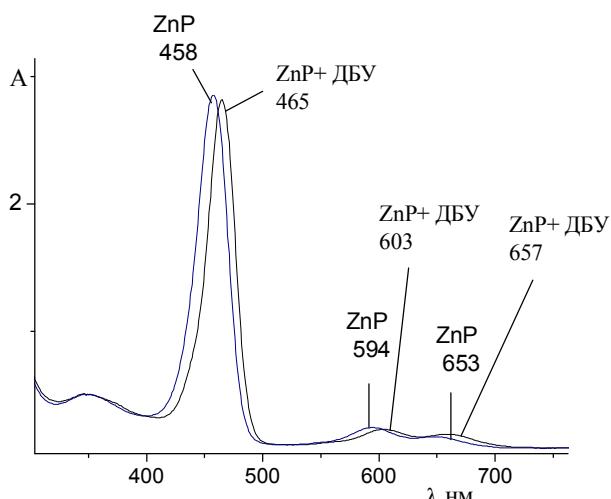


Рис. 5. Электронные спектры поглощения Zn-комплекса порфирина (II) в ацетонитриле и в ацетонитриле с добавками DBU, 298 К

Fig. 5. The electron absorption spectra of the Zn-complex of porphyrin (II) in acetonitrile and in acetonitrile with the additives of DBU, 298 K

Проведенные кинетические исследования комплексообразующих свойств молекулярных и дважды депротонированных форм (I) и (II) с  $Zn(OAc)_2$  в ацетонитриле установили, что реакция комплексообразования в системе (2) реализуется для обоих лигандов, а реакция комплексообразования в системе (3) только для (II). Анализ кинетических параметров реакции координации порфиринов (I), (II) ацетатом цинка в системе (2) показал, что, вероятно влияние тиенильных электроакцепторных заместителей, ослабляющих N-H связь, компенсируется влиянием донорных метильных групп, увеличивающих электронную плотность на третичных атомах азота. Константы скорости образования цинковых комплексов для молекулярных форм порфирина (I) и дважды депротонированных форм порфирина (II) практически

одинаковы, что приводит к выводу, что наличие четырех тиенильных групп в макроцикле ингибирует процесс комплексообразования лиганда в системе (3). Этот вывод подтверждает и более низкая константа комплексообразования для порфирина (II) по сравнению с константой комплексообразования для порфирина (I) в системе (2). Комплексообразование дважды депротонированной формы порфирина (II) протекает значительно быстрее и при низких значениях  $E^\ddagger$  и низких концентрационных диапазонах по ацетату цинка, по сравнению с комплексообразованием свободного основания [20, 21]. Вероятно, более низкие энергетические затраты на деформацию и разрыв N-H связей реакционного центра способствуют ускорению процессов образования цинковых комплексов порфирина (II) (процесс 10), а уменьшение значений  $\Delta S^\ddagger$  свидетельствует о возрастании упорядоченности реакционной системы. Полученные результаты исследований показали, что тиенильные группы в мезо-положениях порфиринового макроцикла (II), усиливая кислотные свойства лиганда, изменяют его координирующую способность, реализуя процесс образования цинковых комплексов в ацетонитриле в системе (3), содержащей органическое основание (ДБУ), что не реализовывалось в случае лиганда (I). Таким образом, усложнение структуры молекулы за счет введения четырех тиенильных заместителей приводит к направленному изменению координационных, физико-химических и кислотных свойств порфирина.

Работа выполнена при поддержке Российского Научного Фонда, проект №14-23-00204.

Спектрофотометрические исследования выполнены на оборудовании центра коллективного пользования "Верхневолжский региональный центр физико-химических исследований".

#### ЛИТЕРАТУРА

- Цивадзе А.Ю. Структурная самоорганизация в растворах и на границе раздела фаз. М.: ЛКИ. 2008. 544 с.; Tsivadze A.Yu. Structural self-organizing in solutions and on the interface. M.: LKI. 2008. 544 p. (in Russian).
- Sessler J.L., Davis J.M., Kral V., Kimbrough T., Lynch V. // Org. Biomol. Chem. 2003. N 1. P. 4113-4123. DOI: 10.1039/B306964H.
- Cristina M.A. Alonso, Maria G.P.M.S. Neves, Artur M.S. Silva, JoséA.S. Cavaleiro // Tetrahedron Letters. 1997. V. 38. N 15. P. 2757. DOI:10.1016/S0040-4039(97)00464-4.
- Graça M., Vicente M., Jaquinod L., Khouri R., Mandrona A., Smith K.M. // Tetrahedron Letters. 1999. V. 40. N 50. P. 8763. DOI:10.1016/S0040-4039(99)01825-0.
- Silva A., Faustino M., Silva T. // Abstracts of ICPP-1. Dijon. France. 2000. P. 402.
- Vanning Lin, Timothy D. Lash // Tetrahedron Letters. 1995. V. 36. N 52. P. 9441. DOI:10.1016/0040-4039(95)02100-0.
- Мамардашвили Н.Ж., Голубчиков О.А. // Успехи химии. 2000. Т. 69. № 4. С. 337;

- Mamardashvili N.Zh., Golubchikov O.A.** // Russ. Chem. Rev. 2000. V. 69. N 4. P. 307.
8. **Novak B.H., Lash T.D.** // J. Org. Chem. 1998. V. 63. P. 3998-4010.
  9. **Lash T.D.** Porphyrin Handbook. 2000. V. 2. P. 199.
  10. **Timothy D. Lash, Chaminda Wijesinghe, Augustine T. Osuma, Jyoti R.Patel** // Tetrahedron Letters. 1997. V. 38. N 12. P. 2031. DOI:10.1016/S0040-4039(97)00287-6.
  11. **Voelker T., Ewell T., Joo J., Edstrom E.D.** // Tetrahedron Letters. 1998. V. 5-6. P. 359. DOI: 10.1016/S0040-4039(97)10600-1.
  12. **Иванова Ю.Б., Чурахина Ю.И., Мамардашвили Н.Ж.** // ЖОХ. 2008. Т. 78. № 4. С. 691-696;  
**Ivanova Yu.B., Churakhina Yu.I., Mamardashvili N.Zh.** // Russ.J.Gen.Chem. 2008. V. 78. N 4. P. 673-678.
  13. **Иванова Ю.Б., Шейнин В.Б., Мамардашвили Н.Ж.** // ЖОХ. 2007. Т. 77. № 8. С. 1380-1385;  
**Ivanova Yu.B., Sheiynin V.B., Mamardashvili N.Zh.** // Russ.J.Gen.Chem. 2007. V. 77. N 8. P. 1458-1464.
  14. **Травень В.Ф.** Органическая химия М.: Академкнига. 2004. Т.2. 582 с.;  
**Traven V.F.** Organic chemistry M.: Akademkniga. 2004. Т. 2. 582 p. (in Russian).
  15. **Веденеев В.И., Гурвич Л.В., Кондратьев В.Н., Медведев В.А., Франкевич Е.Л.** Энергия разрыва химических связей. Потенциал ионизации и средство к электрону. М.: АН СССР. 1962. 215 с.;  
**Vedeneev V.I., Gurvich L.V., Kondratyev V.N., Medvedev V.A., Frankevich E.L.** Energy of the break of chemical bonds. Ionization potential and an affinity to electron. M.: AN SSSR. 1962. 215 p. (in Russian).
  16. **Abhik Ghosh** // J. Am. Chem. Soc. 1995. V. 117. N 17. P. 4691-4699. DOI: 10.1021 / ja00121a025.
  17. **Никитин А.А., Клюева М.Е., Семейкин А.С., Ломова Т.Н.** // ЖОрХ. 2014. Т. 50. № 2. С. 292;  
**Nikitin A.A., Klyueva M.E., Semeikin A.S., Lomova T.N.** // Russ. J. Org. Chem. 2014. V. 50. N 2. P. 285. DOI: 10.1134/S1070428014020249.
  18. **Бернштейн И.Я.** Спектрофотометрический анализ в органической химии. Л.: Химия. 1986. 202 с.;  
**Bernstein I.I.** Spectrophotometric analysis in organic chemistry. L.: Khimiya. 1986. 202 p. (in Russian).
  19. **Иванова Ю.Б., Разгоняев О.В., Семейкин А.С. Мамардашвили Н.Ж.** // ЖОХ. 2015. Т. 85. № 4. С. 635;  
**Ivanova Yu.B., Pazgonyaev O.B., Semeikin A.S., Mamardashvili N.Zh.** // Russ. J. Gen. Chem. 2015. V. 85. N 4. P. 589.
  20. **Лебедева Н.Ш., Павлычева Н.А., Выюгин. А.И.** // Ж.Opr.X. 2004. Т. 40. № 12. С. 1776;  
**Lebedeva N.Sh., Pavlycheva N.A., V'yugin A.I.** // Russ. J. Org. Chem. 2004. V. 40. N 12. P. 1727-1736. DOI: 10.1007/s11178-005-0090-5.
  21. **Улахович Н.А.** // СОЖ. 1998. № 8. С. 21-30;  
**Ulakhovich N.A.** // SOZh. 1998. N 8. P. 21-30 (in Russian).
  22. **Березин Б.Д.** Координационные соединения порфиринов и фталоцианинов. М.: Наука. 1978. 280 с.;  
**Berezin B.D.** Coordination compounds of porphyrins and phthalocyanines. M.: Nauka. 1978. 280 p. (in Russian).
  23. **Сырбу С.А., Любимова Т.В., Семейкин А.С.** // Химия гетероцикл. соедин. 2004. Т. 40. № 10. С. 1464;  
**Syrbu S.A., Lyubimova T.V., Semeikin A.S.** // Chem. Heterocycl. Comp. 2004. V. 40. N 10. P. 1262. DOI: 0009-3122/04/4010-1262.
  24. **Карякин Ю.В., Ангелов И.И.** Чистые химические реагенты. М.: Химия. 1974. 407 с.;  
**Karyakin Yu.V., Angelov I.I.** Pure chemical reagents. M.: Khimiya. 1974. 407 p. (in Russian).

**М.А. Ковалева\*, В.А. Федоров\*\*, Т.Н. Виниченко\*, В.Г. Шрам\*, О.Н. Петров\*,  
Н.Н. Лысянникова\***

## ЭФФЕКТЫ СРЕДЫ ПРИ ОБРАЗОВАНИИ ГИДРОСУЛЬФАТ-ИОНА В ИЗОМОЛЯРНЫХ РАСТВОРАХ АЗОТНОЙ И БРОМОВОДОРОДНОЙ КИСЛОТ И ИХ СОЛЕЙ

(\*Сибирский федеральный университет,

\*\*Сибирский государственный технологический университет)

e-mail: [Lera0727@yandex.ru](mailto:Lera0727@yandex.ru)\*

*В данной работе представлен общий подход исследования слабых межионных взаимодействий в растворах, позволяющий одновременно определять константы таких взаимодействий, и параметры, характеризующие влияние на эти константы изменений в составе ионной среды на примере хлоридов и бромидов щелочных металлов.*

**Ключевые слова:** растворимость, гидросульфат-ион, эффекты среды

Накопление и обобщение знаний о реакциях комплексообразования в растворах является одной из задач современной химии. Прогнозирование форм существования различных веществ в растворе, умение управлять процессами их образования и разрушения являются составляющей частью таких прикладных наук, как электрохимия, гидрометаллургия, геохимия, аналитическая химия и т.д.

Несмотря на наличие огромного фактического материала по термодинамическим параметрам комплексообразования веществ в разных растворителях, включая смешанные, полученные знания носят лишь частный характер. Для выявления более общих закономерностей актуальны исследования, позволяющие интерпретировать полученные данные с учетом взаимодействия химических форм в растворах – вторичных эффектов среды ( $\alpha_1$ ).

Для накопления информации о влиянии эффектов среды и выработки корректных подходов их разделения с процессами комплексообразования остается актуальным изучение простых систем. В частности, определенные перспективы мы связали с продолжением детального исследования протонирования  $\text{SO}_4^{2-}$  в водно-солевых системах.

В данной работе образование гидросульфат-иона изучалось методом растворимости сульфата стронция при 25 °C в смеси изомолярных растворов двух электролитов, одним из которых являлась азотная или бромоводородная кислота, а другим – нитрат или, соответственно, бромид щелочного металла. Ионная сила (I) принимала значения 0,5; 1,0; 2,0; 3,0; 4,0 (для нитрата калия до 3).

Определяющие растворимость равновесия можно отобразить базисом:

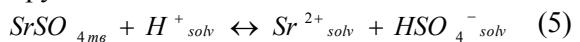


и, соответственно, уравнениями закона действующих масс (ЗДМ):

$$K_{so}^\Theta = [\text{Sr}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}], K_{so}^\Theta = \text{ПР}^\Theta \quad (3)$$

$$\beta_1^\Theta = [\text{HSO}_4^-][\text{SO}_4^{2-}]^{-1}[\text{H}^+]^{-1} \quad (4)$$

Но можно использовать и другой базис, заменив в вышеприведенных (1) и (2) равновесие (2) на другое:



Изменяется в этом случае и уравнение ЗДМ:

$$K_{so}^\Theta = [\text{Sr}^{2+}][\text{HSO}_4^-][\text{H}^+]^{-1} \quad (6)$$

Константы, являясь искомыми содержательными параметрами в приведенных выше уравнениях ЗДМ, связаны между собой соотношением:

$$\beta_1^\Theta = K_{s1}^\Theta \cdot (K_{s0}^\Theta)^{-1} \quad (7)$$

Согласно (1-6) растворимость ( $L$ ) сульфата стронция равна:

$$\begin{aligned} L &= [\text{SO}_4^{2-}] + [\text{HSO}_4^-] = [\text{SO}_4^{2-}] + \beta_1^\Theta [\text{SO}_4^{2-}][\text{H}^+] = \\ &= [\text{SO}_4^{2-}](1 + \beta_1^\Theta [\text{H}^+]) = \\ &= K_{s0}^\Theta [\text{Sr}^{2+}]^{-1}(1 + K_{s1}^\Theta \cdot (K_{s0}^\Theta)^{-1}[\text{H}^+]) \end{aligned} \quad (8)$$

$[\text{Sr}^{2+}] = L$ . Отсюда следует:

$$L^2 = K_{s0}^\Theta + K_{s1}^\Theta [\text{H}^+] = K_{s0}^\Theta (1 + \beta_1^\Theta [\text{H}^+]) \quad (9)$$

и закомплексованность сульфат-ионов  $\Phi$  может быть представлена в виде:

$$\Phi = \frac{L^2}{L_0^2} = 1 + \beta_1^\Theta \exp(-\alpha_1 [\text{H}^+]) \cdot [\text{H}^+] = \quad (10)$$

$$= 1 + \beta_1^\Theta \exp(-\alpha_1 \cdot C_{H^+}) \cdot C_{H^+}$$

Уравнение (10) преобразуется в соотношение:

$$\varphi = \lg[(\Phi - 1) \cdot (C_{H^+})^{-1}] = \lg \beta_1^\Theta - \alpha_1 C_{H^+}$$

$$\text{или } \varphi^* = \lg[\Phi - 1] \cdot (C_{H^+})^{-1} = \lg \beta_1^\Theta - \alpha_1^* C_{H^+}, \quad (11)$$

которое можно решить МНК относительно неизвестных  $\lg \beta_1^\Theta$  и  $\alpha_1$  [1].

Анализируя экспериментальные данные по растворимости сульфата стронция в изомолярных растворах нитратов и бромидов, щелочных металлов и, соответственно, азотной и бромоводородной кислоты, следует отметить, что значения констант образования  $\text{HSO}_4^-$  (зависящие от концентрации реальных растворов, учитывающие ион-молекулярные состояния системы) имеют зависимость от I. Вначале при увеличении ионной силы константы уменьшаются, при значении ионной силы равном трем немного увеличиваются. Такая закономерность изменений констант образования для равновесий, в которых участвует сульфат-ион, является вполне характерной.

Вычисленные значения  $\lg\beta_1^\otimes$  для системы  $(M, H)\text{NO}_3$  в основном уменьшаются с ростом I, такое изменение  $\lg\beta_1^\otimes$  и  $\alpha_1$  с I, можно связать с образованием ассоциатов состава  $M\text{NO}_3$  в случае нитрата натрия и особенно калия. В литературе имеются данные об образовании  $\text{KNO}_3$ , устойчивость которого соизмерима с устойчивостью  $\text{HSO}_4^-$  [2].

Присутствие нитрат и бромид-анионов аналогичным образом влияет на растворимость сульфата стронция, а именно при всех ионных силах при увеличении концентрации кислоты растворимость  $\text{SrSO}_4$  увеличивается. При  $I = 0,5; 1,0$  и  $2,0$  зависимости растворимости и функции закомплексованности от кислотности раствора носят линейный характер, начиная с ионной силы 3, зависимости имеют максимумы, что говорит о наложении эффектов среды на комплексообразование при замене индифферентного электролита на кислоту. При замене протона на литий, для всех исследуемых значений ионных сил зависимости линейны. Такая ситуация может быть объяснена относительной близостью размеров гидратированного иона  $\text{Li}^+$  и иона гидроксония  $\text{H}_3\text{O}^+$ , так как, на наш взгляд, эффекты среды во многом определяются различием в свойствах гидратированных ионов, которые формируют состав ионной среды.

В качестве примера приведена зависимость растворимости сульфата стронция от концентрации кислот при  $I = 3$  (рисунок).

Полученные экспериментальные данные по растворимости  $\text{SrSO}_4$  в растворах  $(M, H)\text{Br}$  и  $(M, H)\text{NO}_3$  где M –  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$  обрабатывали в соответствии с вышеизложенным подходом. По данным о функции закомплексованности рассчитывали функцию  $\phi$  (уравнение 11) и далее МНК –  $\lg\beta_1^\otimes$ ,  $\alpha_1^*$  и  $\text{pPP}^\otimes$ . Результаты расчета приведены в табл. 1 и 2.

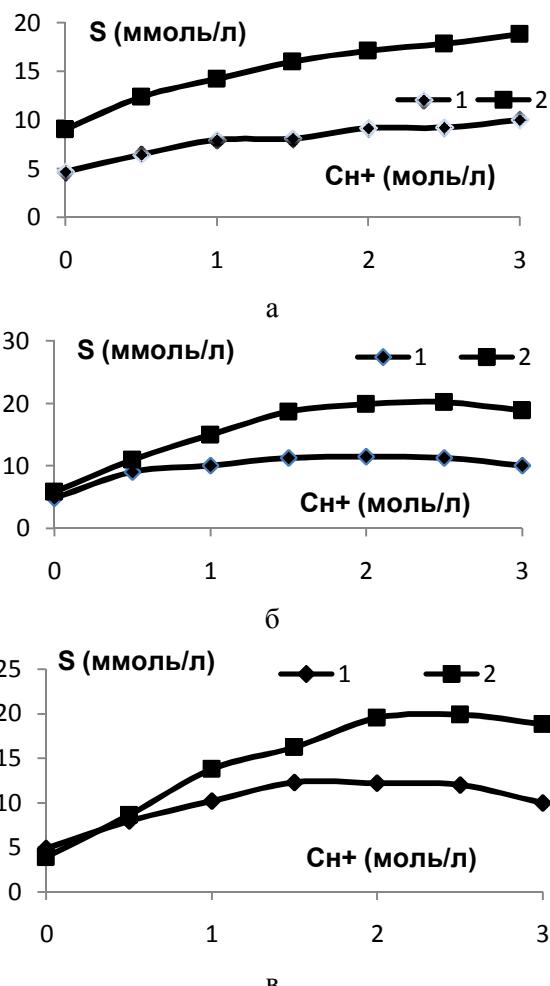


Рис. Зависимость растворимости сульфата стронция (S) от  $\text{Ch}^+$  для бромидной и нитратной системы при  $I = 3$ , где 1 – бромид ион, 2 – нитрат ион. а) соли лития; б) натрия; в) калия  
Fig. The dependence of the solubility of strontium sulfate (S) on the  $\text{Ch}^+$  for bromide and nitrate system at  $I= 3$  where 1 – bromide ion, 2 – nitrate ion. A) lithium salts, б) sodium, в) potassium

Таблица 1

Результаты расчета величин  $\alpha_1$ ,  $\lg\beta_1^\otimes$ , и  $\text{pPP}^\otimes$  для систем  $(\text{Li}, \text{H})\text{Br}$ ,  $(\text{Na}, \text{H})\text{Br}$ ,  $(\text{K}, \text{H})\text{Br}$  при  $T = 298$  К  
Table 1. Results of calculation of values of  $\alpha_1$ ,  $\lg\beta_1^\otimes$ , and  $\text{pPP}^\otimes$  for systems of  $(\text{Li}, \text{H})\text{Br}$ ,  $(\text{Na}, \text{H})\text{Br}$ ,  $(\text{K}, \text{H})\text{Br}$   
BrinT = 298 K

I	$(\text{Li}, \text{H})\text{Br}$			$(\text{Na}, \text{H})\text{Br}$			$(\text{K}, \text{H})\text{Br}$		
	$\alpha_1$	$\lg\beta_1^\otimes$	$\text{pPP}^\otimes$	$\alpha_1$	$\lg\beta_1^\otimes$	$\text{pPP}^\otimes$	$\alpha_1$	$\lg\beta_1^\otimes$	$\text{pPP}^\otimes$
0,5	0,11			0,17			0,22		
	0,09	1,12	5,11	0,14	1,08	5,20	0,27	1,23	5,20
	0,08	0,80	4,84	0,14	0,90	4,85	0,20	0,94	4,89
	0,11	0,40	4,67	0,14	0,63	4,69	0,29	0,63	4,75
	0,09	0,23	4,63	0,18	0,75	4,63	0,20	0,42	4,64
	$\alpha_{1cp}=0,09\pm$ $\pm 0,05$	0,40	4,60	$\alpha_{1cp}=0,15\pm$ $\pm 0,03$	1,50	4,62	$\alpha_{1cp}=0,24\pm$ $\pm 0,06$	0,86	4,64

Примечание: Погрешность определения составляет 0,02 – 0,06  
Note: Accuracy of determination is 0.02 - 0.06

Оценки вторичных эффектов среды  $\alpha_1$  оказались практически независимы от ионной силы во всем интервале  $0,5\div 4,0$ , поэтому мы сочли воз-

можным их усреднить. Соответствие этого факта ожиданиям из суммы предшествующих знаний [3] является дополнительным подтверждением данной модели учета вторичных эффектов среды.

**Таблица 2**

**Результаты расчета величин  $\alpha_1$ ,  $\lg\beta_1^\otimes$ , и  $p\text{PR}^\otimes$  для систем  $(\text{Li}, \text{H})\text{NO}_3$ ,  $(\text{Na}, \text{H})\text{NO}_3$ ,  $(\text{K}, \text{H})\text{NO}_3$  при  $T = 298 \text{ K}$**   
**Table 2. Results of the calculation of values of  $\alpha_1$ ,  $\lg\beta_1^\otimes$ , and  $p\text{PR}^\otimes$  for systems of  $(\text{Li}, \text{H})\text{NO}_3$ ,  $(\text{Na}, \text{H})\text{NO}_3$ ,  $(\text{K}, \text{H})\text{NO}_3$  at  $T = 298 \text{ K}$**

I	$(\text{Li}, \text{H})\text{NO}_3$			$(\text{Na}, \text{H})\text{NO}_3$			$(\text{K}, \text{H})\text{NO}_3$		
	$\alpha_1$	$\lg\beta_1^\otimes$	$p\text{PR}^\otimes$	$\alpha_1$	$\lg\beta_1^\otimes$	$p\text{PR}^\otimes$	$\alpha_1$	$\lg\beta_1^\otimes$	$p\text{PR}^\otimes$
0,5	0,11	1,50	5,01	0,25	0,29	1,40	0,45	1,25	5,08
1	0,16	0,54	4,66	0,29	0,27	1,17	0,42	1,20	4,75
2	0,14	0,42	4,38	0,27	0,27	1,35	0,41	0,59	4,59
3	0,12	0,30	4,09	0,27	0,27	0,60	-	0,73	4,47
4	$\alpha_{1\text{cp}}=0,13$ $\pm 0,05$	0,07 $\pm 0,03$	3,88	$\alpha_{1\text{cp}}=0,27$ $\pm 0,03$	0,96	4,82	$\alpha_{1\text{cp}}=0,43$ $\pm 0,04$	-	-

Погрешность определения составляет 0,02 – 0,05

Note: Accuracy of determination is 0.02 - 0.05

Следует также отметить, что бромид-ион подобно нитрат-иону в качестве противоиона дифференцирует действие катионов на эффекты среды. Наименьшее значение  $\alpha_1$  наблюдается для растворов  $(\text{Li}, \text{H})\text{Br}$ ; в ряду  $\text{LiBr}$ ,  $\text{NaBr}$ ,  $\text{KBr}$ ;  $\alpha_1$  увеличивается, аналогичная тенденция повторяется и в нитратной системе (табл. 3).

**Таблица 3**

**Средние значения вторичных эффектов среды ( $\alpha_1$ ) для изомолярных растворов  $(\text{Li}, \text{H})\text{Br}$ ,  $(\text{Na}, \text{H})\text{Br}$ ,  $(\text{K}, \text{H})\text{Br}$  и  $(\text{Li}, \text{H})\text{Cl}$ ,  $(\text{Na}, \text{H})\text{Cl}$ ,  $(\text{K}, \text{H})\text{Cl}$**   
**Table 3. Mean values of the secondary effects of medium ( $\alpha_1$ ) for isomolar solutions of  $(\text{Li}, \text{H})\text{Br}$ ,  $(\text{Na}, \text{H})\text{Br}$ ,  $(\text{K}, \text{H})\text{Br}$  and  $(\text{Li}, \text{H})\text{Cl}$ ,  $(\text{Na}, \text{H})\text{Cl}$ ,  $(\text{K}, \text{H})\text{Cl}$**

Параметр	$(\text{Li}, \text{H})\text{Br}$	$(\text{Na}, \text{H})\text{Br}$	$(\text{K}, \text{H})\text{Br}$
Среднее значение $\alpha_1$	0,09	0,15	0,24
	$(\text{Li}, \text{H})\text{NO}_3$	$(\text{Na}, \text{H})\text{NO}_3$	$(\text{K}, \text{H})\text{NO}_3$
	0,13	0,27	0,43

Примечание: Погрешность определения составляет 0,02 – 0,06

Note: Accuracy of determination is 0.02 - 0.06

Исходя из сопоставления данных, можно предположить, что вторичные эффекты среды бу-

дут в большей степени зависеть от характеристики катиона, образующего ионную среду.

Найденные величины  $\lg\beta_1^\otimes$  и  $p\text{PR}^\otimes$  экстраполировали на нулевую ионную силу используя уравнение Васильева:

$$\lg\beta_1^\otimes - \frac{\Delta Z^2 A \sqrt{I}}{1+1.6\sqrt{I}} = \lg\beta_1^0 - bI \quad (12)$$

$$p\text{PR}^\otimes + \frac{\Delta Z^2 A \sqrt{I}}{1+1.6\sqrt{I}} = p\text{PR}^0 + bI \quad (13)$$

$\Delta Z^2$  – алгебраическая сумма квадратов зарядов ионов, участвующих в равновесии, и равная - 4 при расчете  $\lg\beta_1^0$  и 8 – при  $p\text{PR}^0$ .

Адекватность принятого регрессионного описания исходных массивов данных для  $\lg\beta_1^\otimes$  и  $p\text{PR}^\otimes$  подтверждается как хорошей сходимостью результатов их экстраполяцией на нулевую ионную силу, так и характером разброса на уровне ожидаемой из модели ошибки.

Значение  $p\text{PR}^0$  хорошо согласуются с величиной 6,50-6,62 из работы [4].

## ЛИТЕРАТУРА

- Баталина Л.С. Эффекты среды при образовании гидросульфат – иона в водно – солевых растворах. Дис. ... к.х.н. Красноярск: Сибирский государственный технологический университет. 2006. 116 с.;  
**Batalina L.S.** The effects of the environment at the formation of hydrogen sulfate - ion in water - salt solutions. Dissertation for candidate degree on chemical sciences. Krasnoyarsk. Siberian State Technological University. 2006. 116 p. (in Russian).
- Савенко, А.В. // Журн. неорг. химии. 2001. Т. 46. № 7. С. 1227-1232;  
**Savenko A.V.** // Zhurn. Neorg. Khim. 2001. V. 46. N 7. P. 1227-1232 (in Russian).
- Федоров В.А., Ковалева М.А. // Защита окружающей среды в нефтегазовом комплексе. 2013. № 1. С. 30-32;  
**Fedorov V. A., Kovaleva M.A.** // Zashchita okruzhayushcheiy sredy v neftegazovom komplekse. 2013. N 1. P. 30-32 (in Russian).
- Федоров В.А., Баталина Л.С., Качурина М.А. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2008. Т. 51. Вып. 10. С. 45-48;  
**Fedorov V.A., Batalina L.S., Kachurina M.A.** // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2008. T. 51. N 10. P. 45-48 (in Russian).

Кафедра топливообеспечения и горюче-смазочных материалов

**М.Б. Бегиева, В.Н. Шелгаев\*, М.Х. Лигидов, Ю.А. Малкандуев**

## НАНОКОМПОЗИТНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ N,N-ДИАЛЛИЛАМИНОЭТАНОВОЙ КИСЛОТЫ

(Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова,  
\*Московский государственный медико-стоматологический университет)

e-mail: [bsk@kbsu.ru](mailto:bsk@kbsu.ru)

*Реакцией радикальной полимеризации на основе  $\text{Na}^+$ -монтмориллонита и нового мономера – N,N-диаллиламиноэтановой кислоты в присутствии радикального инициатора в водной среде получены нанокомпозиты. Исследованы структура и термомеханические свойства нанокомпозитов. Показано, что полученные нанокомпозиты на основе N,N-диаллиламиноэтановой кислоты обладают термостабильностью и выраженной гидрофобностью.*

**Ключевые слова:** нанокомпозит, радикальная полимеризация, полимер, мономер, мономер N,N-диаллиламиноэтановой кислоты, поли- N,N-диаллиламиноэтановая кислота, молекулярная масса

В настоящее время для создания новых полимерных нанокомпозитных материалов с улучшенными физико-химическими и физико-механическими свойствами по сравнению с известными полимерными материалами необходимо решить проблему совместимости органических и неорганических составляющих, что является весьма актуальной проблемой. Поэтому ранее предпринималась попытка решения этой проблемы путем модификации глины, введением в ее структуру ПАВ, в частности, четвертичные аммониевые соединения с разными длинами N-алкильного заместителя [1-4]. Такие органоглины позволяют разрушить агломераты, образованные в результате слипания отдельных кристаллитов слоевого силиката. Адсорбция ПАВ способствует повышению гидрофобности глины, тем самым улучшает проникновение макромолекул полимера в межплоскостные пространства.

Анализ литературных данных показывает, что особенностями получения нанокомпозитов на основе  $\text{Na}^+$ -монтмориллонита и N,N-диаллиламиноэтановой кислоты ранее не изучались.

Интерес исследователей к синтезу полимерных нанокомпозитов на основе диаллиламина и его производных обусловлен возможностью введения в структуру диаллиламина функциональных групп, что приводит в перспективе к их химической модификации и способствует возможности регулирования гидрофильно-гидрофобного баланса.

В связи с этим, целью работы являлось получение нанокомпозитных материалов с регулируемым гидрофильно-гидрофобным балансом и исследование особенностей процессов их получения. В работе представлены результаты реакции

радикальной полимеризации в водной среде производного диаллиламина – N,N-диаллиламиноэтановой кислоты, введенной в реакционную массу  $\text{Na}^+$ -монтмориллонита (0.3%-3% от массы мономера) в присутствии радикального инициатора персульфата аммония (ПСА).

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

N,N-диаллиламиноэтановую кислоту (ДААУК) получали алкилированием  $\alpha$ -аминоэтановую кислоту хлористым (бромистым) аллилом по методике [5, 6].

Активированную  $\text{Na}^+$ -форму монтмориллонита ( $\text{Na}^+$ -ММТ) готовили из природной глины месторождения Герпегеж (Россия, Кабардино-Балкарская Республика) по методике [7], катионо-обменная емкость 95 мг-экв/100г глины. Наличие катионов  $\text{Ca}^{2+}$  контролировали по полосам поглощения в ИК спектрах, характерным для кальцита.

Нанокомпозиты получали введением в реакцию радикальной полимеризации ДААУК при достижении полного диспергирования натриевой формы монтмориллонита (0.3%-3% от массы мономера) в присутствии радикального инициатора персульфата аммония (ПСА).

Инициатор – персульфат аммония (ПСА)  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ , продукт квалификации «ч.д.а.», перекристаллизовали из бидистиллированной воды, сушили в вакууме до постоянного веса.

ИК спектры регистрировались на спектрофотометре Specord M-82 в области 4000-400  $\text{cm}^{-1}$ . Тонко измельченный образец полимера смешивался 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 одинаковыми.

ковыми, что позволяло сравнивать результаты спектральных исследований.

Термический анализ выполняли на дериватографе МОМ-1500D на воздухе.

Значения характеристической вязкости поли-*N,N*-диаллиламиноэтановой кислоты (ПДААУК) были определены вискозиметрическим методом в 0,1н растворе NaCl при 25 °C. Молекулярные массы образцов полимеров определяли по формуле Марка-Куна-Хаувинка:

$$[\eta] = 1,12 \cdot 10^{-4} \cdot M^{0,82}$$

Коэффициенты К и  $\alpha$  были определены для 1н раствора NaCl при 25 °C [8].

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Из литературы известно, что улучшения свойств полимерного материала можно достигнуть введением в полимер анизометричного наноразмерного слоистого алюмосиликата, в частности, монтмориллонита (ММТ) – глинистого материала из подкласса слоистых материалов с переменным химическим составом  $(\text{OH})_4\text{Si}_8(\text{Al}_{3,34}\text{Mg}_{0,67})\text{O}_{20}\text{Me}_{0,67}$ , в котором за счет нестехиометрических замещений катионов кристаллической решетки появляется избыточный отрицательный заряд, который компенсирует заряд обменных катионов, расположенных в межслоевом пространстве. Этим обусловлена высокая гидрофильность бентонита (обменная емкость мэкв/ 100 г при pH 7 70-100 ед.). Придание композитам оптимального баланса гидрофильно-гидрофобных свойств достигается путем замещения неорганических катионов в решетке монтмориллонита на органические катионы (например, катионами азота четвертичных аммониевых оснований), что способствует формированию гидрофобных свойств.

**Таблица 1**

Результаты реакции радикальной полимеризации *N,N* – диаллиламиноэтановой кислоты

**Table 1. Reaction results of radical polymerization of *N,N* - dialylaminoethane acid**

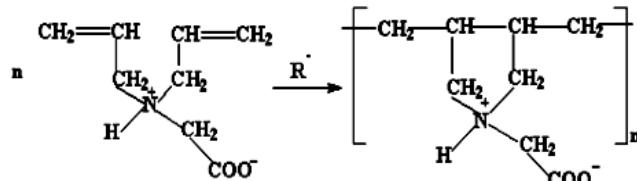
Мономер, [M]=2 моль/л	Инициатор [I]= $5 \cdot 10^{-3}$ моль/л	Среда поли- меризации	Температура, °C	Выход, %	Привед. вяз- кость $[\eta]$ , дл/г
ДААУК	[ПСА]	Вода	60	56	0,25
	[ПСА]	Вода	75	68,3	0,35
	[ПСА]	Водно- спиртовая	60	45	0,10
	[ПСА]	Водно- спиртовая	75	51	0,12
	[ПБ] (перекись бензоила)	Водно- спиртовая	75	35,5	0,10
ДААУК+0,3%ММТ	[ПСА]	Вода	75	90	0,52
ДААУК+3%ММТ	[ПСА]	Вода	75	96	-

Радикальную полимеризацию *N,N*-диаллиламиноэтановой кислоты осуществляли в водных растворах в условиях радикального инициирования.

Проведение реакции полимеризации без инициаторов радикального характера показало, что реакция в этом случае практически не протекает. Результаты полимеризации представлены в табл. 1.

Как видно из табл. 1, наиболее высокие значения приведенной вязкости были получены в водном растворе в присутствии в качестве инициатора ПСА при температуре 75 °C.

Реакция радикальной полимеризации поли-*N,N*-диаллиламиноэтановой кислоты протекает по схеме:



Химическое строение синтезированной поли-*N,N*-диаллиламиноэтановой кислоты установлено на основе данных элементного анализа,  $^{13}\text{C}$  ЯМР спектра и ИК-спектроскопии (рис. 1 а).

Как видно на рис. 1а, ИК спектр образца ПДААУК содержит все полосы, характерные для замещенного пирролидинового цикла [9], кроме того интенсивная полоса 1578  $\text{cm}^{-1}$  принадлежит карбоксилат-аниону, а слабые полосы в области 2630-40  $\text{cm}^{-1}$  относятся к аммониевому катиону. Широкая интенсивная полоса в области 3666-3540  $\text{cm}^{-1}$  указывает на присутствие в образце небольшого количества воды. В отличие от ранее исследованных мономеров диалильной природы мы предполагаем, что в молекуле *N,N*-диаллиламиноэтановой кислоты присутствует  $-\text{COO}^-$  группа, которая смещает на себя электронную плотность, в результате чего  $\alpha$ -подвижный атом водорода при алильной группе становится менее лабильным, конкурентная способность отрыва подвижного атома водорода будет уменьшаться, за счет чего вклад деградационной передачи цепи на мономер уменьшится, повышая эффективную передачу цепи на мономер. Наличие в циклической структуре полимерной цепи положительно заряженного атома азота позволит создать нанокомпозит с выраженным гидрофобными свойствами системы  $\text{Na}^+$ -ММТ-ПДААУК.

Нанокомпозиты получали введением в реакцию радикальной полимеризации ДААУК при достижении полного диспергирования натриевой формы монтмориллонита (0,3%-3% от массы мономера) в присутствии радикального инициатора персульфата аммония [ПСА] =  $5 \cdot 10^{-3}$  моль/л. При

использовании ММТ в количестве 3% и выше от массы мономера получались непрозрачные растворы. Выход и приведенная вязкость нанокомпозитных материалов повышается с увеличением доли добавляемого ММТ вплоть до твердых конгломератов – слишком твердых образцов, которые сложно было измельчить.

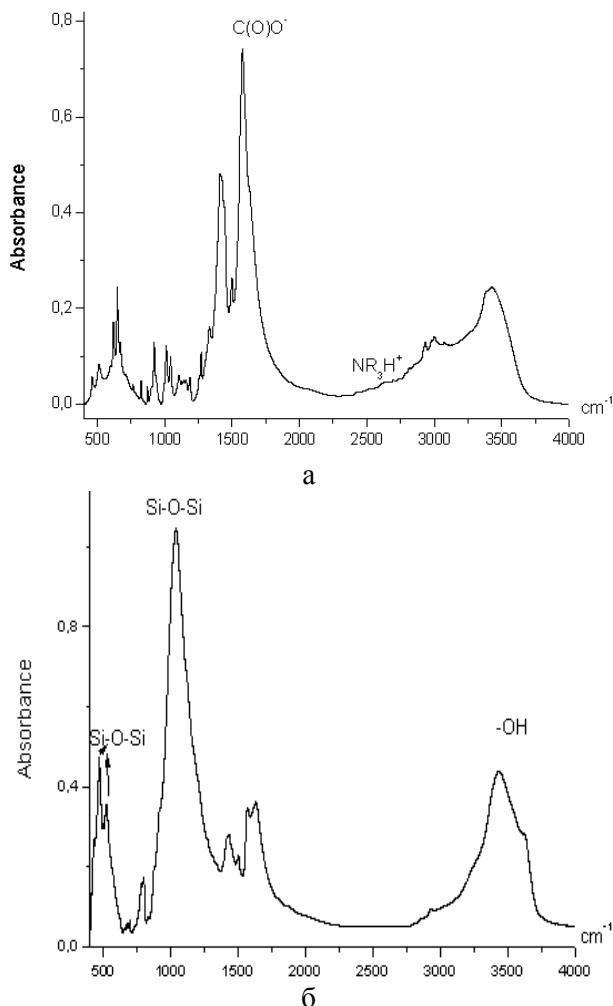


Рис. 1. ИК спектры: а- поли-N,N-диаллиламиноэтановая кислота; б- нанокомпозит ДААУК + (ММТ) (2 моль мономера+3% ММТ от массы мономера)

Fig. 1. IR spectra: a - Poly-N, N- diallylaminoethane acid ; б- nanocomposite DAAUK + (MMT) (2 mol% monomer +3 % MMT from weight of monomer)

На рис. 1б приведен ИК спектр ДААУК+ +монтмориллонит (ММТ) (2 моль мономера+3% ММТ от массы мономера), в котором наличие очень интенсивной полосы 1038 см<sup>-1</sup> (Si-O-Si) и полос средней интенсивности в области 516-470 см<sup>-1</sup> (Si-O-Si), характерных для спектров любого силиката, свидетельствует о присутствии в образце ММТ. В спектре образца ДААУК+ММТ (2 моль мономера+3% ММТ от массы мономера) полоса, характерная для C=O связей, смещается до 1566 см<sup>-1</sup>, что свидетельствует о том, что карбоксилат-анион

сменил связанный с ним катион на неорганический катион из ММТ. На это же указывает и практически полное исчезновение полосы 2630-2640 см<sup>-1</sup> от аммонийного катиона. Достаточно интенсивная полоса поглощения в области 3450 см<sup>-1</sup> вызвана присутствием остаточной влаги OH-групп ММТ и OH-групп силиката (3626 см<sup>-1</sup>). По соотношению интенсивностей этих полос и полос в области поглощения ПДААУК, в образце действительно выдержано соотношение ДААУК+ММТ (2 моль мономера+3% ММТ от массы мономера) (рис 2). При этом можно предположить, что заряд на атоме азота циклического полимера частично погашается за счет увеличения концентрации отрицательно заряженной гидроксильной OH-группы, которая зависит от введенного количества ММТ, а карбоксилат-анион сменил связанный с ним катион на неорганический катион из ММТ. При этом полимерная цепь находится в фиксированном состоянии между силикатными слоями на поверхности ММТ, частично превратившихся в полиамин, нанокомпозит приобретает гидрофобные свойства.

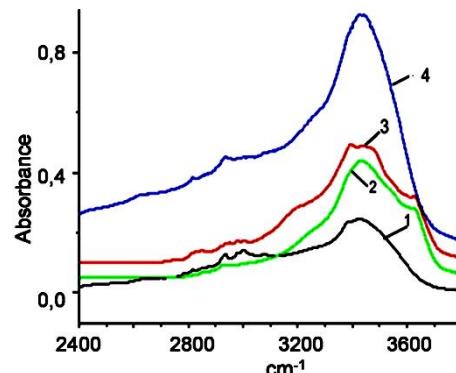


Рис.2. Сравнение ИК спектров в области поглощения О-Н и Н-Н связей: 1-ПДААУК; 2 - ДААУК+ММТ (2 моль мономера+0.3% ММТ от массы мономера); 3 - ДААУК+ММТ (2 моль мономера+3% ММТ от массы мономера); 4- ДААУК+ММТ (2 моль мономера+ более 3% ММТ от массы мономера)

Fig. 2. Comparison of the IR absorption spectra of O-H and NH bonds: 1-PDAAUk; 2 - DAAUK +MMT (2 mol monomer +0.003% from weight of MMT monomer); 3 - DAAUK+ MMT (2% mol monomer +0.03 % MMT from weight of monomer); 4 - DAAUK + MMT (2 mol% monomer+ 3 MMT % from weight of monomer)

Приведенные данные свидетельствуют о том, что нами получены нанокомпозитные материалы с полимеризацией ДААУК на поверхности ММТ.

Кривые ТГ, ДТА, ДТГ для образцов: ПДААУК, нанокомпозит ДААУК+0.3%ММТ(от массы мономера), нанокомпозит ДААУК+ +3%ММТ(от массы мономера), показали, что потеря массы наблюдается уже при 45–55 °С и заканчивается около 140 °С, при этом потеря массы

достигает около 50%, что мы объясняем удалением сорбционной и кристаллизационной воды. В диапазоне температур 200–310 °C наблюдается интенсивное декарбоксилирование полимерной составляющей нанокомпозита, что сопровождается выделением диоксида углерода. Непрерывная функция кривой ДТГ указывает на бурное выделение газообразных продуктов в этом температурном диапазоне. В целом процесс термического разрушения нанокомпозита можно условно разделить на три стадии для образца нанокомпозита ДААУК + (ММТ) (2 моль мономера+0.3% ММТ от массы мономера). Первая стадия наблюдается в температурном диапазоне 100–155 °C, происходит процесс дегидроксилирования, отщепление химически связанной с атомом азота воды и удаление кристаллизационной, адсорбированной воды ММТ. При температурах 240–340 °C имеет место процесс декарбоксилирования, связанный с термическим разложением полимерного составляющего нанокомпозита с образованием вторичной структуры. Вторая стадия разрушения материала наблюдается при температурах 400–500 °C, что связано с деструкцией вторичной структуры. На третьей стадии (невыраженной четко) завершается процесс разрушения вторичной структуры. Для образца нанокомпозита ДААУК+3%ММТ(от массы мономера) процессы протекают аналогичным образом, и наблюдаются все три стадии в более высокотемпературном диапазоне, что указывает на формирование термически более устойчивого нанокомпозита.

Таким образом, можно утверждать, что синтезированные нанокомпозиты приобретают выраженную гидрофобность и повышенную термостойкость по сравнению с гомополимером ПДАУК и могут быть использованы для решения актуальной проблемы достижения хорошей совместимости органического и неорганического компонентов, обеспечивая проникновение молекул в пространства между силикатными слоями на поверхности частиц наполнителя. Проведенные ранее исследования [10,11] показали, что ПДАУК и синтезированные нанокомпозиты проявляют высокую чувствительность и оказывают бактерицидное и бактериостатическое действие на различные возбудители внутрибольничных инфекций (штаммы золотистого стафилококка (*S. aureus*), штаммы кишечной палочки (*E. coli*)) в первую очередь на грамположительные бактерии и являются не токсичными веществами. Гомополимер

ПДАУК и синтезированные нанокомпозиты могут быть использованы в качестве полимерной матрицы при создании перевязочных средств, так называемых «раневых покрытий», в составе различных моющих средств, в качестве ионообменных и сорбционных материалов для очистки сточных вод.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Xie W., Gao Z., Pan W., Vaia R., Hunter D. Singh // *Ter-mochimica acta*. 2001. P.339-350.
2. Delozier D.M., Orwol R.A., Cahoon J.F., Johnston N.J., Smith J.G., Connel J.W. // *Polymer*. 2002. P. 813-822.
3. Герасин В.А., Бахов Ф.А., Мерекалова Н.Д., Королев Ю.М., Fischer H.R., Антипов Е.М. // Высокомолек. соед. А. 2005. Т. 47. № 9. С. 1635-1651;  
Gerasin V.A., Bakhov F.A., Merekalova N.D., Korolev Yu.M., Fischer H.R., Antipov E.M. // *Vysokomolek. Soedineniya*. A. 2005. V. 47. N 9. P. 1635-1651 (in Russian).
4. Хаширова С.Ю., Мусаев Ю.И., Микитаев А.К., Малкандинов Ю.А., Лигидов М.Х. // Высокомолек. соед. Б. 2009. Т. 51. № 9. С. 1723-1728;  
Khashirova S.Yu., Musaev Yu.I., Mikitaev A.K., Malkanduev Yu.A., Ligidov M.Kh. // *Vysokomolek. Soedineniya*. B. 2009. V. 51. N 9. P. 1723-1728 (in Russian).
5. Бегиева М.Б. Патент РФ №248045. 2012;  
Begieva M.B. RF Patent №248045. 2012 (in Russian).
6. Альмова А.А., Бегиева М.Б., Хараев А.М., Малкандинов Ю.А. // Изв. вузов. Северо-Кавказский регион. № 3. Ростов-на-Дону. 2012. С. 53-58;  
Almova A.A., Begieva M.B., Kharaev A.M., Malkanduev Yu.A. // *Izv. Vysh. Uchebn. Zav. Severo-Kavkaz. Region Estestv. Nauki*. 2012. N 3. P. 53-58. Rostov-on-Don (in Russian).
7. Clarey M., Edwards J., Tzipursre S.J., Beal G.W., Eisenhour D.D. US Patent 6050509. 2001.
8. Нажметдинова Г.Т. Кинетика и механизм радикальной полимеризации N,N-диметил – N,N-диаллиламмоний хлорида. Дисс., канд. хим. наук. М.: ИНХС. АН СССР. 1983. 189 с.;  
Nazhmetdinova G.T. Kinetis and mechanism of radical polymerization of N,N-dimethyl-N,N – doallylammonium chloride. Candidate dissertation for chemical science. M.: INKhS AN USSR. 1983. 189 p. (in Russian).
9. Коробейничева И.К. Метод инфракрасной спектроскопии в структурных исследованиях. Новосибирск: Новосиб. гос. ун-т. 1977. 50 с.;  
Korobeinicheva I.K. The method of infrared spectroscopy in structural studies. Novosibirsk. 1977. 50 p. (in Russian).
10. Бегиева М.Б., Блиева Л.З. Хараева З.Ф. Хараев А.М., Малкандинов Ю.А. // Фундаментальные исследования. Сер. Биолог. науки. 2012. № 9. Ч. 3. С. 542-544;  
Begieva M.B., Blieva L.Z., Kharaeva Z.F., Kharayev A.M., Malkanduev Yu.A. // *Fundamentalnye issledovaniya*. Ser. Biol. Nauki. 2012. N 9. Part 3. P. 542-544 (in Russian).
11. Альмова А.А., Бегиева М.Б. // Фундаментальные исследования. Сер. Биолог. науки. 2012. № 9. Ч. 3. 2012. С. 539-541;  
Almova A.A., Begieva M.B. // *Fundamentalnye issledovaniya*. Ser. Biol. Nauki. 2012. N 9. Part 3. P. 539-541 (in Russian).

УДК 541.128.13; 546, 723.41-3:541.18 02:543.422

**Д.В. Бабайкин, А.А. Ильин, А.П. Ильин, Р.Н. Румянцев, К.О. Денисова**

## ИССЛЕДОВАНИЕ ОБРАЗОВАНИЯ ПРИМЕСЕЙ В ПРОЦЕССЕ КОНВЕРСИИ ОКСИДА УГЛЕРОДА ПРИ ПОЛУЧЕНИИ АММИАКА НА АГРЕГАТАХ БОЛЬШОЙ ЕДИНИЧНОЙ МОЩНОСТИ

(Ивановский государственный химико-технологический университет)

e-mail: [ilyin@isuct.ru](mailto:ilyin@isuct.ru)

*В статье выполнен анализ работы отделения конверсии монооксида углерода водяным паром в составе агрегата синтеза аммиака третьего поколения. Рассмотрено влияние технологических параметров на температурный режим контактного аппарата и образования нежелательных органических примесей. Показана возможность образования аммиака в процессе среднетемпературной и низкотемпературной конверсии CO.*

**Ключевые слова:** монооксид углерода, низкотемпературная конверсия, высокотемпературная конверсия, аммиак, активность, селективность

Аммиак широко используется в промышленности, и его главным потребителем является производство минеральных удобрений. Мировое производство аммиака в 2010 г превысило 200 млн тонн. В России в этом году произведено 13,3 млн тонн аммиака [1]. Основу промышленного производства аммиака в России составляют агрегаты 3-го поколения, построенные в 70-е годы прошлого века [2-5]. Всего в России в настоящее время эксплуатируется 28 агрегатов синтеза аммиака. Для всех агрегатов третьего поколения одним из важнейших параметров является энергопотребление, которое в среднем составляет от 9,6 до 10,6 Гкал на одну тонну аммиака. В России лучших показателей удалось достигнуть на ОАО «Акрон», где средняя величина энергопотребления на одну тонну аммиака составляет 8,6 Гкал. Энергопотребление является одним из важнейших параметров, определяющих рентабельность производства аммиака, поскольку доля стоимости энергоресурсов в себестоимости аммиака достигает 70% [3-7].

Практика эксплуатации крупнотоннажных агрегатов производства аммиака показала, что в процессе работы активность используемых катализаторов постепенно снижается. Особенno это имеет место в процессе конверсии оксида углерода, который проводится в две стадии: среднетемпературной и низкотемпературной. Стадия среднетемпературной конверсии оксида углерода про-

водится на достаточно стабильных железохромовых катализаторах. Активность же низкотемпературных медьсодержащих катализаторов заметно уменьшается. В результате этого остаточная концентрация CO увеличивается с 0,2-0,3 до 0,5-0,6% [8-11]. При этом каждая десятая доля процента непрореагированного оксида углерода эквивалентна потере мощности агрегата на 1-1,5%.

Основными проблемами стадии низкотемпературной конверсии оксида углерода является поиск активного, стабильного катализатора с продолжительным сроком пробега с высокой селективностью в реакции образования нежелательных побочных продуктов: аммиака, метанола, аминов и других веществ [12-15].

В связи с этим в работе предполагается исследовать результаты эксплуатации различных промышленных медьсодержащих катализаторов, проанализировать технологические параметры процесса на различных этапах эксплуатации, определить качественный и количественный состав примесей, которые образуются в процессе конверсии CO. Полученные результаты позволят выработать практические рекомендации для совершенствования технологических процессов приготовления катализаторов.

*Технологическая схема отделения конверсии монооксида углерода в производстве аммиака*

Кatalитическая конверсия монооксида углерода является важной составной частью процес-

са получения водорода в промышленной технологии глубокой переработки природного газа. В связи с ростом производства водорода для синтеза аммиака и других целей роль этой реакции возрастает.

На рис. 1 представлена функциональная схема отделения конверсии СО.

Синтез-газ (СГ), выйдя из печи вторичного риформинга, проходит цепочку из теплообменников и котлов утилизаторов, охлаждается до 350 °C и направляется на первую ступень среднетемпературной конверсии (СТК) монооксида углерода водяным паром. Процесс СТК протекает на железохромовом катализаторе под давлением, примерно равным 4,2 МПа. Проходя через слой катализатора СГ, нагревается до 420 °C и снова направляется в цепь теплообменников, охлаждаясь до 200 °C, и поступает во второй реактор, где на медьцинковом катализаторе протекает реакция низкотемпературной конверсии (НТК) СО водяным паром. Далее газ направляется в сепаратор, где происходит фракционное разделение газожидкость, а затем жидкость направляется в отпарную колонну, где происходит разложение продуктов побочных реакций, образующихся в основном на стадии НТК (метанол, аммиак, амины).

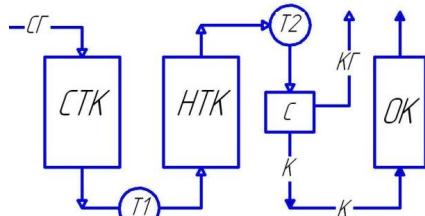


Рис.1 Функциональная схема отделения конверсии СО в производстве аммиака. СТК - среднетемпературный конвертер, НТК - низкотемпературный конвертер, Т1,2 – теплообменник, С – сепаратор, ОК - отпарная колонна, СГ-синтез газ, К – конденсат, КГ- конвертированный газ

Fig. 1 Functional scheme of CO conversion branch at the production of ammonia. СТК – medium temperature converter, НТК – low temperature converter, Т1, 2 – heat-exchanger, С – separator, ОК – steam-stripping column, СГ – synthesis gas, К – condensate, КГ – converted gas

#### Температурный режим стадии низкотемпературной конверсии оксида углерода

Каталитическая конверсия монооксида углерода является важной составной частью процесса получения водорода в промышленной технологии глубокой переработки природного газа.

В связи с ростом производства водорода для синтеза аммиака и других целей роль этой реакции возрастает. Конверсия монооксида углерода протекает согласно уравнению реакции:



Конверсия монооксида углерода является обратимой реакцией, протекающей с выделением тепла без изменения реакционного объема. По правилу Ле Шателье увеличению степени конверсии независимо от давления способствуют снижение рабочей температуры и повышение соотношения пар/углерод.

Экономически эффективная работа узла конверсии СО предполагает протекание реакции вблизи равновесного состояния. Современные медьсодержащие катализаторы для низкотемпературной конверсии оксида углерода позволяют проводить реакцию при температурах на 15-20 °C выше точки росы, то есть 193-196 °C (рис. 2).

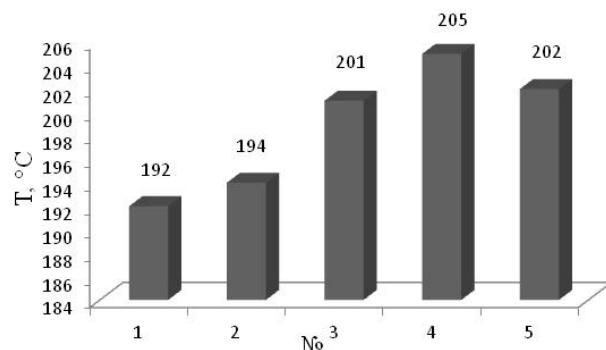


Рис.2 Распределение температуры в слое катализатора; №-номер слоя катализатора; Т – температура в слое катализатора, °C  
Fig. 2 The temperature distribution in a catalyst layer; №- number of the catalyst layer; Т – temperature in a catalyst layer, °C

При этом остаточное содержание СО не превышает 0,1-0,3%, а степень конверсии оксида углерода достигает 93-93,5%, в зависимости от используемого катализатора (рис. 3). Снижение остаточного содержания оксида углерода на 0,1%, не только способствует повышению выработки водорода, в том числе за счет уменьшения затрат его на гидрирование СО на стадии метанации, но и уменьшению количества продувочных газов примерно на 10%.

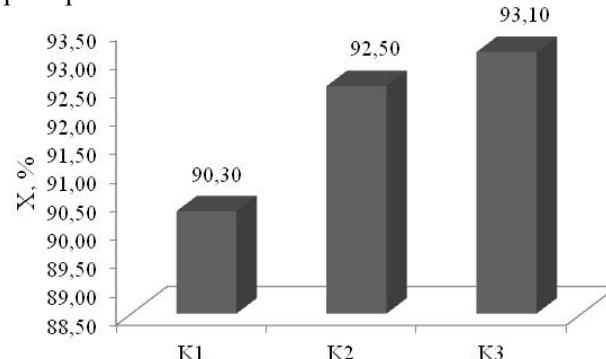


Рис. 3 Степень конверсии СО на различных катализаторах низкотемпературной конверсии; Х- степень превращения СО, %; К1,2,3 – марки катализатора  
Fig. 3 The degree of CO conversion on the different low temperature conversion catalysts; X- CO conversion degree, %; K-1, 2, 3 – brands of catalysts

*Образование амиака и метанола на стадии конверсииmonoоксида углерода водяным паром*

Результаты термодинамических расчетов свидетельствуют о том, что наряду с основной химической реакцией конверсии monoоксида углерода водяным паром возможно протекание побочных процессов. Результаты расчета равновесного состава газовой смеси показывают, что равновесная концентрация примесей убывает в следующем порядке:  $\text{NH}_3 > \text{CH}_3\text{OH} >$  амины  $>$  формиаты [15]. В качестве побочных соединений на всех низкотемпературных катализаторах в основном образуются амиак и метанол, которые при достаточном охлаждении в большей степени переходят в конденсат, а неконденсированная часть остается в газе, поступающем на стадию очистки от CO. При этом содержание амиака в газовой фазе может достигать 200-300 мг/м<sup>3</sup> (таблица). Причем, более 80% амиака образуется на стадии низкотемпературной конверсии CO.

**Таблица 1**  
**Образование примесей на низкотемпературных катализаторах конверсии CO**  
**Table 1. Formation of impurities on the low temperature catalysts of CO conversion**

Объемная скорость, $\text{ч}^{-1}$	T, °C		Степень конверсии CO, %	Содержание примесей мг/м <sup>3</sup>						
	вход	выход		$\text{NH}_3$	$\text{CH}_3\text{OH}$	амины			формиаты	
						МА	ДМА	ТМА		
2200	193	208	93,4	247	145	2,8	1,1	48	0,6	0,4

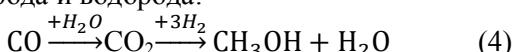
Примечание: \*МА-метиламин, ДМА-диметиламин, ТМА-триметиламин, ДЭА-диэтаноламин

Note: \*MA -methylamine, DMA-dimethylamine, TMA-trimethylamine, DEA-diethanolamine

Известно, что образование метанола может происходить по двум реакциям:



Исследования цинкхромового катализатора показали, что образование метанола происходит при взаимодействии оксида углерода и водорода. При наличии диоксида углерода первой стадией процесса является восстановление  $\text{CO}_2$  до оксида углерода с последующим гидрированием последнего в метанол [16-18]. Механизм образования метанола на медьсодержащих катализаторах представляется более сложным и менее изученным. Синтез метанола на медьсодержащем катализаторе протекает непосредственно из диоксида углерода и водорода:



Согласно этой схеме, в результате конверсии оксида углерода водяным паром образуется

диоксид углерода, далее последний гидрируется до метанола [16-18].

Синтез метанола происходит как на стадии среднетемпературной, так и низкотемпературной конверсии monoоксида углерода. Причем, большая часть метанола от 90 до 220 мг/м<sup>3</sup> образуется на стадии низкотемпературной конверсии, а на стадии среднетемпературной от 5 до 20 мг/м<sup>3</sup>. Наиболее действенными технологическими мероприятиями по снижению содержания метанола являются уменьшение температуры и концентрации CO на входе в реактор, а также увеличение объемной скорости и соотношения пар-газ. Увеличение продолжительности эксплуатации катализатора также снижает выход метанола. Комбинация выше указанных технологических параметров определяет не только количество образующегося метанола, но и его распределение между жидкой и газообразной фазами в процессе отделения технологического конденсата, и может осуществляться после реактора НТК перед стадией очистки конвертированного газа от  $\text{CO}_2$  в сепараторе (рис. 4). В процессе сепарации часть метанола и других примесей конденсируется вместе с водой, а другая часть вместе с газом поступает в систему очистки от  $\text{CO}_2$  и влияет на качество продукции диоксида углерода и срок эксплуатации абсорбента.

Распределение метанола между газообразной и жидкой фазами представлено на рис. 4.

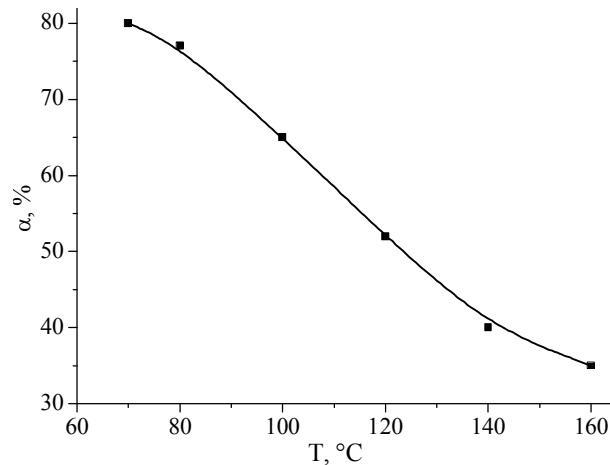


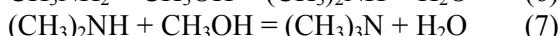
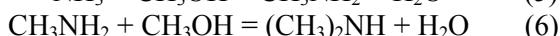
Рис. 4. Распределение метанола между газовой фазой и конденсатом в зависимости от температуры охлаждения;  $\alpha$ -степень конденсации метанола, %

Fig. 4. The distribution of methanol between gas phase and condensate depending on the cooling temperature;  $\alpha$ -degree of condensation of methanol, %

Полученные данные свидетельствуют о том, что если температура в сепараторе составляет 160 °C, то около 80% метанола остается в газообразном состоянии. При снижении температуры до 75-80 °C большая часть метанола, около 77%, переходит в жидкую фазу (рис. 4).

*Влияние технологических параметров стадии НТК на процесс образования аминов, формиатов*

Образующиеся на стадиях конверсии аммиак и метанол способны к химическому взаимодействию с образованием аминов.



Содержание аминов в зависимости от концентрации метанола и аммиака в паро-газовой смеси (ПГС) после медьсодержащего катализатора находится в пределах 1,8-11,1 мг/м<sup>3</sup>.

Анализируя полученные данные по содержанию аминов в газе после НТК и в конденсате после сепаратора на входе в отпарную колонну, можно заключить, что в среднем около 40% образующихся в реакторе НТК аминов переходят в конденсат.

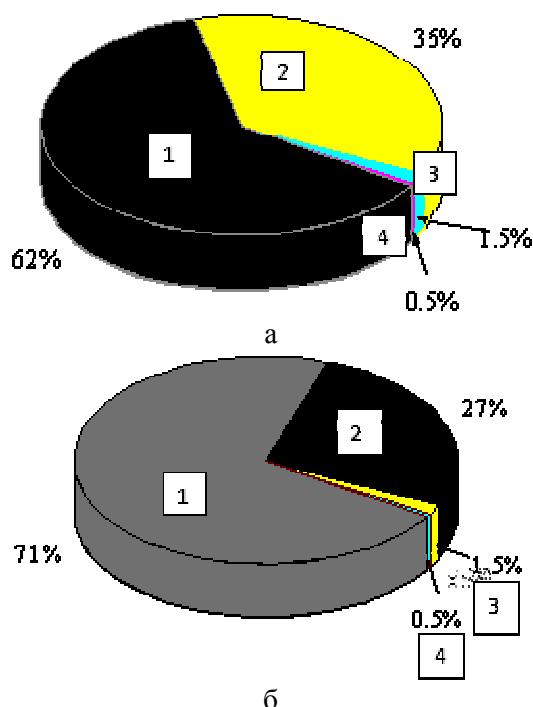
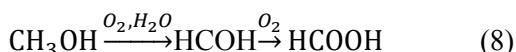


Рис. 5. Содержание примесей в газовой фазе (а) и конденсате (б) в системе крупного агрегата синтеза аммиака: 1 – NH<sub>3</sub>; 2 – CH<sub>3</sub>OH; 3 – формиаты; 4 – амины

Fig 5. The impurity content in a gas phase (a) and in a condensate (б) for the system of large device of ammonia synthesis: 1 – NH<sub>3</sub>; 2 – CH<sub>3</sub>OH; 3 – formates, 4 – amines

Показано, что муравьиная кислота может образовываться в результате окисления метанола на железосодержащем катализаторе при 350-450 °C и медьсодержащем катализаторе при 250-300 °C по схеме:



Кроме того существует еще один вариант – процесс образования метилформиата путем де-

гидрирования метанола при температуре 180-300 °C на медьсодержащем катализаторе по реакции:



Полученные в результате обследования промышленного агрегата данные подтверждают факт образования муравьиной кислоты и метил формиата на стадиях СТК и НТК.

Содержание формиат ионов в газе после реактора СТК колеблется от 0 до 1,3 мг/м<sup>3</sup>, после реактора НТК увеличивается до 1,3-4,5 мг/м<sup>3</sup>. Удаление формиатов из газовой фазы происходит в сепараторе. Установлено, что большая их часть (65-70%) переходит в жидкую fazу.

В качестве побочных соединений на низкотемпературном катализаторе, в основном, образуются аммиак и метанол, которые при достаточном охлаждении, в большей степени, переходят в конденсат, неконденсированная часть остается в газе, поступающем на стадию очистки от CO и CO<sub>2</sub> (рис. 5). При этом содержание аммиака в конденсате может достигать 62%, а в газовой фазе после конденсации 71% от общего содержания примесей, количество метанола составляет, соответственно 27 и 36%. На долю аминов и формиатов остается 0,5-3,6% [15].

## ВЫВОДЫ

Выполнен анализ работы отделения низкотемпературной конверсии монооксида углерода в составе агрегата синтеза аммиака третьего поколения. Показана важная роль и значение стадии низкотемпературной конверсии CO в производстве аммиака. Рассмотрено влияние технологических параметров процесса на температурный режим контактного аппарата и образования нежелательных органических примесей метанола, аминов, формиатов на медьсодержащих катализаторах. Обращено внимание на возможность образования значительных количеств аммиака в парогазовой смеси как в процессе среднетемпературной, так и низкотемпературной конверсии CO. Обсуждены возможные механизмы образования примесей и установлен их качественный и количественный состав.

Работа выполнена в соответствии с государственным заданием Министерства образования и науки РФ.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Аналитический бюллетень. Химическое пр-во: тенденции и прогнозы. М.: РИА Новости. 2010. №1. С. 1 – 15; Analytical Bulletin. Chemical production: trends and forecasts. M.: RIA Novosti. 2010. N 1. P. 1 – 15 (in Russian).
2. Производство аммиака. / Под ред. В.П. Семенова. М.: Химия. 1985. 168 с; Production of ammonia. / Ed. by Semenov V.P. M.: Khimiya. 1985. 168 p. (in Russian).

3. Алейнов Д.П. // Хим. пром. сегодня. 2005. № 9. С. 3 – 15;  
Aleynov D.P. // Khim.Prom. Segodnya. 2005. N 9. P. 3 – 15 (in Russian).
4. Петров Л.А. // Катализ в пром-ти. 2001. № 2. С. 4 – 8;  
Petrov L.A. // Catalysis in Industry. 2001. N 2. P. 4-8.
5. Путилов А.В. // Химия и рынок. 2001. № 4. С. 31 – 35;  
Putilov A.V. // Khimiya i Rynok. 2001. N 4. P. 31 - 35 (in Russian).
6. Пармон В.Н. // Химия в интересах устойчивого развития. 2000. Т. 8. № 4. С. 555;  
Parmon V.N. // Khimiya v interesakh ustoichivogo razvitiya. 2000. V. 8. N 4. P. 555 (in Russian).
7. Дзисько В.А. Основы методов приготовления катализаторов. Новосибирск: Наука. 1983. 263 с.;  
Dzisko V.A. Fundamentals of catalyst preparation. Novosibirsk: Nauka. 1983. 263 p. (in Russian).
8. Баронская Н.А. Минюкова Т.П., Хасин А.А., Юрьева Т.М., Пармон В.Н. // Успехи химии. 2010. Т. 79. № 11. С. 1112 – 1133;  
Baronskaya N.A. Minyukova T.P., Khasin A.A., Yuryeva T.M., Parmon V.N. // Uspekhi Khimii. 2010. V. 79. N 11. P. 1112 – 1133 (in Russian).
9. Очистка технологических газов. / Под ред. Т.А. Семеновой, И.Л. Лейтеса. М.: Химия. 1977. 487 с.;  
Purification of technological gases. / Ed. by Semenova T.A., Leites. I.L. M.: Khimiya. 1977. 487 p. (in Russian).
10. Семенов В.П., Семенова Т.А. Производство аммиака по энергетической схеме. М.: НИИТЭХИМ. 1979. 80 с.;  
Semenov V.P., Semenova T.A. Ammonia production on energy-technological scheme. M.: NIITEKHM. 1979. 80 p. (in Russian).
11. Овсиенко О.Л. Овсиенко П.В., Черепнова А.В. // Катализ в промышленности. 2002. № 6. С. 41-45;  
Ovsienko O.L. Ovsienko P.V., Cherepnova A.V. // Kataliz v promyshlennosti. 2002. N 6. P. 41-45 (in Russian).
12. Семенова Т.А., Семенов В.П., Алексеев А.М. Катализаторы аммиачного производства. М.: НИИТЭХИМ. 1979. 88 с.;  
Semenova T.A. Semenov V.P., Alekseev A.M. The catalysts of ammonia production. M.: NIITEKHM. 1979. 88 p. (in Russian).
13. Справочник азотчика. М.: Химия. 1986. 512 с.;  
Reference book of azotchik. M.: Khimiya. 1986. 512 p. (in Russian).
14. Справочное руководство по катализаторам для производства аммиака и водорода. / Под ред. В.П. Семенова. Л.: Химия. 1973. 148 с.;  
Reference Guide on catalysts for the production of ammonia and hydrogen. / Ed. by Semenov V.P. L.: Khimiya. 1973. 148 p. (in Russian).
15. Ильин А.А., Бабайкин Д.В., Смирнов Н.Н., Ильин А.П. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2013. Т. 56. Вып. 12. С. 3-14;  
Il'in A.A., Babaiykin D.V., Smirnov N.N., Il'in A.P. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2013. V. 56. N 12. P. 3-14 (in Russian).
16. Караваев М. М., Леонов В. Е., Попов И.Г., Шепелев Е.Г. Технология синтетического метанола. М.: Химия. 1984. 240 с.;  
Karavaev M. M., Leonov V. E., Popov I.G., Shepelev E.G. Technology of synthetic methanol. M.: Khimiya. 1984. 240 p. (in Russian).
17. Качан Ю.Б. // Кинетика и катализ. 1975. Т. 16. №3. С. 809-810;  
Kachan Yu.B. // Kinetika i kataliz. 1975. T. 16. N 3. P. 809-810 (in Russian).
18. Розовский А.Я. // Хим. пром. 1980. № 11. С. 652-654;  
Rozovskiy A.Ya. // Khim. prom. 1980. N 11. P. 652-654 (in Russian).

**К.Г. Горбовский\*, А.М. Норов\*, А.С. Малявин\*, А.И. Михайличенко\*\***

## **ИССЛЕДОВАНИЕ ВЯЗКОСТИ ПУЛЬП В ПРОИЗВОДСТВЕ КОМПЛЕКСНЫХ НИТРАТСОДЕРЖАЩИХ УДОБРЕНИЙ**

(\*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](mailto:sulfur32@bk.ru)

*Представлены результаты исследования вязкости нитратно-fosfатно-аммиачных пульп, необходимых для получения марки удобрения 22:11:11. Получены уравнения зависимости вязкости от температуры и влажности пульпы.*

**Ключевые слова:** комплексные удобрения, азотная кислота, фосфорная кислота, аммиак, вязкость пульп

Вопросы перекачивания, транспортировки и переработки пульп являются определяющими в оценке производительности и энергетических затрат технологических установок по производству минеральных удобрений. Одним из основных показателей, определяющих эффективность указанных стадий производства, является вязкость получаемых и перерабатываемых пульп, которая в первую очередь зависит от их влажности и температуры. Снижение влажности способствует увеличению вязкости пульпы и увеличению энергетических затрат на транспортировку, однако снижаются энергетические затраты на удаление влаги из гранулируемой шихты и продукта на стадиях сушки и гранулирования. Пульпы с высокой влажностью, напротив, легко транспортируются, однако требуют значительных энергетических затрат при удалении влаги.

Влияние температуры на вязкость может быть описано при помощи уравнения Аррениуса-Френкеля-Эйринга [1]:

$$\eta = A \cdot \exp(E/RT), \quad (1)$$

где  $\eta$  – динамическая вязкость ( $\text{мPa}\cdot\text{s}$ ),  $A$  – постоянная ( $\text{мPa}\cdot\text{s}$ ),  $E$  – энергия активации процесса вязкого течения ( $\text{Дж}\cdot\text{моль}^{-1}$ ),  $R$  – универсальная газовая постоянная ( $8,314 \text{ Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$ ),  $T$  – абсолютная температура (К).

Появившаяся в последние годы тенденция к расширению ассортимента и к увеличению спроса на различные виды удобрений приводит производителей к необходимости исследования технологических показателей для выпуска новых марок удобрений, к числу которых относится и вязкость перерабатываемых пульп. Одними из таких видов удобрений являются комплексные нитратсодержащие удобрения, получаемые совместной аммонизацией азотной и фосфорной кислот с добавлением сульфата аммония и хлористого

калия, при этом одной из наиболее востребованных является марка удобрения с содержанием  $\text{N:P}_2\text{O}_5:\text{K}_2\text{O} = 22:11:11$ . Ранее в работах [2, 3] нами были исследованы физико-химические и механические свойства этого вида удобрения. Было показано, что продукт, полученный с более глубокой аммонизацией фосфорной кислоты, является более термически устойчивым, менее гигроскопичным, проявляет меньшую склонность к слеживаемости и имеет более высокую статическую прочность гранул. Следующим этапом стало исследование вязкости пульп, получаемых при выпуске марки 22:11:11 в диаммофосном режиме нейтрализации фосфорной кислоты, в зависимости от влажности и температуры.

Для получения исходных пульп использовали упаренную экстракционную фосфорную кислоту, полученную сернокислотным разложением апатитового концентрата дигидратным способом, производства ОАО «ФосАгроЧереповец», состава %мас.:  $\text{P}_2\text{O}_5$  51,72;  $\text{CaO}$  0,67;  $\text{MgO}$  0,23;  $\text{F}$  1,33;  $\text{SO}_3$  4,53;  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  0,55;  $\text{Al}_2\text{O}_3$  0,90,  $\text{SiO}_2$  0,43; азотную кислоту (квалификация «х.ч.») и газообразный аммиак.

Азотную и фосфорную кислоты смешивали в соотношении  $\text{P}_2\text{O}_5:\text{HNO}_3 = 0,36:1$  (мас.) и аммонизировали до заданной степени нейтрализации фосфорной кислоты  $[\text{NH}_3]:[\text{H}_3\text{PO}_4]$  М, которую определяли по значению  $\text{pH}$  10%-го раствора пульпы в соответствии со справочными данными [4]. Полученную таким способом пульпу помещали в цилиндрический реактор, оснащенный рубашкой для нагрева. Постоянную температуру пульпы поддерживали при помощи циркуляционного терmostата LOIPLT-205, в котором в качестве теплоносителя использовали полисиликоновое масло. Температуру пульпы определяли с помощью лабораторного химического термометра с

точностью 0,1 °С. Влажность пульпы определяли весовым методом с использованием аналитических весов Ohaus Analytical Plus с точностью 0,0001 г. Перед измерением пробу отобранный пульпы смешивали с порохром и далее высушивали в электрошкафу при температуре 65 °С до постоянной массы. Вязкость пульпы определяли при помощи ротационного вискозиметра HAAKE VT 74 Plus. Далее пульпу переносили в мерный стакан и упаривали.

Проведенные исследования показали, что все полученные нитратно-фосфатно-аммиачные пульпы с  $M$  от 1,0 до 1,7 являются ньютоновскими, то есть их вязкость не зависит от скорости сдвига.

На рис. 1 представлена зависимость вязкости нитратно-фосфатно-аммиачной пульпы с  $M = 1,05$  от влажности при различных значениях температуры.

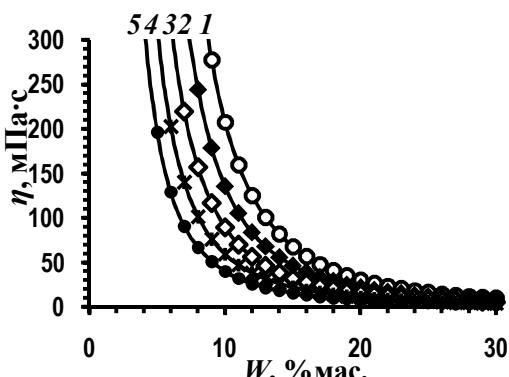


Рис. 1. Зависимость вязкости  $\eta$  нитратно-фосфатно-аммиачной пульпы при  $M = 1,05$  от влажности  $W$  при различных значениях температуры  $t$  (°C): 1 – 100, 2 – 105, 3 – 110, 4 – 115, 5 – 120

Fig. 1. The dependence of viscosity of nitrate-phosphate-ammonia pulp at  $M = 1.05$  on humidity,  $W$ , at various temperatures  $t$  (°C): 1 – 100, 2 – 105, 3 – 110, 4 – 115, 5 – 120

Как видно из рис. 1, вязкость разбавленных пульп при постоянной температуре мало изменяется с уменьшением влажности (до значения влажности приблизительно 20%), однако при дальнейшем снижении влажности вязкость резко возрастает. Резкий рост вязкости связан с увеличением количества дисперсной (твердой) фазы в исследуемой системе. При уменьшении влажности пульпы происходит выпадение в осадок солей, входящих в ее состав (фосфатов аммония, нитрата аммония, примесей) в соответствии с диаграммой растворимости. Частицы при взаимодействии друг с другом образуют различные агрегаты и группировки с коагуляционными контактами между собой, то есть система становится структурированной [5]. По мере уменьшения влажности пульпы более отчетливо проявляется свойство тиксотро-

пии, что объясняется изменением размеров агрегатов со временем при постоянной скорости сдвига. Для таких пульп за конечную величину вязкости принимают ее минимальное значение, которое соответствует максимально разрушенной структуре [5]. Такая величина наиболее близко соответствует вязкости пульпы в динамических производственных условиях.

Зависимость вязкости полученной пульпы от температуры подчиняется уравнению (1), которое при различных значениях влажности имеет вид:

$$\eta = 2,27 \cdot 10^{-14} \cdot \exp(122100/RT) \text{ при } W = 5\%, \quad (2)$$

$$\eta = 1,92 \cdot 10^{-12} \cdot \exp(98700/RT) \text{ при } W = 10\%, \quad (3)$$

$$\eta = 2,57 \cdot 10^{-11} \cdot \exp(87200/RT) \text{ при } W = 15\%, \quad (4)$$

$$\eta = 1,62 \cdot 10^{-10} \cdot \exp(79800/RT) \text{ при } W = 20\%, \quad (5)$$

$$\eta = 6,74 \cdot 10^{-10} \cdot \exp(74500/RT) \text{ при } W = 25\%, \quad (6)$$

$$\eta = 2,16 \cdot 10^{-9} \cdot \exp(70400/RT) \text{ при } W = 30\%, \quad (7)$$

Значения энергии активации  $E$  и постоянной  $A$ , полученные для уравнений (2)-(7), в зависимости от влажности  $W$  аппроксимируются уравнениями:

$$E = 165600 - 28400 \cdot \ln W, \quad (8)$$

$$A = 7,65 \cdot 10^{-19} \cdot W^{6,40}. \quad (9)$$

Подставляя уравнения (8) и (9) в уравнение (1) получаем итоговое уравнение вязкости нитратно-фосфатно-аммиачной пульпы с  $M = 1,05$  в зависимости от влажности и температуры:

$$\eta = 7,65 \cdot 10^{-19} \cdot W^{6,40} - 28400/RT \cdot \exp(165600/RT) \quad (10)$$

Ранее в работе [6] были представлены результаты исследования вязкости фосфатно-аммиачных пульп на основе экстракционной фосфорной кислоты из апатитового концентрата при  $M = 1,00$  и температурах 40-80 °С, для которых

$$\eta = 1,92 \cdot 10^{-6} \cdot \exp(57200/RT) \text{ при } W = 15\%, \quad (11)$$

$$\eta = 2,44 \cdot 10^{-5} \cdot \exp(45400/RT) \text{ при } W = 20\%, \quad (12)$$

$$\eta = 1,76 \cdot 10^{-4} \cdot \exp(36300/RT) \text{ при } W = 25\%, \quad (13)$$

$$\eta = 8,81 \cdot 10^{-4} \cdot \exp(28900/RT) \text{ при } W = 30\%, \quad (14)$$

$$E = 167600 - 40770 \cdot \ln W, \quad (15)$$

$$A = 7,71 \cdot 10^{-17} \cdot W^{8,84}. \quad (16)$$

Сравнивая уравнения (2)-(7) и (11)-(14) можно отметить, что вязкость фосфатно-аммиачных пульп выше по сравнению с нитратно-фосфатно-аммиачными пульпами при одинаковых  $W$  и  $T$ . Стоит также отметить, что фосфатно-аммиачные пульпы имеют более низкие значения энергии активации и более высокие значения постоянной  $A$ .

В соответствии с теорией абсолютных скоростей [1] энергию активации  $E$  можно представить как энталпию активации процесса вязкого течения  $\Delta H$ , а постоянную  $A$  в виде уравнения:

$$A = h \cdot N_A \cdot V^1 \cdot \exp(-\Delta S/R), \quad (17)$$

где  $h$  – постоянная Планка,  $N_A$  – постоянная Ава-гадро,  $V$  – мольный объем,  $\Delta S$  – энтропия активации процесса вязкого течения.

Исходя из этого, можно предположить, что присутствие нитрата аммония в фосфатно-аммиачной пульпе увеличивает энталпию, необходимую для перехода агрегатов из статического положения в отсутствии сдвигового течения в активное при его возникновении. Однако при этом происходит возрастание энтропии. Это может быть вызвано увеличением количества агрегатов в системе или уменьшением их размера.

Дальнейшая нейтрализация приводит к значительному снижению вязкости. На рис. 2, 3 представлены зависимости вязкости нитратно-фосфатно-аммиачной пульпы от значения мольного отношения  $M$  при температуре 110 °C и различных значениях влажности. Как видно из рисунка, снижение вязкости наблюдается до значения  $M = 1,4 \div 1,5$ , далее вязкость вновь начинает возрастать.

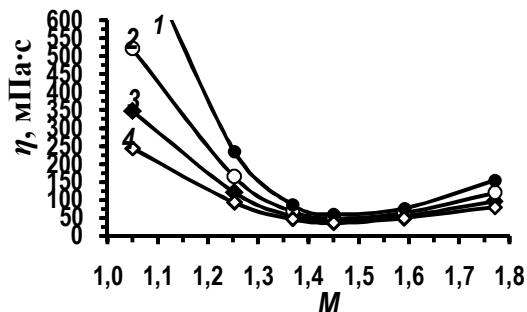


Рис. 2. Зависимость вязкости  $\eta$  нитратно-фосфатно-аммиачной пульпы от мольного отношения  $[\text{NH}_3]:[\text{H}_3\text{PO}_4]$   $M$  при температуре 110 °C и различных значениях влажности  $W$  (% мас.): 1 – 5, 2 – 6, 3 – 7, 4 – 8

Fig. 2. The dependence of viscosity of nitrate-phosphate-ammonia pulp on mole ratio  $[\text{NH}_3]:[\text{H}_3\text{PO}_4]$   $M$  at temperature 110 °C and various humidities  $W$  (% wt): 1 – 5, 2 – 6, 3 – 7, 4 – 8

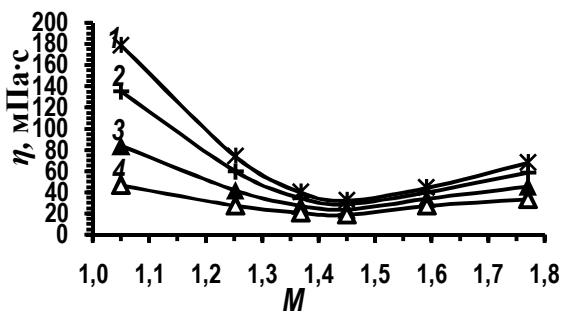


Рис. 3. Зависимость вязкости  $\eta$  нитратно-фосфатно-аммиачной пульпы от мольного отношения  $[\text{NH}_3]:[\text{H}_3\text{PO}_4]$   $M$  при температуре 110 °C и различных значениях влажности  $W$  (% мас.): 1 – 9, 2 – 10, 3 – 12, 4 – 15

Fig. 3. The dependence of viscosity of nitrate-phosphate-ammonia pulp on on mole ratio  $[\text{NH}_3]:[\text{H}_3\text{PO}_4]$   $M$  at temperature 110 °C and various humidities  $W$  (% wt): 1 – 9, 2 – 10, 3 – 12, 4 – 15

Наличие минимума на кривой зависимости вязкости нитратно-фосфатно-аммиачных пульп от мольного отношения  $M$  при  $M = 1,45$  объясняется наличием в системе фосфатов аммония. Ранее [7] было показано, что вязкость фосфатно-аммиачных

пульп, полученных как на основе термической фосфорной кислоты, так и на основе ЭФК из апатитового концентрата и фосфоритов Карагату, минимальна в интервале  $M = 1,4 \div 1,5$ . Очевидно, что вязкость непосредственно связана с растворимостью фосфатов аммония, которая для указанного значения  $M$  имеет максимальное значение.

На рис. 4 представлены зависимости вязкости нитратно-фосфатно-аммиачной пульпы с  $M = 1,45$  от влажности при различных значениях температуры. Как и следовало ожидать, влажность такой пульпы оказывает значительно меньшее влияние на вязкость, чем для пульпы с  $M = 1,05$ . Энергии активации вязкого течения пульп с  $M = 1,45$  также имеют меньшие значения.

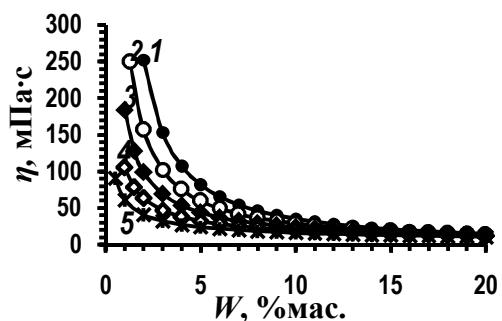


Рис. 4. Зависимость вязкости  $\eta$  нитратно-фосфатно-аммиачной пульпы при  $M = 1,45$  от влажности  $W$  при различных значениях температуры  $t$  (°C): 1 – 100, 2 – 105, 3 – 110, 4 – 115, 5 – 120

Fig. 4. The dependence of viscosity of nitrate-phosphate-ammonia pulp at  $M = 1.45$  on humidity,  $W$ , at various temperatures  $t$  (°C): 1 – 100, 2 – 105, 3 – 110, 4 – 115, 5 – 120

Влияние температуры на вязкость для данного значения  $M$  также подчиняется уравнению (1). Уравнения зависимости вязкости от температуры при различных значениях влажности имеют вид:

$$\eta = 2,89 \cdot 10^{-9} \cdot \exp(74600/RT) \text{ при } W = 5\%, \quad (18)$$

$$\eta = 8,64 \cdot 10^{-6} \cdot \exp(47200/RT) \text{ при } W = 10\%, \quad (19)$$

$$\eta = 9,33 \cdot 10^{-4} \cdot \exp(31100/RT) \text{ при } W = 15\%, \quad (20)$$

$$\eta = 2,59 \cdot 10^{-2} \cdot \exp(19700/RT) \text{ при } W = 20\%, \quad (21)$$

$$\eta = 3,40 \cdot 10^{-1} \cdot \exp(10900/RT) \text{ при } W = 25\%, \quad (22)$$

Значения энергии активации  $E$  и постоянной  $A$ , полученные для уравнений (18)-(22), в зависимости от влажности  $W$  аппроксимируются уравнениями:

$$E = 138400 - 39600 \cdot \ln W, \quad (23)$$

$$A = 2,45 \cdot 10^{17} \cdot W^{11,55}. \quad (24)$$

Подставляя уравнения (23) и (24) в уравнение (1), получаем итоговое уравнение зависимости динамической вязкости нитратно-фосфатно-аммиачной пульпы с  $M = 1,45$  от влажности и температуры:

$$\eta = 2,45 \cdot 10^{17} \cdot W^{11,55 - 39600/RT} \cdot \exp(138400/RT). \quad (25)$$

Уравнения (10) и (25) позволяют рассчитать вязкость нитратно-фосфатно-аммиачных пульп с  $M = 1,05$  и  $M = 1,45$  при различных значениях влажности и температуры.

Таким образом, в результате проведенной работы исследована вязкость нитратно-фосфатно-аммиачных пульп с соотношением  $P_2O_5:HNO_3 = 0,36:1$  (мас.) при различных степенях аммонизации в зависимости от влажности и температуры. Установлено, что при постоянных значениях влажности и температуры вязкость пульпы с  $M = 1,45$  минимальна. Получены уравнения зависимости вязкости пульп с  $M = 1,05$  и  $M = 1,45$  от влажности и температуры.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Виноградов Г.В., Малкин А.Я. Реология полимеров. М.: Химия. 1977. 439 с.;  
*Vinogradov G.V., Malkin A.Ya.* Rheology of polymers. M.: Khimiya. 1977. 439 p. (in Russian).
2. Горбовский К.Г., Казаков А.И., Пагалешкин Д.А., Норов А.М., Малявин А.С., Плишкин Н.А., Курочкина Л.С., Колпаков В.М., Михайличенко А.И. // Хим. пром-ть. 2014. № 3. С. 155-162;  
*Gorbovskiy K.G., Kazakov A.I., Pagaleshkin D.A., Norov A.M., Malyavin A.S., Plishkin N.A., Kurochkina L.S., Kolpakov V.M., Mikhaylichenko A.I.* // Khimicheskaya promyshlennost. 2014. N 3. P. 155-162 (in Russian).
3. Горбовский К.Г., Колпаков В.М., Норов А.М., Малявин А.С., Пагалешкин Д.А., Михайличенко А.И. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2015. Т. 58. Вып. 2. С. 31-34;  
*Gorbovskiy K.G., Kolpakov V.M., Norov A.M., Malyavin A.S., Pagaleshkin D.A., Mikhaylichenko A.I.* // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2015. V. 58. N 2. P. 31-34 (in Russian).
4. Борисов В.М., Ажикина Ю.В., Гальцов А.В. Физико-химические основы получения фосфорсодержащих удобрений. Справочн. пособие. М.: Химия. 1983. 144 с.;  
*Borisov V.M., Azhikina Yu.V., Galtsov A.V.* Physical-chemical bases of phosphate fertilizers. Handbook. M.: Khimiya. 1983. 144 p. (in Russian).
5. Матвеев В.Н., Кирсанов Е.А. // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 2011. № 4. С. 243-276;  
*Matveev V.N., Kirsanov E.A.* // Vestn. Mosk. Un-ta. Ser. 2. Khimiya. 2011. N 4. P. 243-276 (in Russian).
6. Черненко Ю.Д. Исследование и разработка гибкой технологии фосфатов аммония на основе Хибинского апатитового концентрата. Дис. ... к.т.н. Нижний Новгород: НГТУ. 2000. 167 с.;  
*Chernenko Yu.D.* Study and development of flexible technology of ammonium phosphates on the base of Khibin apatite concentrate. Dissertation for candidate degree on chemical sciences. Nizhniy Novgorod: NNSTU. 2000.167 p. (in Russian).
7. Кононов А.В., Стерлин В.Н., Евдокимова Л.И. Основы технологии комплексных удобрений. М.: Химия. 1988. 320 с.;  
*Kononov A.V., Sterlin V.N., Evdokimova L.I.* Bases of technology of complex fertilizers. M.: Khimiya. 1988. 320 p. (in Russian).

А.В. Кунин, Д.Н. Лапшин

## ГИДРОФОБИЗАЦИЯ АМОРФНОГО ДИОКСИДА КРЕМНИЯ РАЗЛИЧНЫХ МАРОК В ПРОЦЕССЕ МЕХАНОХИМИЧЕСКОГО МОДИФИЦИРОВАНИЯ

(Ивановский государственный химико-технологический университет)

e-mail: [kunin\\_av@isuct.ru](mailto:kunin_av@isuct.ru)

*С использованием методов потенциометрического титрования и ИК-Фурье спектроскопии исследованы свойства поверхности диоксида кремния, полученного жидкокфазным и газофазным способами. Установлено, что применение метода механохимического модифицирования по сравнению с гидрофобизацией в смесителях при нагревании позволяет снизить расход кремнийорганической жидкости с 17-25 до 8-10 мас. %. При этом способность к водоотталкиванию частиц гидрофобизированной белой сажи марки БС-120 достигает 30 ч., БС-50 – 17 ч., а аэросила А-175 – 38 ч.*

**Ключевые слова:** гидрофобизация, диоксид кремния, измельчение, механохимическая активация, модифицирование, поверхность, кислотно-основные свойства

Высокодисперсный аморфный диоксид кремния (белая сажа марок БС-30, БС-50, БС-100, БС-120, аэросил А-175 и др.) широко применяется в производстве огнетушащих порошковых составов (ОПС) на основе фосфатов аммония в качестве добавки для придания текучести [1-4]. Технология его производства (жидкофазный или газофазный методы) оказывает существенное влияние на свойства продукта. Так, белая сажа марки БС-120, полученная путем взаимодействия силиката натрия с раствором хлористого кальция и кислотами (жидкофазный метод), содержит  $\text{SiO}_2$  не менее 87 мас.% и имеет средний размер частиц 19-27 нм [5]. С применением технологии, основанной на гидролизе четыреххлористого или четырехфтористого кремния гремучей смесью, удается получить пирогенный диоксид кремния (аэросил) с содержанием  $\text{SiO}_2$  в пересчете на прокаленное вещество не менее 99,9 мас.% и средним размером частиц 10-40 нм [6]. Белая сажа марки БС-50, получаемая из фторсодержащего сырья, характеризуется средним размером частиц 50-77 нм, непостоянством химического и фазового состава и низким содержанием основного вещества – 76-90,45 мас.%  $\text{SiO}_2$  [5, 7].

Операция гидрофобизации диоксида кремния необходима для получения ОПС на основе фосфатов аммония с высокой огнетушащей способностью и длительным сроком хранения. Модифицирующие добавки (гидрофобизирующая кремнийорганическая жидкость (ГКЖ) и аморфный диоксид кремния) оказывают положительное влияние как на процесс измельчения фосфатов аммония, так и на улучшение их гидрофобных свойств (способность к водоотталкиванию и склонность к влагопоглощению) [1-4].

Целью работы является исследование структуры поверхности аморфного диоксида кремния различных марок и получение с применением механохимического модифицирования гидрофобного продукта.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве объектов исследования в работе были выбраны аморфный диоксид кремния марки БС-50, БС-120 (ГОСТ 18307-78), аэросил марки А-175 (ГОСТ 14922-77) и гидрофобизирующая кремнийорганическая жидкость ГКЖ 136-41 (ГОСТ 10834-76). Исследование кислотно-основных свойств осуществлялось методом рН-спектроскопии в соответствии с методикой, описанной в работе [8]. Инфракрасная спектроскопия исследуемых веществ проводилась методом диффузного отражения на спектрометре Bruker Optics Tensor 27. Установление типа химических связей, качественный и количественный анализ осуществлялись с использованием программного обеспечения OPUS. Расшифровка полосы поглощения различных веществ проводилась с помощью сравнения ее с известными полосами на ИК спектрах органических и неорганических соединений, имеющих в своем строении подобные функциональные группы [9, 10]; способность к водоотталкиванию – по визуальной оценке сохранения капли воды во времени на поверхности слоя порошка в соответствии с ГОСТ Р 53280.4-2009. Гидрофобизация осуществлялась в лабораторной ролико-кольцевой вибрационной мельнице VM-4 с ударно-сдвиговым характером нагрузки. Количество энергии, подводимой к единице массы материала в единицу времени, составляло 1,755 кВт/кг.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Выбор марки  $\text{SiO}_2$  в производстве ОПС определяется ее стоимостью, свойствами (размер частиц, удельная поверхность) и ожидаемыми характеристиками готового продукта (огнегуашащего порошка).

На начальном этапе работы по экспериментальным кривым обратного потенциометрического титрования водных суспензий диоксида кремния было рассчитано количество ионов водорода, десорбированных с поверхности исследуемого материала, отнесенное к единице массы материала в каждой точке титрования  $\Gamma_{\text{H}^+}$ . Отрицательные значения  $\Gamma_{\text{H}^+}$  показывают адсорбцию протонов (десорбцию гидроксил-ионов). Соответственно, в области pH выше линии нулевого заряда (ЛНЗ) образцы проявляют кислотные свойства, ниже – основные. По полученным зависимостям (рис. 1) можно определить значение точки нулевого заряда (ТНЗ) вещества и заряд его поверхности.

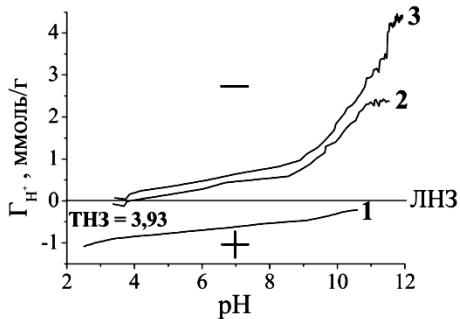


Рис. 1. Зависимость количества десорбированного с поверхности диоксида кремния протона  $\Gamma_{\text{H}^+}$  от pH суспензии.

1 – BC-120, 2 – аэросил A-175, 3 – BC-50

Fig. 1. Amount of protons  $\Gamma_{\text{H}^+}$  desorbed from the surface of silicon dioxide particles vs. pH of water suspension.

1 – WC-120, 2 – Aerosil A-175, 3 – WC-50

На основании экспериментальных данных определено, что поверхность белой сажи марки BC-120 заряжена положительно во всем исследуемом диапазоне pH (рис. 1, кр. 1), что свидетельствует об основных свойствах исследуемого вещества. Эти данные подтверждаются ГОСТ 18307-78, согласно которому pH водной вытяжки порошкообразной BC-120 составляет 8-9,5. Аэросил марки A-175 проявляет амфотерные свойства, так как с увеличением pH до точки нулевого заряда, равной 3,93, заряд поверхности меняет свой знак с положительного на отрицательный (рис. 1, кр. 2). Согласно ГОСТ 14922-77 pH водной суспензии аэросила A-175 составляет 3,6-4,3, что коррелирует с полученными экспериментальными данными. Образец 3 (рис. 1) на всем диапазоне pH проявляет кислотные свойства. При pH > 8,5 у образцов 2 и 3 (рис. 1) резко увеличивается по-

лярность поверхности. Во всем исследуемом диапазоне pH полярность поверхности BC-120 низкая (рис. 1, кр. 1).

По кривым десорбции иона  $\text{H}^+$  были рассчитаны рК-спектры (распределение активных центров по спектру констант диссоциации или силе кислотности) образцов (рис. 2). Анализ рК-спектров показывает, что кислотно-основные центры могут обладать не только фиксированным, но и размытым в некотором интервале значением константы диссоциации. Причина данного явления – неоднородность поверхности (наличие дефектов, пористой структуры) аморфного диоксида кремния.

Из рК-спектров (рис. 2) видно, что на поверхности белой сажи марки BC-120 присутствуют сильно-, средне- и слабокислотные группы в широком интервале рК 3,4-4,6; 4,9-5,8; 6,9-7,4; 9,6-10,0 (образец 1). У образцов 2 и 3 преобладают слабокислотные группы в количестве 2,50 и 4,99 ммоль/г со значениями рК 9,3-11,0 и 9,3-11,8 соответственно. В значительно меньшем количестве на поверхности этих образцов присутствуют средне- и сильнокислотные группы со значениями рК 2,7-4,2 и 5,4-7,3. Исходя из полученных результатов, характер распределения активных центров по поверхности материалов частично повторяет ход кривых десорбции протона.

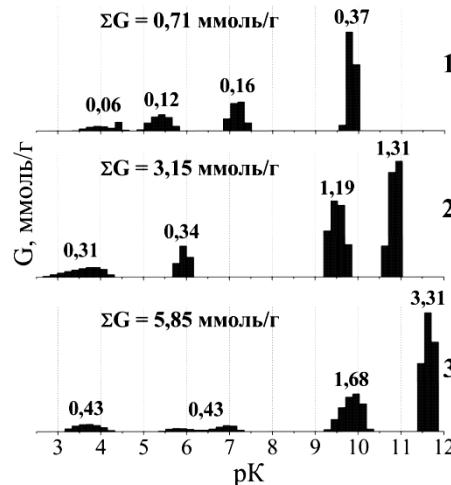


Рис. 2. Распределение концентраций поверхностных групп диоксида кремния различных марок G, моль/г по рК.

1 – BC-120, 2 – аэросил A-175, 3 – BC-50

Fig. 2. The distribution of surface groups of silicon dioxide of different trademarks, G, mol/g on pK. 1 – WC-120, 2 – Aerosil A-175, 3 – WC-50

Соответствие между распределением пиков на рК-спектре и типами поверхностных центров устанавливалось с применением метода ИК-Фурье спектроскопии. Сравнение ИК спектров образцов показало, что основное различие заключа-

ется в концентрации поверхностных групп Si—OH (рис. 3, области I и II). Концентрация химической группы на поверхности частицы прямо пропорциональна интенсивности пика.

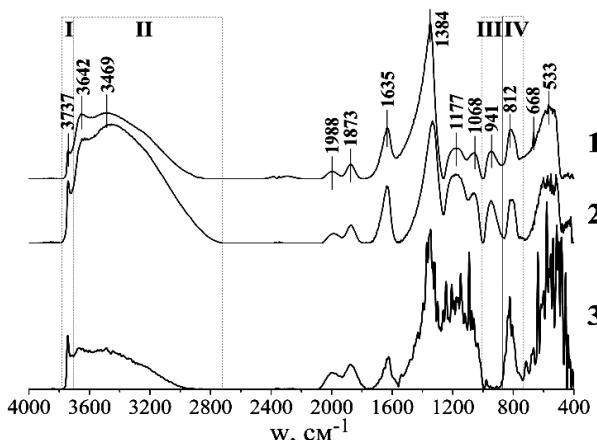


Рис. 3. ИК спектры образцов. 1 – БС- 120, 2 – БС-50, 3 – аэросил А-175

Fig. 3. IR-spectra of samples: 1 – WC-120, 2 – WC-50, 3 – Aeropolis A-175

w *, см <sup>-1</sup>	Тип колебания и связи
533	v <sub>s</sub> (Si—O—Si)
668	v <sub>s</sub> (Si—O—Si)
812	v <sub>s</sub> (O—Si—O)
941	v <sub>as</sub> (O—Si—OH)
1068	v <sub>as</sub> (Si—O—Si) (мостиковая)
1177	v <sub>as</sub> (Si—O—Si)
1384	δ(—OH) (свободная)
1635	δ(—OH) (молекулярная H <sub>2</sub> O)
1873	δ(—OH) (молекулярная H <sub>2</sub> O)
1988	δ(—OH) (молекулярная H <sub>2</sub> O)
3469	H—O—H
3642	(Si—OH) <sub>2</sub>
3737	Si—OH

\* w – волновое число, см<sup>-1</sup>

\* w – wale lenght, cm<sup>-1</sup>

На поверхности пирогенного аэросила марки А-175 наблюдается наибольшее количество изолированных групп Si—OH (область I) и минимальное содержание адсорбированной влаги (область II). Кроме того, на ИК спектре аэросила отсутствует полоса колебания связи O—Si—OH с частотой 941 см<sup>-1</sup> (область III). Белая сажа марки БС-120 и диоксид кремния, являющийся побочным продуктом производства фтористого алюминия, характеризуются высоким содержанием свободных молекул H<sub>2</sub>O и различным типом группировок Si—OH (области I и III).

На основании данных рК- и ИК-спектрографии можно говорить о том, что пики на рК-спектрах аморфного диоксида кремния в диапазоне 8-12 следует отнести к изолированным гидроксильным группам Si—OH (волновое число 3737 см<sup>-1</sup>), ко-

торые являются активными центрами адсорбции внешних молекул. Данные группы проявляют слабые кислотные свойства [11, 12]. Центры с рК 6-8, вероятно, обусловлены группами O—Si—OH. Присутствие гидроксильных групп на поверхности диоксида кремния является причиной его гидрофильности [11-13]. Активные центры в области рК 2,5-6, вероятно, обусловлены химическими группами O—Si—O.

Таким образом, на основании полученных результатов и литературных данных [11, 12, 14] поверхность частиц аморфного диоксида кремния представляет собой сложную и неоднородную систему:



В промышленности модификация пирогенного или осажденного диоксида кремня осуществляется путем смешения SiO<sub>2</sub> с 17-25 мас.% гидрофобизирующей кремнийорганической жидкости (ГКЖ) в лопастном смесителе, снабженном электро-нагревом, при 70 °C в течение 6 ч. В работе гидрофобизация осуществлялась путем совместной обработки в вибрационной мельнице порошка SiO<sub>2</sub> и ГКЖ 136-41. Данный способ был выбран исходя из того, что при его использовании можно совместить процессы получения порошка с необходимым размером фракции и механохимической гидрофобизации.

Обработка БС-120 в течение 20 мин без добавления ГКЖ приводит к изменению структуры ее поверхности (рис. 4). На ИК спектрах наблюдается увеличение интенсивности полос поглощения поверхностных групп (Si—OH)<sub>2</sub>. Активация белой сажи приводит к адсорбции молекул воды на ее поверхности (увеличение интенсивности линии H—O—H). Поскольку вибрационная мельница обладает высокой энергонапряженностью, возможен разрыв одиночных связей Si—OH и удаление координационно-связанной воды, о чем свидетельствует снижение интенсивности полос Si—OH в длинноволновой области спектра. Уширение линии 1055-1068 см<sup>-1</sup> и ее смещение в сторону низких частот связано не только с аморфацией частиц SiO<sub>2</sub> и разупорядочиванием структуры, но и с появлением деформированных силоксановых связей, которые легко гидролизуются. Аналогичные зависимости наблюдаются при механохимической гидрофобизации БС-50 и аэросила.

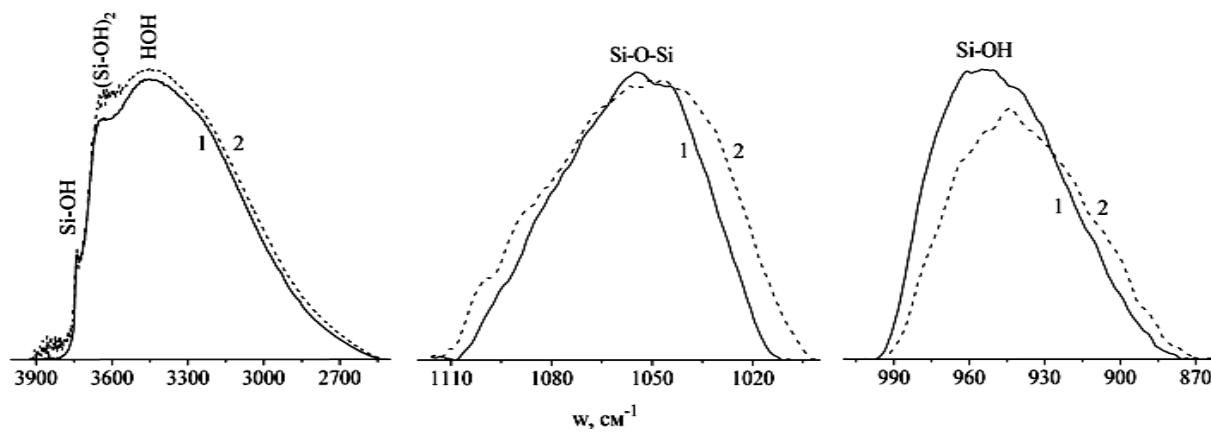


Рис. 4. ИК спектры отдельных полос поглощения белой сажи марки БС-120: 1 – исходная, 2 – механоактивированная в течение 20 мин

Fig. 4. IR-spectra of separate absorption bands of white carbon WC-120: 1 – original, 2 – mechanically activated during 20 min

Причинами вышеописанных процессов являются потеря координационно-связанной воды, обратимые процессы присоединения и удаления молекулярной влаги, накопление свободной энергии в виде дефектов.

Образовавшиеся на поверхности ионы  $O_3SiO^-$  и  $O_3Si^+$  [15], радикалы и деформированные связи [16] могут выступать активными центрами присоединения гидрофобизирующей кремнийорганической жидкости. Следует, однако, учитывать, что в процессе механической обработки диоксида кремния концентрация радикалов и других активных центров определяется конкуренцией процессов их образования и гибели [17].

В качестве показателя, характеризующего гидрофобные свойства модифицированных порошков, была выбрана способность к водоотталкиванию. Время обработки БС-120 и ГКЖ варьировалось в интервале 1,5-60 мин (табл. 1).

**Таблица 1**  
Изменение гидрофобных свойств БС-120 в процессе обработки механохимическим воздействием (массовое соотношение  $SiO_2 : ГКЖ = 9:1$ )  
*Table 1. Change in hydrophobic properties of WC-120 under the mechanochemical processing (mass ratio of  $SiO_2 : organosilicon liquid = 9:1$ )*

№ образца	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Время обработки, мин	0	1,5	3,0	4,0	5,0	10,0	20,0	40,0	60,0
Количество энергии, подведенной к материалу, Дж/г	–	158	316	421	527	1053	2106	4212	6318
Способность к водоотталкиванию, ч	0	13	21	23	26	30	23	19	16

У белой сажи марки БС-120, модифицированной в течение 1,5-10 мин кремнийорганической жидкостью, взятой в количестве 10 мас.%, способность к водоотталкиванию возрастает с 13 до 30 ч (табл. 1, образцы 1-6). Дальнейшее увеличение времени модификации приводит к ухудшению гидрофобных свойств, что свидетельствует о разрушении гидрофобного слоя на поверхности частиц (табл. 1, образцы 7-9). Максимальная способность к водоотталкиванию гидрофобизированной белой сажи марки БС-120 достигает 30 ч после 10 мин механохимической гидрофобизации, что соответствует 1053 Дж/г подведенной энергии (табл. 1, образец 6).

Количество ГКЖ, вводимой в процесс, также оказывает существенное влияние на свойства готового продукта (табл. 2). Так, при увеличении ее содержания в составе порошка до 10 мас.%, способность к водоотталкиванию образцов возрастает с 0 до 30 ч. Наиболее значительный рост данного параметра наблюдается до 8-10 мас.% (табл. 2). Поэтому процесс механохимической гидрофобизации диоксида кремния необходимо проводить при оптимальных количествах гидрофобизатора и энергии, подведенной к обрабатываемому материалу.

**Таблица 2**  
Изменение гидрофобных свойств БС-120 от количества кремнийорганической жидкости ( $\omega$ , мас. %) (время механохимического воздействия в вибромельнице 10 мин)  
*Table 2. Hydrophobic properties of WC-120 vs quantity of organosilicon liquid ( $\omega$ , wt. %) (time of mechanochemical impact in vibration mill is 10 min)*

№ образца	1	2	3	4	5	6
$\omega$ , мас. %	0	2	4	6	8	10
Способность к водоотталкиванию, ч	0	3	16	24	29	30

Установлено, что на поверхности модифицированных при тех же условиях БС-50 и аэроси-

ла А-175 капля сохраняется в течение 17 и 38 ч соответственно. Однако, несмотря на то, что аэросил А-175 обладает лучшими, чем БС-120 гидрофобными свойствами, его применение в качестве добавки к огнетушащим порошкам ограничено высокой стоимостью и отсутствием производства в России.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Смирнов С.А., Кунин А.В., Ильин А.П. // Хим. технология. 2010. № 11. С. 641-645;  
**Smirnov S.A., Kunin A.V., Ilyin A.P.** // Khim. Tekhnol. 2010. N 11. P. 641-645 (in Russian).
2. Лапшин Д.Н., Кунин А.В., Смирнов С.А., Ильин А.П., Беловошин А.В. // Пожаровзрывобезопасность. 2012. Т. 21. № 1. С. 83-87;  
**Lapshin D.N., Kunin A.V., Smirnov S.A., Ilyin A.P., Belovoshin A.V.** // Pozharovzryvobezopastnost. 2012. V. 21. N 1. P. 83-87 (in Russian).
3. Лапшин Д.Н., Кунин А.В., Смирнов С.А., Ильин А.П. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2012. Т. 55. Вып. 8. С. 62-66;  
**Lapshin D.N., Kunin A.V., Smirnov S.A., Ilyin A.P.** // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2012. V. 55. N 8. P. 62-66 (in Russian).
4. Кунин А.В., Лапшин Д.Н., Смирнов С.А. // Хим. промть сегодня. 2014. № 3. С. 31-38;  
**Kunin A.V., Lapshin D.N., Smirnov S.A.** // Khim. Promyshlennost. 2014. N 3. P. 31-38 (in Russian).
5. ГОСТ 18307-78. Сажа белая. Технические условия. М.: ИПК издательство стандартов 1978. – 19 с.;  
RF State Standard GOST 18307-78. Soot white. Specifications. (in Russian).
6. ГОСТ 14922-77. Аэросил. Технические условия. М.: ИПК издательство стандартов 1977. – 35 с.  
RF State Standard GOST 14922-77. Aerosil (silicon dioxide). Specifications. (in Russian).
7. Бердышева Н.А., Тюрик Ю.Н., Агеева М.А. // Журн. прикл. химии. 1967. Т. 40. Вып. 2. С. 429-431;  
**Berdysheva N.A., Tyurin Yu.N., Ageeva M.A.** // Zhurn. Prikl. Khim. 1967. V. 40. N 2. P. 429-431 (in Russian).
8. Рязанов М.А., Дудкин Б.Н. // Коллоид. журнал. 2003. Т 65. № 6. С. 831-836;  
**Ryazanov M.A., Dudkin B.N.** // Kolloid. Zhurnal. 2003. V. 65. N 6. P. 831-836 (in Russian).
9. Накамото К. ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. М.: Мир. 1991. 536 с.;  
**Nakamoto K.** Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination compounds. M.: Mir. 1991. 536 p. (in Russian).
10. Тарасевич Б.Н. ИК спектры основных классов органических соединений. Справочный материал. М.: МГУ. 2012. 54 с.;  
**Tarasevich B.N.** IR spectra of main classes of organic compounds. Data directory. M.: MGU. 2012. 54 p. (in Russia).
11. Айлер Р. Химия кремнезема. М.: Мир. 1982. Ч. 1. 416 с.;  
**Aiyler R.** The chemistry of silica. M.: Mir. 1982. Ch. 1. 416 p. (in Russian).
12. Айлер Р. Химия кремнезема. М.: Мир. 1982. Ч. 2. 712 с.;  
**Aiyler R.** The chemistry of silica. M.: Mir. 1982. Ch. 2. 712 p. (in Russian).
13. Zhuravlev L.T. // Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects. 2000. N 173. P. 1-38.
14. Плюснина И.И. Инфракрасные спектры минералов. М.: Изд-во Моск. ун-та. 1976. 175 с.;  
**Plyusnina I.I.** Infrared spectra of minerals. M.: Izd-vo. Mosk. Un-ta. 1976. 175 p. (in Russian).
15. Воронков М.Г., Милемкевич В.П., Южелевский Ю.А. Силоксановая связь. Новосибирск: Наука. 1976. 413 с.;  
**Voronkov M.G., Mileshkevich V.P., Yuzhelevskiy Yu.A.** Siloxane bond. Novosibirsk : Nauka. 1976. 413 p. (in Russia).
16. Fu X.H., Shen Z.G., Cai C.J., Ma S.L., Xing Y.S. // Particulate Science and Technology. 2009. V. 27. P. 77-88.
17. Бутягин П.Ю. // Успехи химии. 1984. Т. 53. № 11. С. 1769-1789;  
**Butaygin P.Yu.** // Uspekhi khimii. 1984. V. 53. N 11. P. 1769-1789 (in Russian).

Кафедра технологии неорганических веществ

**М.В. Баранников, Ю.М. Базаров, Т.С. Усачева, О.И. Койфман**

## ВЛИЯНИЕ МИКРОНЕОДНОРОДНОСТИ ПОЛИАМИДА-6 НА ЕГО ТЕРМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

(Ивановский государственный химико-технологический университет)  
e-mail: [ivcleaner@mail.ru](mailto:ivcleaner@mail.ru), [poliamid@isuct.ru](mailto:poliamid@isuct.ru), [u-tamara@isuct.ru](mailto:u-tamara@isuct.ru)

*Проведено фракционирование ПА-6 производства ОАО «КуйбышевАзот», позволившее выделить 5 фракций, которые были исследованы методами вискозиметрии, термогравиметрии (ТГ, ДТГ) и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК). Показано, что с ростом молекулярной массы возрастает содержание нелинейных структур, являющихся результатом побочных реакций дезаминирования и декарбоксилирования. Установлено, что повышение молекулярной массы полимера, которое должно было бы приводить к возрастанию температур фазовых переходов, компенсируется вкладом в данные показатели нелинейных структур, присущих в полимере.*

**Ключевые слова:** полиамид-6 (ПА-6), растворы полимеров, определение молекулярной массы ПА-6, получение ПА-6

В ряде работ, например [1, 2], убедительно показано, что технологические аспекты получения полиамида-6 (ПА-6) (нормы технологического режима, оборудование для синтеза) оказывают существенное влияние на свойства готового полимера, в частности на микронеоднородность, под которой понимают разницу значений молекулярной массы в отдельных гранулах полимера. Можно предположить, что микронеоднородность будет выражаться и в таком практически важном показателе ПА-6, как наличие нелинейных структур во всей массе полимера. Распределение нелинейных структур в общей массе полимера, их влияние на термические свойства ПА-6 является предметом настоящей работы. Объектом исследования при этом служил ПА-6, полученный по методу гидролитической полимеризации капролактама на ОАО «КуйбышевАзот», г. Тольятти [3].

Полимер был подвергнут фракционированию из раствора в концентрированной серной кислоте осторожным осаждением водой. Было получено пять фракций. Каждая фракция была тщательно промыта до нейтральной реакции в промывных водах по метилоранжу, высушена и исследована методами вискозиметрии, термогравиметрии (ТГ, ДТГ) и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК). Вискозиметрические исследования проводили в растворе ПА-6 в серной кислоте плотностью 1,832 г/см<sup>3</sup> при температуре 20 °C [4], по их результатам рассчитывали характеристическую вязкость  $[\eta]$  и константу Хаггинса  $K_H$ . Молекулярную массу рассчитывали по уравнению Марка–Хаувинка–Куна при следующих постоянных:  $k = 12 \cdot 10^{-4}$ ,  $\alpha = 0,67$ . Исследование фазовых переходов выполнено на диффе-

ренциальном сканирующем калориметре DSC 204 F1 фирмы Netzsch. Образец помещался в запрессованный алюминиевый тигель с проколотой крышкой. Навески образца составляли до 10 мг. Измерения проводились в токе аргона, скорость потока газа составляла 15 мл/мин. Образцы нагревали со скоростью 10 °C/мин. Образцом сравнения был пустой алюминиевый тигель. Измерения проводились относительно базовой линии, полученной для двух пустых тиглей при аналогичной программе нагрева. Калибровка калориметра была выполнена измерением температур и тепловых эффектов фазовых переходов для 11 стандартных веществ в интервале от -86 до 476 °C. Погрешность измерения температуры образцов была равна 0,1 °C, чувствительность к тепловому потоку составляла до 4 мкВ/мВт. Образцы полимера подвергались нагреву дважды. В первом нагреве до 80 °C (без плавления полимера) снимались механические напряжения и удалялись летучие вещества (в основном вода), которые сильно искажали диаграмму ДСК. Для анализа использовали результаты второго нагрева образцов.

Термогравиметрические исследования выполнены на микротермовесах TG 209 F1 фирмы Netzsch в токе аргона, скорость потока газа составляла 30 мл/мин. Погрешность в определении убыли массы составила  $1 \cdot 10^{-4}$  мг. Образцы нагревали со скоростью 10 °C /мин.

Результаты вискозиметрических исследований приведены в табл. 1. Результаты ТГ, ДТГ и ДСК исследований для нефракционированного полимера и наиболее высокомолекулярной фракции в качестве примера представлены на рис. 1-4 и в табл. 2.

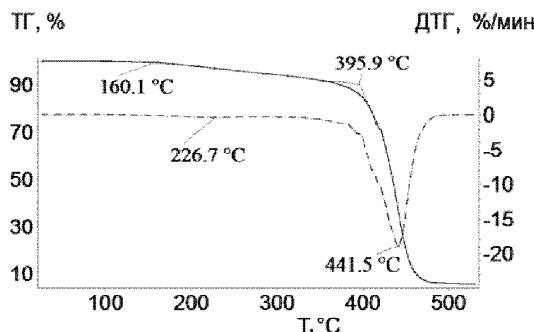


Рис. 1. Кривые убыли массы ТГ и скорости убыли массы ДТГ для нефракционированного полимера ПА-6

Fig. 1. TG of mass loss and DTG of mass loss rate curves for non-fractionated polymer PA-6

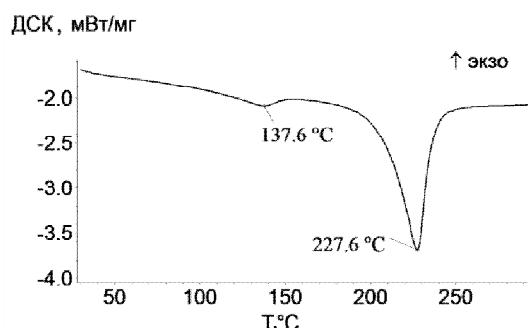


Рис. 2. Кривая ДСК для нефракционированного полимера ПА-6

Fig. 2. DSC curve for non-fractionated polymer PA-6

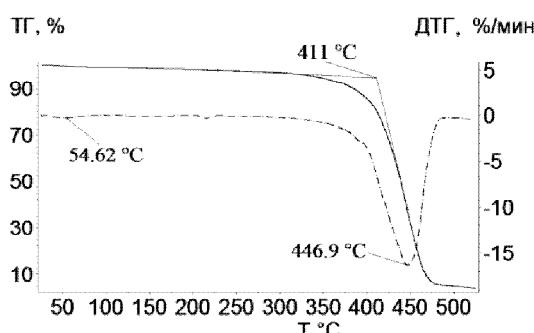


Рис. 3. Кривые убыли массы ТГ и скорости убыли массы ДТГ для 1 фракции ПА-6

Fig. 3. TG of mass loss and DTG of mass loss rate curves for the first fraction of PA-6

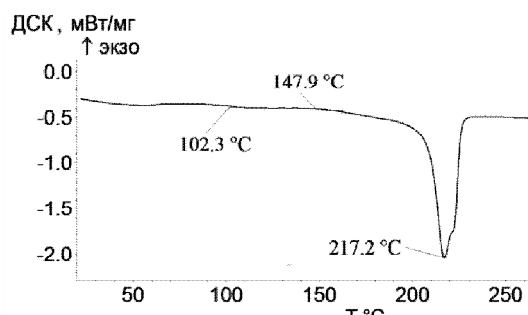


Рис. 4. Кривая ДСК для 1 фракции ПА-6

Для оценки вклада нелинейных структур в ПА-6 использовали параметр химической неод-

нородности  $D$  [5], который определяли из соотношения:

$$D = K_H - 0.25,$$

где  $K_H$  – константа Хаггинса, 0.25 – константа Хаггинса образца со строго линейными цепями.

**Таблица 1**

Результаты вискозиметрических исследований ПА-6

Table 1. Results of viscosity studies of Polyamide-6

№ фракции	[з]	$K_H$	$D$	$M$
Нефракционированный полимер	0.944 0.953	0.32 0.30	0.07 0.05	21000 21000
1	0.999 1.005	0.32 0.36	0.07 0.11	23000 23000
2	0.838	0.26	0.01	17000
3	0.711	0.26	0.01	14000
4	0.594	0.26	0.01	10000
5	0.324	0.26	0.01	5000

**Таблица 2**

Температуры стеклования ( $T_g$ ), плавления, начала разложения ( $T_{onset}$ ), температуры максимальной скорости разложения ( $T_{max}$ ) и энталпии плавления ( $\Delta_m H$ ) для различных фракций ПА-6

Table 2. Glass-transition temperatures ( $T_g$ ), melting, decomposition starting ( $T_{onset}$ ), temperature of maximal decomposition rate, and melting enthalpy ( $\Delta_m H$ ) for different fractions of Polyamide-6

№ фракции*	$T_g$ , °C	Temperatures of melting, °C			$\Delta_m H$ , Дж/г	$T_{onset}$ , °C	$T_{max}$ , °C
		начало	максимум ДСК	конец			
нефракционированный полимер	-	101.9 177.5	137.6 227.6	151.7 236.5	19.2 185.0	395.9 441.5	
1	102.3	147.9	217.2	225.9	149.8	411.0	446.9
2	101.5	161.4	222.3	225.5	144.9	404.2	437.3
3	102.1	178.0	221.5	225	103.9	415.7	449.4
4	102.3	181.3	223.4	226.4	99.4	416.6	448.4

Примечание: \* номера образцов табл. 2 соответствуют номерам образцов табл. 1

Note: \* numbers of samples in Table 2 correspond to sample numbers in Table 1

Из табл. 1 видно, что нефракционированный образец имеет большое отклонение от данного значения. Фракционирование позволило определить этот показатель в макромолекулах разной молекулярной массы. Видно, что наиболее высокомолекулярная фракция 1 имеет наибольший параметр химической неоднородности  $D$ , а фракции с молекулярной массой от 5000 до 17000 имеют, как следует из приведенных данных, одинаковое количество разветвленных макромолекул. Максимальное значение отклонения  $K_H$  от значения 0.25 высокомолекулярной фракции, вероятно, связано

с особенностями механизма процесса синтеза и технологическими параметрами процесса. Так, очевидно, что высокомолекулярные фракции образуются при высоких степенях превращения мономера в полимер, это будет соответствовать наибольшему времени пребывания расплава полимера в аппарате.

Как установлено в работах [6-8], при длительном выдерживании расплава ПА-6 в атмосфере сухого азота даже при 250 °C в нем начинают протекать побочные реакции дезаминирования и декарбоксилирования, приводящие к появлению в макромолекулах полимера звеньев с функциональными группами, участие которых в реакциях конденсации сопровождается образованием разветвленных цепей. В нефракционированном полимере, очевидно, присутствуют не только разветвленные молекулы, но и сшитые структуры, о чем свидетельствует значение  $T_g$  [9]. Полученные в данной работе характеристики фазовых переходов полимера (табл. 2) свидетельствуют, что в результате фракционирования сшитые структуры не попали ни в одну из фракций, очевидно вследствие их нерастворимости в серной кислоте. Об этом свидетельствует температура начала плавления. Для образца 1 с более высокой молекулярной массой этот показатель ниже, чем у нефракционированного полимера. В ряду фракционированных полимеров температура начала плавления минимальна у образца 1, что связано с большим количеством разветвленных макромолекул в данном полимере (табл. 1).

Температура стеклования  $T_g$  для образцов с молекулярной массой от 5000 до 17000 практически одинакова. Известно, что молекулярная масса в области высоких значений оказывает несущественное влияние на температуру стеклования полимеров [10], что наблюдается и в нашем случае для образцов 1-4. В литературе имеются значения  $T_g$  около 59-62 °C [11]. Нами было установлено, что в данной области температур на криевых ДСК наблюдается эндотермический пик, который можно связать только с удалением летучих веществ. Относить наблюдаемые эффекты при данных температурах к стеклованию некорректно. При повторном нагреве полимера удовлетворительно воспроизводились температуры стеклования в области 101.5-102.3 °C. Данные значения можно объяснить условиями процесса сушки полимера на производстве ( $T = 139,5$  °C,  $\tau = 40,6-66$  ч), приводящими к его отжигу. Для нефракционированного полимера, содержащего в составе долю низкомолекулярных олигомеров, процесс стеклования на диаграммах ДСК не проявляется (рис. 2), что еще раз подтверждает влияние низкомолеку-

лярных веществ на закономерности процесса стеклования.

Температуры плавления всех образцов ПА-6 весьма близки друг к другу и соответствуют справочным данным [12], однако, на наш взгляд, весьма показательны значения температуры начала плавления. Образец 1, имеющий максимальное значение разветвленных структур, как и следовало ожидать [12], начинает плавиться раньше (с 147.9 °C), чем другие образцы. Снижение температуры начала плавления с ростом молекулярной массы фракционированных полимеров от 10000 у образца 4 до 17000 у образца 2, очевидно, свидетельствует о повышении дефектности надмолекулярной структуры полимера.

Энталпия плавления, как видно из табл. 2, с ростом молекулярной массы возрастает, что согласуется с литературными данными [13].

Значения температуры начала разложения полимера (табл. 2) согласуются с приведенными выше рассуждениями. Нефракционированный полимер имеет самую низкую температуру начала разложения вследствие его полидисперсности и наличия в нем нелинейных структур. Образец 1, имеющий максимальную молекулярную массу, не демонстрирует максимальных значений температур начала разложения, причиной чего, на наш взгляд, является наличие в нем значительно большего количества нелинейных структур, чем в образцах 2-4. Образец 4 с молекулярной массой 10000 имеет максимальное значение температуры начала разложения, что, в принципе, подтверждает сделанное выше предположение об относительной бездефектности его надмолекулярной структуры.

В целом, изучение термических свойств образцов ПА-6 свидетельствует о том, что повышение молекулярной массы полимера, которое должно было бы приводить к возрастанию температур фазовых переходов, компенсируется вкладом в данные показатели нелинейных структур, присутствующих в полимере. В связи с этим, на наш взгляд, следует обратить внимание на особенности технологии синтеза ПА-6, а именно, рекомендовать не превышать температуру синтеза выше 250 °C для снижения доли нелинейных структур полимера. Указанная температура, как показано в литературе, является некоторым граничным условием образования нелинейных структур.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Базаров Ю.М., Силантьева В.Г., Мизеровский Л.Н. // Хим. волокна. 2008. № 5. С. 26-27;  
Bazarov Yu.M., Silantieva V.G., Mizerovskiy L.N. // Khim. volokna. 2008. N 5. P. 26-27 (in Russian).

2. **Базаров Ю.М., Казаков Д.А., Усачева Т.С.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2013. Т. 56. Вып. 8. С. 101-104;  
**Bazarov Yu.M., Kazakov D.A., Usacheva T.S.** // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2013. V. 56. N 8. P. 101-104 (in Russian).
3. Постоянный технический регламент № 78А. ОАО «КуйбышевАзот». 2007;  
Permanent Technical Regulations N 78A. PLC “KuibyshevAzot”. 2007. (in Russian).
4. **Пакшвер А.Б.** Контроль производства химических волокон. М.: Химия. 1967. С. 293;  
**Pakshver A.B.** Control of the chemical fibers production. M.: Khimiya. 1967. P. 293 (in Russian).
5. **Павлов В.А., Фильберт Д.В., Краснов Е.П.** // Хим. волокна. 1976. № 5. С.19-21;  
**Pavlov V.A., Filbert D.V., Krasnov E.P.** // Khim. volokna. 1976. N 5. P. 19-21 (in Russian).
6. **Левантовская И.И.** Старение и стабилизация полиамидов. М.: Наука. 1964. С. 197-236;  
**Levantovskaya I.I.** Aging and stabilization of polyamides. M.: Nauka. 1964. P. 197-236 (in Russian).
7. **Мадорский С.** Термическое разложение органических полимеров. М.: Мир. 1967. 328 с.;  
**Madorskij S.** Thermal decomposition of organic polymers. M.: Mir. 1967. 328 p. (in Russian).
8. **Рейниш Г., Гольке У.** // Высокомолек. соед. А. 1973. Т. 15. № 2. С. 372-379;  
**Reynish G., Golke U.** // Vysokomolek. soed. A. 1973. V. 15. N 2. P. 372-379 (in Russian).
9. **Дувакина Н.Н., Чуднова В.М., Белгородская И.В., Шульгина Э.С.** Химия и физика высокомолекулярных соединений: учебное пособие. Л.: Изд-во ЛТИ им. Ленсовета. 1984. С. 213;  
**Duvakina N.N., Chudnova V.M., Belgorodskaya I.V., Shulgina E.S.** Chemistry and physics of high-molecular compounds: tutorial. L.: Izd-vo. LTI. 1984. P. 213 (in Russian).
10. **Кочнев А.М., Заикин А.Е., Галибееев С.С., Архиреев В.П.** Физикохимия полимеров. К.: Фен. 2003. С. 179;  
**Kochnev A.M., Zaikin A.E., Galibeev S.S., Arkhireev V.P.** Physical chemistry of polymers. K.: Fen. 2003. P. 179 (in Russian).
11. **Кербер М.Л., Буканов А.М., Вольфсон С.И., Горбунова И.Ю., Кандырин Л.Б., Сирота А.Г., Шерышев М.А.** Физические и химические процессы при переработке полимеров. СПб.: Научные основы и технологии. 2013. С. 22;  
**Kerber M.L., Bukanov A.M., Volfszon S.I., Gorbunova I.Yu., Kandyrin L.B., Sirota A.G., Sheryshev M.A.** Physical and chemical processes in a processing of polymers. SPb.: Nauchnye osnovy and tekhnologii. 2013. P. 22 (in Russian).
12. **Миндлин С.С.** Технология производства полимеров и пластических масс на их основе. Л.: Химия. 1973. С. 303;  
**Mindlin S.S.** Technology of polymers production and plastics based on its. L.: Khimia. 1973. P. 303 (in Russian).
13. Химическая энциклопедия. Т. 3. М.: Большая советская энциклопедия. 1992. С. 550-551;  
Chemical encyclopedia. V. 3. M.: Bolshaya sovetskaya entsyclopediya. 1992. P. 550-551 (in Russian).

**Х.Х. Сапаев\*, И.В. Мусов\*\*, Л.Х. Кучменова\*\*, С.Ю. Хаширова\*\*, М.Х. Лигидов\*\*,  
С.И. Пахомов\*\*\*, М.Т. Башоров\*\*, А.К. Микитаев\*\***

## **ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ И РАЗРАБОТКА НОВЫХ РЕЦЕПТУР ОГНЕСТОЙКОГО ПОЛИВИНИЛХЛОРИДНОГО ПЛАСТИКАТА ДЛЯ КАБЕЛЬНОЙ ИЗОЛЯЦИИ, ОБОЛОЧКИ И ЗАПОЛНЕНИЯ**

(\*Чеченский государственный университет,

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

\*\*\*Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ»)

e-mail: [leana.kuchmenova@mail.ru](mailto:leana.kuchmenova@mail.ru)

*В статье приведены результаты исследования термических, технологических свойств и разработанные новые рецептуры огнестойкого поливинилхлоридного (ПВХ) пластика для кабельной изоляции, оболочки и заполнения. Методом термогравиметрического анализа (ТГА) и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) установлено влияние на термические свойства полученных пластиков гидроксидов металлов. От их содержания напрямую зависит термостабильность ПВХ, причем показано, что наибольшее влияние на ее повышение оказывает гидроксид магния. Разработанные ПВХ-пластики для изоляции, оболочки и заполнения обладают более высокими по сравнению с зарубежными и отечественными аналогами противопожарными характеристиками, такими как стойкость к воспламенению и горению, показатели дымообразования, значение теплоты сгорания.*

**Ключевые слова:** ПВХ - пластикат, термостабильность, огнестойкость, тепловыделение, дымообразование

### **ВВЕДЕНИЕ**

Повышение пожаробезопасных характеристик полимерных кабельных материалов долгие годы привлекает пристальное внимание специалистов как во всем мире, так и в России [1]. Причина лежит на поверхности: самая значительная доля пожаров связана с возгоранием кабельных изделий и дальнейшим распространением огня по кабелям и кабельным коммуникациям [2]. Поэтому требования по показателям пожарной безопасности к кабельной продукции постоянно растут, а создание пожаробезопасных полимерных кабельных материалов, обладающих высокими эксплуатационными свойствами, является высокоприоритетной задачей [3].

Основным кабельным материалом в России по-прежнему остается ПВХ-пластикат (70% рынка), объем его потребления для этих нужд за последние два года вырос более чем на 40% [4].

В связи с этим, разработка новых современных рецептур пожаробезопасных кабельных пластиков с повышенными эксплуатационными свойствами является актуальной и востребованной промышленностью.

Целью настоящей работы является исследование термических свойств и разработка новых рецептур огнестойкого ПВХ-пластика для кабельной изоляции, оболочки и заполнения.

### **ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ**

В качестве объектов исследования использованы ПВХ-пластикаты с различными смесями антиприренов: 1 – И40 – 13А; 2 – пластикат с содержанием на 100 м. ч. ПВХ Al(OH)<sub>3</sub> (83 м. ч.)/ трехокись сурьмы + борат цинка (17 м. ч.)/пластификаторы (66 м. ч.); 3 – пластикат с содержанием на 100 м. ч. ПВХ Mg(OH)<sub>2</sub> (83 м. ч.)/ трехокись сурьмы + борат цинка (17 м. ч.)/пластификаторы (66 м. ч.); 4 – пластикат с содержанием на 100 м. ч. ПВХ Al(OH)<sub>3</sub>+Mg(OH)<sub>2</sub> (50 м. ч.:50 м. ч.)/ трехокись сурьмы + борат цинка (19 м. ч.)/пластификаторы (76 м. ч.).

Приготовление ПВХ-пластикатов для исследования проводилось следующим образом:

В двухскоростном смесителе R600/HC2500 производства фирмы “Diosna”, конструкция которого обеспечивает интенсивное турбулентное смешение с высокой гомогенизацией композиции, смешивали компоненты в следующем порядке:

- ПВХ и малые компоненты (свинец сернистокислый трехосновный, дифенилолпропан (ДФП), кислота стеариновая, кальция стеарат, эпоксидированное соевое масло (ЭСМ), ионол) до 60 °C;

- пластификаторы (диоктилфталат (ДОФ), дизононилфталат (ДИНФ)) до 90 °C;

- наполнители и антиприрены (мел, гидроксид магния, гидроксид алюминия, бората цинка, трехокись сурьмы) до 115 °C.

После интенсивного перемешивания всех компонентов ПВХ-пластика в горячем смесителе при температуре 110-115 °C до получения сыпучей, высоко гомогенизированной смеси, композицию охлаждают до температуры 40 °C и выгружают из бункера. Полученный порошок подают в двухшнековый экструдер для дальнейшего экструдирования и гранулирования. Температура по зонам экструдера I – 145 °C, II – 150 °C, III – 155 °C, IV (головка) – 165 °C. Скорость вращения шнека 44 об/мин.

Образцы для испытаний были получены методом литья под давлением на машине Politest компании Ray-Ran при температуре материально-го цилиндра 210-220 °C, температуре формы 60 °C и давлении запирания 8 бар.

Отлитые образцы извлекались из формы и кондиционировались в стандартной атмосфере по ГОСТ 12423-66 не менее 16 ч.

Теплофизические свойства смесей ПП и сополимера этилена с винилацетатом (СЭВА) исследовали методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) на приборе «Perkin Elmer Differential Scanning Calorimeter» DSC 4000 (США), при скорости нагрева 10 °C/мин на воздухе.

Для исследования термостойкости использовался термогравиметрический анализ (ТГА), который проводился на приборе Perkin Elmer TGA 4000, на воздухе со скоростью нагрева 10 °C/мин

Определение эффективной теплоты сгорания ПВХ-пластика проводили по ISO 5660-1:2002 с использованием кон-калориметрического метода исследования горючести материалов.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Подробный анализ данных термоокислительной деструкции разработанных пластиков, приведенных на рис. 1, показал, что потеря массы на первой стадии разложения снижается с 60% до 23%, а температура начала деструкции смещается на 20-40 °C, в зависимости от состава антипиреновых смесей. Значение коксового остатка у образцов растет в следующем порядке 1 < 2 < 3 < 4. Наибольшее значение массы остатка (40%) приходится на образец с комплексом всех антипиренов, что коррелирует со значением кислородного индекса (КИ), равным 35,2%.

На рис. 2 приведена термогравиметрическая кривая наиболее термостабильного образца, содержащего смесь всех использованных антипиренов с одновременным наложением на нее кривой ДСК.

На кривой ДСК до 300 °C заметны два тепловых эффекта, первый из которых связан с разложением гидроксида алюминия, второй с разло-

жением пластификаторов, гидроксида магния и самого поливинилхлорида.

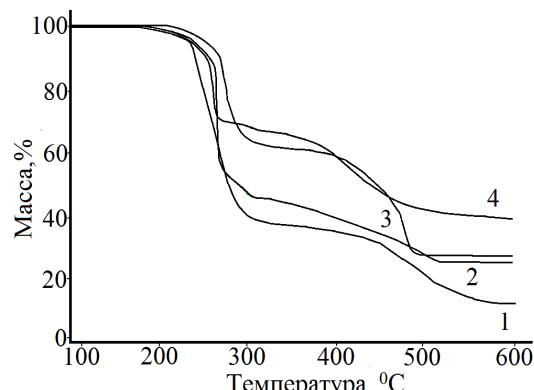


Рис. 1. Термогравиметрический анализ ПВХ - пластиков с различными смесями антипиренов: 1 – I40 – 13A; 2 – пластикат с содержанием на 100 м. ч. ПВХ Al(OH)<sub>3</sub> (83 м. ч.)/трехокись сурьмы + борат цинка (17м. ч.)/пластификаторы (66 м. ч.); 3 - пластикат с содержанием на 100 м. ч. ПВХ Mg(OH)<sub>2</sub> (83 м. ч.)/трехокись сурьмы + борат цинка (17м. ч.)/пластификаторы (66 м. ч.); 4 - пластикат с содержанием на 100 м. ч. ПВХ Al(OH)<sub>3</sub>+Mg(OH)<sub>2</sub> (50м. ч.:50м. ч.)/трехокись сурьмы + борат цинка (19м. ч.)/пластификаторы (76 м. ч.)

Fig. 1. TGA of PVC - plastic compounds with different mixtures of flame retardants: 1 - I40 - 13A; 2 - plastinate with a content of 100 m. p. PVC and Al (OH)<sub>3</sub> (83 m. p.)/antimony trioxide, zinc borate (17m. p.)/plasticizer (66 m.p.); 3 - plastinate with a content of 100 m. p. of PVC and Mg (OH)<sub>2</sub> (83 m.p.)/antimony trioxide, zinc borate (17m. p.)/plastinate (66 m. p.); 4 - plastinate with a content of 100 m.p. of PVC and Al (OH)<sub>3</sub> + Mg (OH)<sub>2</sub> (50 m. Hr.: 50 m. p.) / antimony trioxide + zinc borate (19m.p.) / plastinate (76 m. p.)

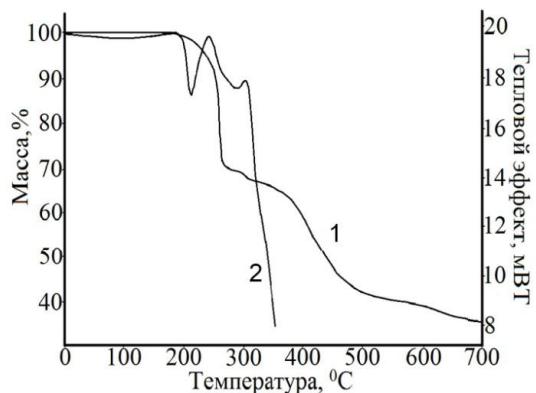


Рис. 2. Кривые 1 – ТГА и 2 – ДСК ПВХ - пластиката с содержанием на 100 м. ч. ПВХ Al(OH)<sub>3</sub>+Mg(OH)<sub>2</sub> (50м. ч.:50м. ч.)/трехокись сурьмы + борат цинка (19м. ч.)/пластификаторы (76 м. ч.)

Fig. 2. Curves 1 – TGA and 2 – DSC of PVC - plastic containing 100 m.p. of PVC and Al (OH)<sub>3</sub> + Mg (OH)<sub>2</sub> (50 m.p.: 50m.p.)/antimony trioxide + zinc borate (19 m. p.) / plasticate (76 m. p.)

Смещение температурного диапазона деструкции исследуемого пластика в сторону более высоких температур связано со стабилизирующими эффектами, которые оказывают, прежде всего, гидроксиды, входящие в состав пластиков. Это вызвано тем, что в процессе деструкции пластиков выделяющийся хлороводород (HCl)

купируются гидроокисями, что тормозит цепную реакцию разложения и значительно снижает скорость распада полимерных цепей ПВХ [5].

Очевидно влияние на термические свойства полученных пластиков гидроксидов металлов. От их содержания напрямую зависит термостабильность ПВХ пластика, причем наибольшее влияние на повышение термостабильности ПВХ-пластика оказывает гидроксид магния. Это подтверждается также результатами термостатирования полученных образцов ПВХ-пластика при температуре 200 °C по ГОСТ 14041-91, приведенными на рис. 3.

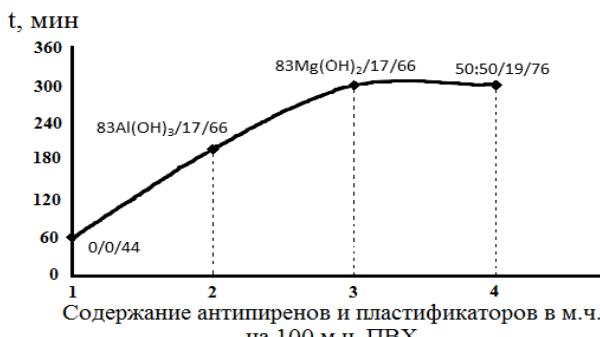


Рис. 3. Зависимость времени термостабильности ПВХ - пластика при 200 °C от содержания антипиренов и пластификаторов (в м. ч.) на 100 м. ч. ПВХ - Al(OH)<sub>3</sub>:Mg(OH)<sub>2</sub>/трехокисьсурьмы+борат цинка/пластификаторы

Fig. 3. The dependence of the thermal stability of PVC - plastic at 200 °C on the content of flame retardants and plasticizers (in m. p.) at 100 m. p. PVC - Al (OH)<sub>3</sub>: Mg (OH)<sub>2</sub>/ antimony trioxide + zinc borate/plasticizers

Как видно из рис. 3, пластикаты, содержащие гидроксид магния, выдерживают до 300 мин термостатирование при 200 °C, что в 5 раз выше, чем у исходного пластика, а образцы с гидроксидом алюминия выдерживают до 200 мин. Совместное использование гидроксидов также позволяет термостатировать полученные образцы ПВХ-пластикатов до 300 мин без выделения соляной кислоты, что в 2,5 раза выше, чем требования по стандартам для кабельных ПВХ-пластикатов.

С учетом экспериментальных данных, полученных на предыдущих этапах исследования, нами были разработаны и исследованы рецептуры ПВХ-пластика для изоляции, оболочки и заполнения кабелей.

Сложность решения задачи заключалась в том, что параметры, характеризующие показатели пожарной безопасности, физико-химические, электрические и термические свойства поливинилхлоридного пластика взаимосвязаны. Так, повышение кислородного индекса, снижение массовой доли хлористого водорода и дымообразова-

ния приводят к снижению таких важных показателей, как прочность при разрыве, относительное удлинение при разрыве, температура хрупкости и некоторых других.

Было установлено также, что использование индивидуальных компонентов (карбонат кальция, ДОФ, ДИНФ, галоидные антипирины, гидроксиды металлов и т. д.) не позволяет получить требуемый комплекс свойств, в связи с чем была проведена разработка комбинированных составов на основе сочетания изученных компонентов [6]. Оптимизация составов ПВХ-пластикатов позволила достичь комплекса требуемых свойств [7].

Основные характеристики разработанных поливинилхлоридных пластикатов для изоляции, оболочки и заполнения приведены в табл. 1.

**Таблица 1**  
**Характеристики разработанных ПВХ - пластикатов с повышенной огнестойкостью**

*Table 1. Parameters of designed PVC - plastic compounds with increased fire resistance*

Показатели \ Типы разработанного пластика	Тип ППИ (изоляция)	Тип ППО (оболочка)	Тип ППВ (заполнение)
Удельное объемное электрическое сопротивление при (20±2) °C, Ом·см	7,2·10 <sup>13</sup>	1,1·10 <sup>14</sup>	-
Прочность при разрыве, МПа	16	19	5
Относительное удлинение при разрыве, %	270	250	200
Плотность, г/см <sup>3</sup>	1,5	1,5	1,6
Температура хрупкости, °C	-30	-30	-30
Кислородный индекс (КИ), %	35,2	35	35
Дымоудаление при горении, D <sub>m</sub>	150	150	100
Термостабильность при 200 °C, мин.	200	200	300
Выделение HCl, мг/г	120	120	80

Как видно из табл. 1, полученные ПВХ-пластикаты сочетают высокую огнестойкость с улучшенными физико-химическими, диэлектрическими и термическими свойствами.

Однако следует отметить, что ни один метод испытаний горючести в самостоятельном виде не может дать информацию об истинной пожароопасности полимерных материалов. Поэтому кроме КИ нами оценены также такие характеристики, как стойкость к горению по американскому стандарту UL 94 и тепловыделение при горении с использованием метода кон-калориметрии.

Определение стойкости к горению исследуемых составов по американскому стандарту UL-94 показало, что образцы, полученные по разработанным рецептограмм, затухают сразу после выноса из пламени, тогда как исходный пластикат продолжает гореть в течение 6 сек [8-10].

На рис. 4 приведены кон-калориметрические кривые тепловыделения разработанных ПВХ-пластикатов ППИ – пониженной пожароопасности изоляции, ППО – пониженной пожароопасности оболочки, ППВ – пониженной пожароопасности заполнения в сравнении с пластикатом марки И40-13А, полученные при тепловом инициирующем импульсе  $50 \text{ кВт}/\text{м}^2$  по стандартному методу ISO 5660-1.

Как видно из рис. 4, тепловыделение разработанных образцов значительно ниже по сравнению со стандартным пластикатом. Максимальное тепловыделение для разработанных образцов  $104 \text{ кВт}/\text{м}^2$ , что на 40 единиц ниже по сравнению с известными зарубежными марками Элигран 2110 и Лоугстран 2110.

Выполненный комплекс испытаний показал, что разработанные ПВХ-пластикаты для изоляции, оболочки и заполнения обладают более высокими по сравнению с зарубежными и отечественными аналогами противопожарными характеристиками [11], такими как стойкость к воспламенению и горению, показатели дымообразования, значение теплоты сгорания (табл. 2).

На рис. 4 приведены кон-калориметрические кривые тепловыделения разработанных ПВХ-пластикатов ППИ – пониженной пожароопасности изоляции, ППО – пониженной пожароопасности оболочки, ППВ – пониженной пожароопасности заполнения в сравнении с пластикатом марки И40-13А, полученные при тепловом инициирующем импульсе  $50 \text{ кВт}/\text{м}^2$  по стандартному методу ISO 5660-1.

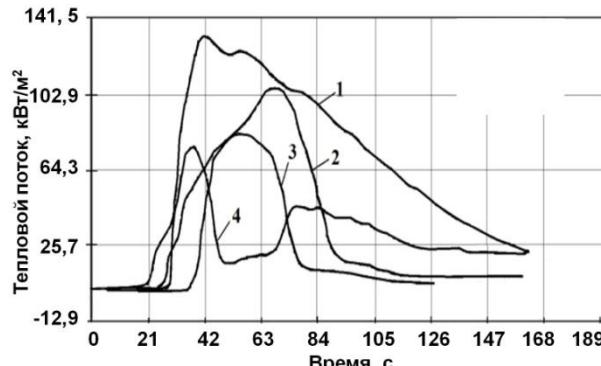


Рис. 4. Тепловыделение разработанных поливинилхлоридных пластикатов ППИ, ППО, ППВ в сравнении с пластикатом марки И40-13А. 1 – И40-13А, 2 – ППИ, 3 – ППВ, 4 – ППО  
Fig. 4. Heat emission of designed PVC I40-13A. 1 – I40-13A, 2 – PPI, 3 – PPV, 4 – PPO

**Таблица 2**

**Сравнение основных параметров зарубежных и отечественных кабельных ПВХ - пластикатов для изоляции с разработанным пластикатом**  
**Table 2. Comparison of the main parameters of the foreign and domestic cable PVC - plastic compounds for insulation with developed plastic**

Наименование показателя	Известные зарубежные марки		Отечественная марка	Разработанный ПВХ пластикат
	Трудногорючий пластикат фирмы Лоусгран® ППИ 30-30Т	Трудногорючий пластикат фирмы Элигран® ППИ 30-30Т		
Кислородный индекс, %	30	30	30	35
Выделение HCl, мг/г	150	130	130	120
Дымообразование, $\Delta_{\max}$ ,	220	200	280	150
$T_{xp}$ , °C	-30	-30	-30	-30
Прочн. при разрыве, МПа	15	15	15	16
Отн. удлинение, %	250	250	250	270
Плотность, г/см <sup>3</sup>	1,55	1,55	1,52	1,5
Тепловыделение, кВт/м <sup>2</sup>	147	140	-	104

## ВЫВОДЫ

Таким образом, в настоящей работе исследованы термические свойства полученных ПВХ-пластикатов. Показано, что повышение термостабильности разработанных ПВХ-пластикатов связано со стабилизирующим эффектом входящих в их состав гидроксидов металлов, которые связывают выделяющийся в процессе деструкции хлороводород, что ингибирует цепную реакцию разложения и значительно снижает скорость распада полимерных цепей ПВХ. Установлено, что наибольшее влияние на повышение термостабиль-

сти ПВХ-пластиката оказывает гидроксид магния. Сочетанием методов кислородного индекса, американского стандарта UL 94 и кон-калориметрии изучена огнестойкость полученных композиций. Показано, что разработанные образцы ПВХ-пластиката отличаются низким тепловыделением при горении, имеют кислородный индекс не ниже 35% и не поддерживают горение после выноса из пламени. Разработаны рецептуры кабельных ПВХ-пластикатов для изоляции, оболочки и заполнения. Применение новых рецептур обеспечивает соответствие отечественных кабельных ПВХ-

материалов требованиям международных стандартов по уровню пожаробезопасности, физико-химических, технологических и эксплуатационных свойств. По эффективности разработанные ПВХ-пластикаты не уступают отечественным и импортным аналогам.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Nikolaev V.G. // Chem. J. 2012. N 9. P. 62-64.
2. Николаев В.Г., Китайгора Н.И., Головенко Е.А., Каменский М.К., Тараксина Т.Г. К вопросу создания ПВХ - пластиков с пониженной пожарной опасностью и кабелей на их основе. // I Междунар. конф. по полимерным материалам пониженной горючести. Алма-Ата: Ин-т хим. наук. 1990. Т. 2. С. 135.;  
Nikolaev V.G., Kitaiygora N.I., Golovenko E.A., Kamenskiy M.K., Taraskina T.G. On the development of PVC - flexible PVC with reduced fire hazard and cables based on them. // First International Conference on polymeric materials low flammability. Alma-Ata: Inst. Chem. Science. 1990. V. 2. P. 135 (in Russian).
3. Каменский М.К., Пешков И.Б. // Кабели и провода. 2003. № 6. С. 3-8;  
Kamenskiy M.K., Peshkov I.B. // Kabeli i provoda. 2003. N 6. P. 3-8 (in Russian).
4. Барашков О.К. // Кабель-news. 2009. № 12-1. С. 50-52;  
Barashkov O.K. // Kabel-news. 2009. N 12-1. P. 50-52 (in Russian).
5. Мусов И.В., Жанситов А.А., Борукаев Т.А., Хаширова С.Ю., Шелгаев В.Н., Микитаев А.К. Особенности термоокислительной деструкции пластиков на основе поливинилхлорида. // Матер. IX Междунар. науч.-практич. конф. "Новые полимерные композиционные материалы". Нальчик. 2013. С. 144-148;  
Musov I.V., Zhansitov A.A., Borukaev T.A., Khashirova S.Yu., Shelgaev V.N. Mikitaev A.K. Features of thermal oxidative degradation of plastic compounds based on polyvinyl chloride. // Proceedings of the IX International Scientific practical conference "New polymer composite materials." Nalchik. 2013. P. 144-148 (in Russian).
6. Krauskopf L.G., Wickson E.J. In handbook of PVC formulation. New York: Wiley. 1993. 163-222 p.
7. Мусов И.В., Виндижева А.С., Сапаев Х.Х., Хаширова С.Ю., Микитаев А.К. Влияние оксидов и гидроксидов металлов на процесс коксообразования и выделения хлороводорода при термическом разложении ПВХ-пластика. // Матер. VIII Междунар. науч.-практич. конференции "Новые полимерные композиционные материалы". Нальчик. 2012. С. 171-173;
8. Musov I.V., Vindizheva A.S., Sapaev Kh.Kh., Khashirov S.Yu., Mikitaev A.K. Effect of metal oxides and hydroxides on the process of coking and separation of hydrogen chloride by thermal decomposition of PVC plastic. // Materials VIII International scientific-practical conference "New polymer composite materials." Nalchik. 2012. P. 171-173 (in Russian).
9. Мусов И.В., Виндижева А.С., Сапаев Х.Х., Хаширова С.Ю., Лигидов М.Х., Микитаев А.К. // Пластич. массы. 2011. № 10. С. 34-36;  
Musov I.V., Vindizheva A.S., Sapaev Kh.Kh., Khashirova S.Yu., Ligidov M.Kh., Mikitaev A.K. The development of fire-resistant PVC. // Plasticheskie massy. 2011. N 10. P. 34-36 (in Russian).
10. Мусов И.В., Шокумова М.У., Сапаев Х.Х. Разработка поливинилхлоридных композиций с повышенной огнестойкостью. // Матер. Всерос. научно-практич. конф. 10-летию со дня основания КНИИ РАН "Наука и образование в Чеченской Республике: состояние и перспективы развития". Грозный. 2011. С. 235-237;
11. Мусов И.В., Shokumova M.U., Sapaev Kh.Kh. Development of PVC compositions with improved flame resistance. // Proceedings of the All-Russian scientific-practical conference dedicated to the 10th anniversary of the Russian Academy of Sciences KNII "Science and education in the Chechen Republic: Status and Prospects for Development". Groznyi. 2011. P. 235-237 (in Russian).
12. Мусов И.В., Виндижева А.С., Хаширова С.Ю., Сапаев Х.Х., Микитаев А.К. // Наукомкие технологии. 2012. № 1. С. 27-30;
13. Musov I.V., Vindizheva A.S., Khashirova S.Yu., Sapaev Kh.Kh., Mikitaev A.K. // Naukoemkie tekhnologii. 2012. N 1. P. 27-30 (in Russian).
14. Мусов И.В., Хаширова С.Ю., Сапаев Х.Х., Виндижева А.С., Кармоков А.М., Карамурзов Б.С., Данилова-Волковская Г.М., Оранова Т.И. // Изв. Кабардино-Балкарск. гос. ун-та. 2012. Т.2. №2. С.5-9;  
Musov I.V., Khashirova S.Yu., Sapaev Kh.Kh., Vindizheva A.S., Karmokov A.M., Karamurzov B.S., Danilova-Volkovskaya G.M., Oranova T.I. // Proceedings of Kabardino-Balkaria State University. 2012. V. 2. N 2. P.5-9 (in Russian).

**П.Ш. Мамедова, С.Н. Гусейнова, А.Е. Дубинина, Э.Р. Бабаев, Н.Ч. Мовсум-заде,  
Д.М. Кулиева, Э.М. Мовсум-заде**

## **ЭЛЕМЕНТООРГАНИЧЕСКИЕ НИТРИЛЫ В КАЧЕСТВЕ АНТИМИКРОБНЫХ ПРИСАДОК ДЛЯ ЗАЩИТЫ НЕФТИ, ГАЗОВ И ПРОДУКТОВ ИХ ПЕРЕРАБОТКИ ОТ БИОПОВРЕЖДЕНИЙ В ПРОЦЕССАХ ХРАНЕНИЯ И ТРАНСПОРТИРОВКИ**

(Уфимский государственный нефтяной технический университет,  
Институт химии присадок им. акад. А.М.Кулиева НАН Азербайджана)  
e-mail: [guseynovas@yandex.ru](mailto:guseynovas@yandex.ru), [nazrin-zade@mail.ru](mailto:nazrin-zade@mail.ru)

*В работе представлены результаты исследований antimикробных свойств синтезированных элементоорганических нитрилов – перспективных биологически активных реагентов, обладающих рядом достаточно интересных и важных свойств. Кроме того, приведены первые попытки сравнения antimикробных свойств неорганических и элементоорганических производных нитрилов. Установлены закономерности влияния гетероатома на antimикробную активность исследуемых соединений.*

**Ключевые слова:** antimикробные свойства, биоактивность, элементоорганические нитрилы

### ВВЕДЕНИЕ

Развитие микроорганизмов в водно-топливных системах приводит к ухудшению физико-химических и эксплуатационных свойств топлив вследствие изменения их углеводородного состава, накопления микробных слизей и осадков, образования стойких эмульсий [1]. Микроорганизмы, непосредственно потребляя компоненты нефтепродуктов в качестве единственного источника энергии или воздействуя на них продуктами метаболизма, изменяют их состав, что приводит к ухудшению эксплуатационных и санитарно-гигиенических свойств этих продуктов. Для предотвращения этого процесса используются antimикробные присадки (биоциды) – соединения различных классов, введение которых в состав нефтепродуктов, масел, СОЖ может улучшить их функциональные свойства и предохранить от повреждающего влияния микроорганизмов. Следует отметить, что сроки защитного действия некоторых биоцидов невелики. Поэтому в последнее время возникло и развивается новое направление синтеза биоцидов, отличающихся длительностью защитного действия. Однако, так как со временем микроорганизмы могут адаптироваться к определенному типу биоцидов, то имеется необходимость в их замене или модификации.

Целью настоящей работы является создание эффективных биоцидных присадок, обеспечивающих длительную защиту смазочных материалов от микробиологического поражения.

Известно, что некоторые типы кремнийорганических соединений обладают ярко выраженной fungicidalной активностью [2]. На основе крем-

нийорганических соединений получены различные смолы, лаки, краски, устойчивые к атмосферным воздействиям. Учитывая вышеизложенное, определенный интерес представляет синтез и исследование antimикробных свойств некоторых элементоорганических нитрилов.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе проведены синтез и исследование некоторых элементоорганических нитрилов, природа функциональных групп которых позволила потенциально предположить наличие биологически активных свойств.

ИК спектры записывались на спектрометре UR-20 в интервале 400-4000  $\text{cm}^{-1}$ . Антимикробные свойства синтезированных соединений исследовались методом лунки на агаровой среде по ГОСТ 9052-78 и ГОСТ 9082-77. Для испытаний использовали широко распространенные в нефтепродуктах и являющиеся их агрессивными разрушителями чистые культуры следующих видов плесневых грибов и бактерий.

Грибы: *Aspergillus niger*, *Cladosporium resinae*, *Penicillium chrysogenum*, *Chaetomium globosum*.

Бактерии: *Mycobacterium lacticolum*, *Pseudomonas aeruginosa*.

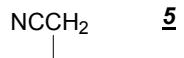
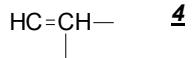
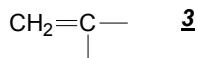
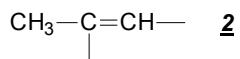
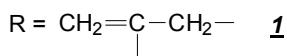
Указанные микроорганизмы выращивали при температуре  $28 \pm 2$  °C в специально установленном термостате с 90-100% влажностью: грибы в течение 7 сут, а бактерии – 2-3 сут. В качестве питательной среды для бактерий был использован мясо-пептонный агар (МПА), а для грибов – сусло-агар (СА).

4,4-диметил-4-сила-3-окса-2-карбонитрил пентен (3) получали в среде абсолютного эфира. К

22,5 г триметилсиланола и 22,0 г 2-хлоракрилонитрила при перемешивании и охлаждении прибавляли по каплям 25,3 г триэтиламина. Затем содержимое колбы перемешивали 7-8 ч при температуре 30-35 °C. Образовавшийся осадок отфильтровывали, эфир отгоняли и остаток подвергали вакуумной разгонке с выделением 21,4 г (>90%) продукта (3). Аналогично получены все оксисилионитрилы 1-5 [3-7].



1-5



Состав и строение соединений были доказаны методом ИК-спектроскопии. ИК спектры характеризуются полосами поглощения ( $\text{cm}^{-1}$ ) 3005-2995 ( $=\text{CH}_2$ ), 2260-2205 ( $\text{C}\equiv\text{N}$ ), 1630-1590 ( $\text{C}=\text{C}$ ), 1250-1240 (Si-C), 1100-1070 (Si-O).

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Состав и природа функциональных групп синтезированных соединений позволили предположить наличие у них потенциальных антимикробных свойств.

При исследовании антимикробных свойств синтезированных соединений применяли лунки на агаровой среде с использованием суспензии разных культур микроорганизмов. Считается, что образцы, не пораженные микроорганизмами, практически не подвергаются микробиологической коррозии. Эффективность антимикробного действия исследуемых соединений в масле М-10 оценивалась по величине диаметра зоны угнетения роста грибов и бактерий вокруг лунки с присадкой и без нее: чем она больше, тем эффективнее антимикробное действие [8]. Само масло не обладает биостойкостью. Результаты испытаний приведены в табл. 1, где также представлены аналогичные показатели для биоцида пентахлорфенолята натрия.

Почти все исследуемые соединения, особенно силоксаны (10-12) по бактериальной и фуницидной активности превосходят широко применяемый биоцид – пентахлорфенолят натрия, что возможно связано с наличием нескольких нитрильных групп в составе соединения. Наиболее эффективные из них могут быть рекомендованы в качестве биоцидных присадок к маслам и другим смазочным материалам.

**Таблица 1**

**Исследование антимикробной активности нитрилсиленов в масле М-10**

**Table 1. Study of antimicrobial activity of nitrilosilanes in M-10 oil**

№	Образцы	Концентрация, %	Зона подавления роста микроорганизмов, см		
			Смесь бактерий на среде МПА	Смесь грибов на среде СА	Candida tropicalis (дрожжевые) СА
1	$\text{Cl-Si-(CH}_2\text{CN)}_3$	1	2,0-2,0	2,0-2,2	1,6-1,8
		0,5	1,6-1,8	1,8-2,0	1,4-1,6
		0,25	0,8-1,2	1,0-1,2	1,0-1,2
2	$\text{Cl-Si(C(CN)=CH}_2)_3$	1	2,4-2,6	2,8-2,8	2,0-2,2
		0,5	2,0-2,2	2,4-2,6	1,4-1,6
		0,25	1,6-1,8	1,6-1,8	1,4-1,4
3	$\text{Cl-Si-(CH}_2\text{-C(CN)=CH}_2)_3$	1	2,0-2,2	2,2-2,4	2,2-2,2
		0,5	1,4-1,6	1,8-2,0	1,8-2,0
		0,25	0,8-0,8	1,4-1,6	1,6-1,8
4	$\text{Cl}_2\text{Si-(CH}_2\text{CN)}_2$	1	2,2-2,4	2,0-2,2	2,2-2,4
		0,5	1,6-1,8	1,8-2,0	1,8-2,0
		0,25	1,0-1,2	1,2-1,4	1,6-1,8
5	$\text{Cl}_2\text{Si-(C(CN)=CH}_2)_2$	1	2,6-2,8	2,0-2,2	2,2-2,4
		0,5	2,2-2,4	1,6-1,8	1,8-2,2
		0,25	1,8-1,6	1,4-1,6	1,6-2,0
6	$\text{Cl}_2\text{Si-(CH}_2\text{-C(CN)=CH}_2)_2$	1	1,8-2,0	2,0-2,0	2,2-2,4
		0,5	1,6-1,8	1,6-1,8	2,0-2,2
		0,25	1,4-1,6	1,4-1,6	1,6-1,8

Продолжение таблицы

№	Образцы	Концентрация, %	Зона подавления роста микроорганизмов, см		
			Смесь бактерии на среде МПА	Смесь грибов на среде СА	Candida tropicalis (дрожжевые) СА
7	HO-Si(CH <sub>2</sub> CN) <sub>3</sub>	1	1,6-1,8	1,2-1,4	1,4-1,8
		0,5	1,6-1,6	1,0-1,2	1,6-1,6
		0,25	0,8-1,0	0,8-1,0	1,2-1,4
8	HO-Si(C(CN)=CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub>	1	1,6-1,8	1,4-1,6	1,6-1,8
		0,5	1,4-1,6	1,2-1,2	1,8-2,0
		0,25	0,6-0,8	0,8-0,8	1,2-1,4
9	HO-Si-(CH <sub>2</sub> -C(CN)=CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub>	1	1,4-1,6	1,2-1,4	1,8-2,0
		0,5	1,2-1,2	1,0-1,2	1,6-1,8
		0,25	0,8-0,6	+	+
10	(NCCH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> Si-O-Si(CH <sub>2</sub> CN) <sub>3</sub>	1	2,8-3,2	2,4-2,6	2,2-2,4
		0,5	2,0-2,2	2,2-2,4	1,8-2,0
		0,25	1,6-1,8	1,8-2,2	1,6-1,8
11	(C(CN)=CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> Si-O-Si(C(CN)=CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub>	1	3,2-3,6	2,6-2,8	2,4-2,6
		0,5	2,2-2,4	2,2-2,4	2,2-2,4
		0,25	1,8-2,0	1,8-2,0	2,0-2,2
12	(CH <sub>2</sub> =C(CN)CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> Si-O-Si(CH <sub>2</sub> =C(CN)CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub>	1	2,8-3,0	3,0-3,2	2,6-2,6
		0,5	2,4-2,6	2,6-2,8	2,2-2,4
		0,25	1,6-1,8	2,0-2,2	2,0-2,2
13	Пентахлорфенолят натрия	1	1,3-1,5	1,4-1,6	1,4-1,4
		0,5	0,7-1,0	0,8-1,2	0,7-0,9
14	Масло М-10(без биоцида)	-	++	++	++

Примечание: + - обильный рост микроорганизмов вокруг лунки в чашке Петри  
Note: + - abundant growth of microorganisms around a hole in Petri dish

В лабораторных условиях проведены также работы по изучению длительности защитного действия исследуемого биоцида (нитрилсиликсана) по отношению к бактериям и грибам (ГОСТ 9082-77 и ГОСТ 9052-75).

Срок бактерицидного действия исследуемых биоцидов определяли в соответствии с оценкой их противомикробной активности (по диаметру зоны угнетения, см) на протяжении определенного отрезка времени от начала испытания (табл. 2).

Таблица 2

Изучение продолжительности действия нитрилсиликсана в качестве бактерицида в маслах

Table 2. Study of duration of nitrilosiloxane biocide activity in oils

Время испытания, недели	Диаметр зоны угнетения, см	
	Бактерии (МПА)	Грибы (СА)
1	2,4-2,6	2,8-3,0
2	2,2-2,4	2,6-2,8
3	2,0-2,2	2,4-2,6
4	1,6-1,8	2,2-2,4
5	1,5-1,7	2,0-2,2
6	1,3-1,5	1,6-2,0
7	1,4-1,4	2,0-2,0

Из данных табл. 2 следует, что антимикробная эффективность исследуемого соединения сохраняется в течение 7 недель. Начиная с четвер-

той недели, антимикробная эффективность нитрилсиликсана сохраняется до конца эксперимента.

## ВЫВОДЫ

На основе хлорнитрилов и силанолов синтезированы нитрилсиликсаны.

Экспериментально установлено, что данные нитрилсиликсаны подавляют рост грибов и бактерий, и продолжительность их собственной активности достигает более одного месяца. Таким образом, нитрилсиликсаны могут быть рекомендованы как эффективные биоцидные препараты.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Крейн С.Э., Бессмертный К.И., Нетте И.Т., Гречушкина Н.Н. // Прикладн. биохимия и микробиология. 1983. С. 143-145; Krein S.E., Bessmertnyi K.I., Nette I.T., Grechushkina N.N. // Prikladnaya biokhimiya i mikrobiologiya. 1983. P. 143-145 (in Russian).
2. Варанков М.Г., Мирсков Р.Г., Ищенко О.С., Чернова В.Г. Новая // ЖОХ. 1974. Т. 44. С. 228-229; Varankov M.G., Mirskov R.G., Ishchenko O.S., Chernova V.G. // ZhOKh. 1974. V. 44. P. 228-229 (in Russian).
3. Мовсум-заде Э.М., Шихиев И.А., Мамедов М.Г. // ЖОХ. 1975. Т. 45. № 12. С. 2746; Movsum-zade E.M., Shikhev I.A., Mamedov M.G. // ZhOKh. 1975. V. 45. N12. P. 2746 (in Russian).
4. Гусейнова С.Н., Сырлыбаева Р.Р., Мовсум-заде Н.Ч., Мовсум-заде Э.М. // Нефтепереработка и нефтехимия. 2014. № 11 С. 31-33;

- Guseynova S.N., Syrlybaeva R.R., Movsum-zade N.Ch., Movsum-zade E.M.** // Neftepererabotka i neftekhimiya. 2014. N 11. P. 31-33 (in Russian).
5. **Мовсум-заде Э.М., Мамедов М.Г., Шихиев И.А.** // ЖОХ. 1977. Т. 48. Вып. 3. С. 610-612;
- Movsum-zade E.M., Mamedov M.G., Shikhiev I.A.** // ZhOKh. 1977. V. 48. N 3. P. 610-612. (in Russian).
6. **Гусейнова С.Н., Мовсум-заде Н.Ч.** // Нефтепереработка и нефтехимия. 2014. № 8. С.32-34;
- Guseynova S.N., Movsum-zade N.Ch.** // Neftepererabotka i neftekhimiya. 2014. N 8. P. 32-34 (in Russian).
7. **Мовсум – заде Э.М., Мамедов М.Г., Шихиев И.А.** // ЖОХ. 1976. Т. 12. Вып. 8. С. 1687-1689;
- Movsum-zade E.M., Mamedov M.G., Shikhiev I.A.** // ZhOKh. 1976. V. 12. N. 8. P. 1687-1689 (in Russian).
8. Единая система защиты от коррозии и старения масла и смазки. ГОСТ 9.048-75-9.051-75. М. С. 45; Unated system of protection from corrosion and age oil and lubricant. State Standard. GOST 9.048-75-9.051-75. M. P. 45 (in Russian).

УДК 66.011:678.74.4.33

**А.А. Липин, А.Г. Липин, А.В. Шибашов**

## **СИНТЕЗ СОПОЛИМЕРА МЕТАКРИЛАТА НАТРИЯ С АМИДОМ МЕТАКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ПОЛИМЕРИЗАЦИОННО-ДЕСОРБЦИОННОГО ПРОЦЕССА**

(Ивановский государственный химико-технологический университет)

e-mail: [piaxt@isuct.ru](mailto:piaxt@isuct.ru)

*Проведены экспериментальные исследования двухстадийного процесса синтеза сополимера производных метакриловой кислоты. На первом этапе сополимеризация метакрилата натрия с амидом метакриловой кислоты, инициированная персульфатом калия, проводится в концентрированных водных растворах в изотермических условиях. На второй стадии полимеризация совмещается с сушкой продукта.*

**Ключевые слова:** сополимеризация, метакрилат натрия, метакриловая кислота, полимеризация, раствор, сушка

Сополимеризацией метакрилата натрия (МАН) с амидом метакриловой кислоты (АМК) в водном растворе синтезируют практически важный водорастворимый сополимер, являющийся эффективным стабилизатором буровых растворов. При получении твердой выпускной формы заключительной стадией является сушка. Для снижения энергетических затрат на удаление влаги целесообразно вести синтез в концентрированных растворах исходных мономеров.

Кинетика сополимеризации МАН с АМК уже была предметом исследований. Авторы публикаций [1, 2] изучали начальную стадию процесса в разбавленных растворах. В работе [3] для сополимеризации в концентрированных растворах определены относительные активности мономеров, а в статье [4] предложена математическая модель процесса.

Однако результаты опытов, проведенных в классическом виде, далеко не всегда можно применить к условиям реальной технологии, когда

процесс проводится до глубоких степеней превращения исходного мономера. В наших экспериментах использовались водные растворы с суммарным содержанием 34-50% мономеров. В качестве инициатора использовался персульфат калия (ПСК). Метакрилат натрия получали непосредственно перед сополимеризацией взаимодействием метакриловой кислоты с водным раствором гидроксида натрия.

Изучение сополимеризации МАН с АМК проводилось в интервале температур 55-80 °C при суммарной концентрации мономеров в водной среде 3,8-6,75 моль/л. Концентрация инициатора (ПСК) варьировалась в интервале  $3 \cdot 10^{-3}$ - $12 \cdot 10^{-3}$  моль/л. Мольное соотношение мономеров 1:1.

На рис. 1 представлены результаты экспериментальных исследований, характеризующие влияние температуры на кинетику процесса сополимеризации МАН с АМК. При всех температурах в исследованном диапазоне сополимеризация до степени превращения около 70% протекает

практически с постоянной скоростью. При убывании концентрации мономеров это возможно, если скорость обрыва цепи непрерывно уменьшается вследствие нарастания вязкости реакционной массы. При конверсии мономеров более 80% скорость процесса начинает быстро уменьшаться.

Кривые рис. 2 характеризуют зависимость скорости полимеризации от текущей концентрации мономеров в реакционной массе при различных суммарных начальных концентрациях мономеров. Начиная со значения исходной концентрации мономеров 4,4 моль/л и выше, на кривых имеются участки постоянной скорости процесса. Причем, чем выше начальная концентрация реакционной системы, тем больше скорость реакции при одинаковой текущей концентрации мономеров. Очевидно, что диффузионный контроль реакций с участием макромолекул, в частности реакций обрыва цепи, имеет место уже на начальной стадии процесса сополимеризации.

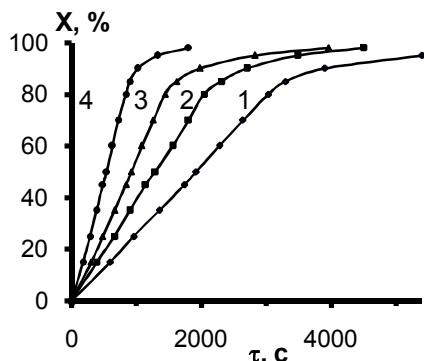


Рис. 1. Зависимость степени превращения мономеров от времени сополимеризации. Температура, °C: 1 – 55, 2 – 60, 3 – 65, 4 – 80. Концентрация мономеров начальная – 5,55 моль/л. Концентрация инициатора –  $5,95 \cdot 10^{-3}$  моль/л

Fig. 1. Monomer conversion vs copolymerization time. The temperature °C is: 1 – 55, 2 – 60, 3 – 65, 4 – 80. Monomers initial concentration is 5.55 mole/l. The concentration of initiator is  $5.95 \cdot 10^{-3}$  mole/l

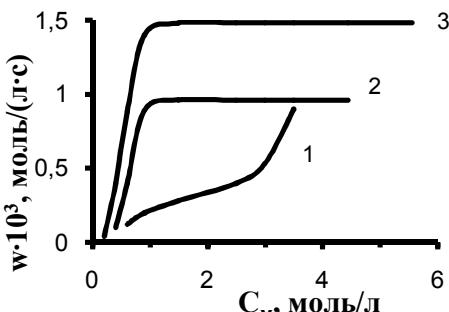


Рис. 2. Зависимость скорости полимеризации от концентрации мономеров в реакционной массе. Начальная концентрация мономеров, моль/л: 1 – 3,81; 2 – 4,4; 3 – 5,55.  $t=65$  °C, концентрация инициатора  $I_0=5,95 \cdot 10^{-3}$  моль/л

Fig. 2. Polymerization rate vs monomer concentration in reaction mass. Monomers initial concentration, mole/l: 1 – 3.81; 2 – 4.4; 3 – 5.55.  $t=65$  °C, The concentration of initiator is  $5.95 \cdot 10^{-3}$  mole/l

На рис. 3 приведены зависимости степени превращения и вязкости 1%-го водного раствора реакционной массы от температуры синтеза, достигаемые к моменту времени 2400 с. Из графиков этого рисунка следует, что с увеличением температуры степень превращения монотонно возрастает, а кривая изменения вязкости имеет максимум при 60 °C. Поскольку при температурах выше 60 °C вязкость раствора снижается, несмотря на рост степени превращения, можно сделать вывод, что это обусловлено существенным уменьшением молекулярной массы получаемого полимера. Это следует учитывать при определении рациональных условий проведения процесса.

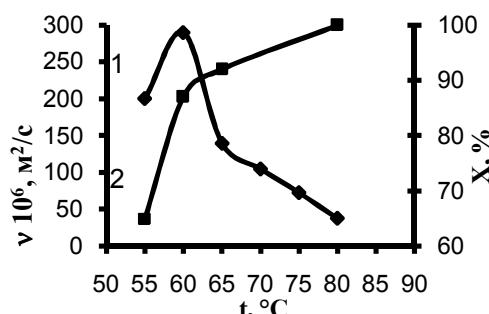


Рис. 3. Зависимость вязкости 1%-ного водного раствора реакционной массы  $v$  (1) и степени превращения мономеров  $X$  (2) от температуры  $t$

Fig. 3. Viscosity of 1% reaction mass water solution  $v$  (1) and monomers conversion  $X$  (2) vs temperature  $t$

После достижения степени превращения мономеров ~80% скорость полимеризации быстро уменьшается (рис. 1, 2), поэтому была проверена возможность совмещения дополимеризации до глубоких степеней превращения с сушкой продукта с целью снижения общей продолжительности технологического процесса.

При изучении совмещенного полимеризационно-десорбционного процесса на первом этапе получали форполимер путем сополимеризации натриевой соли метакриловой кислоты с метакриламидом в водной среде при общей концентрации мономеров 6,75 моль/л. Концентрация инициатора (персульфат калия) составляла 0,002 моль/л. Сополимеризация проводилась в течение 1200 с при температуре 60 °C. Далее форполимер измельчался. При этом гранулированный продукт имел степень конверсии 67%, вязкость 1%-ного водного раствора форполимера около 20 сСт и влажность 34%.

Затем гранулы сушили при температурах 60, 70, 90 и 105 °C. Изменение влажности в процессе сушки определялось гравиметрическим методом. Для этого контрольную навеску высушивали до постоянного веса при температуре 140 °C.

Кроме того определялась концентрация непрореагировавших мономеров и вязкость 1%-ного водного раствора форполимера. На рис. 4 представлены экспериментальные данные изменения основных параметров процесса во времени.

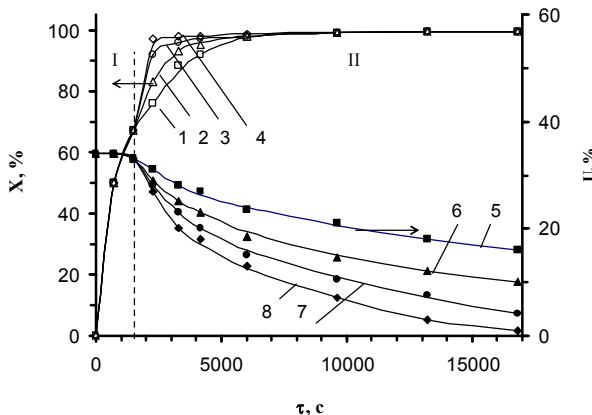


Рис. 4. Изменение степени превращения и влажности во времени. Температура сушки: 1, 5 – 60 °C, 2, 6 – 70 °C, 3, 7 – 90 °C, 4, 8 – 105 °C

Fig. 4. Monomers conversion and moisture content vs time. Dry-ing temperature is: 1, 5 – 60 °C, 2, 6 – 70 °C, 3, 7 – 90°C, 4,8 – 105 °C

За первые 1800 с сушки при указанных температурах степень превращения достигала значений, соответственно, 90, 93, 96 и 98 %, вязкость 1%-ного водного раствора продукта 1050, 900, 710 и 430 сСт, а влажность 28, 25, 23 и 20 %. Дальнейшее высушивание в течение 13500 с приводит к незначительному повышению степени превращения. Во всех опытах она достигала величины 99,5%, вязкость 1%-ного водного раствора полимера практически не изменялась. Влажность продукта снижается до 16, 10, 4 и 1%, соответст-

венно при температурах сушки 60, 70, 90 и 105 °C.

Проведенные исследования показали, что применение совмещенных процессов полимеризации и сушки на заключительной стадии получения водорастворимого сополимера метакрилата натрия с амидом метакриловой кислоты весьма эффективно. Этот прием позволяет сократить общее время технологического цикла и получать полимер с требуемыми качественными показателями.

Работа выполнена в лаборатории “Тепломассоперенос в химически реагирующих средах” НИИ Термодинамики и кинетики химических процессов ИГХТУ.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант №14-08-31273 мол\_а).

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Басова Т.Г., Зильberman Е.Н., Шварева Г.Н., Черных В.Н. // Высокомол. соед. 1975. Т. Б17. № 5. С. 379-380; Basova T.G., Zilberman E.N., Shvareva G.N., Chernykh V.N. // Vysokomol. soedineniya. 1975. V. B17. N 5. P. 379-380 (in Russian).
2. Басова Т.Г. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1975. Т. 18. Вып. 8. С. 1827-1829; Basova T.G. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 1975. V. 18. N 8. P. 1827-1829 (in Russian).
3. Шубин А.А., Кисельников В.Н., Вялков В.В., Шварева Г.Н. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1983. Т. 26. Вып. 10. С. 1249-1253; Shubin A.A., Kiselnikov V.N., Vyalkov V.V., Shvareva G.N. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 1983. V. 26. N 10. P. 1249-1253 (in Russian).
4. Липин А.Г., Бубнов В.Б., Шубин А.А., Лебедев В.Я. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1999. Т. 42. Вып. 4. С. 71-73; Lipin A.G., Bubnov V.B., Shubin A.A., Lebedev V.Ya. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 1999. V. 42. N 4. P. 71-73 (in Russian).

А.Б. Голованчиков, С.Б. Воротнева

## МОДЕЛИРОВАНИЕ РАБОТЫ ДВУХТРУБНОГО ТЕПЛООБМЕННИКА С УЧЕТОМ ТЕПЛОДИФФУЗИИ ГАЗОВОГО ТЕПЛОНОСИТЕЛЯ

(Волгоградский государственный технический университет)  
e-mail: pahp@vstu.ru

*Предложена математическая модель двухтрубного теплообменника с теплодиффузионной структурой потоков по горячему теплоносителю в межтрубном пространстве и идеальным вытеснением по нагреваемому холодному теплоносителю. Показано, что при изменении структуры потоков горячего теплоносителя от типовой, соответствующей идеальному вытеснению, до структуры потоков идеального смешения площадь поверхности теплоизмены и длина теплообменника должны увеличиваться в 2 раза.*

**Ключевые слова:** теплодиффузия, структура потоков, двухтрубный теплообменник, идеальное смешение, идеальное вытеснение, число Пекле продольной температуропроводности

Обычно при расчете теплообменников, в том числе так называемых двухтрубных теплообменников или теплообменников «труба в трубе», полагают, что структуры потоков в них соответствуют идеальному вытеснению по каждому теплоносителю, и скачок температуры на входе по обоим теплоносителям отсутствует (рис. 1) [1-5].

В массообменных и особенно в реакторных процессах одной из наиболее современных моделей структуры потоков является диффузионная модель, особенностью которой является скачок концентраций рассчитываемого компонента на входе, а основным параметром является критерий Пекле продольной диффузии

$$Pe_D = \frac{v \cdot d}{D_\ell},$$

где  $v$  – средняя скорость потока;  $d$  – характерный линейный размер;  $D_\ell$  – коэффициент продольной диффузии, включающий молекулярную диффузию и учитывающий обратное перемещивание [6-9].

Например, дифференциальное уравнение однопараметрической диффузионной модели для химического реактора с химической реакцией первого порядка записывается в виде:

$$\frac{1}{Pe_D} \frac{d^2 C_a}{dx^2} = \frac{dC_a}{dx} + K \cdot \tau \cdot C_a, \quad (1)$$

где  $C_a$  – безразмерная концентрация реагирующего компонента А;  $x$  – безразмерная координата длины реактора;  $K$  – константа скорости реакции;  $\tau$  – среднее время пребывания реакционной массы в реакторе [8, 9].

Дифференциальное уравнение однопараметрической диффузионной модели массообменного процесса имеет аналогичный вид:

$$\frac{1}{Pe_D} \frac{d^2 C}{dx^2} = \frac{dC}{dx} + K_V \cdot \tau \cdot (C - C^*), \quad (2)$$

где  $C$ ,  $C^*$  – соответственно рабочая и равновесная

безразмерные концентрации извлекаемого компонента;  $K_V$  – объемный коэффициент массопередачи.

Особенностью дифференциальных уравнений (1) и (2) являются граничные условия на входе и выходе из объекта моделирования:

при  $x=0$

$$1 = C_e - \frac{1}{Pe_D} \frac{dC}{dx}, \quad (3)$$

где  $C_e < 1$  – концентрация извлекаемого компонента на входе,

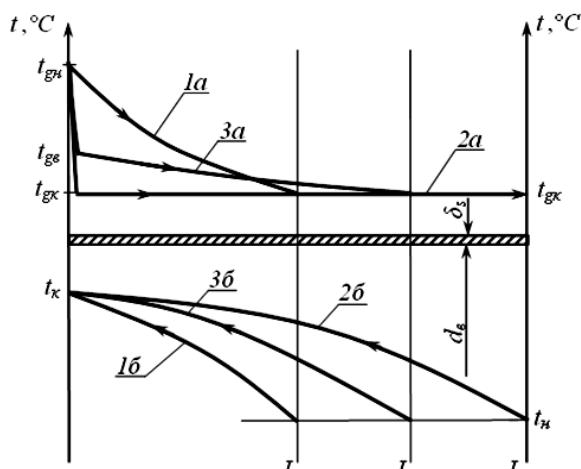


Рис. 1. Профили температур горячего (a) и холодного (б) теплоносителей по длине двухтрубного теплообменника: 1 – режим идеального вытеснения по обоим теплоносителям (типовой расчет, длина теплообменника  $L_e$ ); 2 – режим идеального смешения по горячему теплоносителю и идеального вытеснения по холодному теплоносителю (длина теплообменника  $L_c$ ); 3 – теплодиффузионный режим для горячего теплоносителя ( $0 < Pe_l < \infty$ ) и идеального вытеснения по холодному теплоносителю (длина теплообменника  $L_b < L_r < L_c$ )

Fig. 1. Temperature profiles of hot (a) and cold (b) heat carriers on length of double-pipe heat exchanger: 1 – the plug flow on both heat carriers (the typical calculation, the length of the heat exchanger  $L_e$ ); 2 – the perfect mixing on the hot heat carrier and plug flow on cold heat carrier (length of the heat exchanger  $L_c$ ); 3 – thermodiffusion flow structure on the hot heat carrier ( $0 < Pe_l < \infty$ ) and plug flow on cold heat carrier (length of the heat exchanger  $L_b < L_r < L_c$ )

при  $x=1$

$$\frac{dC}{dx} = 0 \quad [6, 7], \text{ или } \begin{cases} \left( \frac{dC}{dx} \right)_{x=0} = \left( \frac{dC}{dx} \right)_{PIB, x=0}, \\ \left( \frac{dC}{dx} \right)_{x=1} = \left( \frac{dC}{dx} \right)_{PIB, x=1} \end{cases} \quad (4)$$

где в правой части отношение градиентов концентрации в реакторе идеального вытеснения или для массообменного процесса в аппарате идеального вытеснения [8].

Выведем по аналогии с уравнениями (1) и (2) дифференциальное уравнение для теплодиффузационной модели в теплообменнике. Рассмотрим случай, когда горячим теплоносителем является газ, например, дымовой, и именно для него характерна теплодиффузационная модель структуры потока со скачком температуры от  $t_{gh}$  до  $t_{ge}$  за счет турбулентной диффузии и сильного перемешивания на входе (рис. 2), а холодным теплоносителем является жидкость, например, нагреваемое дизельное топливо со структурой потоков идеального вытеснения, характерной для типового расчета теплообменников.

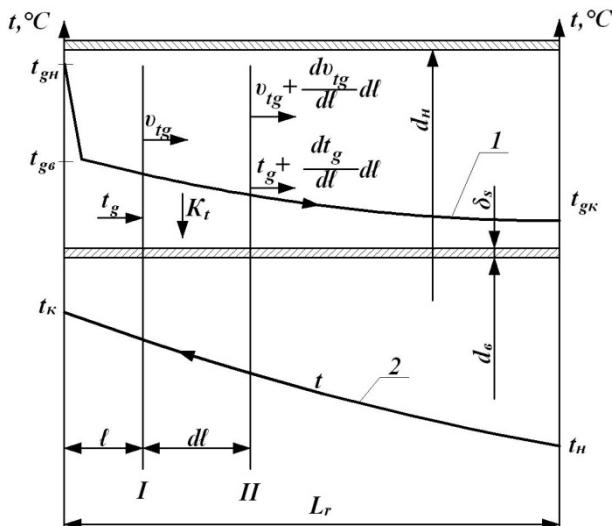


Рис. 2. Схема изменения температуры теплоносителей по длине двухтрубного теплообменника: 1 – по теплодиффузационной модели для горячего теплоносителя (дымовых газов); 2 – по модели идеального вытеснения для холодного теплоносителя (дизельного топлива)

Fig. 2. The scheme of temperature change of heat carriers along the length of the double-pipe heat exchanger: 1 – on thermodiffusion model for hot heat carrier (flue gases); 2 – on model of the plug flow for cold heat carrier (diesel fuel)

Выделим на расстоянии  $\ell$  от входа дымовых газов сечения I и II с элементом длины  $d\ell$  между ними. Соответственно введем обозначения на входе и выходе температур  $t_g$  и  $t_g + (dt_g/d\ell) \cdot d\ell$ , обратного теплодиффузационного потока  $v_{tg}$  и  $v_{tg} + (dv_{tg}/d\ell) \cdot d\ell$  и коэффициента теплопередачи  $K_t$  от горячего теплоносителя (дымовых газов) к холодному теплоносителю (нагреваемому топливу).

$$G_g c_g t_g + v_{tg} S_g = G_g c_g \left( t_g + \frac{dt_g}{d\ell} d\ell \right) + \left( v_{tg} + \frac{dv_{tg}}{d\ell} d\ell \right) S_g + K_t (t_g - t) \pi (d_s + \delta_s) d\ell,$$

где  $G_g$  – расход дымовых газов в межтрубном пространстве;  $c_g$  – удельная теплоемкость дымовых газов;  $S_g$  – площадь сечения межтрубного пространства;  $d_s$  – внутренний диаметр центральной трубы;  $\delta_s$  – толщина стенки центральной трубы.

С учетом модифицированного дифференциального уравнения теплопроводности при продольной теплодиффузии:

$$v_{tg} = -\lambda_\ell \frac{dt_g}{d\ell}, \quad (5)$$

где  $\lambda_\ell$  – коэффициент продольной теплопроводности (по аналогии с коэффициентом продольной диффузии в гидромеханических процессах с диффузционной моделью структуры потоков), после упрощений получаем дифференциальное уравнение 2-го порядка:

$$\lambda_\ell \frac{d^2 t_g}{d\ell^2} = \frac{G_g c_g}{S_g} \frac{dt}{d\ell} - K_t \frac{\pi (d_s + \delta_s)}{S_g} (t_g - t).$$

Обозначив

$$x = \frac{\ell}{L}; \\ a_\ell = \frac{\lambda_\ell}{c_g \rho_g}; \\ Pe_\ell = \frac{v_g L}{a_\ell},$$

где  $x$  – безразмерная координата длины;  $a_\ell$  – коэффициент продольной температуропроводности;  $Pe_\ell$  – число Пекле для продольной температуропроводности, получаем дифференциальное уравнение 2-го порядка, учитывающее продольную теплодиффузию (продольную температуропроводность)

$$\frac{d^2 t_g}{dx^2} = Pe_\ell \frac{dt}{dx} - \frac{\pi \cdot Pe_\ell \cdot \tau_g (d_s + \delta_s)}{S_g c_g \rho_g} K_t (t_g - t), \quad (6)$$

где  $\tau_g = \ell_r / v_g$  – среднее время пребывания горячего теплоносителя в межтрубном пространстве;  $\ell_r$  – расчетная длина теплообменника.

Выведем граничное условие для горячего теплоносителя на входе в межтрубное пространство для дифференциального уравнения (6). Составим тепловой баланс для сечения I слева и справа относительно входа горячего теплоносителя в межтрубное пространство

$$G_g c_g t_{gh} = c_g \rho_g v_g S_g t_{ge} + v_{tg} S_g.$$

Так как  $G_g = v_g S_g \rho_g$ , то после алгебраических преобразований с учетом уравнения (5) и перехода к безразмерной координате длины  $x$  получаем

$$t_{gh} = t_{ge} - \frac{1}{Pe_\ell} \left( \frac{dt_g}{dx} \right)_{x=0}. \quad (7)$$

Второе граничное условие для дифференциального уравнения (6) известно:

$$x=1 \quad t_{gk} = t_{gh} \quad (8)$$

Алгоритм расчета двухтрубного теплообменника, когда в межтрубном пространстве движется горячий теплоноситель (дымовой газ), а на встречу ему противотоком во внутренней трубе – нагреваемая жидкость (дизельное топливо) со структурой потоков идеального вытеснения по обоим теплоносителям аналогичен типовому алгоритму расчета кожухотрубного теплообменника [1-3]. Отличие связано с критериальными уравнениями, описывающими теплоотдачу в горизонтальной трубе.

Для режима идеального смешения по горячему теплоносителю – дымовому газу особенности алгоритма связаны с заменой типовой формулы для расчета среднелогарифмической движущей силы на формулу (рис. 1, кривые 2а и 2б).

$$\Delta t_s = \frac{t_k - t_h}{\ln \left( \frac{t_{gk} - t_h}{t_{gk} - t_k} \right)}. \quad (9)$$

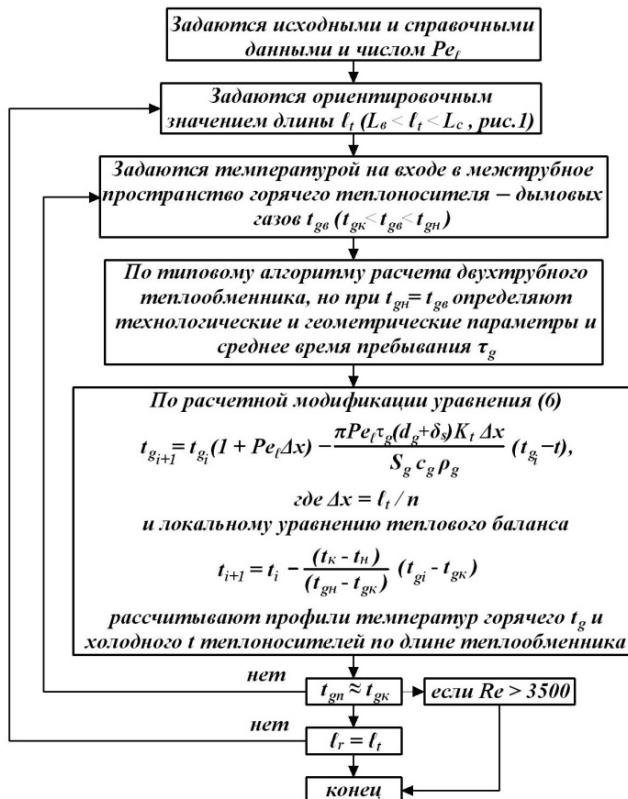


Рис. 3. Блок-схема расчета двухтрубного теплообменника с теплодиффузионной структурой потоков по дымовым газам

Fig. 3. The scheme of calculation of the double-pipe heat exchanger with thermodiffusion flow structure on the flue gases

Расчеты двухтрубного теплообменника с теплодиффузионной структурой потоков по дымовым газам в межтрубном пространстве и идеальным вытеснением по нагреваемому дизельному топливу (алгоритм расчета представлен на рис. 3) показали, что структура потоков горячего теплоносителя, в данном случае дымового газа, существенно влияет на технологические и геометрические параметры двухтрубного теплообменника (табл. 1). В частности, при изменении структуры потоков горячего теплоносителя от типовой, соответствующей идеальному вытеснению ( $\lambda_\ell \rightarrow 0$ ,  $Pe_\ell \rightarrow \infty$ ) до структуры потоков идеального смешения ( $\lambda_\ell \rightarrow \infty$ ,  $Pe_\ell \rightarrow 0$ ), площадь поверхности теплоотдачи и, соответственно, длина теплообменника должны увеличиваться в 2 раза.

**Таблица 1**

Результаты расчетов технологических параметров и геометрических размеров двухтрубного теплообменника при различных структурах потоков теплоносителей

**Table 1. The results of calculation of technological and geometrical parameters of the double-pipe heat exchanger for different flow structures of heat carriers**

№	Наименование параметра	Структура потоков теплоносителей		
		Идеальное вытеснение по обоим теплоносителям	Идеальное смешение по дымовым газам	Теплодиффузия по дымовым газам при $Pe_\ell = 0,5$
1	Расход дымовых газов в межтрубном пространстве (противоток) $G_g$ , кг/час	117	117	117
2	Средняя движущая сила процесса теплопередачи $\Delta t$ , К	172,6	87,4	114,4
3	Средняя удельная тепловая мощность $q$ , Вт/м <sup>2</sup>	4347,8	2161,3	2913
4	Расчетная поверхность теплопередачи $F_r$ , м <sup>2</sup>	1,21	2,43	1,8
5	Расчетная длина теплообменника $\ell_r$ , м	5,341	10,74	7,97
6	Коэффициент теплопередачи $K_t$ , Вт/(м <sup>2</sup> ·К)	25,2	24,7	25,47
7	Среднее время пребывания дымовых газов в межтрубном пространстве $\tau_g$ , с	0,536	1,27	0,903
8	Температура горячего теплоносителя на входе $t_{ge}$ , °C	320	160	202,2

В настоящее время нехватку расчетных поверхностей теплопередачи и длины двухтрубно-

го теплообменника объясняют неправильно выбранным термическим сопротивлением отложений. В табл. 2 приведены основные расчетные параметры двухтрубного теплообменника в зависимости от термического сопротивления.

**Таблица 2**

**Зависимость параметров работы двухтрубного теплообменника от термического сопротивления с учетом теплодиффузии по дымовым газам при  $Pe_t = 0,5$**

**Table 2. The dependence of the parameters of the double-pipe heat exchanger on the thermal resistance taking into account the thermal diffusion of flue gases for  $Pe_t=0,5$**

Наименование параметра	Термическое сопротивление, $(\text{Вт}/(\text{м}^2 \cdot \text{К}))^{-1}$		
	0,0004	0,004	0,04
1. Площадь поверхности теплообмена, $\text{м}^2$	1,8	2,05	3,78
2. Длина теплообменника, м	7,97	9,05	16,72
3. Температура горячего теплоносителя на входе, $^\circ\text{C}$	202,2	202,2	202,2
4. Средняя движущая сила, К	114,4	114,4	114,4
5. Удельная тепловая мощность, $\text{Вт}/\text{м}^2$	2913	2564	1388
6. Коэффициент теплопередачи, $\text{Вт}/(\text{м}^2 \cdot \text{К})$	25,5	22,4	12,13

**Таблица 3**

**Зависимости основных расчетных параметров двухтрубного теплообменника с теплодиффузионной структурой потока по горячему газовому теплоносителю и с идеальным вытеснением по нагреваемой жидкости ( $r_s=0,0004 (\text{Вт}/(\text{м}^2 \cdot \text{К}))^{-1}$ )**

**Table 3. Dependences of basic calculated parameters of the double-pipe heat exchanger with thermodiffusion flow structure on the hot gas heat carrier and with plug flow on the cold liquid ( $r_s=0,0004 (\text{W}/(\text{м}^2 \cdot \text{К}))^{-1}$ )**

Наименование параметра	Величина Пекле теплодиффузионного			
	0,05	0,5	1	5
Площадь поверхности теплообмена, $\text{м}^2$	2,32	1,8	1,61	1,32
Длина теплообменника, м	10,2	7,97	7,13	5,85
Температура горячего теплоносителя на входе, $^\circ\text{C}$	165	202	227	288
Средняя движущая сила, К	91,2	114	128	158
Удельная тепловая мощность, $\text{Вт}/\text{м}^2$	2290	2913	3257	3967
Коэффициент теплопередачи, $\text{Вт}/(\text{м}^2 \cdot \text{К})$	25,1	25,5	25,4	25,1

Как видно из приведенных параметров, температура горячего теплоносителя на входе  $t_{gb}$  при изменении в 100 раз термического сопротивления не зависит от его величины, при этом коэффициент теплопередачи при таком росте термического сопротивления уменьшается более чем в 2 раза с 25,5  $\text{Вт}/(\text{м}^2 \cdot \text{К})$  до 12,13  $\text{Вт}/(\text{м}^2 \cdot \text{К})$ , практически также уменьшается удельная тепловая мощность, и соответственно увеличивается поверхность теплопередачи и длина двухтрубного теплообменника. Также при уменьшении числа Пекле продольной диффузии с  $Pe_t = 5$  до  $Pe_t = 0,05$ , то есть в 100 раз, падает удельная тепловая мощность и соответственно растет площадь поверхности теплопередачи и длина двухтрубного теплообменника (табл. 3), при этом коэффициент теплопередачи остается практически постоянным. Последнее объясняется тем, что с уменьшением удельной тепловой мощности пропорционально уменьшается средняя движущая сила.

Таким образом, структура теплодиффузионного потока оказывает практически такое же большое влияние на удельную тепловую мощность, площадь теплопередачи и длину двухтрубного теплообменника, как и термическое сопротивление.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Борисов Г.С., Брыков В.П., Дытнерский Ю.И. Основные процессы и аппараты химической технологии. М.: Альянс. 2008. 496 с.;  
Borisov G.S., Brykov V.P., Dytnerskiy Yu.I. Basic processes and devices of chemical technology. M.: Alliance. 2008. 496 p. (in Russian).
2. Павлов К.Ф., Романков П.Г., Носков А.А. Примеры и задачи по курсу процессов и аппаратов химической технологии. М.: Альянс. 2005. 576 с.;  
Pavlov K.F., Romankov P.G., Noskov A.A. Examples and problems on the course of processes and devices of chemical engineering. M.: Alliance. 2005. 576 p. (in Russian).
3. Голованичников А.Б., Симонов Б.В. Применение ЭВМ в химической технологии и экологии. Ч.1. Волгоград: ВолгГТУ. 1994. 114 с.;  
Golovanchikov A.B., Simonov B.V. The application of computers in chemical technology and ecology. Part 1. Volgograd: VolgGTU. 1994. 114 p. (in Russian).
4. Шишлянников В.В., Рябчук Г.В., Сайд Фади // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2005. Т. 48. Вып. 3. С. 118-120;  
Shishlyannikov V.V., Ryabchuk G.V., Said Fadi // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2005. V. 48. N 3. P. 118-120 (in Russian).
5. Цыганков М.П., Кручинин Д.С. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2013. Т. 56. Вып. 3. С. 95-99;  
Tsygankov M.P., Kruchinin D.S. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2013. V. 56. N 3. P. 95-99 (in Russian).
6. Левеншиль О. Инженерное оформление химических процессов. М.: Химия. 1969. 621 с.;  
Levenshpil O. Engineering design of chemical processes. M.: Khimiya. 1969. 621 p. (in Russian).

7. Кафаров В.В. Методы кибернетики в химии и химической технологии. М.: Химия. 1985. 448 с.;  
**Kafarov V.V.** Methods of cybernetics in chemistry and chemical technology. M.: Khimiya. 1985. 448 p. (in Russian).
8. Голованчиков А.Б., Дулькина Н.А., Аристова Ю.В. Моделирование гидромеханических и тепломассообменных процессов в аппаратах и реакторах. Волгоград: ВолгГТУ. 2013. 140 с.;  
**Golovanchikov A.B., Dulkina N.A., Aristova Yu.V.** Modeling of hydromechanical and heat and mass transfer processes in apparatus and reactors. Volgograd: VolgGTU. 2013. 140 p. (in Russian).
9. Голованчиков А.Б., Дулькина Н.А., Аристова Ю.В. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2012. Т. 55. Вып. 8. С. 111-114;  
**Golovanchikov A.B., Dulkina N.A., Aristova Yu.V.** // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2012. V. 55. N 8. P. 111-114 (in Russian).

Кафедра процессов и аппаратов химических производств

УДК 621.929

**А.В. Митрофанов, В.Е. Мизонов, Л.Н. Овчинников, Н.С. Шпейнова**

## **ВЕРИФИКАЦИЯ ЯЧЕЕЧНОЙ МОДЕЛИ СОВМЕЩЕННОГО ТЕПЛОПЕРЕНОСА И ВЛАГОПЕРЕНОСА В КИПЯЩЕМ СЛОЕ**

(Ивановский государственный энергетический университет,  
 Ивановский государственный химико-технологический университет)  
 e-mail: [and2mit@mail.ru](mailto:and2mit@mail.ru)

*Проведена экспериментальная проверка ячеичной математической модели изменения расширения псевдоожженного слоя в процессе сушки частиц в нем. Модель состоит из двух параллельных цепей ячеек для частиц и для газа с взаимным влиянием переходных вероятностей друг на друга в сходственных ячейках. Кроме того, сходственные ячейки могут обмениваться теплотой и влагой на каждом временном переходе. Проведено сравнение результатов численного и натурного эксперимента.*

**Ключевые слова:** псевдоожженный слой, вектор состояния, матрица переходных вероятностей, скорость витания частицы, теплоотдача, массоотдача, содержание влаги, сушка

В настоящее время в распоряжении инженера-технолога имеется значительное количество средств для расчета и моделирования химико-технологических систем (ASPEN, CHEMCAD, HYSIS и др.) [1,2], в то же время надежные зависимости или модели, позволяющие описать поведение малых подсистем и прогнозировать физические процессы, происходящие в них, зачастую отсутствуют, что, в конечном счете, не позволяет достоверно проводить ни балансовые, ни оптимизационные расчеты при помощи универсальных моделирующих программ. Указанное обстоятельство в полной мере можно отнести к химико-технологическим системам, в состав которых входят аппараты с кипящим слоем сыпучего материала. В связи с тем, что эти аппараты получили широкое распространение в различных отраслях

промышленности, задача развития и верификации моделей для прогнозирования процессов в кипящем слое остается актуальной.

Ячеичная методология подразумевает рассмотрение неоднородности распределения свойств в цепи [3, 4], что дает возможность описывать процесс с опорой на локальные параметры его протекания, в то же время позволяет легко изменять степень декомпозиции системы и обеспечивать приемлемую скорость вычислений. Ранее нами была предложена ячеичная модель структуры псевдоожженного слоя и межфазного тепломассопереноса в его объеме, построенная на основе теории цепей Маркова [4], также было показано, что расширение слоя определяется конвективным переносом частиц, а диффузионные миграции частиц определяют интенсивность усреднения свойств в слое [5].

Целью настоящей работы является экспериментальная проверка предложенной ранее [4] модели влагопереноса в кипящем слое. Расчетная схема модели полностью повторяет предложенную ранее [4]. Процесс представлен двумя параллельными цепями ячеек: одна – для частиц, а другая – для газа. Перемещение фаз рассматривается через малые конечные промежутки времени  $\Delta t$ .

Продольное перемещение твердой фазы и сушильного агента вдоль цепей описывается рекуррентными матричными равенствами:

$$\mathbf{S}_p^{k+1} = \mathbf{P}_p^k \mathbf{S}_p^k, \quad (1)$$

$$\mathbf{S}_g^{k+1} = \mathbf{P}_g^k \mathbf{S}_g^k + \mathbf{S}_{gf}, \quad (2)$$

где  $\mathbf{S}_p$  и  $\mathbf{S}_g$  – векторы-столбцы объемного содержания частиц и газа в ячейках,  $\mathbf{P}_p^k$  и  $\mathbf{P}_g^k$  – матрицы переходных вероятностей для частиц и газа, зависящие от векторов состояния и меняющиеся на каждом переходе,  $\mathbf{S}_{gf}$  – вектор подачи газа, имеющий единственный ненулевой элемент в первой ячейке, равный объему газа, подаваемому в нее за время одного перехода  $\Delta t$ .

Равенства (1)-(2) позволяют описать перемещение вдоль цепей любого аддитивного свойства, связанного соответственно с частицами и газом, в том числе перенос теплоты и влаги. Поперечный же обмен теплотой и влагой между соответствующими ячейками цепей может быть описан обычными соотношениями тепло- и массоотдачи, которые подробно рассмотрены в работе [4].

Для расчета коэффициентов массоотдачи и теплоотдачи использовалось соотношение, полученное в работе [6]

$$Nu = 0,018 Re^{0,991}, \quad (3)$$

где  $Re$  – число Рейнольдса,  $Re = (w \cdot d) / v$ ;  $d$  – эквивалентный диаметр частиц;  $v$  – кинематическая вязкость воздуха.

Плотность частиц материала на  $k$ -м шаге зависит от текущего содержания влаги, значение которого в процессе массообмена изменяется и рассчитывается по соотношению

$$\rho^k = (\mathbf{M}_w^k + \rho_p \mathbf{S}_p^k) / \mathbf{S}_p^k, \quad (4)$$

где  $\mathbf{M}_w$  – вектор масс влаги,  $\rho_p$  – плотность сухих частиц.

Значение локальной скорости обтекания частиц сушильным агентом  $w$  при известной расходной скорости потока  $W_0$  рассчитывалось с учетом объемной концентрации твердой фазы  $C$  по соотношению [4]

$$w = \frac{W_0}{1 - \pi \left( \frac{3C}{4\pi} \right)^{2/3}} = \frac{W_0}{1 - \pi \left( \frac{C}{8C_{max}} \right)^{2/3}}, \quad (5)$$

где  $C_{max}$  – максимально возможная объемная концентрация частиц, соответствующая плотному слою.

По мере удаления влаги уменьшается плотность частиц, что должно приводить к снижению скорости витания и росту порозности. Для расчета локальной скорости витания в ячейке использовалась предложенная ранее зависимость для расчета коэффициента сопротивления частиц [5]

$$C_d(Re, Ar) = \frac{24}{Re} + \frac{Ar}{Re^{1.96}}, \quad (6)$$

где  $Ar$  – число Архимеда,  $Ar = \frac{gd^3}{v^2} \cdot \frac{\rho - \rho_g}{\rho_g}$ ;  $\rho_g$  – плотность воздуха.

Для экспериментальной проверки предложенной модели были проведены исследования кинетики сушки частиц карбамида фракции 3 мм в коническом аппарате. Сушильный агент с температурой 70 °C подавался в конический аппарат с внутренним диаметром на уровне газораспределительной решетки  $D_a = 0,095$  м и углом раскрытия конуса 5° на сторону. Внутрь аппарата помещалась специально изготовленная по его форме вставка, с расположенной снизу непровальной газораспределительной решеткой диаметром  $D_p = 0,091$  м. Фактически высушиваемый материал загружался и ожидался внутри вставки, которая для определения текущего влагосодержания частиц могла быть через определенные промежутки времени извлечена и взвешена вместе с материалом внутри.

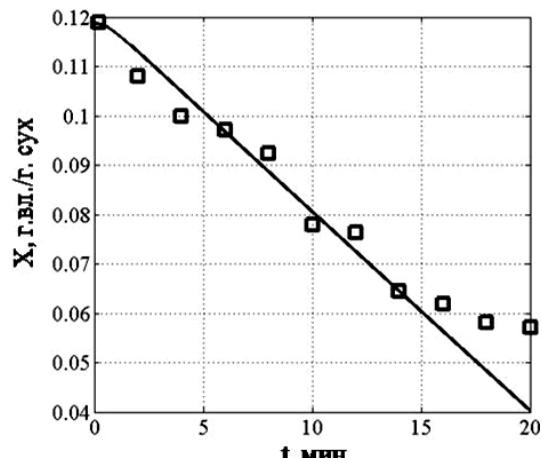


Рис. 1. Изменение влагосодержания частиц в процессе сушки при расходной скорости воздуха  $W_0 = 0,7$  м/с (точки – экспериментальные значения, линии – расчетные)

Fig.1. Experimental (points) and calculated (curve) data for particles moisture content during drying at comsumption air velocity of  $W_0 = 0,7$  m/s

Масса навески в аппарате составляла 336 г, высота неподвижного слоя  $H_0 = 55$  мм, начальное влагосодержание частиц составляло 0,12 г. вл./г. сух. В ходе проведения опыта через каждые 2 мин вставка с материалом извлекалась и взвешивалась, непосредственно перед извлечением делалась серия из 20 фотоснимков слоя (с частотой 20 кадров

за сек), которые анализировались при помощи программы Matlab (приложение Image Processing Toolbox) с целью определения расширения слоя.

На рис. 1 показано изменение влагосодержания во времени, расчетные и экспериментальные данные находятся в хорошем соответствии, однако, к концу времени наблюдения экспериментальная скорость сушки замедлилась, расчет же этого замедления не обнаруживает.

На рис. 2 представлено сравнение расчетного и экспериментального расширений слоя, показывающее достаточную для инженерных расчетов точность прогноза.

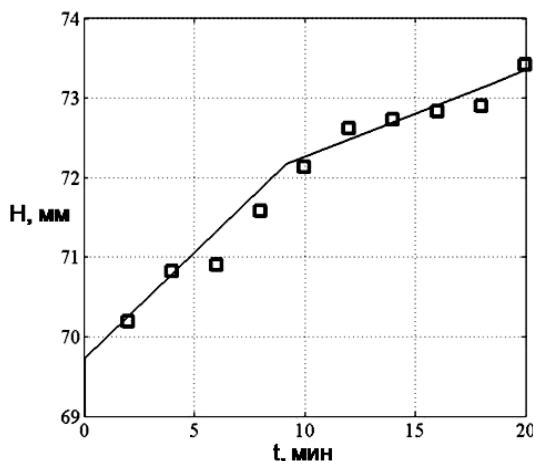


Рис. 2. Изменение высоты слоя частиц в процессе сушки при расходной скорости воздуха  $W_0=0,7$  м/с (точки – экспериментальные значения, линии – расчетные), высота неподвижного слоя  $H_0=55$  мм

Fig.2. The change in height of particle layer during the drying at consumption air velocity of  $W_0=0.7$  m/s (points – experimental data, curve – calculated values), the height of fixed layer is  $H_0=55$  mm

Таким образом, предложенная ячеичная модель в сочетании с эмпирическими зависимо-

стями (3) и (6) позволяет без дополнительных идентификационных процедур и с хорошей для инженерных расчетов точностью описывать процесс псевдоожижения и сушки оживленного материала. Вместе с тем сама модель не является следствием зависимостей (3) и (6), что дает основание рассматривать ее как достоверную научную основу компьютерного метода расчета процессов в псевдоожиженном слое.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта №14-01-31177 мол\_а.

## ЛИТЕРАТУРА

- Гартман Т.Н., Советин Ф.С. // Успехи в химии и хим. технологиях. 2012. Т. 26. № 11(140). С. 117-120; Gartman, T.N., Sovetin, F.S. // Uspekhi v khimii i khimicheskoi tekhnologii. 2012. V. 26. N 11(140). P. 117-120 (in Russian).
- Дворецкий С.И. // Вестн. ТГТУ. 2008. Т. 14. № 3. С. 584-589; Dvoretzkiy S.I. // Vestn. TGTU. 2008. V. 14. N 3. P. 584-589 (in Russian).
- Чернявская А.С., Бобков С.П. // Вестн. ИГЭУ. 2014. Вып. 4. С. 53–57; Chernyavskaya A.S., Bobkov S.P. // Vestn. IGEU. 2014. N 4. P. 53–57 (in Russian).
- Митрофанов А.В., Мизонов В.Е., Tannous K. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2015. Т. 58. Вып. 4. С. 75-78; Mitrofanov A.V., Mizonov V.E., Tannous K. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2015. V. 58. N 4. P. 75-78 (in Russian).
- Mizonov V., Mitrofanov A., Ogurtzov A., Tannous K. // Particulate Science and Technology: An International Journal. 2014. V. 32 N 2. P. 171 –178.
- Овчинников Л.Н. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2009. Т. 52. Вып. 7. С. 122-124; Ovchinnikov L.N. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2009. V. 52. N 7. P. 122-124 (in Russian).

В.С. Фролов\*, А.В. Богородский\*\*, В.Н. Блиничев\*, А.В. Ветюгов\*\*

## ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ СООТНОШЕНИЯ ОБЪЕМОВ МЕЛЮЩИХ ТЕЛ И МАТЕРИАЛА В НОВОЙ ВИБРОВРАЩАТЕЛЬНОЙ МЕЛЬНИЦЕ

(Ивановский государственный химико-технологический университет,

\*\*Филиал Московского государственного индустриального университета в г. Кинешме)

e-mail: [0.90\\_4@mail.ru](mailto:0.90_4@mail.ru)

*В данной работе представлена конструкция новой вибровращательной мельницы. Проведены экспериментальные исследования по измельчению речного песка в мельнице этого типа при различных соотношениях мелющих тел и измельчаемого материала. Показана зависимость степени измельчения речного песка от крупности исходного материала.*

**Ключевые слова:** измельчение, мельница, степень измельчения

### ВВЕДЕНИЕ

Главными задачами разработки и совершенствования аппаратов для диспергирования материалов являются интенсификация процесса измельчения, снижение энергозатрат, увеличение производительности и долговечности.

В связи с этим была разработана вибровращательная мельница, особенностью которой является использование сразу двух способов воздействия на материал: истирание и удар, в основном применяемые в шаровой мельнице, и высокочастотный удар и истирание, используемые при помоле в вибрационной мельнице. Конструктивные параметры мельницы представлены в таблице.

Вибровращательная мельница (рис. 1.) [1] работает следующим образом. Исходный материал и мелющие тела поступают в барабан мельницы 1 через загрузочно-разгрузочное отверстие 2. Торцевая крышка 3 изготовлена из прозрачного материала, что позволяет наблюдать движение мелющих тел и измельчаемого материала в барабане мельницы. В результате вращения барабана 1 исходный материал и мелющие тела поступают в верхнюю часть барабана до угла естественного откоса и падают вниз, измельчая материал посредством удара и истирания. Возможность использования независимо друг от друга, или совместно трех режимов измельчения (шаровой, вибрационный и вибровращательный режим), достигается благодаря применению трубчатого вала 5, внутри которого установлен вал барабана 4 на подшипниках 6, причем оси вращения этих валов смешены относительно друг друга на эксцентрикитет  $e$  равный 1,5 мм. После окончания процесса измельчения загрузочно-разгрузочное отверстие 2 устанавливают в нижнее положение. Готовый материал удаляется через загрузочно-разгрузочное отверстие 2, в котором расположено разделительное сито, за счет только вибрационных колебаний.

Частота вибрации барабана регулируется векторным преобразователем Е3-9100-003Н, а угловая скорость вращения самого барабана набором шкивов различного диаметра.

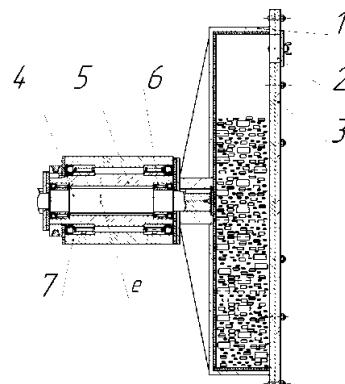


Рис. 1. Схема вибровращательной мельницы: 1 - барабан, 2 – загрузочно-разгрузочное отверстие; 3 - торцевая крышка, 4 - вал барабана, 5 - трубчатый вал, 6 - подшипники, 7 - корпус подшипников,  $e$  – эксцентрикитет

Fig. 1. Scheme of rotational-vibrational mill: 1 - drum 2 - loading and unloading opening; 3 - end cap, 4 - drum shaft, 5 - tubular shaft 6 - bearings, 7 - the case of bearings,  $e$  - eccentricity

**Таблица 1**  
**Технические характеристики вибровращательной мельницы**

**Table 1. Technical parameters of the rotational-vibrational mill**

Параметры	Значения параметров
Объем барабана, м <sup>3</sup>	0,025
Диаметр барабана, м	0,6
Ширина барабана, м	0,09
Диаметр загрузочно-разгрузочного отверстия, м	0,01
Диапазон угловой скорости вращения барабана, с <sup>-1</sup>	1-60
Диапазон частот вибрации барабана, с <sup>-1</sup>	1-50
Суммарная мощность двигателей, кВт	1,7

## МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В качестве измельчаемого материала был выбран речной песок, имеющий твердость по шкале Мооса 6-7 и содержащий:  $\text{SiO}_2$  – 75,0-94,0%,  $\text{FeO}_2+\text{Al}_2\text{O}_3$  – 2,6-4,2%,  $\text{CaO}$  – 0,5-2,0%,  $\text{MgO}$  – 0,0-0,4%,  $\text{SO}_2$  – 0,1-0,8%.

Ситовой анализ осуществлялся на стандартном наборе сит следующих размеров: 0,040; 0,050; 0,063; 0,100; 0,125; 0,250; 1,0; 3,0 мм.

Первоначально нами были проведены эксперименты по определению степени измельчения речного песка с исходной крупностью 3-1 мм при различных соотношениях по объему мелющих тел и измельчаемого материала: 1:2; 1:1; 2:1. При этом измельчение осуществлялось в течение 30 мин с частотой вибрации барабана 25 Гц и угловой скорости вращения 57 об/мин. В качестве мелющих тел были выбраны корундовые цильпебсы диаметром и высотой 20 мм, размер которых наиболее оптимален для данной конструкции мельницы [2]. Корундовые мелющие тела имеют следующие характеристики: содержание  $\text{Al}_2\text{O}_3$  – не менее 97%, плотность – не менее 3,75 г/см<sup>3</sup>, твердость по шкале Мооса 9 [3].

На рис. 2 показаны зависимости распределения частиц материала после измельчения.

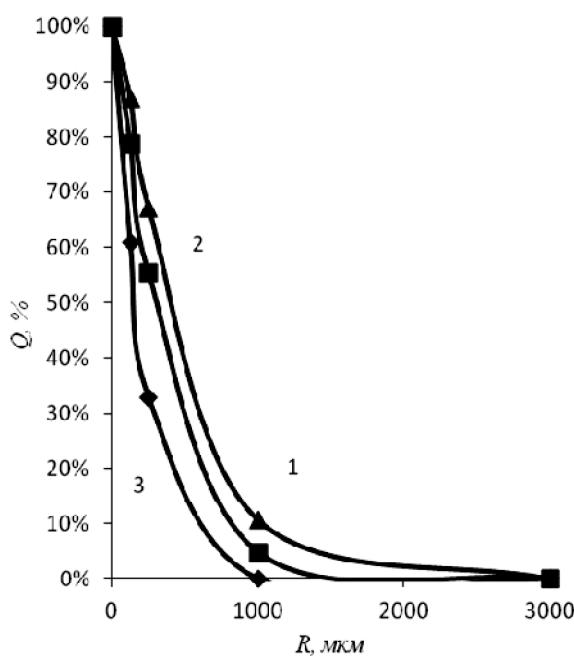


Рис. 2. Распределение размеров частиц после измельчения речного песка с исходным размером частиц 3-1 мм при соотношении объемов мелющих тел к измельчаемому материалу: 1 - 1:2; 2 - 1:1, 3 - 2:1; R – размер частиц; Q – количество материала

Fig. 2. The particle size distribution after grinding of river sand with a starting particle size of 3-1 mm at a volume ratio of grinding bodies to material under milling: 1 - 1:2; 2 - 1:1; 3 - 2:1; R - particle size; Q - quantity of material

Для идентификации результатов ситового анализа были взяты по две пробы из каждой партии речного песка для определения погрешности. Погрешность составила 1-2%, что связано с износом клеток сита, ошибками и неточностями проб, а также ошибками в процессе анализа.

Для каждого из опытов определяем степень измельчения материала по формуле:

$$i = \frac{D_{\text{исх}}}{d_{\text{изм}}} , \quad (1)$$

где  $D_{\text{исх}}$  – средний размер частиц исходного материала,  $d_{\text{изм}}$  – средний размер частиц измельченного материала.

$$i_{1:2} = \frac{1500}{470} = 3,2 ;$$

$$i_{1:1} = \frac{1500}{300} = 5 ;$$

$$i_{2:1} = \frac{1500}{150} = 10$$

Для исследования влияния крупности исходного материала на процесс измельчения был использован речной песок с размером частиц 1-0,5 мм. Опыт проводился при тех же условиях, что и в предыдущем эксперименте. Результаты опыта приведены на рис. 3.

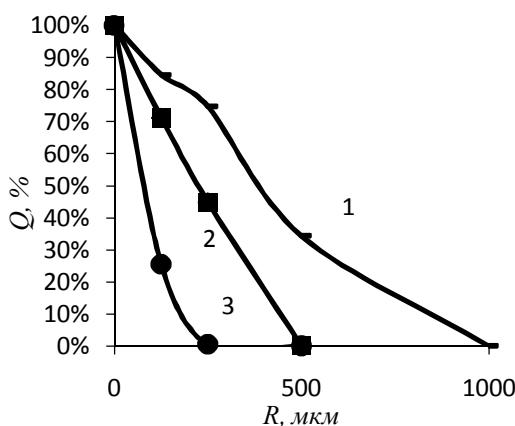


Рис. 3. Распределение размеров частиц после измельчения речного песка с исходным размером частиц 1-0,5 мм при соотношении объемов мелющих тел к измельчаемому материалу: 1 – 1:2; 2 – 1:1, 3 – 2:1

Fig. 3. The particle size distribution after grinding of river sand with a starting particle size of 1-0.5 mm at a volume ratio of grinding bodies to material under milling: 1 – 1:2; 2 – 1:1; 3 – 2:1

Вычисляем степень измельчения для каждого эксперимента:

$$i_{1:2} = \frac{750}{375} = 2 ;$$

$$i_{1:1} = \frac{750}{230} = 3,26 ;$$

$$i_{2:1} = \frac{750}{80} = 9,375$$

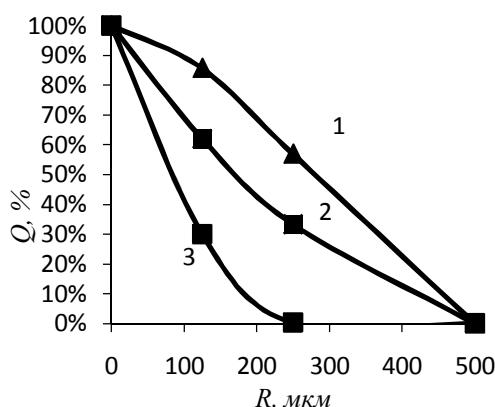


Рис. 4. Распределение размеров частиц после измельчения речного песка с исходным размером частиц 0,5-0,25 мм при соотношении объемов мелющих тел к измельчаемому материалу: 1 – 1:2; 2 – 1:1, 3 – 2:1

Fig. 4. The particle size distribution after grinding of river sand with a starting particle size of 0.5-0.25 mm at a volume ratio of grinding bodies to material under milling: 1 – 1:2; 2 – 1:1; 3 – 2:1

Определим степень измельчения для каждого эксперимента:

$$i_{1:2} = \frac{375}{280} = 1,34 ;$$

$$i_{1:1} = \frac{375}{170} = 2,2 ;$$

$$i_{2:1} = \frac{375}{80} = 4,69$$

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Сравнивая полученные данные можно прийти к выводу, что степень измельчения у более крупных частиц в несколько раз выше, это объясняется большим количеством дефектов в структуре материала, благоприятно влияющих на разру-

шение частиц, что согласуется с результатами работы [4]. Снижение интенсивности измельчения у мелких частиц также связано с тем, что большая часть энергии при этом расходуется на разрушение образующихся агрегированных частиц. Чем меньше размер измельчаемых частиц, тем больше они подвержены слипанию. Например, если при пропорции мелющих тел и материала 2:1, степень измельчения для частиц 3-0,5 мм примерно одинакова независимо от исходной крупности частиц, то при размерах частиц 0,5-0,25 мм она ниже в 2 раза. Также было замечено, что при соотношении 2:1 речной песок имеет наиболее однородный гранулометрический состав.

## ЛИТЕРАТУРА

- Фролов В.С., Блиничев В.Н., Богородский А.В., Ветюгов А.В. Патент РФ №141029. 2014; Frolov V.S., Blinichev V.N., Bogorodskiy A.V., Vetyugov A.V. RF Patent №141029. 2014 (in Russian).
- Фролов В.С., Богородский А.В., Ветюгов А.В., Блиничев В.Н. // Огнеупоры и технич. керамика. 2014. № 3. С. 41 – 43; Frolov V.S., Bogorodskiy A.V., Vetyugov A.V., Blinichev V.N. // Ogneupory i tekhnicheskaya keramika. 2014. N 3. P. 41 – 43 (in Rusian).
- Ветюгов А.В., Романов В.П., Богородский А.В., Безлекин В.А., Блиничев В.Н. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2011. Т. 54. Вып. 8. С. 105 – 108; Vetyugov A.V., Romanov V.P., Bogorodskiy A.V., Bezlekin V.A., Blinichev V.N. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2011. V. 54. N 8. P. 105 – 108 (in Rusian).
- Богородский А.В., Блиничев В.Н., Лапшин В.Б., Гуюмджян П.П. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1980. Т. 23. Вып. 5. С. 643-645; Bogorodskiy A.V., Blinichev V.N., Lapshin V.B., Guyumdzhan P.P. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 1980. V. 23. N 5. P. 643-645 (in Rusian).

Кафедра машин и аппаратов химических производств

**Н.С. Тангяриков\*, С.М. Турабжанов\*\*, А. Икромов\*\*, Н.Х. Мусулманов\*\*\***

## МАТЕМАТИЧЕСКОЕ ОПИСАНИЕ РЕАКТОРА СИНТЕЗА АЦЕТАЛЬДЕГИДА И АЦЕТОНА

(\*Джизакский политехнический институт,

\*\*Ташкентский химико-технологический институт,

\*\*\*Самаркандский государственный медицинский институт)

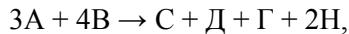
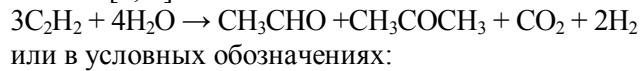
e-mail: [txti\\_info@edu.uz](mailto:txti_info@edu.uz)

*Предложена математическая модель процесса каталитической гидратации ацетилена с образованием ацетальдегида и ацетона в изотермическом реакторе идеального вытеснения. При описании гидратации были учтены процессы дезактивации катализатора.*

**Ключевые слова:** гидратация ацетилена, реактор идеального вытеснения

Реактор синтеза ацетальдегида и ацетона можно рассматривать как аппарат идеального вытеснения [1-3]. При составлении математического описания реактора рассматривался изотермический режим проведения процесса синтеза ( $360 \pm 10^\circ\text{C}$ ) [4-6].

Образование ацетальдегида и ацетона из ацетилена и воды в общем виде описывается уравнением [7, 8]:



где A – ацетилен; B – вода; C – ацетальдегид; D – ацетон; Г – диоксид углерода; H – водород.

Для реактора идеального вытеснения уравнение материального баланса по реагирующему веществу имеет вид:

$$-\frac{X}{S_{0V}} \cdot \frac{d(UA)}{dX} = W + \frac{X}{S_{0V}} \cdot \frac{dA}{dt},$$

где  $S_{0V}$  – площадь поверхности единицы объема катализатора,  $\text{m}^2/\text{м}^3$ ; A – текущая концентрация ацетилена,  $\text{моль}/\text{м}^3$ ; U – скорость смеси газов (смесь ацетилена и водяного пара) в реакторе,  $\text{м}/\text{с}$ ; W – скорость расхода ацетилена в реакцию,  $\text{моль}/\text{м}^2\cdot\text{с}$ ; X – координата элементарного объема.

При достижении в реакторе стационарного состояния:

$$\frac{dA}{dt} = 0,$$

и уравнение приобретает следующий вид:

$$W = \frac{X}{S_{0V}} \cdot \frac{d(UA)}{dX}.$$

Скорость реакции расходования ацетилена описывается уравнением:

$$W = K e^{-\frac{E}{RT}},$$

где E – энергия активации, Дж/моль; K – параметр, характеризующий активность катализатора,  $\text{м}/\text{с}$ .

В процессе работы катализатора происходит его дезактивация вследствие отложения на его

поверхности смолистых продуктов. Было предположено, что скорость дезактивации катализатора пропорциональна скорости конверсии ацетилена. Это практически означает, что на образование побочных продуктов расходуется фиксированная доля прореагировавшего ацетилена.

Исходя из этих предположений, уравнение, отражающее процесс дезактивации катализатора, принимает следующий вид:

$$\frac{dK}{dt} = -K^1 W,$$

где  $K^1$  – константа дезактивации катализатора,  $\text{м}^3/\text{моль}\cdot\text{с}$ .

Для описания зависимости скорости смеси газов в реакторе от текущей концентрации ацетилена используется уравнение неразрывности потоков:

$$\rho_0 \cdot U_0 = \rho \cdot U,$$

где  $U_0$  – скорость подачи исходной смеси газов в реакторе,  $\text{м}/\text{с}$ ;  $\rho_0$  – плотность смеси газов на входе в реактор,  $\text{кг}/\text{м}^3$ ;  $\rho$  – плотность смеси газов в реакторе,  $\text{кг}/\text{м}^3$ .

Из уравнения следует что

$$U = \frac{\rho_0 U_0}{\rho}.$$

Чтобы получить отношение  $\rho_0/\rho$ , запишем уравнение стехиометрического баланса для процесса синтеза ацетальдегида и ацетона:

$$B = b_0 - \frac{1}{3}(a_0 - a),$$

$$d = h \frac{2}{3}(a_0 - a),$$

где  $a_0$ ,  $b_0$  – количество молей ацетилена воды, поступающих в реактор в единицу времени,  $\text{моль}/\text{с}$ ;  $a$ ,  $b$ ,  $d$ ,  $h$  – количество молей ацетилена, воды, водорода и  $\text{CO}_2$  проходящих через сечение реактора в единицу времени,  $\text{моль}/\text{с}$ .

Обозначим:

$$A_0 = \frac{a_0}{V_0}; B_0 = \frac{b_0}{V_0}; A = \frac{a}{V};$$

$$B = \frac{b}{V}; H = \frac{h}{V}; D = \frac{d}{V},$$

где  $V_0$  – объем газовой смеси, входящий в реактор в единицу времени, м<sup>3</sup>/с;  $V$  – объем газовой смеси, проходящий через сечение реактора в единицу времени, м<sup>3</sup>/с.

Считая, что давление по длине реактора фактически не меняется, можно записать:

$$A_0 + B_0 = A + B + C + D + F$$

С учетом вышеприведенных уравнений и обозначений имеем:

$$\begin{aligned} B &= B_0 + \frac{V_0}{V} - \frac{1}{3} \left( A_0 \frac{V_0}{V} - A \right), \\ D &= \frac{1}{3} \left( A_0 \frac{V_0}{V} - A \right), \\ H &= \frac{1}{3} \left( A_0 \frac{V_0}{V} - A \right), \\ F &= \frac{1}{3} \left( A_0 \frac{V_0}{V} - A \right). \end{aligned}$$

Используя закон сохранения масс, получаем:

$$\rho_0 U_0 = \rho U; \quad \frac{\rho}{\rho_0} = \frac{U_0}{U}.$$

Для упрощения записи введем следующие обозначения:

$$\begin{aligned} \beta &= (A_0 + 3B_0)U_0, \\ \gamma &= 3A_0 + 3B_0. \end{aligned}$$

Тогда

$$U = \frac{\beta}{\gamma - 2A}.$$

Таким образом, для математического описания были использованы уравнение материального баланса по реагирующему веществу для реактора идеального вытеснения, уравнение, отражающее процесс дезактивации катализатора, уравнение неразрывности потока, уравнение стехиометрического баланса, уравнение, полученное как следствие закона Авогадро для изотермического процесса.

Комбинируя эти уравнения, получим:

$$\frac{dA}{A(2A - \gamma)^2} = -\frac{K \cdot \exp(-E/RT)}{K'_2 \beta \gamma} dx,$$

где

$$K'_2 = \frac{2e}{S_{0V}}$$

Таким образом, система уравнений математической модели процесса в изометрическом случае имеет вид:

$$\begin{aligned} \frac{dA}{A(2A - \gamma)^2} &= -\frac{K \cdot \exp(-E/RT)}{K'_2 \gamma} \\ A|0, t| &= A_0 \\ K|x, 0| &= K_0 \end{aligned}$$

Для решения этой системы необходимо получить численные значения констант  $E$ ,  $K^1$ ,  $K_0$ .

Энергия активации  $E$  для реакции гидратации ацетилена определена расчетным путем и составляет  $E = 75000$  Дж/моль.

Для определения констант  $K^1$ ,  $K_0$  используется усредненный по длине реактора параметр:

$$\begin{aligned} \ln \frac{(2A - \gamma)A_0}{(2A_0 - \gamma)A} + \frac{2\gamma(A_0 - A)}{(2A - \gamma) \cdot (2A_0 - \gamma)} &= \\ = \frac{\gamma \cdot \exp^{-E/RT}}{K'_2 B} Kx, \\ \frac{dK}{dt} &= \frac{K'}{S} Sw \cdot dS, \end{aligned}$$

где  $S$  – площадь поверхности катализатора.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Кафаров В.В., Перов В.Л., Мешалкин В.П. Принципы математического моделирования химико-технологических систем. М.: Химия. 1974. 352 с.;  
Kafarov V.V., Perov V.L., Meshalkin V.P. Principles of mathematical modeling of chemical-technological systems. M.: Khimiya. 1974. 352 p. (in Russian).
2. Кутепов А.М., Бондарева Т.И., Беренгертен М.Г. Общая химическая технология. М.: Высшая школа. 1985. 448 с.;  
Kutepov A.M., Bondareva T.I., Berengerten M.G. General chemical technology. M.: Vysshaya shkola. 1985. 448 p. (in Russian).
3. Черных С.П. Новые процессы органического синтеза. М.: Химия. 1989. 400 с.;  
Chernykh S.P. New processes of organic synthesis. M.: Khimiya. 1989. 400 p. (in Russian).
4. Икрамов А., Коротеев А.В., Батиров Б.Б. // Хим технол. 2006. № 1. С. 17–21;  
Ikramov A., Koroteev A.V., Batirov B.B. // Khim. Tekhnol. 2006. N 1. P. 17–21 (in Russian).
5. Турабжанов С.М., Коротеев А.В. // Вестник ТГТУ. 2001. № 1. С. 24–28;  
Turabzhanov S.M., Koroteev A.V. // Vestnik TGTU. 2001. N 1. P. 24–28 (in Russian).
6. Турабжанов С.М., Тангариков Н.С., Юсупов Д., Икрамов А., Юсупов Б.Д. // Вестник ТГТУ. 2006. № 3. С. 114–118;  
Turabzhanov S.M., Tangarikov N.S., Yusupov D., Ikramov A., Yusupov B.D. // Vestnik TGTU. 2006. N 3. P. 114–118 (in Russian).
7. Carey F.A., Sundberg R.J. Advanced Organic Chemistry. Part B: Reactions and Synthesis. New York: Springer Science. 2007. 321 p.
8. Haines A.H. Methods of the oxidation of organic compounds. Alkanes, alkenes, and arenes. London: Academic Press. 1987. 320 p.

Р.О. Волошин, Ю.П. Ясьян

## АНАЛИЗ И ПЕРСПЕКТИВЫ ПРИМЕНЕНИЯ АЛКИЛПЕРОКСИДОВ В КАЧЕСТВЕ ПРОМОТОРОВ ВОСПЛАМЕНЕНИЯ

(Кубанский государственный технологический университет)  
e-mail: r.voloshin@bk.ru, rttmm@mail.ru

*Описаны способы повышения цетановых чисел дизельных топлив. Перечислены преимущества и недостатки основных промоторов воспламенения – алкилпероксидов и алкилнитратов. Представлены результаты воздействия дитретбутилпероксида на цетановое число образцов дизельных топлив. Проведены исследования по способности полифункциональной присадки ЦДП улучшать воспламеняемость топлив. Исследована стабильность дизельного топлива при длительном хранении после введения в него присадки ЦДП.*

**Ключевые слова:** цетановое число, дизельное топливо, алкилпероксиды, алкилнитраты, дитретбутилпероксид

Цетановое число – один из важнейших показателей качества дизельного топлива (ДТ), характеризующий его способность к самовоспламенению в камере сгорания. По мере совершенствования технологий в двигателях внутреннего сгорания к топливам предъявляются все более высокие технические требования, направленные на обеспечение высокой надежности и топливной экономичности. Так, в действующем Техническом регламенте Таможенного союза ТР ТС 013/2011 к ДТ умеренного климата обозначено минимальное значение цетанового числа (ЦЧ), равное 51 единице. При этом большая часть прямогонных ДТ топлив РФ имеет показатели ЦЧ порядка 48-50 единиц. Для решения данной проблемы и доведения качества ДТ до регламентируемых значений существует несколько способов:

- деароматизация ДТ с извлечением ароматических углеводородов, обладающих самыми низкими ЦЧ;
- повышение точки начала кипения дизельного топлива на установках атмосферно-вакуумной перегонки нефти и гидроочистки;
- увеличение доли установок гидрокрекинга (ЦЧ до 60) и уменьшение доли установок катокрекинга (ЦЧ около 40-43);
- введение специальных присадок.

На наш взгляд именно введение присадок является экономически более эффективным способ повышения ЦЧ.

По итогам 2014 г. в России произведено 77,3 млн. тонн ДТ, и объемы переработки, как и соответствующие объемы необходимых к ним присадок, продолжают расти: увеличение составило 7,4% по сравнению с 2013 г. Для данного количества ДТ потребность в цетаноповышающих присадках оценивается в 12 тыс. т/г, при этом отече-

ственный производитель на данный момент выпускает только 4 тыс. т присадок в год, остальные 65% потребности закрываются импортными поставками [1].

Существует два основных типа цетаноповышающих присадок, способствующих улучшению воспламеняемости за счет легкого распада молекул по связям О-Н и О-О: алкилнитраты и алкилпероксиды. Все цетаноповышающие присадки, применяемые в России, являются алкилнитратами (циклогексилнитрат, изопропилнитрат, 2-этилгексилнитрат). При этом по всем эксплуатационным характеристикам алкилнитраты уступают алкилпероксидам: при равной эффективности первые токсичны, ускоряют окисление и осмоление топлива, ухудшают эффективность противоизносных присадок, коррозионно агрессивны к металлам, разлагаются при хранении, увеличивают содержание азота в ДТ, склонны к снижению собственной эффективности при длительном хранении топлива. Единственным плюсом алкилнитратов, позволившим им занять практически весь рынок, является их в 1,8-2,0 раза более низкая стоимость. Эффективность присадок на базе алкилнитратов составляет 0,8-1,2 единицы прироста ЦЧ на каждые 0,05% присадки [2].

Однако все большее внимание общественности к защите окружающей среды и необходимости снижения влияния автотранспорта на уровень ее загрязнения приводят к введению все более жестких не только технических, но и экологических требований к топливам и запрету на введение в них ряда токсичных и опасных веществ. Так, тетраэтилсвинец в связи с его дешевизной и высокой эффективностью активно применялся в качестве антидетонатора к автомобильным бензинам с 1923 по 2000 г., но в итоге был запрещен. Метил-

третбутиловый эфир (МТБЭ) – эффективная октаноповышающая добавка, широко применяемая в Европе и РФ, но опять же из за вредного воздействия на грунтовые воды запрещена в США. Монометиланилин – токсичный, но эффективный антидетонатор, (рабочие концентрации в 8-10 раз ниже, чем у МТБЭ), в настоящее время запрещен в Европе, в РФ запрещен к применению после 31.12.2015 г. На текущий момент нельзя исключать возможность ввода запрета или частичного ограничения на применение алкилнитратов [3].

С учетом вышесказанного при разработке полифункциональной присадки ЦДП (цетаноповышающей, депрессорно-диспергирующей, противоизносной) одновременно улучшающей низкотемпературные, противоизносные свойства ДТ, их седиментационную устойчивость и воспламеняемость, в качестве активного действующего компонента, увеличивающего цетановое число ДТ, были выбраны именно перспективные «присадки будущего» – алкилпероксиды. При проведении исследования созданы композиции ЦДП с различными пропорциями действующих компонентов: дитретбутилпероксида (ДТБП), низкомолекулярного полимера этилена с пропиленом (ПЭП), алкиламина итаконовой кислоты (АИК) и жирных кислот таловых масел (ЖКТМ), представленные в табл. 1.

**Таблица 1**

**Состав присадки ЦДП**

**Table 1. Chemical composition of CDP additive**

№ композиции	Содержание компонента, % масс			
	ДТБП	ПЭП	АИК	ЖКТМ
ЦДП №1	60	19,25	19,25	1,5
ЦДП №2	65	16	16	3
ЦДП №3	40	27,5	27,5	5

Эксперименты проводились на двух значительно отличающихся друг от друга образцах дизельного топлива (ОДТ), основные характеристики которых представлены в табл. 2.

**Таблица 2**

**Характеристики образцов дизельного топлива**

**Table 2. Characteristics of samples of diesel fuels**

Наименование показателя	ОДТ №1	ОДТ №2
Цетановое число, единицы	52,3	48,3
Плотность при 15 °C, кг/м3	841	835
Содержание серы, мг/кг	0,001	0,188
Температура вспышки в закрытом тигле, °C, выше	74	69

Для анализа эффективности действия присадки ЦДП в различных концентрациях было принято решение провести исследования по спо-

собности ЦДП повышать значения ЦЧ до 55 единиц. Кроме того, существенная часть ДТ,рабатываемого в России, экспортится (57%) и по требованию покупателя значения ЦЧ могут быть увеличены: например, по рекомендациям Всемирной топливной хартии.

**Таблица 3**

**Влияние ДТБП и ЦДП на цетановое число**

**Table 3. DTBP and CDP's effects on cetane number**

Наименование композиции присадки	Концентрация присадки, %	Значение ЦЧ, ед.	
		ОДТ №1	ОДТ №2
ДТБП	0	52,3	48,3
	0,1	54,4	50,3
	0,2	56,6	52,2
	0,3	58,4	54,6
ЦДП-1	0,05	52,9	-
	0,1	53,7	49,6
	0,2	55,8	51,3
	0,4	-	55,1
	0,6	-	58,5
ЦДП-2	0,05	53,0	-
	0,1	54,1	49,5
	0,2	55,8	51,1
	0,4	-	55,5
	0,6	-	58,4
ЦДП-3	0,05	53,0	-
	0,1	53,5	49,2
	0,2	54,3	50,3
	0,3	55,4	51,5
	0,6	-	55,6

По результатам экспериментов введение 0,1% ДТБП повышает ЦЧ на 2 единицы в обоих образцах ДТ, что примерно соответствует эффективности алкилнитратов.

По представленным результатам, а также по комплексному влиянию присадок ЦДП №1-3 на седиментационную устойчивость ДТ, противоизносные и низкотемпературные характеристики была выбрана присадка ЦДП №2, как обладающая наиболее сбалансированным воздействием на улучшение характеристик топлива.

С учетом того, что концентрация ДТБП в ЦДП №2 составляет 65%, можно подсчитать его чистую эффективность в композиции: 2,4-2,7 единицы на каждые 0,1% ДТБП. Таким образом, выявлен синергетический эффект (20-30%) в части воздействия ДТБП на увеличение цетанового числа топлив. Данный эффект можно объяснить уменьшением частиц топливо дисперсной системы в результате воздействия диспергирующего компонента присадки и более равномерного распределения молекул алкилпероксида во всем объеме ДТ, положительно влияющего на процесс воспламенения.

Также одним из существенных минусов алкилнитратов является то, что топлива, полученные с их применением, постепенно снижают свою эффективность из-за снижения концентрации присадки вследствие ее окисления при взаимодействии с углеводородами. При длительном хранении (более 6 мес) происходит уменьшение ЦЧ топлива на величину до 4-6 единиц. Для присадки ЦДП №2, введенной в ОДТ №1 и ОДТ №2 в максимальных концентрациях (0,3% и 0,6% соответственно), были измерены значения ЦЧ через 3, 6 и 8 мес после ввода присадки в топливо. Образцы хранились в герметично закрытой таре без доступа воздуха и света при температуре 20-22 °C. Снижения ЦЧ не выявлено, что является еще одним аргументом в пользу использования именно алкилпероксидов.

**Таблица 4**  
**Изменение цетановых чисел при хранении**  
**Table 4. Changing the cetane numbers during storage**

Концентрация присадки ЦДП-2	Значение ЦЧ			
	Через 24 ч	Через 3 мес	Через 6 мес	Через 8 мес
0,3% в ОДТ №1	57,5	57,7	57,6	57,3
0,6% в ОДТ №2	58,4	58,3	58,6	58,4

С учетом вышеизложенного, мы считаем, что в будущем стоит рассмотреть возможность использования алкилпероксидов в качестве промоторов воспламенения, имеющих целый ряд преимуществ перед алкилнитратами. А их более

высокую стоимость можно снизить, грамотно комбинируя их с присадками других групп, стараясь при этом достичь синергетического эффекта. Также стоит обратить внимание на то, что введение алкилпероксидов не ухудшает действия противоизносных присадок, что также положительно сказывается на итоговой цене ДТ. А для ряда объектов, расположенных в северных и восточных регионах РФ (например, Камчатский край, буровые, метео- и геолого-разведывательные станции), стабильное сообщение с которыми отсутствует или прерывается на длительные промежутки времени, будет экономически обоснованным использование ДТ именно с алкилпероксидами, не приводящими к снижению ЦЧ при хранении и соответствующему перерасходу присадки.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. **Капустин В.М.** Корректировка программы модернизации НПЗ России и роль высокооктановых добавок в переходе на бензин АИ-95. / Сб. тр. Будущее рынка топливных присадок. М. 2015. Т. 1. С. 2.;  
**Kapustin V.M.** Correction of program of Russian refineries and role of high-octane additives at transition to AI-95 gasoline // Collection Future of market of fuel additives M.: 2015. V. 1. P. 2. (in Russian)
2. **Данилов А.М.** Применение присадок в топливах. СПб.: Химиздат. 2010. 356 с.;  
**Danilov A.M.** The use of additives in fuels. SPb.: Khimizdat. 2010. 356 p. (in Russian).
3. **Капустин В.М.** Технология производства автомобильных бензинов. М.: Химия. 2015. 256 с.;  
**Kapustin V.M.** Production technology of motor gasoline. M.: Khimiya. 2015. 256 p. (in Russian).

Кафедра технологии нефти и экологии

А.А. Мирзоева, С.А. Агаева

## ЭЛЕКТРООСАЖЕДНИЕ СЕЛЕНА ИЗ ЩЕЛОЧНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

(Институт катализа и неорганической химии им. М.Ф. Нагиева НАН Азербайджана)  
e-mail: [iradam@rabler.ru](mailto:iradam@rabler.ru)

**Установлено, что в щелочных электролитах восстановление селенит-иона проходит до селенид-иона ( $\text{Se}^{2-}$ ) по реакции:  $\text{SeO}_3^{2-} + 6\text{e}^- + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Se}^{2-} + 6\text{OH}^-$ . В анодном процессе возможно получение элементарного селена при использовании щелочных электролитов, содержащих  $\text{SeO}_3^{2-}$  различных концентраций. Установлена зависимость анодного процесса от температуры, концентрации электролита и плотности тока. Показано, что этим методом можно получать элементарный Se с чистотой 99,9%.**

**Ключевые слова:** элементарный селен, щелочной электролит, электроосаждение, анодный процесс, катодный процесс.

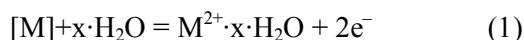
## ВВЕДЕНИЕ

В работе кратко описано электроосаждение селена из щелочных электролитов. Селен обладает рядом ценных свойств, благодаря чему он нашел широкое применение в различных областях современной техники.

В полупроводниковой и ряде других областей техники используют селен высокой чистоты. Обычный технический селен получают различными химическими методами из отходов металлургической и целлюлозной промышленности [1, 2]. Эти отходы весьма сложны по составу. В процессе их переработки в составе селена обязательно содержится ряд примесей (S, Te, Bi, Ag, Pb и др.) в виде селенидов. Эти трудноподдающиеся контролю примеси сильно понижают ценные электрофизические свойства селена.

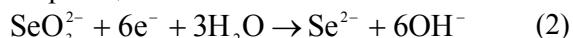
С повышением степени чистоты селена выявляются его основные свойства и расширяется область применения. Получение селена высокой степени чистоты, удовлетворяющей требованиям современной техники, одним методом невозможно. На практике в рафинировании селена применяют различные физические и химические методы. Физические методы применяются в последних стадиях очистки. Химические методы очистки селена состоят в основном из получения водных растворов селенистой кислоты и восстановления его до элементарного селена.

Целью настоящей работы является электроосаждение селена из щелочных электролитов. Общую реакцию анодного растворения металла, если образуются простые и гидратированные ионы, можно записать в виде уравнения



## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Как отмечалось [1], в щелочных электролитах при катодном процессе выделение селена на электроде не наблюдается, а в растворе протекает восстановление селенит-иона до селенида  $[\text{Se}^{2-}]$  согласно реакции:



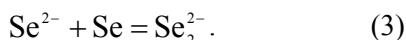
Если действительно при электролизе щелочных растворов четырехвалентного селена получаются ионы селенида, то при анодном процессе должен легко выделяться селен в элементарном виде.

С целью выяснения возможности выделения селена в вышеуказанных условиях подробно исследовалось электролитическое поведение селена в растворах натриевой щелочи. При этом электролитом служил раствор натриевой щелочи, содержащий различные концентрации двуокиси селена. Катодом служила графитовая пластинка, а в качестве анода применяли графитовый стержень. Электролиз проводили при различных плотностях тока  $i_a = 50-60 \text{ mA/cm}^2$ , температура электролита  $t=50-60^\circ\text{C}$  и перемешивание электролита во время электролиза осуществлялось механической мешалкой со скоростью 500–600 об/мин, расход электроэнергии – 3,0÷3,5 кВт·ч/кг. Электролиз проводили при различных концентрациях щелочи. Выход по току составил 100%.

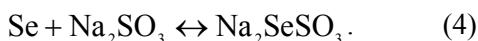
Во время катодного процесса на катоде селен в элементарном состоянии не выделяется, а окраска электролита через 10–15 мин после начала электролиза меняется от прозрачной до темно-красной. Изменение окраски электролита происходит вследствие окисления селенид-иона, который в растворе появляется в результате катодного восстановления селенит-ионов. Если в процессе

катодной реакции образуется селенид-ион, то при добавлении в электролит окислителя должна происходить бурная окислительно-восстановительная реакция. Действительно, фиолетовый цвет растворов  $\text{KMnO}_4$  при добавлении раствора, полученного после проведения электролиза, сразу обесцвечивается. Если в процессе электролиза действительно образуются ионы  $\text{Se}^{2-}$ , то титрованием селенсодержащего раствора до и после электролиза раствором перманганата калия можно определить количество селена, который получается в виде селенида [3].

В процессе электролиза щелочных селенсодержащих электролитов образуется селенид-ион, который в дальнейшем реагирует с селеном, образуя полиселенид. Полиселенид может образовываться только вследствие взаимодействия селенида с элементарным селеном, согласно реакции:



Добавление в электролит ( $0,5 \div 1,2$ ) г/л  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  приводит к увеличению содержания серы в электролитических осадках селена, а также растворению элементарного селена в электролите по реакции:



Опыты показали, что в составе электролитических осадков селена содержание серы увеличивается с увеличением концентрации сульфита натрия в электролите. Наличие в электролите ( $0,5 \div 1,2$ ) г/л  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  при обычной температуре не оказывает заметного влияния на процесс электролиза.

Определены количества  $\text{Se}^{2-}$  и  $\text{Se}^0$ , образующиеся в процессе электролиза. Данные приведены в таблице.

**Таблица**  
**Зависимость количеств  $\text{Se}^{2-}$  и  $\text{Se}^0$  от температуры и плотности тока**

**Table. The dependence of  $\text{Se}^{2-}$  and  $\text{Se}^0$  amounts on the temperature and current density**

Плотность тока, $\text{mA}/\text{cm}^2$	$i_a = 20$			$i_a = 40$		
	90	70	30	90	70	30
$\text{Se}^{2-}$ , мг/мл	0,25	0,65	0,85	0,84	0,69	0,65
$\text{Se}^0$ , мг/мл	8,24	7,86	7,015	18,7	19,15	15,6
Сера в селеновых осадках, %	меньше 0,02					

Примечание: электролит, моль/л - ( $0,63 \div 1,0$ )  $\text{Se}+1.25\text{NaOH}+0,04\text{Na}_2\text{SO}_3$ . Продолжительность электролиза 3 ч, катод - графитовая пластина, анод - графитовый стержень  
Note: electrolyte, mol/L - ( $0,63 \div 1,0$ )  $\text{Se}+1.25\text{NaOH}+0,04\text{Na}_2\text{SO}_3$ . Duration of electrolysis is 3 h, the cathode - graphite plate, anode - graphite rod

Растворы, полученные после катодного восстановления, подвергали анодному окислению. При этом селен выделяется в элементарном состоянии благодаря окислению селенид-ионов. При анодном процессе в результате окисления селенида на электроде выделяется более чистый селен с чистотой 99,9% [4].

Проведены поляризационные измерения [3,4]. Для предотвращения окисления  $\text{Se}^{2-}$  под действием кислорода в электролите добавлялся  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ . В большинстве случаев на катодных поляризационных кривых (рис.1) имеются два участка. На втором участке восстановление селена протекает в режиме предельного тока. При малых плотностях тока  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  не оказывает заметного влияния на катодный процесс, а сильно влияет на анодный процесс во всем интервале использованных плотностей тока. Очевидно, на аноде, кроме окисления селена, протекает еще окисление сульфита до сульфата.

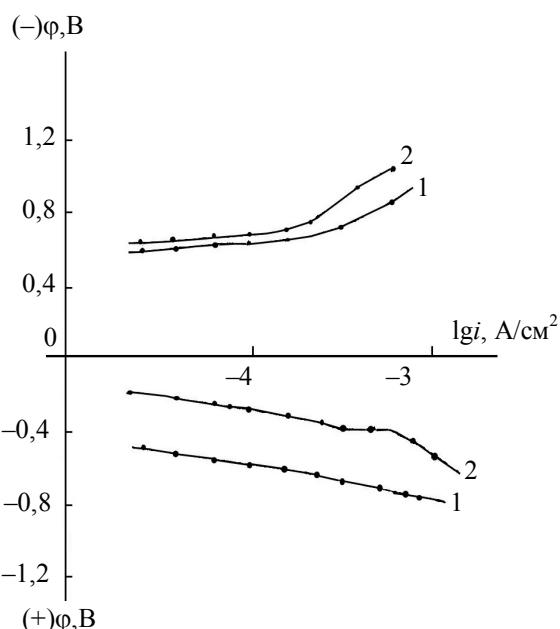


Рис. 1. Поляризационные кривые селена в щелочных растворах. Электролит, моль/л:  $t = 700^\circ\text{C}$ . 1 –  $0,07\text{Se}+1.04\text{NaOH}$ , 2 –  $0,07\text{Se}+1.04\text{NaOH}+0,05\text{Na}_2\text{SO}_3$

Fig. 1. Polarization curves of selenium in alkaline solutions. Electrolyte, mole/L:  $t = 700^\circ\text{C}$ . 1 –  $0,07\text{Se}+1.04\text{NaOH}$ , 2 –  $0,07\text{Se}+1.04\text{NaOH}+0,05\text{Na}_2\text{SO}_3$

Исходный раствор содержал селен в виде  $\text{SeO}_2$ , в процессе поляризации происходит катодное осаждение селена в элементарном виде, что отражено на графике.

#### ВЫВОДЫ

Изучено электролитическое осаждение селена из щелочных электролитов. Показано, что в

результате катодного восстановления селенит-ионов возникают ионы селенида. При анодном процессе в результате окисления селенида на электроде выделяется элементарный селен чистотой 99,9%.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Кудрявцев А.А. Химия и технология селена и теллура. М.: Гос. Изд. Выssh. шк. 1961. С. 24–26;  
**Kudravtsev A.A.** Chemistry and technology of selenium and tellurium. M.: Gos. Izd. Vyssh. shkola. 1961. P.24-26 (in Russian).
2. Баешов А.Б., Журинов М.Ж., Жданов С.И. Электрохимия селена, теллура и полония. Алма-Ата: Наука. 1989. С. 18–22;  
**Baeshov A.B., Zhurinov M.Zh., Zhdanov S.I.** Electrochemistry of of selenium, tellurium, and polonium. Alma-Ata: Nauka. 1989. P. 18–22 (in Russian).
3. Салахова Э.А. // Изв. вузов. Химия и хим. технологии. 2002. Т. 45. Вып. 1. С. 42–44;  
**Salakhova E.A.** // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2002. V. 45. N 1. P. 42–44 (in Russian).
4. Мирзоева А.А. // Ученые записки АзТУ. 2012. № 31. С. 116–118.;  
**Mirzoeva A.A.** // Uchenye zapiski AzTU. 2012. N 31. P. 116-118 (in Russian).

УДК 576.8

**В.А. Холоднов, М.Ю. Лебедева**

## МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ВОДНО-ЭКОЛОГИЧЕСКОГО ПРОЦЕССА ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ ВЛИЯНИЯ ВЫПУСКА СТОЧНЫХ ВОД ПРОМЫШЛЕННОГО ПРЕДПРИЯТИЯ В РЕКУ

(Санкт-Петербургский государственный технологический институт (Технический университет),  
Национальный исследовательский университет «МЭИ» (филиал, г. Смоленск))  
e-mail: [holodnow@yandex.ru](mailto:holodnow@yandex.ru); [marilieb@yandex.ru](mailto:marilieb@yandex.ru))

*В статье исследовано влияние выпуска сточных вод промышленных предприятий на степень загрязнения воды в реке города. На основе математической модели рассматриваемого процесса с помощью системы компьютерной математики Mathcad рассматривается стационарный неконсервативный перенос загрязняющих веществ, и оцениваются изменения концентраций растворенного кислорода, биохимической потребности кислорода и нитратов по длине реки при различных возмущениях параметров выпуска сточных вод промышленными предприятиями.*

**Ключевые слова:** сточные воды, концентрация растворенного кислорода, дефицит кислорода, биохимическая потребность кислорода, концентрация нитратов

В настоящее время большое внимание уделяется вопросам изучения закономерностей формирования и прогнозирования водных ресурсов. Все более значимыми становятся проблемы их рационального использования и защиты от загрязнения, разрешения конфликтных ситуаций между водопользователями. Полезным и конструктивным элементом успешного решения нестандартных задач, связанных с прогнозом последствий антропогенного воздействия на окружающую среду, может стать разработка математических моделей, предназначенных для приближенной оценки динамики распределения в реке загрязняющих воду ингредиентов, и позволяющих системно организовать имеющуюся информацию [1].

Нами проведено исследование влияния выпуска сточных вод промышленного предприятия в реку на концентрации загрязняющих веществ (ЗВ).

Для достижения поставленной цели были решены следующие задачи:

- составлена математическая модель процесса, состоящая из системы обыкновенных дифференциальных уравнений, отражающая изменения по длине реки концентраций дефицита кислорода и нитратов, а также концентрации суммарного содержания в воде органических веществ;

- изучено влияние различных факторов на экологию реки с помощью вычислительного эксперимента.

Объектом исследования в работе является модель участка реки, расположенного ниже по течению от точечного источника загрязняющих веществ. Предполагается, что сточные воды содержат два вида ЗВ, а именно: нитраты (N) и органику (S), измеряемую в единицах БПК (биохимической потребности в кислороде). Исследуется процесс стационарного неконсервативного переноса ЗВ, когда в каждом сечении реки сохраняются постоянные значения расхода воды и концентраций ЗВ, а все изменения происходят только по длине реки. Время, в течение которого рассматривается состояние воды в реке, составляет 20 сут.

На рис. 1 представлена схема объекта исследования[3].

Поскольку сточные воды отличаются от речной воды температурой, биохимической потребностью кислорода (БПК (S) – показатель качества воды, характеризующий суммарное содержание в воде органических веществ), концентрациями растворенного кислорода (DO) и нитратов (N), то при моделировании были учтены описанные ниже допущения.

1) Минимальное содержание растворенного кислорода для нормальной жизнедеятельности микроорганизмов составляет 2 мг/л.

2) Природные воды имеют невысокие показатели БПК (обычно их БПК не превышает 0,5–2 мг/л). Более высокие показатели БПК указывают на загрязнение природных вод. Наибольшую са-

нитарную опасность представляют загрязнения органического происхождения.

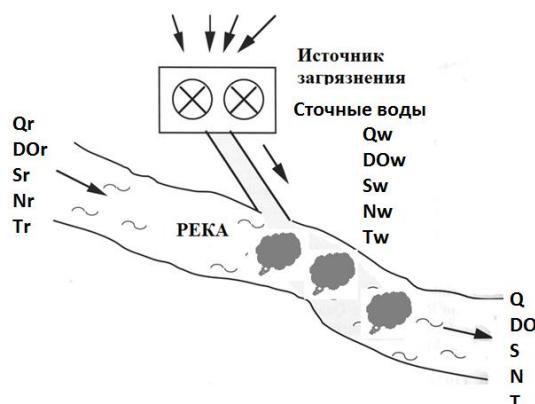


Рис. 1. Выпуск сточных вод в реку  
Fig. 1. The flow of wasterwaters to river

3) БПК промышленных стоков в зависимости от производства и состава стоков составляет 200-3000 мг/л.

4) Очищенные сточные воды, выпускаемые в водоем, обычно содержат 4-8 мг/л растворенного кислорода.

5) В поверхностных водах содержание растворенного кислорода может колебаться от 0 до 14 мг/л и подвержено значительным сезонным и суточным колебаниям. Уменьшение концентрации РК до 2 мг/л вызывает массовую гибель рыб и других гидробионтов. В воде водоемов в любой период года концентрация РК должна быть не менее 4 мг/л.

6) Обычно содержание РК, БПК и нитратов мало изменяются по ширине реки, а если река не слишком глубока, то и по глубине. Таким образом, при моделировании будет достаточным учитывать изменение этих показателей только по длине реки.

Математическое описание рассматриваемого процесса состоит из уравнений материального и теплового балансов и эмпирических соотношений (уравнения 1-17) [3].

В таблице представлен список условных обозначений.

Общий баланс для объемного расхода:

$$Q = Q_r + Q_w. \quad (1)$$

Математическое описание процесса изменения дефицита растворенного кислорода  $\varepsilon(t)$  и концентраций  $S(t)$  и  $N(t)$  во времени  $t$  можно представить в виде системы дифференциальных уравнений (2)-(4):

$$\frac{d\varepsilon(t)}{dt} = a \cdot K_n \cdot N(t) + K_s \cdot S(t) - K_a \cdot \varepsilon(t), \quad (2)$$

$$\frac{dN(t)}{dt} = -K_n \cdot N(t), \quad (3)$$

$$\frac{dS(t)}{dt} = -K_s \cdot S(t), \quad (4)$$

где  $\varepsilon(t)$  – концентрация дефицита кислорода в момент времени  $t$ ;  $N(t)$  – концентрация нитратов в момент времени  $t$ ;  $S(t)$  – концентрация суммарного содержания в воде органических веществ в момент времени  $t$ ;  $t$  – переменная, имеющая размерность времени, пропорциональная расстоянию по длине реки (может быть определена как «время пребывания»), вычисляется по следующей формуле:

$$t = \frac{l}{3.6 \cdot v}, \quad (5)$$

где  $l$  – расстояние вниз по течению реки от места выпуска ЗВ;  $v$  – линейная скорость потока, вычисляемая по следующей формуле:

$$v = \frac{Q}{3600 \cdot d \cdot b}. \quad (6)$$

Таблица 1

**Список условных обозначений**

Table. List of reference designations

Условное обозначение параметра	Наименование параметра	Размер мерность
$\varepsilon$	Дефицит кислорода	мг/л
$Q_r, Q_w, Q$	Объемные расходы потоков воды в реке до источника ЗВ, сточной воды, после источника ЗВ	м <sup>3</sup> /час
$DO_r, DO_w, DO$	Концентрация РК в реке до источника ЗВ, в сточной воде, после источника ЗВ	мг/л
$S_r, S_w, S$	Концентрация БПК в реке до источника ЗВ, в сточной воде, после источника ЗВ	мг/л
$N_r, N_w, N$	Концентрация нитратов в реке до источника ЗВ, в сточной воде, после источника ЗВ	мг/л
$T_r, T_w, T$	Температура в реке до источника ЗВ, в сточной воде, после источника ЗВ	мг/л
$a$	Стехиометрический коэффициент	–
$DO_{\text{нас.}}$	Насыщенная концентрация РК	мг/л
$DO(0), S(0), N(0), \varepsilon(0)$	Начальные концентрации РК, БПК, нитратов, дефицита кислорода	мг/л
$DO(t), S(t), N(t), \varepsilon(t)$	Концентрации РК, БПК, нитратов, дефицита кислорода в момент времени $t$	мг/л
$K_a$	Коэффициент реаэрации	ч <sup>-1</sup>
$K_n$	Константа скорости нитрификации	ч <sup>-1</sup>
$K_s$	Константа скорости биодеградации	ч <sup>-1</sup>
$t$	Время	ч
$v$	Линейная скорость потока	м/с
$b$	Ширина участка реки	м
$d$	Глубина участка реки	м
$l$	Расстояние вниз по течению реки от места выпуска ЗВ	км
Индексы:	w – сточная вода, r – вода в реке	

Запись дифференциальных уравнений выполнена в системе координат, привязанной к перемещающейся частице (объему) воды. Рассматривается изменение во времени концентрации ЗВ в этом перемещающемся объеме. Начальный мо-

мент времени ( $t=0$ ) соответствует моменту, когда частица проходит створ реки, в котором производится сброс ЗВ.

С помощью тождественных преобразований рассматриваемую систему дифференциальных уравнений можно изменить таким образом, чтобы в левой части стояли производные по расстоянию вдоль течения реки.

Начальные условия для системы дифференциальных уравнений (2)-(4) определяются по формулам (7)-(9).

Изменение дефицита растворенного кислорода  $\varepsilon(0)$ , концентраций  $S(0)$  и  $N(0)$  в начальный момент времени рассматриваемой ячейке смешения реки можно представить в следующем виде:

$$\varepsilon(0) = DO_{\text{нac.}} - DO(0), \quad (7)$$

$$S(0) = \frac{S_r Q_r + S_w Q_w}{Q}, \quad (8)$$

$$N(0) = \frac{N_r Q_r + N_w Q_w}{Q}, \quad (9)$$

где  $DO(0)$  – концентрация растворенного кислорода в начальный момент времени, вычисляемая по формуле:

$$DO(0) = \frac{DO_r Q_r + DO_w Q_w}{Q} \quad (10)$$

Концентрация растворенного кислорода  $DO(t)$  в момент времени  $t$  вычисляется по формуле:

$$DO(t) = DO_{\text{нac.}} - \varepsilon(t). \quad (11)$$

Насыщенная концентрация растворенного кислорода  $O_{\text{нac.}}$  зависит от температуры  $T$  ( $^{\circ}\text{C}$ ) по эмпирической зависимости:

$$DO_{\text{нac.}} = 14.652 - 0.41 \cdot T + 0.0008 \cdot T^2. \quad (12)$$

Кислород потребляется микроорганизмами и попадает в реку в результате предварительной аэрации поверхности. Скорость реакций нитрификации и БПК предполагают первый порядок по концентрации со значениями констант скоростей  $K_n$  и  $K_s$ , которые зависят от температуры:

$$T = \frac{T_r Q_r + T_w Q_w}{Q}, \quad (13)$$

Параметры математического описания даются эмпирическими формулами (14)-(17):

$$K_n = K_{n20} \cdot 1.07^{(T-20)}, \quad (14)$$

$$K_s = K_{s20} \cdot 1.05^{(T-20)}, \quad (15)$$

$$K_{a20} = 2.26 \cdot v \cdot d^{-0.667}, \quad (16)$$

$$K_a = \frac{K_{a20}}{24} \cdot e^{0.024 \cdot (T-20)}. \quad (17)$$

В работе приняты следующие значения параметров «номинального режима»:  $K_{s20} = 0.01 \text{ ч}^{-1}$ ,  $K_{n20} = 0.005 \text{ ч}^{-1}$ ,  $a = 4.3$  (стехиометрический параметр),  $Q_w = 500 \text{ м}^3/\text{ч}$ ,  $Q_r = 1900 \text{ м}^3/\text{ч}$ ,  $T_r = 22.0$  (температура в реке,  $^{\circ}\text{C}$ ),  $T_w = 25.0$  (температура сточной воды,  $^{\circ}\text{C}$ ),  $DO_w = 2$  (концентрация растворенного кислорода в сточной воде, мг/л),  $DO_r = 8$  (концентрация растворенного кислорода в реке, мг/л),  $N_w = 10$  (концентрация нитратов в сточной

воде, мг/л),  $N_r = 0.1$  (концентрация нитратов в реке, мг/л),  $S_w = 40$  (БПК в сточной воде, мг/л),  $S_r = 3$  (БПК в реке, мг/л),  $d = 2.5 \text{ м}$ ,  $b = 1 \text{ м}$ .

Предполагается, что величины  $Q_r$ ,  $Q_w$ ,  $DO_r$ ,  $DO_w$ ,  $S_r$ ,  $S_w$ ,  $N_r$ ,  $N_w$ ,  $T_r$  и  $T_w$  являются постоянными во времени.

На рис. 2, 3, 4 представлены результаты исследования рассматриваемого процесса с помощью системы компьютерной математики Mathcad [2].

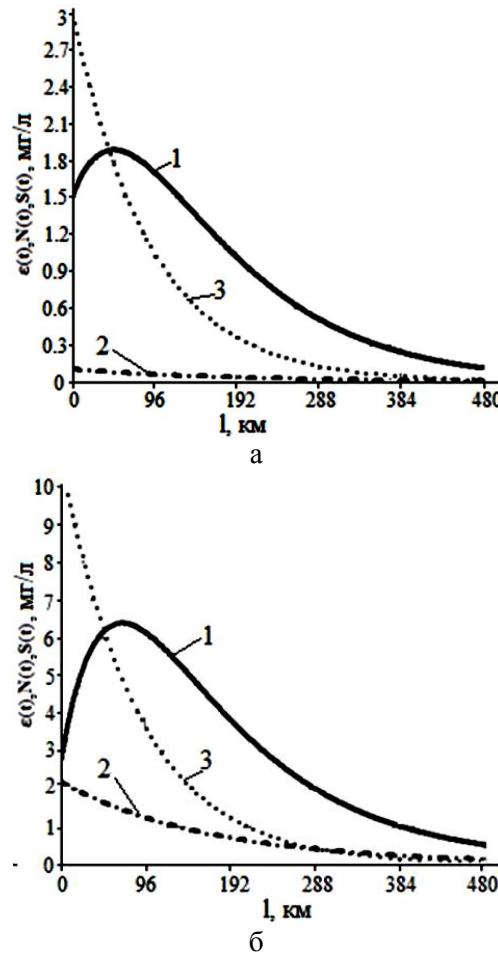


Рис. 2. Результаты моделирования а) в отсутствие стоков,

б) при наличии стоков. 1 –  $\varepsilon(t)$ , 2 –  $N(t)$ , 3 –  $S(t)$

Fig. 2. Modeling results a) in the absence of liquid-waste drain, b) in the presence of liquid-waste drain. 1 –  $\varepsilon(t)$ , 2 –  $N(t)$ , 3 –  $S(t)$

График, представленный на рис. 2а, позволяет оценить изменения концентраций растворенного кислорода (РК), биохимической потребности кислорода (БПК), нитратов в реке без стоков. На рис. 2б представлены изменения концентраций в реке со стоками («номинальный режим»).

Из рис. 2 следует, что стоки оказывают существенное влияние на изменение дефицита растворенного кислорода и, таким образом, на концентрацию жизненно важного показателя – концентрацию РК. Изменяется не только положение экстремума функции, но и его величина. Наличие

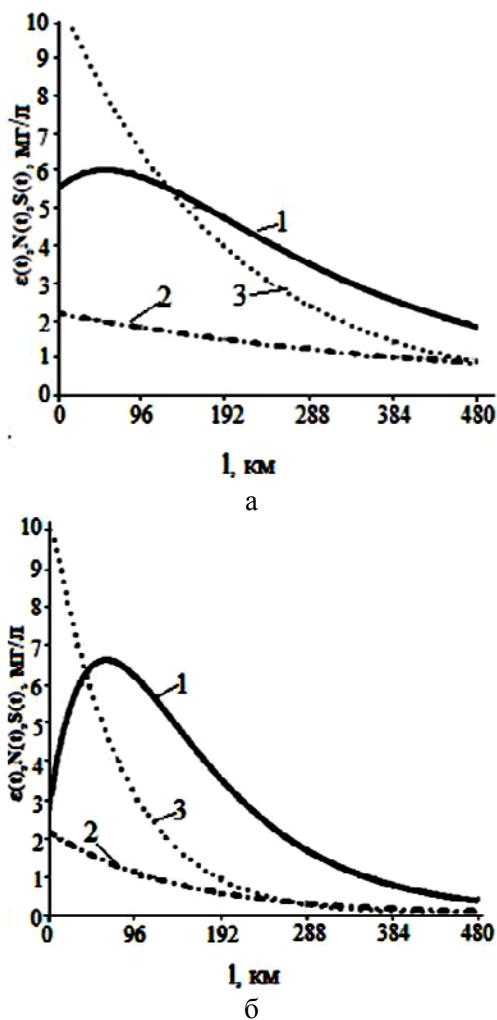


Рис. 3. Влияние сезонного изменения температуры реки. а)  $T_r = 2^\circ\text{C}$ ; б)  $T_r = 25^\circ\text{C}$ ; 1 –  $\epsilon(t)$ , 2 –  $N(t)$ , 3 –  $S(t)$

Fig. 3. The influence of seasonal change of river temperature. a)  $T_r = 2^\circ\text{C}$ ; б)  $T_r = 25^\circ\text{C}$ ; 1 –  $\epsilon(t)$ , 2 –  $N(t)$ , 3 –  $S(t)$

экстремума функции для дефицита растворенного кислорода объясняется поступлением кислорода из атмосферы за счет аэрации. Если водно-экологическая ситуация в реке без стоков не внушиает опасения для жизнедеятельности живых организмов, то при наличии стоков концентрация РК приближается к предельно допустимой.

График, представленный на рис. 3а, позволяет оценить изменения концентраций растворенного кислорода (РК), биохимической потребности кислорода (БПК), нитратов в реке при температуре воды  $T_r = 2^\circ\text{C}$  до места впуска ЗВ, на рис. 2б – при температуре воды  $T_r = 25^\circ\text{C}$  до места впуска ЗВ (с учетом стоков «номинальный режим»).

График, представленный на рис. 4а, позволяет оценить изменения концентраций растворенного кислорода (РК), биохимической потребности кислорода (БПК), нитратов в реке (с учетом стоков – «номинальный режим») при температуре

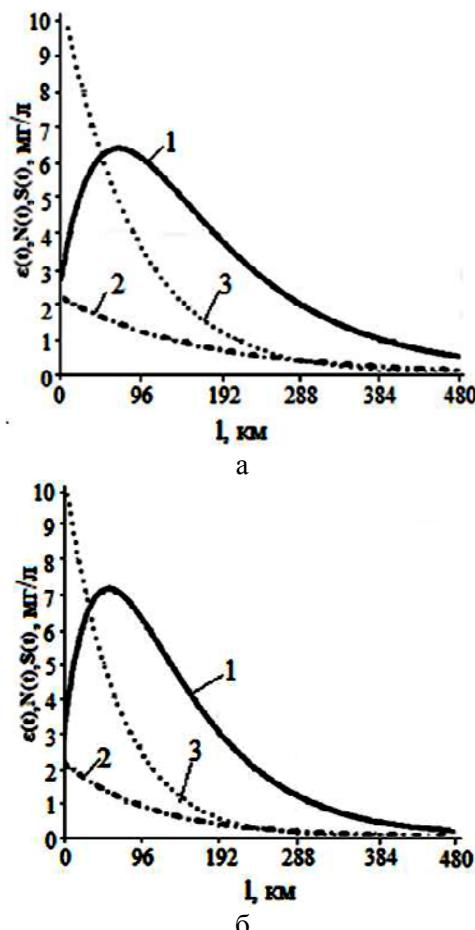


Рис. 4. Влияние температуры промышленных стоков. а)

$T_w = 25^\circ\text{C}$ ; б)  $T_w = 45^\circ\text{C}$ ; 1 –  $\epsilon(t)$ , 2 –  $N(t)$ , 3 –  $S(t)$

Fig. 4. The influence of wasterwaters temperature. a)  $T_w = 25^\circ\text{C}$ ; б)  $T_w = 45^\circ\text{C}$ ; 1 –  $\epsilon(t)$ , 2 –  $N(t)$ , 3 –  $S(t)$

сточной воды  $T_w = 25^\circ\text{C}$ , на рис. 4б – при температуре сточной воды  $T_w = 45^\circ\text{C}$ .

Из рис. 3 и 4 следует, что сезонные колебания температуры речной воды и промышленных стоков оказывают неблагоприятное влияние на изменение дефицита РК и, таким образом, на концентрацию РК.

#### ЛИТЕРАТУРА

- Долгоносов Б.М. Нелинейная динамика экологических и гидрологических процессов. М.: ЛиброКом/URSS. 2009. 440 с.;  
**Dolgonosov B.M.** Non-linear dynamics of ecological and hydrological processes. M.: Librokom/URSS. 2009. 440 p. (in Russian).
- Холоднов В.А., Лебедева М.Ю. Системный анализ и принятие решений. Решение задач оптимизации химико-технологических систем в среде Mathcad и Excel: уч. пособие. СПб.: СПбГТИ (ТУ). 2005. 220 с.;  
**Kholodnov V.A., Lebedeva M.Yu.** System analysis and decision making. Solution of problems of optimization of chemical-technological systems in Mathcad and Excel: Tutorial. St. Petersburg.: SPbSTI (TU). 2005. 220 p. (in Russian).
- Snape J.B., Dunn I.J., Ingham J., Prenosil J.E.. Dynamics of Environmental Bioprocesses. Modelling and Simulation. Weinheim–New York, Basel, Cambridge, Tokyo. 1995. 396 p.

Кафедра системного анализа СПбГТИ(ТУ)

**СОДЕРЖАНИЕ****ОБЗОРНЫЕ СТАТЬИ****Мурзаканова М.М., Борукаев Т.А., Лигидова М.М., Микитаев А.К.**

Основные реакции N-алкилирования ..... 4

**ХИМИЯ**(неорганическая, органическая, аналитическая, физическая,  
коллоидная и высокомолекулярных соединений)**Кузьменко Н.Я., Кузьменко С.Н., Скрипник О.В., Марченко Д.М., Коломиец О.О.**

Синтез и физико-химические свойства [(бутокси)(стеарататилокси)титанокси]боранов ..... 10

**Иванова Ю.Б., Семейкин А.С., Мамардашвили Н.Ж., Койфман О.И.**Спектрофотометрическое исследование кислотных и комплексообразующих свойств производных  
октаметилпорфирина ..... 15**Ковалева М.А., Федоров В.А., Виниченко Т.Н., Шрам В.Г., Петров О.Н., Лысянникова Н.Н.**Эффекты среды при образовании гидросульфат-иона в изомолярных растворах азотной  
и бромоводородной кислот и их солей ..... 22**Бегиева М.Б., Шелгаев В.Н., Лигидов М.Х., Малкандинов Ю.А.**

Нанокомпозитные материалы на основе N,N-диаллиламиноэтановой кислоты ..... 25

**ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ**(неорганических и органических веществ,  
теоретические основы)**Бабайкин Д.В., Ильин А.А., Ильин А.П., Румянцев Р.Н., Денисова К.О.**Исследование образования примесей в процессе конверсии оксида углерода при получении  
аммиака на агрегатах большой единичной мощности ..... 29**Горбовский К.Г., Норов А.М., Малявин А.С., Михайличенко А.И.**

Исследование вязкости пульп в производстве комплексных нитратсодержащих удобрений ..... 34

**Кунин А.В., Лапшин Д.Н.**Гидрофобизация аморфного диоксида кремния различных марок в процессе механохимического  
модифицирования ..... 38**Баранников М.В., Базаров Ю.М., Усачева Т.С., Койфман О.И.**

Влияние микронеоднородности полиамида-6 на его термические свойства ..... 43

**Сапаев Х.Х., Мусов И.В., Кучменова Л.Х., Хаширова С.Ю., Лигидов М.Х., Пахомов С.И.,****Башоров М.Т., Микитаев А.К.**Исследование термических свойств и разработка новых рецептур огнестойкого  
поливинилхлоридного пластика для кабельной изоляции, оболочки и заполнения ..... 47**Мамедова П.Ш., Гусейнова С.Н., Дубинина А.Е., Бабаев Э.Р., Мовсум-заде Н.Ч.,****Кулиева Д.М., Мовсум-заде Э.М.**Элементоорганические нитрилы в качестве антимикробных присадок для защиты нефти, газов и  
продуктов их переработки от биоповреждений в процессах хранения и транспортировки ..... 52**Липин А.А., Липин А.Г., Шибашов А.В.**Синтез сополимера метакрилата натрия с амидом метакриловой кислоты с использованием  
полимеризационно-десорбционного процесса ..... 55**Голованчиков А.Б., Воротнева С.Б.**Моделирование работы двухтрубного теплообменника с учетом теплодиффузии газового  
теплоносителя ..... 58

<b>Митрофанов А.В., Мизонов В.Е., Овчинников Л.Н., Шпейнова Н.С.</b>	
Верификация ячеекой модели совмещенного теплопереноса и влагопереноса в кипящем слое.....	62
<b>Фролов В.С., Богородский А.В., Блиничев В.Н., Ветюгов А.В.</b>	
Исследование влияния соотношения объемов мелющих тел и материала в новой вибровращательной мельнице.....	65
<b>Тангяриков Н.С., Турабжанов С.М., Икрамов А., Мусулманов Н.Х.</b>	
Математическое описание реактора синтеза ацетальдегида и ацетона .....	68
<b>Волошин Р.О., Ясьян Ю.П.</b>	
Анализ и перспективы применения алкилпероксидов в качестве промоторов воспламенения.....	70
<b>Мирзоева А.А., Агаева С.А.</b>	
Электроосаждение селена из щелочных электролитов .....	73

**ЭКОЛОГИЧЕСКИЕ ПРОБЛЕМЫ  
ХИМИИ И ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ**

<b>Холоднов В.А., Лебедева М.Ю.</b>	
Математическая модель водно-экологического процесса для исследования влияния выпуска сточных вод промышленного предприятия в реку .....	76

## C O N T E N T S

## R E V I E W S

**Murzakanova M.M., Borukaev T.A., Ligidova M.M., Mikitayev A.K.**

Main reactions of N-alkylation ..... 4

## C H E M I S T R Y

(inorganic, organic, analytical, physical, colloid  
and high-molecular compounds)**Kuzmenko N.Ya., Kuzmenko S.N., Skrinnik O.V., Marchenko D.M., Kolomiets O.O.**

Synthesis and physical-chemical properties of [(butoxy)(stearateacetoxy)titanate]boranes ..... 10

**Ivanova Yu.B., Semeiykin A.S., Mamardashvili N.G., Koifman O.I.**

Spectrophotometric study of acidic and complexation properties of derivatives of octamethyl porphyrin ..... 15

**Kovaleva M.A., Fedorov V.A., Vinichenko T.N., Shram V.G., Petrov O.N., Lysyannikova N.N.**Effects of medium under formation of hydro-sulfate ion in isomolar solutions of nitric acid  
and hydrobromic acid and their salts ..... 22**Begieva M.B., Shelgaev W.H., Ligidov M.Kh., Malkanduev Yu.A.**

Nano composite materials based on N,N-diallilaminoethane acid ..... 25

## C H E M I C A L T E C H N O L O G Y

(inorganic and organic substances.  
Theoretical fundamentals)**Babaiykin D.V., Ilyin A.A., Ilyin A.P., Rumyantsev R.N., Denisova K.O.**Study of impurities formation in process of carbon oxide formation at ammonia obtaining on devices  
of large unit power ..... 29**Gorbovskiy K.G., Norov A.M., Malyavin A.S., Mikhaylichenko A.I.**

Viscosity study of pulps at production of complex nitrogen-containing fertilizers ..... 34

**Kunin A.V., Lapshin D.N.**Hydrophobization of amorphous silicon dioxide of different trademarks in process  
of mechanochemical modification ..... 38**Barannikov M.V., Bazarov Yu.M., Usacheva T.S., Koifman O.I.**

Influence of polyamide-6 micro heterogeneity on its thermal properties ..... 43

**Sapaev Kh.Kh., Musov I.V., Kuchmenova L.Kh., Khashirova S.Yu., Ligidov M.Kh., Pakhomov****S.I., Bashorov M.T., Mikitaev A.K.**Investigation of thermal properties and development of new receipts of fire resistance polivinylchloride  
plasticate for cable insulation, shell and filling ..... 47**Mamedova P.S., Guseynova S.N., Dubinina A.E., Babaev E.R., Movsum-zade N.Ch.,****Kulieva D.M., Movsum-zade E.M.**Hetero-organic nitriles as antimicrobial additives for protection of oil, gases and products of their  
processing from biodeterioration under storage and transportation ..... 52**Lipin A.A., Lipin A.G., Shibashov A.V.**Synthesis of copolymer of sodium methacrylate and methacrylic acid amide using polymerization-  
desorption process ..... 55**Golovanchikov A.B., Vorotneva S.B.**Modeling of operation of double-pipe heat exchanger taking into account with thermal diffusion  
of gas heat carrier ..... 58

<b>Mitrofanov A.V., Mizonov V.E., Ovchinnikov L.N., Shpeiynova N.S.</b>	
Verification of cell model of combined transfer of heat and moisture in fluidized bed.....	62
<b>Frolov V.S., Bogorodskiy A.V., Blinichev V.N., Vetyugov A.V.</b>	
Research of influence of ratio of volumes of grinding bodies and material in new rotational-vibrational mill .....	65
<b>Tangyrikov N.S., Turabzhanov S.M., Ikromov A., Musulmanov N.Kh.</b>	
Mathematical description of reactor for synthesis of acetaldehyde and acetone.....	68
<b>Voloshin R.O., Yasiyan Yu.P.</b>	
Analysis and perspectives of alkyl peroxide application as promoters of ignition.....	70
<b>Mirzoeva A.A., Agaeva S.A.</b>	
Electrodeposition of selenium from alkali electrolytes.....	73

**ECOLOGICAL PROBLEMS  
OF CHEMISTRY AND CHEMICAL TECHNOLOGY**

**Kholodnov V.A., Lebedeva M.Yu.**

Mathematic model of water-ecological process for study of impact of wasterwaters flow to river of industrial plant.....	76
---	----

A B S T R A C T S

**M.M. MURZAKANOVA, T.A. BORUKAEV, M.M. LIGODOVA, A.K. MIKITAYEV  
MAIN REACTIONS OF N-ALKYLATION**

The main classes of alkylation of compounds are given. In work the ways of N-alkylation of organic substances were considered. Catalysts which are used and conditions of reactions carrying out were given.

**Key words:** synthesis, alkylation, nitrogen-containing compounds, alkylating reagents, catalysts

**N.Ya. KUZMENKO, S.N. KUZMENKO, O.V. SKRINNIK, D.M. MARCHENKO, O.O. KOLOMIETS  
SYNTHESIS AND PHYSICAL-CHEMICAL PROPERTIES OF [(BU-  
TOXY)(STEARATEACYLOXY)TITANATE]BORANES**

Synthesis and physical-chemical constants of oligomer products of reaction of re-etherification of tris[[tri(butoxy)titanate]borane by stearic acid was described at vdifferent their mole ratio. Extracted products were viscous liquids or solid substances which were soluble well in lowest alcohols, simple ethers, aliphatic-, aromatic- chloroaromatic- and chlorinated hydrocarbons. Their structure was verified by elemental analysis, molecular mass, infrared and  $^1\text{H}$  NMR spectroscopy.

**Key words:** tris[[tri(butoxy)titanate]boranes, stearic acid, [butoxy (stearateacyloxy)] titaniumoxy] boranes, re-etherification, substitution degree

**Yu.B. IVANOVA, A.S. SEMEIYKIN, N.G. MAMARDASHVILI, O.I. KOIFMAN  
SPECTROPHOTOMETRIC STUDY OF ACIDIC AND COMPLEXATION PROPERTIES OF DE-  
RIVATIVES OF OCTAMETHYL PORPHYRIN**

By the method of spectrophotometric titration the acidic and complexation properties of the derivatives of octamethylporphyrin were studies in the system 1,8- diazabicyclo[ 5.4.0] undets-7- ene - acetonitrile at 298 k. It was established that at titration of compounds mentioned above the deprotonation of nitrogen atoms of pyrrole rings occurred with the formation of the mono- and twice deprotonated forms. The step constants of acidic dissociation were determined. Complexing the twice deprotonated forms of the studied ligands with zinc acetate was investigated. The kinetic parameters of appropriate reactions were obtained. The comparative analysis of the kinetic parameters of the formation of the zinc complexes of the ligands under study on the ionic and molecular mechanisms was carried out.

**Key words:** porphyrins, acidic properties, coordination properties, reactions, kinetics

**M.A. KOVALEVA, V.A. FEDOROV, T.N. VINICHENKO, V.G. SHRAM,  
O.N. PETROV, N.N. LYSYANNIKOVA**

**EFFECTS OF MEDIUM UNDER FORMATION OF HYDRO-SULFATE ION IN ISOMOLAR SOLU-  
TIONS OF NITRIC ACID AND HYDROBROMIC ACID AND THEIR SALTS**

This paper presents a general approach for investigation of weak ion-ion interaction in solutions allowing determining simultaneously the constants of such interactions, and the parameters characterizing the impact on these constants the changes in an ionic composition of medium using chlorides and bromides of alkali metals as example.

**Key words:** solubility, hydrosulphate ion, medium effect

**M.B. BEGIEVA, W.H. SHELGAEV, M.Kh. LIGDOV, Yu.A. MALKANDUEV  
NANO COMPOSITE MATERIALS BASED ON N,N-DIALLYLAMINOETHANE ACID**

The nanocomposites were obtained with the reaction of radical polymerization on the basis of  $\text{Na}^+$ -montmorillonite and new monomer – N, N-diallylaminooctanoic acid in the presence of the radical initiator in the water environment. The structure and thermomechanical properties of nanocomposites were investigated.

The received nanocomposites on the basis of N, N-diallylaminooctanoic acid were shown to posses the increased thermostability and pronounced water repellency.

**Key words:** nanocomposite, radical polymerization, polymer, monomer, monomer- N,N- dialylaminoethane acid, poly- N,N- dialylaminoethane acid, molecular weight

**D.V. BABAIYKIN, A.A. ILYIN, A.P. ILYIN, R.N. RUMYANTSEV, K.O. DENISOVA**

**STUDY OF IMPURITIES FORMATION IN PROCESS OF CARBON OXIDE FORMATION  
AT AMMONIA OBTAINING ON DEVICES OF LARGE UNIT POWER**

In given paper the analysis of compartment of carbon monoxide conversion with the steam included in the ammonia synthesis unit of the third generation was carried out. The influence of process parameters on the temperature regime of the contact system and the formation of undesirable organic impurities was considered. The possibility of the formation of ammonia in the process of medium temperature and low-temperature CO conversion was shown.

**Key words:** carbon mono oxide, low temperature conversion, high temperature conversion, activity, selectivity

**K.G. GORBOVSKIY, A.M. NOROV, A.S. MALYAVIN, A.I. MIKHAIYLICHENKO**  
**VISCOSITY STUDY OF PULPS AT PRODUCTION OF COMPLEX  
NITROGEN-CONTAINING FERTILIZERS**

The viscosity study results of nitrate-phosphate-ammonia pulps requiring for obtaining fertilizer of 22:11:11 mark are presented. Equations for dependence of viscosity on temperature and pulps humidity were obtained.

**Key words:** complex fertilizers, nitric acid, phosphoric acid, ammonia, viscosity

**A.V. KUNIN, D.N. LAPSHIN**

**HYDROPHOBIZATION OF AMMORPHOUS SILICON DIOXIDE OF DIFFERENT TRADEMARKS  
IN PROCESS OF MECHANOCHEMICAL MODIFICATION**

The properties of the surface of silicon dioxide powder obtained by liquid-phase and gaseous-phase methods were studied with the potentiometric titration and IR-Fourier spectroscopy. Application of mechanochemical modification instead of hydrophobization in blenders at high temperature makes it possible to decrease the organosilicon liquid consumption from 17-25 to 8-10 wt. %. Water-repellency of produced hydrophobic particles of silicon dioxide WC-120 is 30 h., WC-50 – 17 h., and Aerosil A-175 – 38 h.

**Key words:** hydrophobization, silicon dioxide, grinding, mechanochemical activation, modification, surface, acid-base properties

**M.V. BARANNIKOV, Yu.M. BAZAROV, T.S. USACHEVA, O.I. KOIFMAN**  
**INFLUENCE OF POLYAMIDE-6 MICRO HETEROGENEITY ON ITS THERMAL PROPERTIES**

Fractionating of PA-6 produced with "Kuibyshev Azot" allowed obtaining 5 fractions that were studied by viscometry, termogravimetry (TG, DTG) and differential scanning calorimetry (DSC) methods. It was shown that with increasing the molecular weight the content of non-linear structures arising from side reactions of deamination and decarboxylation was increased. It was found that the increase in the molecular weight of the polymer, which should be result in a growth of the phase transitions temperatures, is compensated with the contribution of non-linear structures of the polymer into these parameters.

**Key words:** Polyamide-6 (PA-6), polymers solutions, determination of PA-6 molecular mass, PA-6 preparation

**Kh.Kh. SAPAEV, I.V. MUSOV, L.Kh. KUCHMENOVA, S.Yu. KHASHIROVA, M.Kh. LIGIDOV,  
S.I. PAKHOMOV, M.T. BASHOROV, A.K. MIKITAEV**

**INVESTIGATION OF THERMAL PROPERTIES AND DEVELOPMENT OF NEW RECEIPTS  
OF FIRE RESISTANCE POLIVINYLCHLORIDE PLASTICATE FOR CABLE INSULATION,  
SHELL AND FILLING**

The article presents the results of a study of thermal, technological properties and the development of new receipts of fire-resistant polyvinylchloride plasticate (PVC) for the cable insulation, shell and filling. The influence metal hydroxides on thermal properties of the plasticates was established by thermogravimetric analysis (TGA) and differential scanning calorimetry (DSC). The thermal stability of PVC depends directly on met-

al hydroxides content. The greatest impact on improving the thermal stability of PVC plasticate has a magnesium hydroxide. Designed PVC plasticates for insulation, shell and filling have higher fire characteristics, such as resistance to ignition and combustion, smoke production rates, the value of the heat of combustion in comparison with foreign and domestic analogues.

**Key words:** PVC - plasticate, thermal stability, flame resistance, heat emission, smoke production

**P.S. MAMEDOVA, S.N. GUSEYNOVA, A.E. DUBININA, E.R. BABAEV, N.Ch. MOVSUM-ZADE,  
D.M. KULIEVA, E.M. MOVSUM-ZADE**

**HETERO-ORGANIC NITRILES AS ANTIMICROBIAL ADDITIVES FOR PROTECTION OF OIL,  
GASES AND PRODUCTS OF THEIR PROCESSING FROM BIODETERIORATION  
UNDER STORAGE AND TRANSPORTATION**

The work presents the results of the researches of antimicrobial properties of synthesized hetero-organic nitriles, potentially productive and biologically active reagents, which have a series of interesting and important properties. The first attempts of comparison of antimicrobial properties of inorganic and hetero-organic derivatives of nitriles were given. The regularities of impact of the heteroatom on antimicrobial activity of studied compounds were established.

**Key words:** antimicrobial properties, biological activity, hetero-organic nitriles

**A.A. LIPIN, A.G. LIPIN, A.V. SHIBASHOV**

**SYNTHESIS OF COPOLYMER OF SODIUM METHACRYLATE AND METHACRYLIC ACID  
AMIDE USING POLYMERIZATION-DESORPTION PROCESS**

Experimental investigations of two-step synthesis of copolymer of methacrylic acid derivatives were carried out. On the first step the sodium methacrylate and methacrylic acid amide copolymerization initiated by potassium persulfate is performed in concentrated water solutions under isothermal conditions. On the second step the polymerization is combined with product drying.

**Key words:** copolymerization, sodium methacrylate, methacrylic acid, polymerization, solution, drying

**A.B. GOLOVANCHIKOV, S.B. VOROTNEVA**

**MODELING OF OPERATION OF DOUBLE-PIPE HEAT EXCHANGER TAKING INTO ACCOUNT  
WITH THERMAL DIFFUSION OF GAS HEAT CARRIER**

The mathematical model of double-pipe heat exchanger with thermodiffusion flow structure on the hot heat carrier in outside of tubes and with a plug flow on the cold heat carrier was proposed. It was shown that the change in the flow structure of the hot heat carrier from the typical one corresponding to a plug flow, to the flow structure of perfect mixing the heat transfer surface area and length of the heat exchanger should be increased by 2 times.

**Key words:** thermo diffusion flows structure, double-pipe heat exchanger, ideal mixing, ideal plug, Pecllet number of longitudinal heat conductivity

**A.V. MITROFANOV, V.E. MIZONOV, L.N. OVCHINNIKOV, N.S. SHPEIYNOVA**

**VERIFICATION OF CELL MODEL OF COMBINED TRANSFER OF HEAT AND MOISTURE  
IN FLUIDIZED BED**

The experimental verification of the cell mathematical model of evolution of the fluidized bed expansion during drying was carried out. The model consists of two parallel chains of cells for particles and gas with the intermutual influence of transition probabilities in homologic cells. In addition, the homologic cells can exchange with the heat and moisture at each time of transition. The comparison of simulation and experimental results is presented.

**Key words:** fluidized bed, state vector, transition probabilities matrix, particle settling velocity, heat transfer, mass transfer, moisture content, drying

**V.S. FROLOV, A.V. BOGORODSKIY, V.N. BLINICHEV, A.V. VETYUGOV**

**RESEARCH OF INFLUENCE OF RATIO OF VOLUMES OF GRINDING BODIES AND MATERIAL  
IN NEW ROTATIONAL-VIBRATIONAL MILL**

This paper presents the design of a new rotational-vibrational mill. Experimental studies on milling of river sand in grinding mill of this type with different ratios of grinding bodies and grinding material were carried out. The dependence of the degree of grinding of river sand on the material size was shown.

**Key words:** grinding, mill, grinding degree

**N.S. TANGYARIKOV, S.M. TURABZHANOV, A. IKROMOV, N.Kh. MUSULMANOV**  
**MATHEMATICAL DESCRIPTION OF REACTOR FOR SYNTHESIS OF ACETALDEHYDE**  
**AND ACETONE**

The mathematical model of the catalytic hydratation of acetylene with formation of acetaldehyde and acetone in an isothermal plug flow reactor was proposed. At describing of hydratation the processes of the catalyst deactivation were taken into account.

**Key words:** acetylene hydratation, plug flow reactor

**R.O. VOLOSHIN, Yu.P. YASIVAN**  
**ANALYSIS AND PERSPECTIVES OF ALKYL PEROXIDE APPLICATION AS PROMOTERS**  
**OF IGNITION**

The paper presents the ways of increasing cetane numbers of diesel fuels. The research describes the advantages and disadvantages of the main promoters of ignition - alkyl peroxide and alkyl nitrates, the influence of Di-tert-butyl peroxide on cetane number of diesel fuels samples. Studies on the ability of the multifunctional additive CDP to improve flammability of fuels were carried out. Stability of diesel fuel at long-time storage after the introduction of CDP addition was studied.

**Key words:** cetane number, diesel fuel, alkyl peroxides, alkyl nitrates, di-tert-butyl peroxide

**A.A. MIRZOEVA, S.A. AGAEVA**  
**ELECTRODEPOSITION OF SELENIUM FROM ALKALI ELECTROLYTES**

It was established that in alkaline electrolytes selenite ion is reduced up to selenide ( $\text{Se}^{2-}$ )  $\text{SeO}_3^{2-} + 6\bar{e} + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Se}^- + 6\text{OH}^-$ . Using anode process it is possibly to obtain elementary selenium at application of alkaline electrolytes containing  $\text{SeO}_3^{2-}$  of different concentrations. The anode process dependence on temperature, electrolyte density, and current density was established. It was shown that by this method it is possibly to obtain elementary selenium with purity of 99.9 % .

**Key words:** elementary selenium, alkali electrolytes, electro deposition, anode process, cathode process

**V.A. KHOLODNOV, M.Yu. LEBEDEVA**  
**MATHEMATIC MODEL OF WATER-ECOLOGICAL PROCESS FOR STUDY OF IMPACT**  
**OF WASTERWATERS FLOW TO RIVER OF INDUSTRIAL PLANT**

In given article the influence of wasterwater flow of industrial plants on pollution degree of water in City River was studied. The stationary non-conservative transfer of pollutants is considered on the base of mathematic model. Concentrations of soluble oxygen, oxygen biochemical demand and nitrates were estimated along the river at different disturbances of parameters of wasterwater flow.

**Key words:** wasterwaters, soluble oxygen concentration, oxygen deficit, oxygen biochemical demand nitrates concentration

## ОСНОВНЫЕ ПРАВИЛА ОФОРМЛЕНИЯ СТАТЕЙ

В журнале "Известия высших учебных заведений. Серии "Химия и химическая технология" печатаются работы сотрудников высших учебных заведений РФ и РАН, а также стран СНГ и других иностранных авторов.

Основные рубрики журнала:

1.Химия неорганическая, органическая, аналитическая, физическая, коллоидная, высокомолекулярных соединений.

2. Химическая технология неорганических и органических веществ, теоретические основы.

3. Экологические проблемы химии и химической технологии.

4. Обзорные статьи.

5. Краткие сообщения.

6. Научные и методические проблемы.

7. Письма в редакцию.

8. Хроника.

**Статьи, направляемые в журнал, должны удовлетворять следующим требованиям:**

1. Работа должна отвечать профилю журнала, обладать несомненной новизной, относиться к вопросу проблемного значения, иметь прикладное значение и теоретическое обоснование. Вопрос об опубликовании статьи, ее отклонении решает редакционная коллегия журнала, и ее решение является окончательным.

2. Статьи должны представлять сжатое, четкое изложение полученных автором результатов, без повторения одних и тех же данных в тексте статьи, таблицах и рисунках.

3. В начале статьи (над ее названием) в верхнем правом углу необходимо проставить индекс по универсальной десятичной классификации (УДК). Статья должна начинаться с инициалов и фамилии автора (не более 6 чел.), затем дается название статьи, под которым в скобках указывается название организации, в которой была выполнена работа, и адреса электронной почты (e-mail) авторов. Перед основным текстом печатается краткая аннотация полужирным курсивом, отражающая основное содержание статьи. Затем необходимо указать ключевые слова статьи. Текст статьи должен содержать вводную часть, методику эксперимента, результаты и их обсуждение, выводы. Заканчивается статья списком цитированной литературы. Под списком литературы слева указывается наименование кафедры, рекомендовавшей статью к опубликованию, а справа - слова: "Поступила в редакцию". Рукопись должна быть подписана всеми авторами с указанием даты отправки.

4. Все представленные статьи должны быть подготовлены **14 кеглем шрифта "Times New Roman"**, **интервал –1,5**. Объем статьи не должен превышать 10 страниц текста, включая список литературы, таблицы (**не более 4, ширина - 8,4 см**) и рисунки (**ширина – 8 см**), число которых - не более 4, включая рисунки, помеченные буквами, а, б и т.д. **Поля:** верхнее-2 см, левое-3 см, нижнее-2 см, правое-1.5 см. В раздел "Краткие сообщения" принимаются статьи объемом не более 3-х страниц текста, 1 таблицы и 2-х рисунков. В раздел "Обзорные статьи" принимается материал, объемом не более 30 страниц. В разделе "Письма в редакцию" публикуются статьи, содержащие принципиально новые результаты заявочного характера. В 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 несущественных разногласий верным будет считаться электронная версия материала). Электронный носитель должен быть вложен в отдельный конверт, на котором указываются авторы и название статьи.

**К статье должны быть приложены:**

- **Фамилии авторов, название статьи, аннотация, подписи под рисунками, заголовки и примечания к таблицам на русском и английском языках! (Отдельным файлом на эл. носителе и распечатаны!)**
- Разрешение высшего учебного заведения или института Академии наук РФ на опубликование.
- Документация, подтверждающая возможность открытого опубликования материала статьи.
- Рекомендация соответствующей кафедры в форме заверенной выписки из протокола заседания кафедры.
- Сведения об авторах (полностью Ф.И.О., ученая степень, звание, должность, домашний адрес, тел. служ., дом., e-mail).

**Оформление литературных ссылок**

**ВСЕ РУССКОЯЗЫЧНЫЕ ЛИТЕРАТУРНЫЕ ИСТОЧНИКИ ДОЛЖНЫ БЫТЬ УКАЗАНЫ НА РУССКОМ И, ЧЕРЕЗ ТОЧКУ С ЗАПЯТОЙ (С НОВОЙ СТРОКИ), НА АНГЛИЙСКОМ ЯЗЫКАХ.  
ИЗДАНИЯ, КОТОРЫЕ НЕ ПЕРЕВОДЯТСЯ, НЕОБХОДИМО УКАЗАТЬ ТРАНСЛИТЕРАЦИЕЙ  
В СООТВЕТСТВИИ С ОБЩЕПРИНЯТЫМИ МЕЖДУНАРОДНЫМИ ПРАВИЛАМИ, В КОНЦЕ КАЖДОГО ТАКОГО ИСТОЧНИКА ДОЛЖНА СТОЯТЬ ПОМЕТКА (in Russian).**

(см. <http://www.cas.org/expertise/cascontent/caplus/corejournals.html>).

**ОБЯЗАТЕЛЬНО** указание DOI для источников литературы.

- Для журнальной статьи должны быть указаны фамилии и инициалы **всех** авторов, сокращенное название журнала, год, номер тома, номер или выпуск, страницы и DOI: 10.6060/2012.01.01.  
Например: **Мартынов М.М.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2010. Т. 53. Вып. 5. С. 123-125; **Martynov M.M.** // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2010. V. 53. N 5. P. 123-125 (in Russian).
  - Для книг должны быть указаны фамилии и инициалы **всех** авторов, название книги, место и наименование издательства, год издания, количество страниц. В английской транскрипции название книги *переводится*, все остальные выходные данные необходимо указывать транслитерацией. Например: **Мартынов М.М.** Рентгено-графия полимеров. Л.: Химия. 1972. 93 с.; **Martynov M.M.** Radiography of polymers. L.: Khimiya. 1972. 93 p.
  - Тезисы докладов и труды конференций: Например: **Мартынов М.М.** Название доклада // Тез. докл. VII Начн. конф. (полное название). М.: Изд-во. 2006. С. 259-262. **Мартынов М.М.** Название доклада // Сб. тр. Название конференции. Т. 5. М. 2000. С. 5-7.
  - Диссертации: Например: **Мартынов М.М.** Название диссертации. Дис. ... д.х.н. Иваново: Ивановский гос. химико-технологич. университет. 1999. 250 с.; **Martynov M.M.** Thesis title (*переводится*). Dissertation for doctor degree on chemical sciences. Ivanovo. ISUCT. 1999. 125 p. (in Russian).
  - Авторские свидетельства и патенты: Например: **Мартынов М.М.** А.С. 652487 РФ // Б.И. 2000. № 20. С. 12-14. **Мартынов М.М.** Патент РФ № 2168541. 2005.
  - Депонирование: Например: **Мартынов М.М.** Название. М. 12с. Деп. в ВИНТИ 12.05.98. № 1235.
- При оформлении иностранной литературы необходимо придерживаться тех же правил, что и для русскоязычных источников.**

Авторы должны, по возможности, избегать ссылок на труднодоступные издания. **Не допускаются ссылки на неопубликованные работы.**

**Авторам необходимо соблюдать следующие правила:**

1. Статья должна быть подготовлена на компьютере в формате **MS Word for Windows**. Набор текста начинается с левого края, абзац - 15 мм.

2. **НЕ ДОПУСКАЕТСЯ:** применение стилей при формировании текста; вносить изменения в шаблон или создавать свой для формирования текста; разрядки слов; использование пробелов перед знаками (в том числе - внутри скобок) препинания, после них ставится один пробел; применение операции "Вставить конец страницы"; формирование рисунка средствами MS Word.

3. Слова внутри абзаца разделять одним пробелом; набирать текст без принудительных переносов. Просьба: избегать перегрузки статей большим количеством формул, рисунков, графиков; для набора символов в формулах редакторов MS Equation (MS Word) использовать установки (Стили/Размеры) только по умолчанию.

4. **Графические материалы выполняются черно-белыми! Графики принимаются в редакторах MS Excel, Origin, структурные формулы в ChemWind. Другие форматы принимаются только с дистрибутивами редакторов. Фотографии принимаются в формате tif, разрешением для черно-белых 300 dpi, серых 450 dpi.**

Рисунки и формулы по ширине **не должны превышать 8 см**, при этом их шрифт должен соответствовать **10 шрифту MS Word**. У рисунков не должно быть рамки и сетки. Обозначение переменных на осях (используются только символы и через запятую и пробел – размерность) следует размещать с внешней стороны рисунка (также как цифры), а не в поле рисунка. Например: ось следует обозначать **t, мин** (а не Время, мин). Экспериментальные кривые должны быть пронумерованы курсивным шрифтом. Все пояснения необходимо дать только в подрисуночной подписи. Никакие легенды и комментарии в поле графика не допускаются. Рисунки должны быть выполнены с **толщиной линий не менее 0,75 пт**.

**Статьи, подготовленные без соблюдения указанных требований, редакцией не рассматриваются и не возвращаются**

Информация об опубликованных номерах размещается на официальном сайте журнала: [CTJ.isuct.ru](http://CTJ.isuct.ru)