

DOI: 10.6060/tcct.20165911.5503

Для цитирования:

Готкис И. Некоторые аспекты производства полупроводниковых микросхем: законы Мура, международная технологическая карта для полупроводников и основные вызовы в современной технологии производства интегральных микросхем. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2016. Т. 59. Вып. 11. С. 4–18.

For citation:

Gotkis Y. Some quick notes about semiconductor chips fabrication: Moor's laws, international technology roadmap for semiconductors and major challenges in the state-of-the art integrated circuit fabrication. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2016. V. 59. N 11. P. 4–18.

УДК 621.3.049.77

И. Готкис

Yehiel Gotkis Consulting, 13 Cliffside ct., Belmont, San Francisco Bay Area, CA 94002, USA,
e-mail: gotkis_y@yahoo.com



Доктор **Ихель Готкис** является признанным высококомпетентным химиком, физиком и технологом мирового уровня в области полупроводников с богатым опытом в современных областях полупроводниковой промышленности, включая производственный опыт работы на Интэл FAB8. Его образование включает химию, физику, материаловедение, химическую и полупроводниковую технологии.

И. Готкис получил степень магистра в 1970 г и степень кандидата наук по физической химии в 1975 г. Обе степени получены в ИГХТУ. С 1970 по 1989 г работал в ИГХТУ в группе проф. К.С. Краснова. В 1981-1984 гг. работал на кафедре физической химии Еврейского университета Иерусалима (Израиль). И в 1994 г начал свою карьеру в промышленности в корпорации Интэл. В 1977 г поступил на работу в американскую компанию IPEC (позднее Novellus Corp. и затем Lam Research Corp.), переехал в США и начал работать в компаниях главных поставщиков оборудования производства микросхем (Lam Research Corp. и KLA-Tencor Corp., Силиконовая Долина, Калифорния) в отделе исследований и разработок производства полупроводников.

Доктор И. Готкис получил более 140 патентов и опубликовал более 50 статей в ведущих научных и промышленных журналах. Он являлся приглашенным лектором ряда главных профессиональных форумов. Является обладателем престижной государственной премии Израиля за научные достижения (1993 г.), которая была вручена ему Президентом Израиля Хаймом Герцогом.

**НЕКОТОРЫЕ АСПЕКТЫ ПРОИЗВОДСТВА ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ МИКРОСХЕМ:
ЗАКОНЫ МУРА, МЕЖДУНАРОДНАЯ ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ КАРТА ДЛЯ ПОЛУПРОВОДНИКОВ И ОСНОВНЫЕ ВЫЗОВЫ В СОВРЕМЕННОЙ ТЕХНОЛОГИИ ПРОИЗВОДСТВА
ИНТЕГРАЛЬНЫХ МИКРОСХЕМ**

В данном кратком обзоре рассматриваются и обсуждаются некоторые главные проблемы производства полупроводниковых микросхем, такие как 1-й и 2-й законы Мура, международная технологическая карта для полупроводников, последние тренды технологии производства, исследования и развитие и текущие производственные вызовы такие как проблемы фундаментальные (Пуассоновский дробовой шум – статистическая флюктуация- для ряда частиц типа атомов, заполняющих элементарный безразмерный объем), технологические проблемы –улучшенная технология структуры и литография экстремального ультрафиолета, конструирование оборудования для производства современных микросхем и имеющие к этому отношение бизнес факторы (экстремально высокая стоимость производства и возможности исследований и развития).

Ключевые слова: полупроводники, микросхема, SoC, законы Мура, международная технологическая карта для полупроводников, технология производства микросхем, исследование и развитие полупроводников, полупроводниковый бизнес

Y. Gotkis

Yehiel Gotkis Consulting, 13 Cliffside ct., Belmont, San Francisco Bay Area, CA 94002, USA,
e-mail: gotkis_y@yahoo.com

Dr. **Yehiel Gotkis** is a recognized highly competent chemist, physicist and world class semiconductor technologist with extended experience in advanced sectors of semiconductor industry including production line at Intel FAB8. His background is in Chemistry, Physics, Material science, SC technology and Chemical Engineering.

Y. Gotkis earned his M.Sc. (ХТВМиП) in 1970 and PhD in Physical Chemistry in 1975, both from ISUCT (ИХТИ, that time). He worked at ISUCT in the group of Prof K.S. Krasnov from 1970 to 1989, when he moved to Israel. In Israel he worked for Hebrew University of Jerusalem (1981-1984, Dept. of Physical Chemistry) and in 1994 started his career in industry at Intel Corp. In 1997 he was hired by an US company (IPEC, which became later Novellus Corp. and then Lam Research Corp.) and moved to US where he worked for the major chip fabrication equipment providers (Lam Research Corp. and KLA-Tencor Corp., both in Silicon Valley, California), leading SC process R&D.

Dr. Y. Gotkis has numerous (140+) granted patents, and publications (50+) in major academic and industrial journals and invited talks and presentations at major professional forums. Among his achievements is a prestigious State of Israel Award for Scientific Achievements (1993) presented to him by Haim Herzog, that time President of State of Israel.

SOME QUICK NOTES ABOUT SEMICONDUCTOR CHIPS FABRICATION: MOOR'S LAWS, INTERNATIONAL TECHNOLOGY ROADMAP FOR SEMICONDUCTORS (ITRS) AND MAJOR CHALLENGES IN THE STATE-OF-THE ART INTEGRATED CIRCUIT (IC) FABRICATION

Some general aspects of the semiconductor chips fabrication, such as Moor's law-1 and Moor's law-2, ITRS roadmap, latest trends in the advanced product and fabrication technology R&D, and industry current challenges, like problems of fundamental scientific nature (structural: Poisson shot noise (statistical fluctuation) in the number of species, like atoms, filling a smallest elementary node-sized cube), of technological nature (advanced patterning technology and Extreme Ultra-Violet, EUV, Lithography), of advanced chip fabrication equipment engineering and of associated business factors (extremely high costs of production and R&D facilities) are presented and discussed in this quick review.

Key words: semiconductors, micro-chip, SoC, Moor's laws, ITRS, micro-chip technology, semiconductor R&D, semiconductor business

INTRODUCTION

The purpose of these quick notes is to share with the readers my views on some hot matters related to the current state of the semiconductor (SC) industry for which I worked for about 20 years.

The SC chip fabrication companies live by a “simple doctrine: smaller, faster, cheaper, over...” [1]. The benefit of this tetrad is straightforward: producing chips with more tightly packed tinier and faster primary functional features (transistors, capacitors, connectors etc.) means getting higher number of them

onto a chip, and, as a result, higher number of advanced functionalities the chip is capable to support.

Due to fierce competition in the SC chip business space and new technologies, appearing “like mushrooms after a rain”, and dropping R&D and production costs for a given chip generation, the price of a new “hot” chip can fall within a matter of months by 50% or so. As a result, there is a permanent pressure on chip makers to come up with something better than the just a few months old state-of-the-art. Even in a downturn cycle there is no excuse for them not to come up with better products to fulfil the customers’

appetite keen of boosting the capabilities of their computing and electronic devices. Traditionally, the key SC companies (Intel, Samsung, Toshiba, NEC...) preferring "to keep their cards close to the chest" tightly control their entire production process from design to manufacture. Yet, foundry companies, like TSMC, UMC, Global Foundries, whose sole business is manufacturing for customers, have come to the fore recent decades providing great outsourcing options for fabless companies and small start-ups. In addition to the giants, a large number of smaller specialized designing and chip fabricating and testing companies also appeared in the marketplace.

As far as the SC product spectrum is concerned, broadly speaking, it is made up of four main categories:

Memory chips serving as data storages to temporarily retain and/or to pass information to and from computer logic devices. The consolidation of the memory producers drove memory prices so low that only a few giants like Samsung, Toshiba, Micron, NEC can afford to stay in the game.

Microprocessors are central processing structures that support the basic logic functionalities performing the tasks. Intel's domination in this segment has forced nearly every other competitor, except AMD, out of the mainstream market into smaller niches or into different segments altogether.

Commodity ICs, sometimes called "standard chips", are produced in huge batches for routine processing purposes. Dominated by large Asian chip manufacturers, this segment offers tiny profit margins, so that only the biggest companies can survive in the competition.

Complex Systems on a Chip (SOC) are essentially IC chips with an entire system's capability on it. With the doors to the above mentioned (memory, microprocessor and commodity IC) markets segments tightly shut, the SOC segment at this point is the only one still left with opportunities for a wide range of companies.

MOOR'S LAWS AND THE ITRS

In 1971 Intel, that time not a well-known small company, released its first ever microprocessor, the 4004. The chip, sized 12 mm^2 , contained 2300 transistors spaced by $10 \mu\text{m}$ gaps. To compare, the latest Intel IC product, the 10-core Intel® Core™ i7 64-bit Extreme Edition processor, being only about x10 larger than the 4004, provides unthinkable computing power [1-3], having several billion transistors at spacing of just 10-14 nm. Microchips, as components of consumer and industrial electronics, are used

today everywhere from supporting conventional technologies to foreign policy, from booking hotels and flights to designing rockets and H-bombs. And certainly, the advanced microchips themselves and their fabrication technology...

The idea of a technology roadmap (RM) for semiconductors (SC) can be traced back to the paper by Gordon E. Moore, in which he, back in 1965, projected that the number of components that could be incorporated per IC would increase exponentially over time [3]. Since 1971, the number of functional components (transistors, capacitors etc.) per chip indeed has exponentially increased (doubled practically every two years), and this historical trend was widely accepted by the chip fabrication community, as a Moor Law (ML) [4].

The doubling period is frequently quoted as 18 months because of Intel executive David House, who predicted the overall chip performance (a combo effect of more transistors and their increased signal processing speed). Since that time the clock frequency increased roughly by 6 orders of magnitude from 10^5 Hz to 10^{12} Hz , doubling every 18 months [4].

Digital electronics has strongly contributed to world economic growth [4]. ML greatly stimulated and would still continue assisting chip fabrication industry in reduction of the manufacturing costs, while enabling the creation and production of more advanced devices. The macro-economic potential of ML has been displaying its power upon the world's economy by creating new jobs and inducing deflation. This long-term deflationary effect (when the price per a device function is declining, it is considered a deflationary effect) of SCs has never been fully accounted for in statistics and economics. As a deflation example, the reduction in computer cost and chip price per bit has been stunningly spectacular. In mid of 1950-s before the IC was introduced, the average selling price of a transistor was about \$5.5. Fifty years later, the cost per bit of a Dynamic Random Access Memory (DRAM) chip dropped to an astounding one nanodollar. As the number of functional components (transistors, capacitors etc.) per chip increased, the total chip size was kept within practical and affordable limits agreed by the SC community to be not larger than 145 mm^2 for DRAMs and 310 mm^2 for microprocessor units (MPUs). As of 2016, the largest transistor count in a commercially available single-chip processor is over 7,2 billion - the Intel Broadwell-EP Xeon [5]. In other types of ICs, such as field-programmable gate arrays (FPGAs), the Altera Stratix 10 has the largest transistor count, containing over 30 billion transistors [4].

ML is widely considered to be a summarization of an observation or projection and not an actual physical or natural law.* It seems to be reasonably constant, given the point that companies normally invest a planned reproducible percentage of the revenues in the future product R&D. Especially the well-organized giants like Intel, Samsung, Toshiba etc. Or most probably the prestige to be following for any acceptable price the ML was forcing them to invest as high percentage of their profits as possible into the new advance products. Which for the well-planning their finances giants became a Year-over-Year (YoY) reasonably permanent maximum possible percentage (something close to semi-intuitive 20-25% of the profits). Thereby it sounds reasonably natural that since the early 70's, the Western SC industry ambition, prestige and ability to follow the ML trend acted as the engine and the catalyst of a virtuous cycle: through scaling one gets a better performance/cost of a product inducing some growth of the SC market, which, in its turn, fuels company's maximum possible investments in the scaling, and, as a result, providing to the market the next generation advanced products, which fuels further scaling R&D and so on. The ITRS RM effort has assumed the viability and extendibility of ML and the continuation of its remarkable cycling. Conversely, the RM has helped to sustain this advancing trend by identifying the knowledge gaps to be closed to allow it to continue, helping the R&D efforts to focus on the most impeding technology challenges. In general, ML should be considered as a driving force of the World technological and social progress, productivity, and econo-mic growth [4].

Nowadays the SC industry is facing an increasing importance of a new challenge, branded as "More than Moore" (MtM) [6], when device added value is provided by incorporating advanced integrated complex functionalities that do not necessarily scale as per the smallest functional element, as in the ML. At this point the MtM ITRS has started with a Rev0 projection law similar to that of ML, however, it becomes clear that a new different concept is going to be needed to identify and guide the MtM RM efforts. And it is also likely to require involvement of wider SC community beyond the ITRS actual members.

* Although, to my opinion, it appears to follow a simple first order rate exponential equation, and we just need to understand the nature of the rate constant, which looks to me to be associated with the relative portion of business gains available to be invested into the advanced product R&D.

In this paper, a quick overview of a handful of most significant complications and bottlenecks known for advanced SC technological space is presented.

As far as the challenging points the SC industry faces these days, a corresponding list could be endless. In these short notes I am going to focus just on a very few of them, those, which, to my opinion, are among the most stumbling and painful ones, and which for this reason are to be in the main focus of R&D groups dealing with advanced products and technologies. Some of these challenges are based on the fundamental origins of materials and the others on advanced manufacturing hardware capabilities and technological process snags.

Generally speaking, ML is about the increasingly higher density of functional elements (transistors, capacitors etc.) packed onto a single piece of silicon of a limited predefined size. Even more generally, though, it means that the current complications impeding the development of an advanced product are resolvable. As they were in the past and as they going to be in the future. Sooner or later... depending on the amount of material and intellectual resources the company, or the industry as a whole, is ready to re-invest into finding solutions and developing new value-added products. This idea is frequently formulated as Continuous Improvement Principle (CIP), which is based on a Japanese concept called Kaizen [7] - the philosophy of constantly seeking for ways to improve the operations. It involves identifying best businesses and practices and instilling a sense of employee ownership of the process. The CIP is based on confidence that any element of product evolution starting from defining the new goals and design ideas to pilot production and final product fabrication can be improved and that the people most closely associated with the operations are the bests to identify the existing shortcomings and the necessary improvement changes to be made. Consequently, it points at the employee as the key player of the CIP. Setting the CIP philosophy as an integrated part of the corporate culture may be a lengthy and in some cases even a painful process. But it is worth going for it. The employee sense of ownership is central to the CIP helping them to consider themselves as owners of the process and methods they use and take pride of the high quality of the work they provide. Especially helpful to implement the CIP is employee actual participation in the variety of the short and long term problem solving activities, inspiring their sense of personal control over their workspace.

To provide the reader with a sense of the advanced SC R&D lifestyle, I would like to bring up a term very popular in the R&D environment, which is a conversion of the term "leading edge of technology"

to the “bleeding edge...” [8], and which well represents the tight and tough, although professionally very exciting and fruitful, atmosphere of the advanced R&D activities packed with numerous taskforces, workshops, problem solving groups, deadlines etc., etc.

As far as the challenges, I planned to discuss, I selected just a few of them listed below, each belonging to a specific sector of the SC industrial space. Some are based on the fundamental origins of materials used in chip design and others on hardware limited capabilities or on new process development problems to be resolved:

- Materials fundamentals based limit: statistical instability of the number of hypothetically indivisible (like atoms) species filling the smallest ENSEs.

- Advanced fabrication and process monitoring equipment current technical complications based: advanced patterning (lithography&plasma etch).

- SC business environment. Globalization matters. High production and R&D facilities costs. Cyclic nature of the SC business.

**MATERIALS FUNDAMENTALS BASED LIMIT:
THE NUMBER OF HYPOTHECTICALLY INDIVISIBLE
(LIKE ATOMS OR MOLECULES) SPECIES FILLING
A SINGLE ENSE ELEMENT BECOMES
STATISTICALLY UNSTABLE**

Technologists now believe that new generations of advanced chips will be created ever slower, and by the middle of the next decade the SC technology could hit a hard wall, when the most basic laws of physics will not allow the chips of the current basic architecture, by then composed just by a handful of atoms, to function reliably. At this point ML will stop working. Unless a new conceptual breakthrough occurs...

It is Siméon Denis Poisson [9] “to blame” for this bottleneck (See the Fig. 1, a copy from [9], and explanations in the associated caption).

In the high yield manufacturing, as chip fabrication is, even common sense “low” probabilities could be still high enough to affect the yield.

Switching to Fig 2. let us assume that industry at the moment is running its High Volume Production (HVP) at 10 nm node and the most stringent material used in the product stack consists of atomic or molecular spheres of 0.5 nm in diameter, like, for example, metal oxides or nitrides, and let us calculate the Poisson fluctuations for the number of atoms within the ENSE volume for the current 10 nm node and the future 7 nm, 5 nm and 3 nm nodes. The assumed atomic size allows to package for each node in average of 8000, 3400, 1000 and 200 atoms per corresponding ENSE volume. Also, let us assume, that it was found during the 10 nm node technology R&D that the yield

loss starts to show up when the ENSE is filled with the assumed spheres by less than 75% of its volume.

The Poisson 25% shortage probabilities for a single ENSE element (colored curves and data points) and related numeric data for the four mentioned nodes together with probabilities for a 10 km integrated length interconnect network of the node-sized lines are shown below the graph. The trend illustrates that the probability of yield loss, being extremely low and not affecting the yield for the 10 nm node lines, quickly increases potentially becoming a complete yield killer for the 3 nm node. And even for the 5 nm node, the yield loss probability, keeping in mind that the 25% shortage assumption was in a way made out of blue, should be considered as marginally low. Indeed, if it was 20%, instead of 25%, then the yield loss probability for the 5 nm node would also jump into the yield kill zone. So, these estimations, even being quite rough, show that the 3 nm and probably the 5 nm nodes seem to be under danger of not meeting the HVM yield specifications due to the Poisson shot noise. Thereby, motivated by the CIP, the R&D teams, moving forward and not foreseeing a more suitable material with a substantially smaller atomic size to replace the assumed one, should consider exploring alternative, but ML shrinkage, venues.

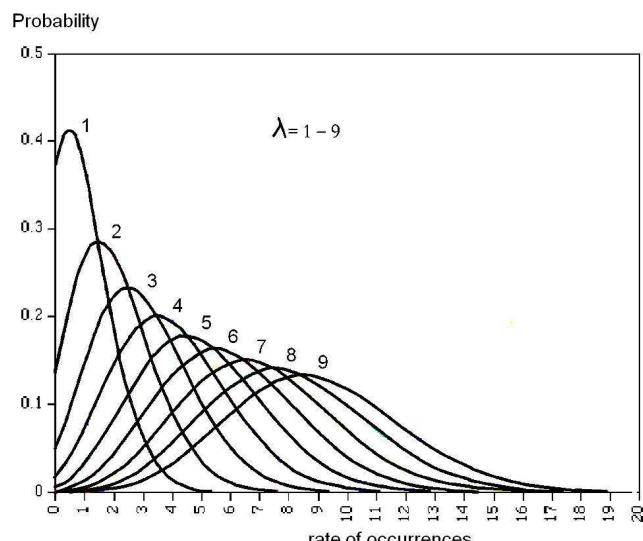


Fig. 1. Poisson distributions for several rate of occurrences of some event, λ , from 1 to 9. In the cases where the λ is small, the range of probabilities will approach and intercept the zero occurrence border (vertical axes) at some “observable” value. As the λ becomes higher, eventually, somewhere around $\lambda = 7$, zero occurrences get to some very low (but yet not absolutely zeroed) probabilities

Рис. 1 Распределения Пуассона для нескольких частот/вероятностей реализации некоторого (наблюдаемого) события, λ , от 1 до 9. При малых λ интервал вероятностей приближается к оси “нулевой реализации” и пересекает её при некотором конкретном значении вероятности. При больших λ (около 7) нулевые реализации становятся всё менее вероятными, но всё же не абсолютно нулевыми

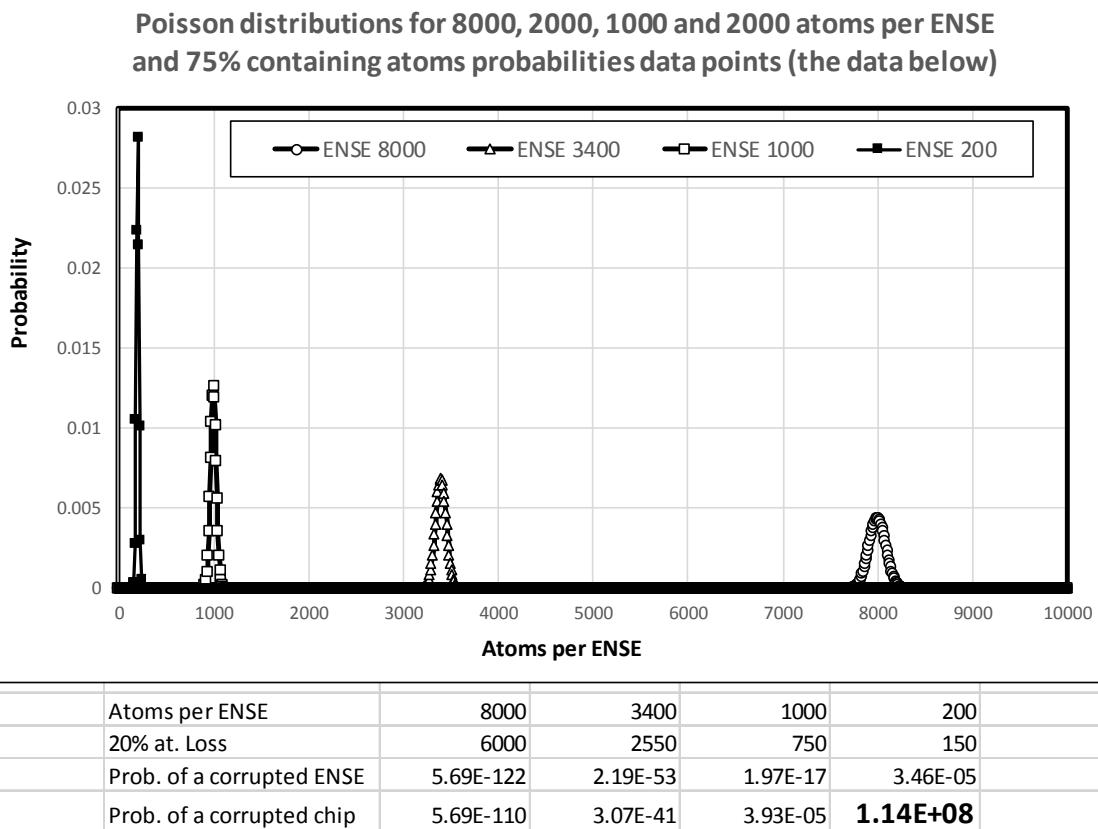


Fig. 2. Poisson distributions and ENSE and chip loss probabilities for assumed 10 nm (8000 at/ENSE), 7 nm (3400 at/ENSE), 5 nm

(1000 at/ENSE), and 3 nm (200 at/ENSE) nodes, and relevant 75% atomic content probability values as defined in the picture

Рис. 2. Распределения Пуассона для рассмотренного в тексте числа атомов в Элементарном Квадратном Размерном Элементе (ENSE , см. аббревиатуру в тексте) и вероятности потерь чипов для предположенных 10 нм (8000 at/ENSE), 7 нм (3400 at/ENSE), 5 нм (1000 at/ENSE), и 3 нм (200 at/ENSE) технологий, и соответствующие вероятности 75% (атомного) ENSE заполнения

One may say that one day some advanced architectures could be developed allowing to stay away of that small ENSEs. Which is almost right. Almost, because there are some structural features, which, within the node definition, cannot be changed. These are the interconnect [10] wires and interlayer contacts. Their network, having quite an extended integrated length, roughly in the 10 km range, with equivalent number of ENSEs as high as 10^{12} elements, making the interconnect wires to be especially predisposed to be affected by the Poisson shot noise, potentially causing a variety of yield and reliability issues, like disconnects, increased RC delay, local heating, electro migration and so on.

ADVANCED FABRICATION AND PROCESS MONITORING EQUIPMENT COMPLEXITY BASED: ADVANCED PATTERNING (LITHOGRAPHY [11])

General. One of the most, if not the most, challenging operation in chip fabrication is patterning, which is performed by lithography and etch tandem, the lithography being the key critical step. In complex ICs, a wafer will go through the photolithographic cy-

cle up to 50 times. In the modern advanced deep UV (DUV) lithography a special class of photoresists, so-called chemically amplified resists (CARs) [12], are normally used. Among other components, CAR resist composition contains so-called acid generator molecules, AGs, which, under the UV irradiation convert to carboxylic acids catalyzing resist polymer solubility in a basic developer.

As we spoke above, the ML has resulted in dramatic improvements in computing power over multiple decades. However, as 193 nm immersion optical lithography (IL) [13] has been running out of steam even being enhanced by multiple patterning (MP) [14], production costs have become the primary scaling obstacle. In its simplest approach the 193 nm DUV lithography started to see problems at nodes of 45 nm or so, and numerous technological advances, as MP and IL DUV processing helped to extend its applicability limit down to 14 nm node. However, at this point the high operational costs started to push technologists to look towards the Extreme UV (EUV) lithography [15].

The EUV lithography, which at some point began to be seen as panacea for key layers patterning, also has failed to be cost-effective for the 14 nm node, however, still leaving hope it may become a winning approach for the 7 nm one. The non-EUV layers assume conventional MP IL schemes, for example, 193nm IL based litho-etch-litho-etch (LELE) [16].

MP is expected anyway to be used even by EUV for random logic patterns at the 7 nm node, the 5 nm node [17] would almost certainly need to use MP, which is already developed and working with IL DUV.

The ability to project a clear image of a smallest feature onto the wafer, the resolution parameter, is limited by the wavelength λ of the light used and the numerical aperture NA , the ability of the lens system to capture enough diffraction orders from the illuminated mask. The current state-of-the-art photolithography tools use DUV light from excimer lasers with wavelengths of 248 nm or 193 nm, which allow patterning features down to 50 nm.

The minimum feature size that a projection system can print is given approximately by formula:

$$CD = k_1(\lambda/NA),$$

where CD is the minimum feature size (also called the critical dimension (CD), design node rule), k_1 (commonly called k_1 factor) is an integrated coefficient that encapsulates all process-related factors and normally equals 0,4 for HVM conditions, λ is the wavelength of the light, NA is the numerical aperture of the lens as seen from the wafer.

According to the above equation, minimum feature sizes can be decreased by decreasing the wavelength, and increasing the numerical aperture (to achieve a tighter focused beam and a smaller spot size). However, this method runs into a competing depth of focus, D_F , constraint:

$$D_F = k_2 (\lambda/NA)^2,$$

where k_2 is another process-related coefficient (k_2 factor).

The D_F depth of focus limits the thickness of the photoresist and the depth of topography on the wafer. Chemical Mechanical Planarization (CMP) [18] is normally used to planarize the surface topography prior to high-resolution lithographic steps.

The EUV, having the photon wavelength of $\lambda = 13,5$ nm, was and still is hopefully considered to be the next-generation lithography. It is currently being under intense development for possible future planned HVM use in 2020 by Intel's, Global Foundries' and Samsung's 7 nm node, TSMC's 5 nm node and SMIC's 14 nm node. However, there is a number of challenges still required to be resolved.

EUV light source. As of today, the established EUV light source is a Sn laser-pulsed plasma (LPP) [15], where the source of 13,5 nm light is a dynamic population of multiple-charged Sn^{+9} - Sn^{+13} ions, which, recombining with electrons, emit light of several wavelengths including 13,5 nm. The satellite photons have to be filtered out, which reduces the efficiency of "useful" light generation. LPP is generated by microscopic droplets of molten Sn shattered by powerful laser pulse. LPP sources outputs (e.g., ASML's NXE:3300B scanner) exceed 250 W - the minimum requirement for a reasonable throughput. However, for the HVM the EUV LPP sources need to be significantly overpowered, on the order of 10^{11} W/cm² indicating the enormous energy burden imposed. An EUV source driven by a 200 kW CO₂ laser consumes an electrical power of about 2 MW, while, in comparison, a conventional 100 W ArF IL laser consumes 20 times less energy, only about 10 kW.

Another complication of the EUV sources is related to the mentioned above photons incoherency [15]. The necessity to convert the as it is incoherent light to as much monochromatic as possible is associated with satellite photons filtering and additional associated energy losses.

Nevertheless, after many years of uncertainty regarding the suitability of the EUV source for HVM lithography, it finally started to show some signs of getting closer to the HVM readiness. Recent increases in the power and availability of LPP sources almost eliminated the uncertainty concerning the laser power and many of the recent studies turned to search for the EUV insertion solutions (node and process layers) and extendibility.

An alternative free-electron laser (FEL) EUV source concept, introduced some time ago, promising to be cost effective single-source alternative for powering a manufacturing FAB's entire EUV lithography module, is under intense development, as well.

Optics and mask. As it was highlighted above, the source power still is the dominating concern for HVM, however, significant improvements in EUV optics and mask fabrication and supporting infrastructure, including blanks, pellicles and inspection tools, also require close attention and are also under intense R&D at this point.

Any matter absorbs EUV radiation. Hence, EUV lithography working conditions require high vacuum. All optical elements, including the photomask, must use defect-free Mo/Si multilayer structures reflecting the light by interlayer interference. Unfortunately, any of these mirrors absorbs about 30% of the incident highly energetic light, which inevitably induces

es chemical and structural transformations within the optically active zone, affecting the optics lifetime.

Current EUV systems contain at least two condenser multilayer mirrors, six projection multilayer mirrors and a multilayer mask, in sum absorbing overall about 96% (!!!) of the transmitted EUV light. So, the ideal EUV source will need to be much brighter than it is formally needed for the resist exposure. Additionally, the first mirror responsible for collecting the light from plasma space is directly exposed to the plasma and therefore is mostly affected by the high-energy ions and plasma debris.

Another problematic aspect of EUV tools is the off-axis mask illumination. The resulting asymmetry in the diffraction pattern causes shadowing effects that deteriorate pattern adequacy. Also, the EUV short wavelength light increases flare, affecting image quality and increasing Line Edge Roughness/Line Width Roughness (LER/LWR) [19].

Lithography mask is normally protected, using pellicles (thin film dust cover to protect a photo-mask), from being contaminated with particles. Particle contamination is a critically damaging factor if pellicles will not withstand the harsh 13,5 nm irradiation at the working conditions [15]. Without long-lasting pellicles, mask particle contamination would drastically impact the mask surface adequacy and consecutively the yield. The long-lasting pellicle fabrication is not an issue for the conventional 193 nm lithography. The current lack of any suitable pellicle material capable to withstand EUV irradiation 24/7, is preventing the EUV adoption for HVM.

Heat dissipation. Heating per feature volume is way more intense for EUV photons as compared to DUV photons. In addition, EUV lithography tool is prone to slower heat dissipation due to the vacuum conditions in contrast to the DUV one: most of the EUV LPP-released energy is absorbed by the machine walls and reflecting optics and the mask, and only a very small portion, just few %, reaches the wafer and exposes the resist. Heating is a particularly serious issue for the mirror optics and the mask, especially because the heat is absorbed near the surface, right where the mask reflection action takes place. Thereby, if an intense water cooling is decided to be used, an expected associated mask micro-, actually nanovibration, may become an extremely serious concern.

Heating of the EUV mask pellicle film, temperature of which may get up to about 400-450 °C, is also a critical concern, due to the film thermal degradation, deformation and transmission deterioration [15].

It also was recently found that contamination of the multilayer optics is highly influenced by the photoelectron generation and secondary electron yield.

Since EUV light energy is highly absorbed by any material, the EUV irradiated optical components are susceptible to photo-ablation damage (pitting). A number of researchers reported that a Mo/Si multilayer starts showing damage already due to a single pulse of energy as low as 30 mJ/cm², and the damage threshold is getting lower with sequential pulses due to cumulative effects.

Optics, mask and wafer defectivity inspection tools. Significant reduction in the number and size of mirror and mask (including the blanks) for defects is critical due to their directly linked yield and reliability losses. Continuous progress in defectivity reduction is gradually taking place, but improvements in reticle fabrication and quality control infrastructure are lagging behind, requiring close focus on related improvements in optics quality (lenses, masks, starting with blanks), as well as techniques to monitor and mitigate the associated defectivity.

For mask and wafer inspection, without which the EUV lithography cannot be considered feasible in the HVM environment, development of a suitable EUV source is in focus as well. It also requires an EUV source, with less power but with higher brightness and better pulse-to-pulse energy and spatial stability. It was shown that a slightly modified plasma source could be also suitable to work for the inspection tool. However, in order to meet the energy and spatial stability specifications, it will require a higher stability plasma vapor generator to be developed. Several advanced approaches are currently under intense development with two of them being the most promising ones: (1) a conventional droplet generator using molten tin alloy droplets as a fuel; (2) a new “no debris” approach, based on the usage of liquid lithium vapor jet as a target, having a self-cleaning input and output windows [20]. The new concept provides a number of advantages, providing higher EUV dose stability and longer optics lifetime, which makes this concept to be highly attractive.

Significant progress toward HVM readiness has been made in EUV mask fabrication and its quality control that enabled the demonstration of EUV production feasibility and good wafer yield, printed with defect free masks. However, to be fully ready for high-volume manufacturing, some major improvements are still needed in mask materials, fabrication processes, defect inspection and distribution metrology and mask protection with a pellicle during use. In particular, pellicle and mask inspection are the two most critical areas of development in the overall EUV mask infrastructure.

Resist. The transition from laboratory to pilot line is absolutely necessary for learning about the actual fabrication issues in order to bring EUV to HVM. Substantial improvements in EUV source power and its reliability are still necessary for EUV lithography to become cost effective as compared to IL MP DUV. However, it sounds doable at the source current state-of-the-art and accumulated knowledgebase. Applicability of the EUV to pitches below 30 nm currently appears to be limited by resist capability, so significant improvement in resist materials is needed to ensure the EUV suitability for the advanced future nodes. CARs may not be capable to do the job due to too small, and thereby, statistically unstable number of the large AG molecules capable to nest within the ENSE element (the so-called resist AG shot noise). The AG Poissonian shot noise problem directly affecting the critical LER parameter, given the large size of the AG molecules, sounds to be another (this time resist associated) fundamental problem, way harsher than the already discussed above Poissonian fluctuations of the number of atoms within the ENSE element.

The interaction of the EUV radiation with the photoresist is absolutely critical, and these fundamentals still remain poorly understood. The 92 eV EUV photons and generated electrons may move via additional pathways different than those by the current 6.4 eV DUV photons. EUV photons will excite and ionize both valence and core electrons, with a high probability of inducing undesirable selective fragmentation of resist molecules containing heavy atoms. Design and optimization of EUV suitable photoresists appears to be impossible without fundamental understanding of the complex EUV induced resist chemistry. Resists, incorporating high absorption cross-section elements, efficiently absorb EUV photons by core electrons, releasing primary and secondary (Auger) low-energy electrons (~80 eV), which are highly efficient in catalyzing uncontrollable chemical transformations during the resists EUV exposure. The mechanisms via which these electrons interact with resist components are the key factors to get the required performance of EUV resists and EUV lithography as a whole.

The EUV source intensity and the resist sensitivity are complementary parameters. It is necessary to increase the EUV resist sensitivity to compensate for the low intensity of the light source and also to reduce the cost of the development and the maintenance of high power EUV exposure systems. However, improving the resist sensitivity is challenging due to the following:

- Getting a comprehensive balance in resolution, LER, and sensitivity (so-called RLS trade-off), is

linked to the AG density (number per ENSE), requiring a new resist concept.

- Understanding the resist transformation mechanisms and the reasons of the potential differences between the conventional KrF / ArF photoresists photochemistry in and EUV/EB resists radiation chemistry, especially as far as the AG mechanisms is concerned.

- Improved models of radiation-induced chemistry and a resist pattern formation for EUV CARs based on a number of experimental and simulation works were recently carried out, hopefully, to yield some family of EUV suitable resists.

To summarize this section. Unfortunately, given the recurring delays in the HIV readiness, the value of EUV single exposure has been progressively falling with each missed milestone and requirements for an increased source power beyond 250 W. Considering future patterning and productivity requirements at the 5 nm technology node and beyond, sources powers of 500-1000 W at a reduced operational cost per wafer may seemingly be demanded making the implementation of the EUV lithography for HVM very problematic.

Due to the above discussed obstacles and complications the EUV still stays far from the HVM. The leading edge industry and academic forerunners, not waiting for the lagging EUV equipment providers, are searching and finding solutions utilizing the options available on the plate in real time. Quite a number of successful uses of MP IL DUV were demonstrated in cases where EUV had been previously planned to be used.

As far as the investments is concerned, the industry has spent stunning \$15-20 billion on EUV over the years. Despite this really un-comparable investment, the EUV still does not look as commercially viable. Strangely, nevertheless, that the EUV is still considered as the primary technology for the future advanced nodes and the advanced DUV just as its back up.

SC MANUFACTURING EQUIPMENT AND PROCESS CONTROL METROLOGY (SC ME&PCM) BUSINESS ASSOCIATED COMPLICATIONS

SC ME&PCM and Production FAB costs.

A typical FAB production line will have several hundred ME&PCM units. Fabrication devices, being outstandingly accurate and equipped with the necessary quality control tools, are extremely expensive: the common units are priced up to \$5 million each, with some of them, like the modern lithography steppers, over \$50 million, and as far as the EUV tool cost is concerned, it is even scary to guess.

The SC industry is extremely capital-intensive, with progressively increasing YoY ME&PCM costs. At some point it may start to be constrained with the maximum amount of capital that can be mobilized and invested by a single company, or a consortium, in construction of new R&D and fabrication facilities. Rock's law (RL, named for Arthur Rock [21], an early investor in major firms including Intel, Apple Computer, Scientific Data Systems and Teledyne) also known as Moor's second law (ML2), states that the cost of a SC chip fabrication plant doubles every four years [22]. As of 2015, the associated price had already reached about \$14 billion. RL can be seen as economically "other side of the coin" as related to ML (ML1 from now on). At some point, ML2 may start interfering with ML1.

Obsolescence [23]. At this point I would like to refer the reader to a trend termed "obsolescence", which, in a way, should be considered as being in an opposing connotation to ML. Obsolescence [23] is the state of matters, "which occurs when an object, service, or practice is no longer wanted even though it may still be in good working order. Obsolescence frequently occurs because a replacement has become available that has, in sum, more advantages compared to the disadvantages incurred by maintaining or repairing the original facility"

As technologies rapidly progress, the innovation improvements may become disruptive to cause predecessor technologies to be obsoleted partially and, frequently, completely. However, in situations in which security and survivability of the hardware or data to be obsoleted are paramount, rapid obsolescence may pose obstacles to its straightforward implementation [24]. Also, because toxic materials are used in the production of modern chips, the obsolescence, if not properly handled, may lead to harmful environmental impacts.

On the economic side, the obsolescence may sometimes be helping companies to profit greatly from the regular purchase of new equipment instead of retaining an old device for a longer period of time.

The more advanced technology is used by a new FAB, the higher is the probability that the old FAB will be obsoleted once the advanced production starts. Intel, for example, was known to build new FABs to run the advanced technology nodes. Except, probably, the recent case. On February 18, 2011, Intel announced that it would start constructing a new \$5 billion SC facility (FAB 42), "the most advanced, high-volume manufacturing facility in the world," in Arizona, to come on line in 2013 manufacturing 14 nm chips [25]. Later Intel has decided to postpone

opening this facility and instead upgrade its existing facilities to support 14-nm chips [25]. This is just an example that even for companies as advanced and economically powerful as Intel, the FAB obsolescence may not always be the best business decision. Especially because the extremely high cost of constructing a new advanced FAB may not meet the related estimations of the Return of Investment. Especially lately for Intel, when the market's attention is focused on mobile products and less on PCs.

Typically, as it was mentioned above, the leading chip-fabrication companies build completely new FABs for advanced nodes, which creates an added problem, namely, what to do with the old FABs. Some companies adjust older FABs for making less advanced products, other companies rent it out and some close it entirely, because the upgrading cost may exceed the cost of a new FAB.

Wafer size [26] and FAB automation trends. There is a lasting trend to use in production ever larger wafers, allowing to process more chips at once printed on the same wafer, helping to minimize production costs per chip. Currently, the forth runners use in the production and pilot lines 300 mm (12 inch) wafers, but the industry is already considering a probability of transferring to 450 mm (17,7 inch) wafer size some time by 2018-2020.

Besides, there is a drive for full automation of the production lines, which is often referred to as the "lights-out FAB" concept [27], which will certainly require a lot of attention to the real time PCS.

Globalization [28]. Growth in consumer and industrial electronics global demand (smartphones, tablets, digital televisions, wireless communication infrastructure, network hardware, computers and electro-medical devices) continues its push for even more advanced SC chips enriched with advanced functionalities. Globalization, in general, has a number of *pros*, but also some *cons*, knowledge on which is very helpful to prevent and/or cope after undesirable developments in the business environment.

The US SC industry is the leading provider of the SCs to the world. The US SC ME&PCM sector accounts for roughly 50% share of the world market. However, over 80% of US SC sales and 84% of SC ME&PCM sales take place overseas, so, US companies MUST export. Top markets for US SCs and SC ME&PCM are China, the EU, Japan, Korea (South), Singapore and Taiwan.

The newly developing SC business sector, Internet of Things (IoT) – otherwise, variety of Internet Connected Devices – is in its early growth stage, but already contributes significantly to SC demand in

long-term, as well as the growth of smart grids, smart cities and automated smart manufacturing.

In the SC ME&PCM space, the business is as usual (SC fabrication devices), expected worldwide 13,2% growth from 2016 to 2017 (to an estimated \$42,8 billion) driven by equipment for foundries, and for memory and power chip fabrication. For the wafer FAB equipment shipments are expected to grow 2,5% YoY starting 2016, however, some pessimistic business analysts paint a downsize picture for the ME&PCM market, with a 2,5% fall in 2016 prior returning to the growth in 2017.

SC ME&PCM providers (AMAT, TEL, Lam Research, KLA-Tencor, ATML and others) expect fabrication companies to increase 14 nm and 16 nm capacity and start investing in 10 nm production in 2016. Samsung expects both 16 nm/14 nm, and 10 nm technologies to run in parallel for quite some long time. China plans to start or complete eight new FABs in 2015-2016, outstripping planned facilities in Taiwan and Southeast Asia, with 5 new FABs each, the US with 4; and Korea (South), Europe and the Middle East, with 1 each. All of these 25(!!) new facilities, should construction go on, will need to be equipped in the 2016 to 2018 time-period.

R&D costs for SC as well as for SC ME&PCM technologies are growing significantly for each advanced node, creating tough business conditions and pushing both fabrication and ME&PCM companies to consider consolidation and/or join their efforts in running the R&D. The uncertain economic environment makes it difficult to predict (guaranteed) the SC ME&PCM business growth due its derivative dependence from the SC fabrication business, resulting in consolidation, which already has started in the ME&PCM market: in October 2015, Lam Research Corp. agreed to acquire KLA-Tencor for \$10.6 billion [29].

Notably, historical trends show that the major SC production companies, not willing to accept the risk dealing with small financially not stable entities, stimulate small companies to give up their business, frequently very technically promising, to the "big brothers", also promoting consolidation.

A couple of marketplace trends:

New Business Entry – The cost of SC business entry is extremely painful or even impossible for all but the biggest players capable to keep up with state-of-the-art operations. It comes as no surprise that established players have a big advantage and even appearance and success of "fabless" chip makers is just an evidence of the power of the big well established entities.

Bargaining power – For the large SC companies, suppliers have little bargaining power – big SC companies have hundreds of suppliers. This diffusion of risk over many companies allows the chip giants to keep the bargaining power of any single supplier to a minimum. As to the SC ME&PCM suppliers of cutting-edge equipment and process, while consolidating, these companies at their turn gain some increased bargaining power. The buyers have little bargaining power dealing with a small number giant SC chip makers.

Threat of Substitutes – The intellectual property protection might stop the threat of advanced substitute chips for some time. However, within a short period of time copy-cat companies start to produce similar advanced products at lower prices. A SC company spends millions, if not billions, on creation an advanced chip, but at some point comes a player that runs the chip reverse engineering and makes and markets a similar product for a fraction of price.

Competitive Rivalry. The industry is marked by intense competition between companies. There is always pressure on chip makers to come up with something better, faster and cheaper than the latest state-of-the-art, which extends to everyone involved in the business of providing the chips to the marketplace.

Cyclic nature of the SC and SC ME&PCM business_[30]. I cannot resist but to start this paragraph with the following citation, which I like very much: "*If SC investors can remember one thing, it should be that the SC industry is highly cyclical.*" SC sales historically were closely following the world's GDP growth at various reasonably reproducible cycle times experiencing upturns and downturns. The cyclical nature of the SC industry and periodic overcapacity make this industry particularly vulnerable to significant and sometimes prolonged economic downturns.

Consumer trends directly influence the SC industry. For instance, consumers shift from PC to mobile had a painful impact on Intel's revenue, as Intel was heavily dependent on PC sales. On a positive note on Intel, when the world shifted to cloud computing Intel swiftly adopted this concept and gained a share greater than 95% of the data center market.

The seasonal sales trends for SC services and products closely follow trends for consumer electronics, communication, and computer sales. These SC sales, in their turn, influence the ME&PCM sales and new equipment orders. It looks like the associated periodicity could be modelled and used to predict the upturns and downturns and build-up preventive measures. Unfortunately, the history shows, that the predictability of such models is not highly reliable,

especially, when strong (political or economic) market shake-ups take place. So, companies are not willing to accept such a risk and assurance that the actual market variations will meet the model-based expectations, because any not anticipated change in the assumed seasonal variations may result in adverse, or even catastrophic effects on company revenues, operations and overall businesses. “The trend is your friend, until the opposite”- as stock market traders say.

Summarizing:

- SC ME&PCM business, following the state of the chip fabrication companies, is strongly cyclic.

- The forecasts for the next couple of years indicates observable growth.

- The US SC industry is the leading provider of the SCs to the world, US companies also lead in the SC ME&PCM.

- Intense globalization is spreading over the SC fabrication as well as over the SC ME&PCM sectors, strongly influencing the SC business environment, imposing its *pros*, and *cons* and triggering consolidations even among the leading SC ME&PCM companies.

Advanced process support, process monitoring metrology concepts and HW. Just to mention quickly a field that naturally is on the SC equipment leading edge and heavy demand – it is the wafer and mask quality inspection and assessment. Specifically, the so-called *in situ* real-time inspection tools, watching the processed wafer or mask while they are in process, and capable to detect and communicate about a problem and trigger the necessary corrective actions immediately once the problem happened, are on a keen demand, specifically thanks to the “lights-out FAB” full automation trend.

Taiwan has consistently been the top global SC ME&PCM market in recent years, representing over a quarter of the total worldwide market with the US as the top importer of SC ME&PCM into Taiwan. Taiwanese foundries TSMC and UMC are both global leaders in SC manufacturing and buy state-of-the-art SC ME&PCM. TSMC is ranked second globally in estimated capital spending, UMC is ranked eighth. There are also a number of smaller SC manufacturers in Taiwan, primarily in the memory segment, that also purchase SC ME&PCM.

Challenges and Barriers to US SC and related equipment exports. There are no significant barriers to US SC or SC ME&PCM exports to Taiwan. As a participant in the WTO Information Technology Agreement (WTO ITA) and its recent expansion, Taiwan allows imports of most SCs and related ME&PCM to enter duty-free. Taiwan is open to deals in both SCs

and SC ME&PCM and presents a good market for US companies. Many US fabless SC companies directly benefit from contracting production of their IC designs to Taiwan.

SC BUSINESS ENVIRONMENT. THE COST FACTOR: EXTREMELY HIGH R&D AND PRODUCTION FAB COSTS

Production FAB costs. The SC industry is extremely capital-intensive, with progressively increasing YoY ME&PCM costs. At some point the integrated costs may start to be constrained due to the maximum amount of capital that can be mobilized and invested in advanced production or R&D by a single company, or a consortium. Statistics shows the cost of putting together a new FAB starts at over \$1 billion with values as high as \$3-4 billion being pretty common. As an extreme example, TSMC invested \$ 9.3 billion in its mammoth FAB15 fabrication facility [31].

Normally, once the chip-fabrication companies built a completely new FABs for advanced node, it creates a new associated problem, namely, what to do with the obsoleted ones. Some companies adjust older FABs process to make less advanced products, other companies rent the FAB out and some close it entirely, because the poorly controllable upgrading cost may exceed the cost of building a new FAB. So, yes, “dead” FABs symptomize a specific new SC industry problem.

Enormous R&D and R&D facilities costs. R&D is a critical fueling sector of the SC industry enabling many key breakthroughs in both the production and business spaces. The SC companies worldwide spent in 2015 a total of \$56.4 billion in R&D alone, which makes about 17% of the sales, with Intel’s alone contribution of 22% of it. The advanced technology R&D costs, as well as, the costs of the SC ME&PCM technologies are growing significantly for each advanced node (remember the ML2), pushing both fabrication and SC ME&PCM companies to consider consolidation and/or joining the efforts in running the R&D. As the costs soar, the industry tends to collaborate more than ever before. “We are doing three nodes at the same time in our R&D center. How can we make it happen? We need tools, materials and open innovation. Also, we cannot do it all by ourselves.” – shared his concerns E.S. Jung, executive VP of the SC R&D center at Samsung [32]. As it was mentioned in the previous section, to cope with the economic stress the SC industry already goes through a round of mergers and acquisitions, and it looks like this trend may even accelerate in the nearby future.

The SC ME&PCM market is expected to grow 3.7 % in 2016, followed by 13% in 2017. Taiwan is expected to be a large contributor to the growth in 2017, with five semiconductor FABs starting construction in 2015 to 2016, which are planned to be equipped starting 2017. Taiwan, who overtook South Korea in 2015 to become the world leader in IC FAB capacity, is forecasted to remain the top market for semiconductor SC ME.

Samsung, TSMC and Intel are forecasted to spend a combined 45% of the total semiconductor industry outlays in 2016 [33]: Samsung's full-year 2016 capex budget is US\$11.0 billion, TSMC's – US\$10.0 billion and Intel's – US\$9.5 billion

Just recently TSMC announced it already had purchased equipment from U.S. semiconductor ME&PCM companies Applied Materials and Lam Research and KLA for a total of about \$8.6 billion, and ASE (Taiwan), the top-ranked OSAT (outsourced assembly and test) company in the world, announced three purchases of semiconductor assembly and test equipment for a total of about \$52.6 million from Kulicke&Soffa (US), Besi (Netherlands) and Disco Corporation (Japan) [34].

Globalization pros and cons. Globalization is a tendency of open systems in general, and industrial and business systems in particular, to undergo in a free space an unlimited unimpeded expansion, which can be slowed down and even completely stopped while running into a barred environment) confined with barriers due to political or religious or otherwise considerations) naturally creating economically isolated islands. Globalization achieves its greatest power when it is truly global free; when it provides the means to access to the information systems and research centers in other countries and establish arrangements that promote the cooperation and transfer of technology.

The essence of the modern economic globalization is associated with a greater role of the multinational enterprises and foreign direct investment that increasingly integrates the world economy. Multinational enterprises engage in worldwide investments: (a) to gain access to overseas markets and (b) to gain access to less expensive labor or to raw materials or energy. In the same time, it helps developing economies to grow and mature and effectively compete in world markets, which makes this engagement, in its essence, bi-directional (G&G) – Get and Give.

Globalization is an extensively broad and multi-faceted theme [35] extending far out of the frame of these quick notes, so I am trying to keep it directly to the SC point, as it was defined in the paper's purpose statement. Remembering the defined

goal to deal primarily with the SC industry challenges, I, nevertheless, would like to refer the reader to one of the greatest positive aspects of globalization, namely, to the effect of balancing the world tensions by the multi-national enterprises [36]. Indeed, governments play a central role at the national level. However, the politicians, realizing the impact of technology on world events, today consider the industry related questions almost at each and every political discussion. National interests differ from nation to nation due to specifics of regulations, procurement, protectionist policies, and capabilities to support the global R&D. Public opinions also differ and these differences influence the governmental policy. Each country follows its own way of dealing with globalization. As a result, countries move forward at different rates, sometimes even in different directions causing international imbalances and stress. In this sense, multinational corporations and transnational joint ventures serve as buffers promoting vital global balance.

Relevantly to the SC business [37], the globalization helps getting access to less expensive highly educated resources and to wider consumer market, which assists both in mitigating the costs and in improving the effectiveness of the R&D investments.

The geography of the current competitive “globalized” SC world could be depicted as follows:

The US – is the main hub for the R&D activities in the SC industry; five of the top ten SC companies in the world are US-based. At the end of 2015, the US government passed legislation expanding the R&D tax credit permanently, thus stimulating R&D spending by companies and crediting the start-ups.

Taiwan – with its well established set of advanced foundries and R&D entities, as well as the proven infrastructure of the production supporting businesses, Taiwan is considered to be one of the leading centers of the SC industry.

China - to become self-sufficient in the SC fabrication infrastructure China considers acquiring several relevant companies in the US and Taiwan and also invites SC companies to build FABs in the mainland. Intel and TSMC already announced plans to build and/or upgrade fabrication facilities in China. Unfortunately, China's weak IP protection has long been a cause of long lasting tension with the US, which affects the SC business between the two.

Japan has the world's largest 200mm wafer fabrication capacity, which makes it a great production base for various SC chips. Unfortunately, Japanese SC business leaders missed the latest smartphone trend, which led to bankruptcies of several Japanese SC companies.

European Union – the conditions here are very complicated due to Europe multifaceted economic and political crises. Germany, with its strong demand by automotive and industrial electronics, is driving SC growth in Europe. Western Europe has the cultural tradition and core of excellent research groups to facilitate its leading position in the technology arena. Yet, additionally to existing crises, it lacks the cohesion, which is absolutely necessary to develop strategic world initiatives in important sectors.

Eastern Europe and Russia – well, not too much yet...

Rapid changes and especially the high tech industry expansion can proceed freely globally only when the globalization supporting systems provide a real time, or at least quick, access to the communication and information systems between the countries. It is an absolutely MUST condition, because it allows to establish timely arrangements, promoting easy and fast technology and innovation exchange, to avoid or quickly to correct conflicting situations. Communication and technology exchange resources, timely established agreements and regulations are vital for global technology expansion, which requires absence of economic conflicts, surprises and wrongdoings. Unfortunately, in spite of availability of superfast modern communications, this effort is sometimes constrained due to bureaucratic inertia, protectionism, concerns about intellectual property, existing alliances, national security. Also, in some cases national phobias and conspiracy false speculations create barriers impeding nations to achieve economic growth necessary to close the gap with leading nations and harness from globalization.

The old temptation of the developed companies to go overseas just to gain access to inexpensive labor was working distinctly well in the past mainly in low tech industries. But with the rise of China and India and other East Asia countries, the US leadership in sophisticated technological production and the associated benefits in terms of jobs and wealth creation, became no longer to be given as granted. Globalization causes inevitable diffusion of experience and knowledge, and together with these matters also dissipate the wealth growth rate and employment. With relevance to the US economy the advantage that in the past was acquired via US advanced industries is little by little diffusing nowadays. Having Intel and Micron, fabless Qualcomm, leading SC ME&PCMs (AMAT, Lam Research (&KLA) and others) on its soil, the US is not losing the leading edge and it does not look like it will lose it anytime soon. US is still a key center for knowledge creation and its dissemina-

tion, even though it is in increasingly tough competition with other world locations specializing in high tech industries [38].

CONCLUSIVE REMARKS

Referring to the purpose definition of these notes – share with readers my views on some current hot matters in the SC industry – I would like to highlight that the term “current” is very illusive while considering the state of the art of this industry. The SC technology is progressing so swiftly that whatever looks as a fresh update, in this extremely competitive industrial Multiverse [39] may become an old story by the time the report is finalized.

ACKNOWLEDGEMENTS

And finally I would like to acknowledge my former colleague and my good friend Professor G. Girihev, the head of the Dept. of Physics, who convinced and encouraged me to put together these my notes.

REFERENCES

1. http://www.nytimes.com/2015/09/27/technology/smaller-faster-cheaper-over-the-future-of-computer-chips.html?_r=0.
2. http://ark.intel.com/products/94456/Intel-Core-i7-6950X-Processor-Extreme-Edition-25M-Cache-up-to-3_50-GHz.
3. **Moore G.E.** Cramming more Components onto ICs. *Electronics*. 1965. 38 (8) (reproduced in Proc. IEEE, 86, 82 (1998)).
4. https://en.wikipedia.org/wiki/Moore%27s_law.
5. <http://ark.intel.com/products/family/91287/Intel-Xeon-Processor-E5-v4-Family#@All>.
6. http://www.itrs2.net/uploads/4/9/7/7/49775221/irc-itrs-mtm-v2_3.pdf.
7. https://en.wikipedia.org/wiki/Continual_improvement_process.
8. https://en.wikipedia.org/wiki/Bleeding_edge_technology.
9. <https://www.umass.edu/wsp/resources/poisson>.
10. <http://www-03.ibm.com/ibm/history/ibm100/us/en/icons/copperchip>.
11. <https://en.wikipedia.org/wiki/Photolithography>.
12. <https://en.wikipedia.org/wiki/Photoresist>.
13. https://en.wikipedia.org/wiki/Immersion_lithography.
14. https://en.wikipedia.org/wiki/Multiple_patterning.
15. https://en.wikipedia.org/wiki/Extreme_ultraviolet_lithography.
16. <http://www.ece.umd.edu/class/enee416/GroupActivities/Lithography%20Presentation.pdf>.
17. https://en.wikipedia.org/wiki/Extreme_ultraviolet_lithography#cite.
18. https://en.wikipedia.org/wiki/Chemical-mechanical_planarization.
19. http://www.nist.gov/pml/div683/conference/upload/Villarrubia_2005.pdf.
20. Koshelev K., ISAN ... Extreme Ultraviolet Source at 40 nm with Alkali Metal Vapor for Surface ... <https://www.euv-litho.com/2010/Abstracts%202010%20EUV%20Source%20Workshop.pdf> and references therein.
21. <http://biography.yourdictionary.com/arthur-rock>.
22. https://en.wikipedia.org/wiki/Rock%27s_law - cite_note-2.
23. <https://en.wikipedia.org/wiki/Obsolescence>.
24. Standborn P. (April 2008). "Trapped on Technology's Trailing Edge". *IEEE Spectrum*. Retrieved 2011-11-27.

25. "Intel to build fab for 14-nm chips". EE Times. Jump up^ "Intel shelves cutting-edge Arizona chip factory". Reuters. January 14, 2014.
26. [https://en.wikipedia.org/wiki/Wafer_\(electronics\)](https://en.wikipedia.org/wiki/Wafer_(electronics)).
27. https://en.wikipedia.org/wiki/Semiconductor_fabrication_plant.
28. <https://www.semiwiki.com/forum/content/2554-globalization-semiconductor-manufacturing-industry.html>.
29. <http://www.bloomberg.com/news/articles/2015-10-21/lam-research-agrees-to-acquire-kla-tencor-in-10-6-billion-deal>.
30. <http://www.forbes.com/sites/jimhandy/2014/05/28/the-3-reasons-semiconductor-experience-revenue-cycles/#619d91d548e1>.
31. https://en.wikipedia.org/wiki/Semiconductor_fabrication_plant.
32. <http://semiengineering.com/will-7nm-and-5nm-really-happen>.
33. <http://www.digitimes.com/news/a20160804PR201.html>.
34. http://trade.gov/topmarkets/pdf/Semiconductors_Taiwan.pdf.
35. <http://www.globalization101.org/what-is-globalization/>;
<http://www.forbes.com/forbes/welcome>.
36. <http://foreignpolicy.com/2016/03/15/these-25-companies-are-more-powerful-than-many-countries-multinational-corporate-wealth-power/>;
https://www.researchgate.net/publication/254969449_Multinational_Enterprise_and_Government_Controls_on_Outward_Foreign_Direct_Investment_in_the_United_States_and_the_United_Kingdom_in_the_1960s.
37. <http://apekmulay.com/globalization-of-semiconductor-manufacturing-industry-from-deception-to-reformation-towards-recovering-us-macro-micro-economic-losses>.
38. http://www.academia.edu/1394945/Globalizations_Impact_on_High-Tech_Industries_in_the_United_States.
39. <https://en.wikipedia.org/wiki/Multiverse>.

*Поступила в редакцию 06.10.2016
Принята к опубликованию 10.11.2016*

Received 06.10.2016

Accepted 10.11.2016

DOI: 10.6060/tcct.20165911.5464

Для цитирования:

Чан Динь Фиен, Шлыков С.А., Вебер П.М. Влияние стерического и орбитального взаимодействий на молекулярную структуру N-производных пиперидина. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2016. Т. 59. Вып. 11. С. 19–26.

For citation:

Tran D. Phien, Shlykov S.A., Weber P.M. The influence of steric and orbital interactions on molecular structure in N-substituted piperidines. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2016. V. 59. N 11. P. 19–26.

УДК 544.122.4

Чан Динь Фиен, С.А. Шлыков, П.М. Вебер

Чан Динь Фиен, Сергей Александрович Шлыков (✉)

Кафедра физической и коллоидной химии, Ивановский государственный химико-технологический университет, просп. Шереметевский, 7, Иваново, Российская Федерация, 153000.

E-mail: phientran@mail.ru, shlykov@isuct.ru (✉)

Питер М. Вебер

Химический факультет, Брауновский университет, Провиденс, Род-Айленд, США, 02912.

E-mail: peter_weber@brown.edu

**ВЛИЯНИЕ СТЕРИЧЕСКОГО И ОРБИТАЛЬНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ НА
МОЛЕКУЛЯРНУЮ СТРУКТУРУ N-ПРОИЗВОДНЫХ ПИПЕРИДИНА**

Конформационные свойства и молекулярная структур некоторых N-производных пиперидина, содержащих гетероатомы подгрупп Va и VIa, были изучены методами квантовой химии (R_nX -пиперидины, $R=H$ или CH_3 ; $n=1$: $X=O$ или S ; $n=2$: $X=N$ или P). Эти соединения могут существовать в виде трех или четырех конформеров, отличающихся аксиальным и/или экваториальным положением, а также гош- и транс- или цис- и транс- ориентацией заместителей относительно пиперидинового кольца. 1,3-диаксиальное отталкивание влияет на аксиальное/экваториальное доминирование, в то время как орбитальное взаимодействие влияет на гош-, цис- и транс- ориентации заместителей. Гош-экваториальные конформеры более стабильны, чем другие формы в случаях R_2X -пиперидинов, тогда как транс-экваториальная форма более стабильна в случае RO -пиперидинов, и цис-экваториальная – в случае RS -пиперидинов. Энергетический барьер процесса азотной инверсии увеличивается в ряду $P \rightarrow S \rightarrow N \rightarrow O$.

Ключевые слова: N-замещенный пиперидин, квантово-химические расчеты, конформационные свойства, орбитальное взаимодействие, стерическое отталкивание

Tran D. Phien, S.A. Shlykov, P.M. Weber

Tran Dinh Phien, Sergey A. Shlykov (✉)

Department of Physical and Colloidal Chemistry, Ivanovo State University of Chemistry and Technology,
Sheremetevskiy ave., 7, Ivanovo, 153000, Russia
E-mail: phientran@mail.ru, shlykov@isuct.ru (✉)

Peter M. Weber

Department of Chemistry, Brown University, Providence, Rhode Island, 02912, US
E-mail: peter_weber@brown.edu

THE INFLUENCE OF STERIC AND ORBITAL INTERACTIONS ON MOLECULAR STRUCTURE IN N-SUBSTITUTED PIPERIDINES

The conformational behavior and molecular structures of several N-substituted piperidines containing heteroatoms of the Va and VIa subgroups were studied by quantum chemical (QC) calculations (R_nX -piperidines, $R=H$ or CH_3 ; $n=1$: $X=O$ or S ; $n=2$: $X=N$ or P). These compounds may exist as three or four conformers differing by axial and/or equatorial positions and gauche and trans or cis and trans orientation of the substituent relative to the piperidine ring. The axial/equatorial preference is strongly influenced by the 1,3-diaxial interaction, while mostly the orbital interaction governs the gauche, cis and trans orientation of the substituent. The gauche-equatorial conformers are more stable than other forms in case of R_2X -piperidines, but the trans-equatorial form is most stable in the RO -, and cis-equatorial – in the RS -piperidines. The energy barrier for nitrogen inversion increases in the series $P \rightarrow S \rightarrow N \rightarrow O$.

Key words: N-substituted piperidine, quantum chemical calculation, conformational properties, orbital interaction, steric repulsion

INTRODUCTION

The molecular structures and conformational behaviors of saturated six-membered rings containing a heteroatom is an attractive field in chemistry. Steric repulsions and orbital interactions influence the equilibrium between axial and equatorial structures and the orientation of substituents relative to the heterocycles. The conformational properties of saturated heterocyclic six-membered rings were reviewed in [1]. The difference in energy between axial and equatorial conformations in six-membered saturated ring systems is mainly caused by steric repulsion caused by 1,3-syn-diaxial interactions, which are absent when a substituent is located in equatorial position. In turn, the anomeric effect stabilizes an axial form [2-4].

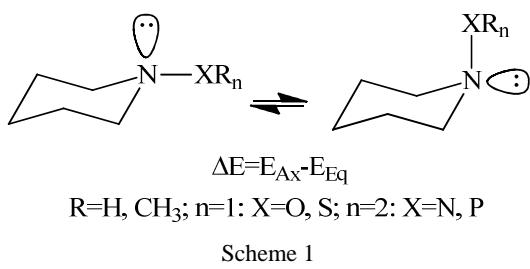
Piperidine and its derivatives are ubiquitous building blocks in the synthesis of organic compounds, including pharmaceuticals; nevertheless, the conformational properties of N-substituted piperidines and their structures are poorly studied. The nitrogen interconver-

sion of several N-substituents was theoretically explored in [5] at the B3LYP/6-311+G(d,p)//B3LYP/6-31G(d) level, even though the orientation of the proton in hydroxypiperidine was not specified.

This paper continues our systematic study of the molecular structures and conformational properties of N-substituted piperidines. In recent publications, a variety of the conformations and conformational preferences were described for alkyl-, alkenyl-, alkynyl- and aryl-piperidine derivatives [6-8]. The N-substituted piperidines were sorted by three groups, according to the preference of the substituent's position. We concluded that the hyperconjugation between the electron lone pair (Lp) on the nitrogen atom and the π -system of the substituents and steric repulsion influence the orientation of substituents relative to the piperidine ring [6].

In this paper, we represent results of detailed theoretical calculations performed for N-substituted piperidines in which the external substituent contains an electron lone pair. In this case, the orbital interac-

tion between the N atom of the piperidine ring and X atom of the substituent is expected to affect the conformational properties. The following N-substituted piperidines have been computed in this work: 1-amino- (**H₂NPi**), 1-(N,N-dimethyl)amino- (**Me₂NPi**), 1-phosphin- (**H₂PPi**), 1-dimethylphosphin- (**Me₂PPi**), 1-hydroxy- (**HOPi**), 1-methoxy- (**MeOPi**), 1-thio- (**HSPi**) and 1-methylthio-piperidines (**MeSPi**). The axial/equatorial equilibrium is shown in Scheme 1.



COMPUTATIONAL DETAILS

A recent benchmark study of DFT methods confirmed the general success of both M06-2X and B2PLYP-D in calculating the energies of main-group molecules [9]. Moreover, the B3LYP-D results of the monosubstituted cyclohexanes and silacyclohexane, where an empirical dispersion correction has been added, are in good agreement with the CCSD(T) results [4]. Thus, in this paper, geometry and vibrational calculations were performed with 6-311G** and cc-pVTZ basic sets by DFT, with the M06-2X and B3LYP-GD3 functionals, and with the MP2 method using the Gaussian 09 program package [10].

The potential energy surface (PES) profiles were obtained by varying the Cα–N–X–Y (X = N, P, O or S, Y = H or C) dihedral angle with a step of 10° using DFT-M062X level and the 6-311G** basis set while optimizing all other geometrical parameters. For ease of visualization, these PES profiles are plotted as the energy vs. the φ dihedral angle (Fig. 1). The φ angle is defined as φ = 180° – ∠(Lp–N–X–Y) for X = O and S, and as φ = Lp–N–X–Lp for X = N, P. The Lps were placed in the plane bisecting the C–N–C bond angle of the piperidine ring and the R–X–R bond angles of substituents with X = N or P atom. Other PES profile scans, for the nitrogen inversion, were obtained by optimizing all geometric parameters at fixed C_γ–N–X angle values with a step of 10°, and calculating at the M06-2X/6-311G** level.

The Natural Bond Orbital (NBO) analyses [11] were performed at the M06-2X/cc-pVTZ level using the Gaussian 09 built-in NBO version 3.1 package to calculate the orbital interactions.

RESULTS AND DISCUSSIONS

Energies

It is well known that the six-membered piperidine ring is *chair-like* in its lowest energy conformations [1, 12]. In these compounds, the substituents, being attached to the nitrogen atom, may be located in axial or equatorial positions with reference to the piperidine ring.

In the PES profiles of the compounds **H₂NPi**, **Me₂PPi**, **ROPi** and **RSPi**, four minima were located – to two axial and two equatorial conformers. Two axial and one equatorial conformer were located for **Me₂NPi**, and one axial and two equatorial ones for **H₂PPi**.

The structures with torsion angle φ = 0° are so-called *cis* conformers (*c-Eq* and *c-Ax*), torsion angles of φ ≈ 70-100° are the *gauche* conformers (*g-Eq* and *g-Ax*), and φ = 170-180° are *trans* conformers (*tr-Eq* and *tr-Ax*). The molecular structures of *cis* and *trans* conformers of X=N or O, **H₂PPi** and **HSPi** are of C_s symmetry equilibrium structure, and the *gauche* conformers of C₁ symmetry. For **MeSPi**, the *cis* conformers have C_s symmetry, and the *trans* conformer are C₁ for both axial and equatorial forms. In the case of **Me₂PPi**, the *tr-Eq* conformer has C_s symmetry, while the *tr-Ax* form is C₁. Relative total electron energies and free Gibbs energies along with predicted conformer contributions at 298 K are summarized in Tables 1 and 2.

The *gauche* forms of the compounds with X=N or P are more stable than the *trans* ones due to the steric repulsion between the two terminal groups (H or CH₃) of substituents and the hydrogen atoms in the α-positions of piperidine ring.

The strong repulsion leads to the disappearance of the *tr-Eq* conformer of compound **Me₂NPi** and the *tr-Ax* conformer of compound **H₂PPi**. The ΔE = E_{Ax} – E_{Eq} values are 2.4-3.1, 4.2-5.4, 0.8-1.5 and 0.3-1.0 kcal/mol for **H₂NPi**, **Me₂NPi**, **H₂PPi** and **Me₂PPi**, respectively, where, Eq and Ax are the most stable equatorial and axial forms, see Table 1. Except for the **Me₂PPi**, the ΔG values are close to the total electron energy differences. In the case of **Me₂PPi**, the ΔG value is 0.8-1.0 and 1.3 kcal/mol from the DFT and MP2/6-311G** calculations, respectively.

As follows from the QC calculations for **H₂NPi** and **Me₂NPi**, these compounds are expected to exist in form of the *g-Eq* conformer in gas phase at the room temperature. In the case of **R₂P**-piperidine, the long P–N distance, see Table 3, decreases the 1,3-diaxial repulsion, which may lead to the existence of the *g-Ax* conformer with a contribution of 12-21% (DFT) and 5-10% (MP2).

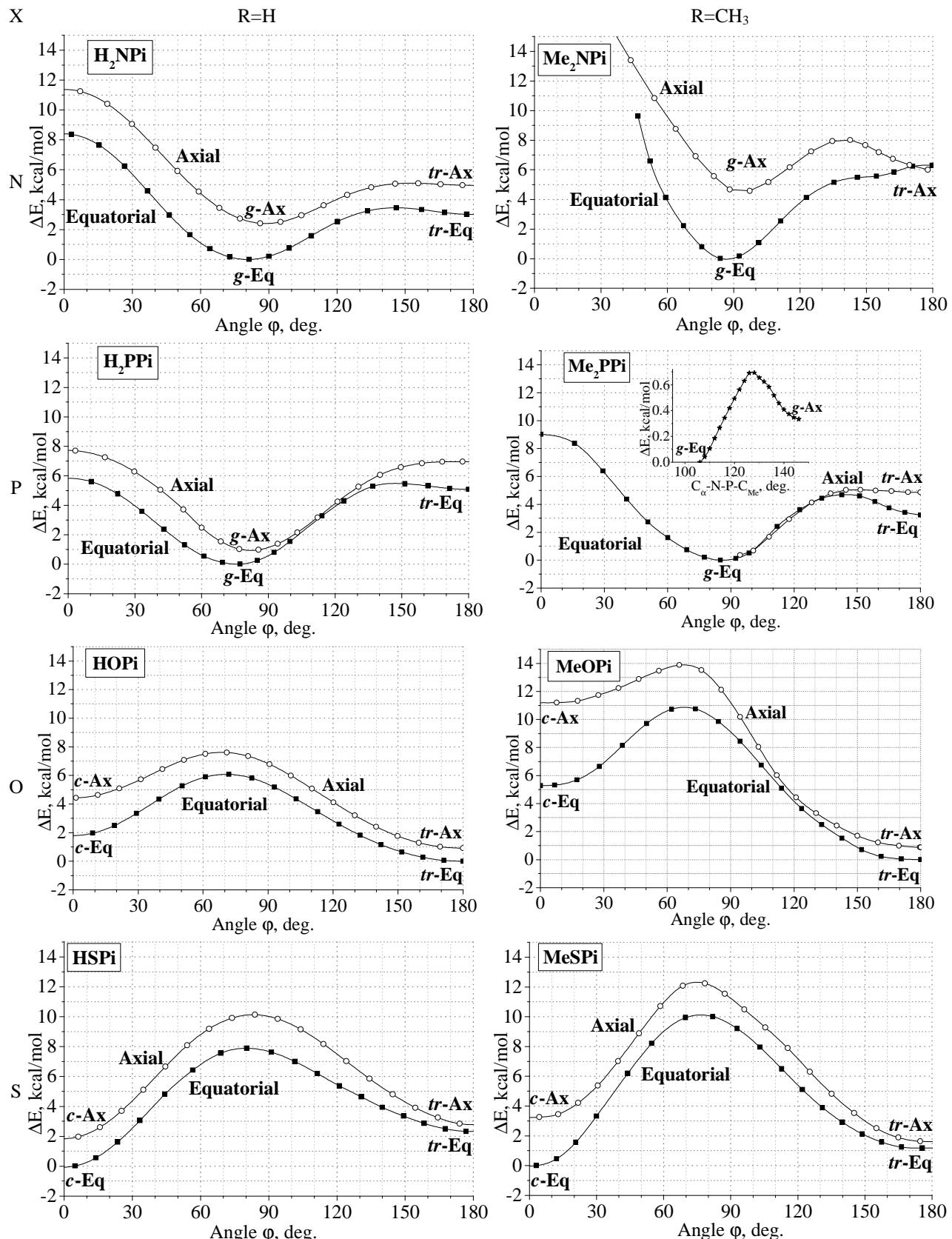


Fig. 1. Lowest pathway for axial and equatorial conformers by rotating the substituent around N–X bond calculated at M06-2X/6-311G** level; see Computational details for the ϕ angle definition

Рис. 1. Пути минимальной энергии для аксиальных и экваториальных конформеров при вращении заместителя вокруг связи N–X, рассчитанные методом M06-2X/6-311G**; см. раздел Детали расчетов для определения угла ϕ

Table 1

Relative total electron energy, free Gibbs energy (kcal/mol) of conformers of compounds with N and P atoms in the substituent^a

Таблица 1. Относительная полная электронная энергия, свободная энергия Гиббса (ккал/моль) конформеров соединений, содержащих атомы N и P в заместителе^a

Conformer	ΔE				ΔG(298K)			
	g-Eq	tr-Eq	g-Ax	tr-Ax	g-Eq	tr-Eq	g-Ax	tr-Ax
H₂NPi								
B3LYP-GD3	0	3.3-3.4	2.6-2.7	5.6-5.9	0	2.8-3.0	2.7-2.9	5.2-5.4
M06-2X	0	3.0-3.1	2.4-2.7	5.0-5.5	0	2.9-3.0	2.6-2.8	4.8-5.0
MP2	0	2.4-2.7	2.9-3.1	4.9-5.2	0	2.4	3.1	4.7
Me₂NPi								
B3LYP-GD3	0	–	4.2-4.4	7.3-7.4	0	–	4.3-4.5	7.8-7.8
M06-2X	0	–	4.5-4.8	6.0-6.1	0	–	4.5-4.8	6.6-6.7
MP2	0	–	5.4	5.1	0	–	5.6	5.8
H₂PPi								
B3LYP-GD3	0	5.2-5.4	0.9-1.0	–	0	4.9-5.0	1.1-1.2	–
M06-2X	0	4.9-5.1	0.8-0.9	–	0	4.5-4.5	0.8-0.9	–
MP2	0	4.8-5.1	1.2-1.5	–	0	4.6	1.7	–
Me₂PPi								
B3LYP-GD3	0	3.9-4.0	0.3-0.4	5.6-5.7	0	4.2-4.2	0.8-0.9	5.8-5.9
M06-2X	0	3.2-3.2	0.3-0.4	4.9-4.9	0	3.5-3.6	0.8-1.0	4.9-4.9
MP2	0	2.8-2.9	0.8-1.0	4.8-5.1	0	3.0	1.3	5.1

Note: ^a The intervals are given for the computations with 6-311G** and cc-pVTZ basis sets

Примечание: ^a Интервалы значений приведены для расчета с базисными наборами 6-311G** и cc-pVTZ

Table 2

Relative total electron energy, free Gibbs energy (kcal/mol) of conformers of the compounds with O and S atoms in the substituent

Таблица 2. Относительная полная электронная энергия, свободная энергия Гиббса (ккал/моль) конформеров соединений, содержащих атомы O и S в заместителе

Conformer	ΔE				ΔG(298K)			
	tr-Eq	c-Eq	tr-Ax	c-Ax	tr-Eq	c-Eq	tr-Ax	c-Ax
HOPi								
B3LYP-GD3	0	1.7-1.8	1.1-1.4	4.6-4.7	0	1.7-1.9	1.2-1.6	4.6
M06-2X	0	1.5-1.8	0.9-1.4	4.4-4.5	0	1.7-2.0	1.2-1.5	4.9-5.0
MP2	0	1.9-2.1	1.4-1.6	5.3-5.4	0	2.0-2.2	1.5-1.8	5.4-5.5
MeOPi								
B3LYP-GD3	0	5.1-5.6	1.1-1.4	10.7-11.0	0	5.4-5.8	1.1-1.5	10.7-10.9
M06-2X	0	4.6-5.3	0.9-1.3	10.9-11.2	0	5.4-5.7	1.1-1.4	11.0-11.2
MP2	0	5.6-6.3	1.2-1.5	12.8-13.3	0	6.5	1.4	12.6
HSPi								
B3LYP-GD3	2,6-2,7	0	3.3-3.4	1.7-1.9	2.5-2.6	0	3.4-3.5	2.0-2.1
M06-2X	2,4-2,6	0	2.9-3.2	1.8-1.9	2.5-2.7	0	2.8-3.1	2.0-2.2
MP2	2,4-2,6	0	3.4-3.5	2.2-2.7	2.2	0	3.6	2.9
MeSPi								
B3LYP-GD3	1,0-1,2	0	1.8-1.9	2.4-2.5	0.6-0.7	0	1.6-1.7	2.5-2.7
M06-2X	1,2-1,3	0	1.7-1.8	3.1-3.2	0.9-1.0	0	2.0-2.1	3.0-3.2
MP2	0,7,-9	0	1.6-1.7	3.6-4.0	0.2	0	1.5	3.9

For the compounds with a P atom substituent, the MP2 method predicts the axial form to be less favorable when compared with the DFT method. On the other hand, an opposite tendency was found for 1-alkenyl- and 1-phenylpiperidines [6, 8]. In addition,

the sophistication of the basis set increases the $\Delta E = E_{Ax} - E_{Eq}$ values.

In the case of O or S heteroatoms in a substituent, the *gauche* form becomes a transition structure between the *cis* and *trans* conformers due to interac-

tion between the Lp on the nitrogen atom of the piperidine ring and the two Lps on the heteroatom of the substituents. Note that in the case of methoxycyclohexane and N-ethylpiperidine, in which such interactions are absent, the *gauche* form is most stable [2, 3, 6].

Because of steric repulsion, the *trans* forms of the compounds with an oxygen atom substituent are more stable than the *cis* forms. The $\Delta E = E_{Ax} - E_{Eq}$ values are from 0.9 to 1.6 kcal/mol for both **ROPi** compounds, and the contribution of the axial conformers is 3-11%. The calculations show that the substitution of the hydrogen atom in the hydroxyl group by a methyl group has no influence on the energy difference between the two *trans* forms, axial and equatorial, see Fig.1 and Table 2. However, this substitution considerably decreases the stability of the *cis* conformers. Therefore the energy of the *c-Ax* conformer of **MeOPi** is less stable, by 11.0-13.3 kcal/mol, than *tr-Eq*. For these compounds, **HOPi** and **MeOPi**, the MP2/6-311G** method also predicts a smaller contribution of the axial conformers, compared with the DFT/6-311G** results. Changing to more sophisticated basis sets also increases the ΔE and ΔG values between *tr-Eq* and *tr-Ax* forms.

For the **RSPi** compounds the tendencies are somewhat different comparing with **ROPis**. In the case of **HSPI**, the *cis* forms are more stable than *trans*, and the *c-Ax* is less stable than *c-Eq* $\Delta E = 1.7\text{-}2.7$ and $\Delta G = 2.0\text{-}2.9$ kcal/mol. Note that in the case of **HSPI**, increasing the sophistication of the basis set decreases the ΔE value, but increases the ΔG value.

For **MeSPi**, the *c-Eq* conformer is more stable than *tr-Eq*, but the *c-Ax* form is less stable than *tr-Ax* due to strong steric repulsion; both equatorial conformers are more stable than axial ones. It is obvious from the calculations that the substitution of the hydrogen atom in the SH group by a methyl group considerably decreases the stability of the *c-Ax* conformer, due to an increased 1,3-diaxial repulsion. At the same time, the orbital interaction stabilizes *cis* forms in cases of these compounds, see section NBO analysis.

The concentration of axial conformers does not exceed 5% in the both **RSPi** compounds.

Nitrogen inversion

The energy barriers for the nitrogen inversion process from the Eq form to the Ax form via a planar nitrogen bond configuration of all compounds calculated at M06-2X/6-311G** level increase in the series P→S→N→O, see Table 3.

The donor property of the methyl group decreases the energy barrier. Comparing with **R₂NPi**, the longer R-P bond distance in **R₂PPi** decreases these values. A similar situation was found for **ROPi**

and **RSPi**. In spite of the close R-X bond distances in **R₂NPi** and **ROPi**, the interaction between the two Lps on the oxygen atom and the Lp on the nitrogen atom of the piperidine ring nevertheless leads to a higher barrier in **ROPi**. Thus, the donor properties and the long R-X bond distance decrease the energy barrier, but the Lp-Lp interaction increases this value.

Table 3
The energy barriers, kcal/mol, of nitrogen inversion of all compounds calculated at M06-2X/6-311G** level
*Таблица 3. Энергетические барьеры, ккал/моль, процесса азотной инверсии всех соединений, рассчитанные методом M06-2X/6-311G***

Compound	H₂NPi	Me₂NPi	H₂PPi	Me₂PPi
<i>g-Eq</i> → <i>g-Ax</i>	9.8	7.4	2.0	0.6
Compound	HOPi	MeOPi	HSPi	MeSPi
<i>c-Eq</i> → <i>tr-Ax</i>	13.7	9.3	5.7	4.3
<i>tr-Eq</i> → <i>c-Ax</i>	16.6	15.2	3.7	2.9

Geometry and NBO analysis

Selected geometric parameters, natural charges and the second-order perturbation energies E(2) (donor-acceptor) of the most stable **Eq** and **Ax** conformers of all compounds calculated at the M06-2X/cc-pVTZ level are given in Table 4.

As follows from the calculations, the substitution of a hydrogen atom by a methyl group slightly changes the N-X bond distances and natural charges on the nitrogen atom of the piperidine ring. At the same time, this substitution considerably decreases the electron density on the X atoms. Comparing the molecular parameters of the both conformers of all compounds, except for **Me₂NPi**, **H₂PPi** and **Me₂PPi**, one can see that the endocyclic C_α-N bond distances in *g-Ax* are somewhat longer than those in the *g-Eq* conformer, by 0.003-0.006 Å. In the case of **Me₂PPi**, the endocyclic C_α-N bond distances in *g-Ax* are shorter than those in *g-Eq*. The difference between the two C_α-N bond distances within the same conformer of compounds with nitrogen or phosphorus atoms does not exceed 0.004 Å.

In **H₂NPi** and **H₂PPi**, the φ angle in *g-Ax* is larger than that in *g-Eq* by 8°. However, in **Me₂NPi** and **Me₂PPi**, the φ angles in both *gauche* conformers, axial and equatorial, are almost identical. The N-N bond distance in the *g-Eq* form is longer than the one in *g-Ax*, due to steric repulsion between the substituents and CH₂ groups in α-positions of the piperidine ring. Because of the higher orbital interaction energy E(2) Lp(N)→σ*(N-C_{Me}), the N-N bonds in the *g-Ax* form of **Me₂NPi** is shorter than in **H₂NPi**. For **H₂PPi** and **Me₂PPi**, the N-P bond in the equatorial conformer is up to 0.012 Å longer than in the axial form. The NBO analysis shows that the differences ΔE_{g-Ax-g}

$E_{\text{Eq}}(2)$ $\text{Lp}(\text{N}) \rightarrow \text{Ry}^*(\text{P})$ are 0.90 and 1.86 kcal/mol for **H₂PPi** and **Me₂PPi**, respectively. Thus, the orbital interaction between the Lp on the nitrogen atom of the piperidine ring and the Rydberg orbital of the P atom decreases the energy difference $\Delta E = E_{\text{Ax}} - E_{\text{Eq}}$, and, therefore, stabilizes the axial conformer.

For the compounds with an oxygen atom, the N–O bond distance in the *tr-Ax* conformer is 0.005–0.006 Å longer than in *tr-Eq*, while the O–H (or O–C_{Me}) bonds in both, axial and equatorial forms are identical. The orbital interaction energies $E(2)$ ($\text{Lp}(\text{N}) \rightarrow \sigma^*(\text{O}-\text{H/C}_\text{Me})$) in both *trans* forms are equal, so that in the **ROPi** compounds the steric repulsion plays an important role in the axial/equatorial orientation of the substituents.

For **HSPi**, the orbital interaction energies $E(2)$ ($\text{Lp}(\text{N}) \rightarrow \sigma^*(\text{S}-\text{H})$) in the *cis* forms are higher than in the *trans* forms, which stabilizes the *cis* orientation. A similar situation was found for the equatorial conformers of **MeSPi**. The 1,3-diaxial repulsion in axial forms of **MeSPi** destabilizes the *c-Ax* conformer, making it less stable than *tr-Ax*, despite higher energy $E(2)$ ($\text{Lp}(\text{N}) \rightarrow \sigma^*(\text{S}-\text{C}_\text{Me})$) in *c-Ax* than in *tr-Ax*. The N–S bond distance in the *c-Eq* conformer of **MeSPi** is 0.02 Å shorter than in *tr-Ax*. However, due to orbital interaction between Lp on the nitrogen atom of the piperidine ring and S–C_{Me} bond in *c-Eq*, the latter is 0.01 Å longer than in *tr-Ax*.

Table 4

Theoretical geometric parameters, natural charge and energy E(2) (donor-acceptor) of the most stable Eq and Ax conformers of all compounds calculated at M06-2X/cc-pVTZ level

Таблица 4. Теоретические геометрические параметры, натуральные заряды и энергия E(2) (донор-акцептор) наиболее стабильных экваториальных и аксиальных конформеров всех соединений, рассчитанные методом M06-2X/cc-pVTZ

Compound	H₂NPi		Me₂NPi		H₂PPi		Me₂PPi	
Conformer	<i>g-Eq</i>	<i>g-Ax</i>	<i>g-Eq</i>	<i>g-Ax</i>	<i>g-Eq</i>	<i>g-Ax</i>	<i>g-Eq</i>	<i>g-Ax</i>
Bond distance (Å) and dihedral angle φ (°)								
N–C _{α1}	1.456	1.461	1.454	1.454	1.463	1.461	1.460	1.456
N–C _{α2}	1.457	1.463	1.459	1.459	1.459	1.460	1.457	1.455
N–X	1.419	1.422	1.421	1.414	1.713	1.705	1.715	1.703
X–H/C _{Me}	1.023	1.018	1.455	1.456	1.432	1.429	1.855	1.854
φ	80	88	86	87	75	83	86	86
Natural charge								
N	-0.306	-0.309	-0.330	-0.332	-0.764	-0.766	-0.795	-0.797
X	-0.657	-0.672	-0.305	-0.307	0.540	0.531	1.008	1.007
H or C _{Me}	0.346	0.347	-0.408	-0.401	-0.081	-0.081	-0.943	-0.943
Energy E(2) (donor-acceptor) (kcal/mol)								
Lp(N)→Ry*(X)	—	—	—	—	4.42	5.32	3.32	5.18
Lp(N)→σ*(X–H/C _{Me})	7.56	7.54	10.10	10.45	8.09	8.53	8.00	8.38
Lp(X)→σ*(N–C _α)	2.36	3.15	1.60	2.84	2.61	4.36	4.23	6.02
8.41	8.89	10.02	11.03	6.36	7.47	7.87	8.94	
Compound	HOPi		MeOPi		HSPi		MeSPi	
Conformer	<i>tr-Eq</i>	<i>tr-Ax</i>	<i>tr-Eq</i>	<i>tr-Ax</i>	<i>c-Eq</i>	<i>c-Ax</i>	<i>c-Eq</i>	<i>tr-Ax</i>
Bond distance (Å) and dihedral angle φ (°)								
N–C _α	1.459	1.464	1.458	1.464	1.462	1.465	1.461	1.466
N–X	1.426	1.432	1.422	1.427	1.696	1.693	1.695	1.713
X–H/C _{Me}	0.960	0.960	1.410	1.410	1.358	1.357	1.817	1.806
φ	180	180	180	180	0	0	0	180
Natural charge								
N	-0.179	-0.174	-0.191	-0.186	-0.607	-0.611	-0.626	-0.626
X	-0.608	-0.626	-0.430	-0.447	0.184	0.178	0.396	0.344
H or C _{Me}	0.466	0.469	-0.207	-0.204	0.063	0.063	-0.755	-0.711
Energy E(2) (donor-acceptor) (kcal/mol)								
Lp(N)→Ry*(X)	0.71	0.60	0.96	0.79	4.85	5.85	4.85	5.12
Lp(N)→σ*(X–H/C _{Me})	1.64	1.63	—	—	8.31	10.01	9.88	5.63
Lp(X)→σ*(N–C _α)	3.35	3.56	3.28	3.50	3.02	4.28	4.23	3.83

Note: ^a – the trans forms of **HSPi**; ^b – for *tr-Eq*; ^c – for *c-Ax*

Примечание: ^a – транс-формы **HSPi**; ^b – для *tr-Eq*; ^c – для *c-Ax*

CONCLUSION

In this study, the molecular structure and conformational properties of the several N-substituted piperidines containing heteroatoms X of the Va and VIa subgroups of the type of $C_5H_{10}N-X-R_n$, where R = H or Me, and n = 1 or 2, were investigated by QC calculations.

These compounds may exist as three or four conformers differing by axial and/or equatorial positions and relative (gauche and trans or cis and trans) orientation of the piperidine ring and the substituent.

The 1,3-diaxial interaction strongly influences on axial/equatorial orientations. At the same time, the orbital interaction $Lp(N) \rightarrow \sigma^*(X-R)$ influences the relative gauche, cis and trans orientation of the substituent. For these compounds, the first of the two factors is stronger, making the equatorial forms more stable.

In all cases, except Me₂PPi and MeSPi, the MP2 method predicts higher ΔE and ΔG values (axial-equatorial) compared to the DFT results. Increasing the sophistication of the basis set, from 6-311G** to cc-pVTZ, resulted in a lower contribution of the axial form.

According to the calculations, for the compounds containing N or P atoms, the g-Eq conformers are more stable than the other forms; the torsion angles are $\varphi = 80-86^\circ$ for H₂NPi, Me₂NPi and Me₂PPi and $\varphi = 75^\circ$ for H₂PPi. Except for the **R₂PPi**, the energy difference between the most stable *gauche*-axial and *gauche*-equatorial conformers exceeds 2,4 kcal/mol, and, therefore, the contribution of the **g-Eq** conformer is ca. 100%.

In the case of compounds containing atoms of the VIa subgroup, the compounds with heteroatoms O and S demonstrate the opposite tendency: the tr-Eq form is more stable than c-Eq in HOPi and MeOPi, but is less stable in HSPi and MeSPi. The NBO analysis shows that the orbital interaction between the Lp on the nitrogen atom in the piperidine ring and $\sigma^*(S-R)$ stabilizes the cis form. The contribution of axial conformer is 4-11, 1-4, 7-14 and 3-5%, for the HOPi, HSPi, MeOPi and MeSPi, respectively.

The energy barrier for the nitrogen inversion process from the equatorial to the axial conformer increases in the series P → S → N → O.

ACKNOWLEDGMENTS

The financial support of this work by the Russian Foundation for Basic Research (Grant 14-03-00923) is greatly acknowledged. PMW acknowledges support by the National Science Foundation, grant number CBET-1336105.

REFERENCES

1. **Kleinpeter E.** Conformational analysis of saturated heterocyclic six-membered rings. *Heterocycl. Chem.* 2004. V. 86. P. 41-127. DOI: 10.1016/S0065-2725(03)86002-6.
2. **Weldon A.J., Vickrey T.L., Tschumper G.S.** Intrinsic conformational preferences of substituted cyclohexanes and tetrahydropyrans evaluated at the CCSD (T) complete basis set limit: implications for the anomeric effect. *J. Phys. Chem. A.* 2005. V. 109. N 48. P. 11073-11079. DOI: 10.1021/jp0550311.
3. **Weldon A.J., Tschumper G.S.** Intrinsic conformational preferences of and an anomeric-like effect in 1-substituted silacyclohexanes. *Int. J. Quant. Chem.* 2007. V. 107. N 12. P. 2261-2265. DOI: 10.1002/qua.21336.
4. **Bjornsson R., Arnason I.** Conformational properties of six-membered heterocycles: accurate relative energy differences with DFT, the importance of dispersion interactions and silicon substitution effects. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2009. V. 11. N 39. P. 8689-8697. DOI: 10.1039/B910016D.
5. **Naderi F., Khodabandeh M.H., Rezaeianpour S.** Energetical and structural investigation for equatorial/axial conversion of different substituents on piperidine and phosphorinane: A theoretical study. *J. Phys. Theor. Chem.* 2015. V. 11. N 4. P. 207-214.
6. **Tran D. Phien, Shlykov S.A.** N-substituted alkyl- and non-alkylpiperidines: equatorial, axial or intermediate conformations?. *Comput. Theor. Chem.* 2016. V. 1087. P. 26-35. DOI: 10.1016/j.comptc.2016.04.025.
7. **Shlykov S.A., Tran D. Phien, Gao Y., Weber P.M.** Molecular structure and conformational properties of N-cyclohexylpiperidine as studied by gas-phase electron diffraction, mass spectrometry, IR spectroscopy and quantum chemical calculations. *Struct. Chem.* 2015. V. 26. N 5. P. 1501-1512. DOI: 10.1007/s11224-015-0602-z.
8. **Shlykov S.A., Tran D. Phien, Gao Y., Weber P.M.** Structure and conformational behavior of N-phenylpiperidine studied by gas-phase electron diffraction and quantum chemical calculations. *J. Mol. Struct.* 2016. DOI: 10.1016/j.molstruc.2016.06.048.
9. **Korth M., Grimme S.** "Mindless" DFT benchmarking. *J. Chem. Theory and Comput.* 2009. V. 5(4). P. 993-1003. DOI: 10.1021/ct800511q.
10. **Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B., Scuseria G.E., Robb M.A., Cheeseman J.R., Montgomery J.A., Jr., Vreven T., Kudin K.N., Burant J.C., Millam J.M., Iyengar S.S., Tomasi J., Barone V., Mennucci B., Cossi M., Scalmani G., Rega N., Petersson G.A., Nakatsuji H., Hada M., Ehara M., Toyota K., Fukuda R., Hasegawa J., Ishida M., Nakajima T., Honda Y., Kitao O., Nakai H., Klene M., Li X., Knox J.E., Hratchian H.P., Cross J.B., Adamo C., Jaramillo J., Gomperts R., Stratmann R.E., Yazyev O., Austin A.J., Cammi R., Pomelli C., Ochterski J.W., Ayala P.Y., Morokuma K., Voth G.A., Salvador P., Dannenberg J.J., Zakrzewski V.G., Dapprich S., Daniels A.D., Strain M.C., Farkas O., Malick D.K., Rabuck A.D., Raghavachari K., Foresman J.B., Ortiz J.V., Cui Q., Baboul A.G., Clifford S., Cioslowski J., Stefanov B.B., Liu G., Liashenko A., Piskorz P., Komaromi I., Martin R. L., Fox D.J., Keith T., Al-Laham M.A., Peng C.Y., Nanayakkara A., Challacombe M., Gill P.M.W., Johnson B., Chen W., Wong M.W., Gonzalez C., Pople J.A. Gaussian 09. Revision D.01 Gaussian, Inc. Pittsburgh PA. 2009.**
11. **Glendening E.D., Reed A.E., Carpenter J.E., Weinhold F.** NBO. Version 3.1.
12. **Riddell F.G.** The Conformational Analysis of Heterocyclic Compounds. London: Academic Press. 1980.

Поступила в редакцию (Received) 18.07.2016
Принята к опубликованию (Accepted) 03.10.2016

Для цитирования:

Гусейнова С.Н., Гюльмалиев А.М., Мовсумзаде Э.М. Расчет термодинамических параметров реакций синтеза циклоди-, циклотри- и циклотетрадиметилсилоксанов. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2016. Т. 59. Вып. 11. С. 27–32.

For citation:

Guseynova S.N., Gyulmaliev A.M., Movsumzade E.M. Calculation of thermodynamic parameters of synthesis reactions of cyclodi-, cyclotri- and cyclotetra dimethylsiloxanes. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2016. V. 59. N 11. P. 27–32.

УДК 547.245

С.Н. Гусейнова, А.М. Гюльмалиев, Э.М. Мовсумзаде

Саадет Назимовна Гусейнова (✉), Эльдар Мирсамедович Мовсумзаде

Уфимский государственный нефтяной технический университет, ул. Космонавтов, 1, Уфа, Республика Башкортостан, Россия, 450062

E-mail: guseynovas@yandex.ru (✉), eldarmm@yahoo.com

Агаджан Мирзоевич Гюльмалиев

Институт нефтехимического синтеза им. А.В.Топчиева РАН (ИХС РАН), Ленинский пр., 29, Москва, Россия, 119991

E-mail: gyulmaliev@ips.ac.ru

РАСЧЕТ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ РЕАКЦИЙ СИНТЕЗА ЦИКЛОДИ-, ЦИКЛОТРИ- И ЦИКЛОТЕТРАДИМЕТИЛСИЛОКСАНОВ

Методами квантовой химии и химической термодинамики исследованы реакции синтеза циклодиметилсилоксанов из диметилсилоксана. По данным квантово-химических расчетов с применением методов статистической термодинамики вычислены температурные зависимости термодинамических функций компонентов реакций. По величине энергии Гиббса оценены благоприятные условия протекания реакций.

Ключевые слова: циклические силоксаны, циклотетрадиметилсилоксан, квантово-химические расчеты, термодинамические параметры

UDC 547.245

S.N. Guseynova, A.M. Gyulmaliev, E.M. Movsumzade

Saadet N.Guseynova (✉), Eldar M.Movsumzade

Ufa State Petroleum Technological University, Kosmonavtov st., 1, Ufa, 450062, Russia

E-mail: guseynovas@yandex.ru (✉), eldarmm@yahoo.com

Agadzhanyan M.Gyulmaliev

A.V. Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis of RAS, Leninskiy prosp., 29, Moscow, 119991, Russia
E-mail: gyulmaliev@ips.ac.ru

CALCULATION OF THERMODYNAMIC PARAMETERS OF SYNTHESIS REACTIONS OF CYCLODI-, CYCLOTRI-AND CYCLOTETRA DIMETHYLSILOXANES

Reactions of synthesis of cyclodimethylsiloxanes (cyclodi-, cyclotri- and cyclotetradimethylsiloxanes) from dimethylsiloxane were studied by the methods of quantum chemistry and chemical thermodynamics. The temperature dependence of the thermodynamic functions of reaction components (E – internal energy, S – entropy, H – enthalpy, G – Gibbs energy, C_p – heat capacity at constant pressure and $(G-H_{298})/T$ – reduced Gibbs energy) was established according to quantum-chemical calculations which were carried out with the optimization of geometrical parameters of the molecules and the control of vibrational frequencies using statistical thermodynamics methods. The data on chemical hardness η of the molecules derived from the calculated energy of the frontier orbitals, are presented. It was found that only $(CH_3)_2SiO$ LUMO energy E_{n+1} was negative, thus, that molecule was electrophilic; the other molecules with positive value of energy were nucleophilic. The value of the chemical hardness η for all molecules exceeded 1 eV, that meant they were hard electro-/nucleophiles. The statistical and quantum-chemical methods of calculation of the thermodynamic functions of the molecule $[(CH_3)_2SiO]_4$ at $T = 298.15$ K were compared. It was shown that the results of the calculations by the statistical method were in good agreement with the corresponding quantum-chemical data. The Gibbs energy G of the reactions considering the electron energy of the components E_{elec} was calculated. The favorable conditions for the reactions proceed were estimated by the value of the Gibbs energy G . It was established that the cyclotetradimethylsiloxane formation was the most preferable at all the examined temperatures. The data obtained on the dimethylsiloxanes structure optimization indicated, that bond length Si – C varied slightly from molecule to molecule. The lengths of Si – O bonds varied depending on the geometrical structure of molecules. The paper showed that modern quantum-chemical methods provided valuable information which is necessary to analyze the geometric and energy characteristics of the silicon compounds. It was noticed that it was possible to use data on thermodynamic functions obtained by quantum chemical calculations for the analysis of silicon compounds reactions in the absence of published data.

Key words: cyclic siloxanes, cyclotetradimethylsiloxane, quantum-chemical calculations, thermodynamic parameters

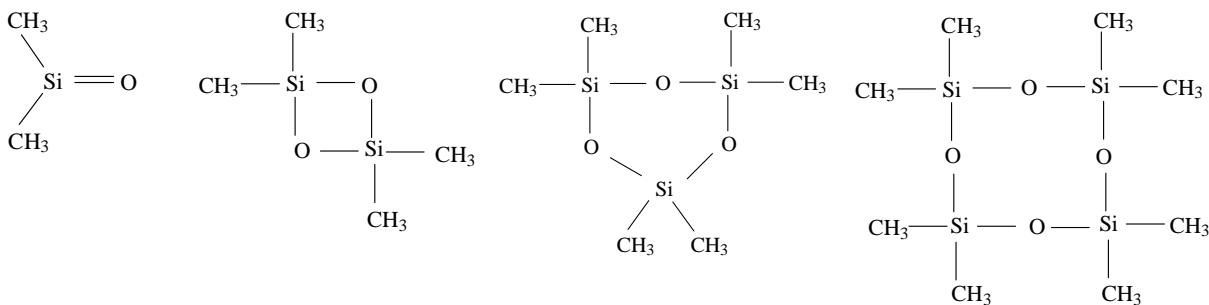
Среди соединений кремния особое место занимают полимеры – силоксаны, в которых атомы кремния связаны через атомы кислорода.

Для синтеза линейных полисилоксанов – силоксановых каучуков используются циклические силоксаны. Силоксаны, благодаря своим уникальным свойствам, находят широкое применение в промышленности. Силоксановые мономеры часто используются в качестве компонентов или модификаторов органических смол и основного связующего компонента в рецептурах покрытий. Из-за низкого значения поверхностного натяжения полисилоксаны обладают водоотталкивающими и грязеотталкивающими свойствами и на практике широко применяются при обработке различных поверхностей. Такие покрытия обладают стойкостью к повышенным температурам, погодной коррозии, биообразстванию, истиранию и т.д. [1, 2].

Мономерные алкоциланы, силоксановые смолы и жидкости с различными молекулярными массами, длинами цепей и с разнообразными функциональными группами открывают возможность выбора для создания на основе смол таких систем, которые отвечают конкретным требованиям и качественным характеристикам для совершенно разных областей применения, например, для конформных покрытий в электронике и лакокрасочных покрытий для автомобилей.

Структуры молекул диметилсилоксана и циклических диметилсилоксанов приведены ниже.

Продолжая исследования по изучению свойств силоксанов, представляет интерес оценить термодинамически благоприятные условия реакций образования циклических структур из диметилсилоксана [3-5]. Однако для выполнения такого расчета в литературе отсутствуют значения соответствующих термодинамических функций.

Диметилсилоан
DimethylsiloxaneЦиклоди-диметилсилоан
CyclodidimethylsiloxaneЦиклотри-диметилсилоан
CyclotridimethylsiloxaneЦиклотетра-диметилсилоан
Cyclotetradimethylsiloxane

В данной работе нами, по результатам квантово-химических расчетов электронной структуры представленных молекул и методов статистической термодинамики, проведен расчет температурной зависимости их термодинамических функций [6]. Расчет электронной структуры молекул проводился по методу функционала плотности DFT с функционалом B3LYP/6-31G (d, p) по программе GAMESS [7]. Алгоритм расчета заключается в следующем. Из квантово-химических расчетов определялась общая сумма по состояниям по данным, равная [8]:

$$Q = Q_{tr} \cdot Q_{rot} \cdot Q_{vib},$$

где Q_{tr} – сумма по состояниям трансляционного движения; Q_{rot} – сумма по состояниям вращательного движения; Q_{vib} – сумма по состояниям колебательного движения.

Суммы по состояниям определялись по формулам

$$Q_{tr} = A \cdot T^{\frac{3}{2}}$$

$$Q_{rot} = B \cdot T^{\frac{3}{2}}$$

$$Q_{vib} = \prod_{i=1}^{N_{vib}} \left(\frac{1}{1 - e^{-\nu_i / T}} \right).$$

Здесь, $T_{vib,i} = \frac{h\nu_i}{k}$, A и B – константы, кото-

рые определяются при $T = 298,15$ К., h – постоянная Планка, ν_i – частота i -ого колебания, k – постоянная Больцмана.

Величины Q_{tr} , Q_{rot} , Q_{vib} рассчитывались при температуре $T = 298,15$ К.

В табл. 1 приведены результаты расчета температурной зависимости термодинамических функций представленных молекул: Е – внутренней энергии, S – энтропии, H – энтальпии, G – энергии Гиббса, С_p – теплоемкости при постоянном давлении и $(G-H_{298})/T$ – приведенной энергии Гиббса. В табл. 2 сопоставлены результаты расчетов термодинамических функций молекулы $[(\text{CH}_3)_2\text{SiO}]_4$ при температуре $T = 298,15$ К, по статистическому и квантово-химическому методам. Приведенные данные показывают, что результаты расчетов по статистическому методу хорошо согласуются с соответствующими квантово-химическими данными [8].

Таблица 1

Температурная зависимость термодинамических функций цикло-диметилсилоанов рассчитанная квантово-химическим методом B3LYP/6-31G (d, p)

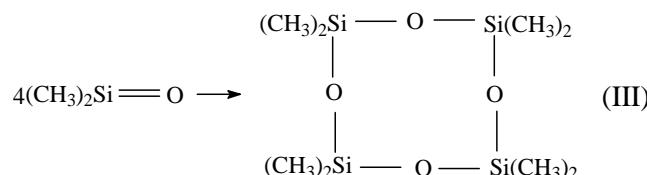
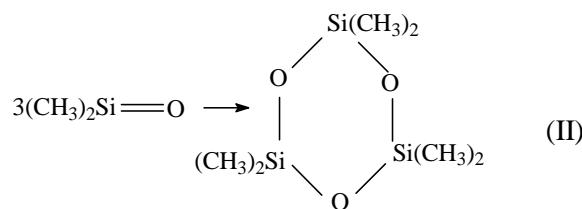
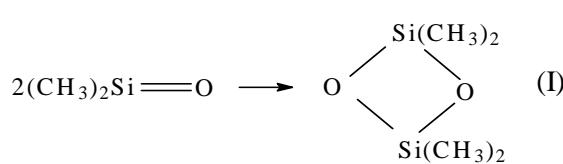
T, K	E, ккал/моль	G, ккал/моль	H, ккал/моль	C _p , кал/(моль·К)	S, кал/(моль·К)	$(G-H_{298})/T$, кал/(моль·К)
Силоксан $(\text{CH}_3)_2\text{SiO}$						
298	52,29	28,32	52,89	22,49	82,45	-82,45
298,15	52,30	28,30	52,89	22,50	82,46	-82,45
300	52,34	28,15	52,93	22,58	82,60	-82,45
400	54,60	19,53	55,40	26,70	89,67	-83,39
500	57,26	10,24	58,25	30,25	96,02	-85,29
600	60,24	0,35	61,43	33,24	101,81	-87,57
700	63,49	-10,10	64,88	35,77	107,13	-89,99
800	66,98	-21,07	68,57	37,95	112,05	-92,44
900	70,68	-32,50	72,47	39,86	116,63	-94,88
1000	74,55	-44,38	76,54	41,53	120,92	-97,27

Продолжение таблицы

T, K	E, ккал/моль	G, ккал/моль	H, ккал/моль	Cp, кал/(моль·К)	S, кал/(моль·К)	(G-H ₂₉₈)/T кал/(моль·К)
Циклоди-диметилсилоксан $[(\text{CH}_3)_2\text{SiO}]_2$						
298	107,18	76,15	107,77	45,67	106,12	-106,12
298,15	107,19	76,13	107,78	45,69	106,14	-106,12
300	107,27	75,94	107,86	45,88	106,43	-106,12
400	112,15	64,55	112,94	55,44	120,98	-108,05
500	117,90	51,78	118,89	63,29	134,22	-111,98
600	124,36	37,75	125,55	69,66	146,34	-116,71
700	131,40	22,55	132,79	74,97	157,49	-121,75
800	138,93	6,28	140,52	79,49	167,80	-126,87
900	146,88	-10,99	148,67	83,41	177,40	-131,96
1000	155,20	-29,18	157,18	86,82	186,37	-136,95
Циклотри-диметилсилоксан $[(\text{CH}_3)_2\text{SiO}]_3$						
298	162,10	120,30	162,69	70,00	142,25	-142,25
298,15	162,11	120,28	162,70	70,03	142,29	-142,25
300	162,24	120,02	162,84	70,31	142,72	-142,25
400	169,81	104,62	170,60	84,66	164,97	-145,20
500	178,69	87,09	179,68	96,46	185,18	-151,20
600	188,63	67,64	189,82	106,10	203,64	-158,43
700	199,46	46,41	200,85	114,12	220,62	-166,12
800	211,02	23,56	212,61	120,95	236,32	-173,92
900	223,22	-0,82	225,01	126,87	250,91	-181,68
1000	235,97	-26,60	237,96	132,02	264,56	-189,29
Циклотетра-диметилсилоксан $[(\text{CH}_3)_2\text{SiO}]_4$						
298	216,29	165,70	216,88	92,91	171,74	-171,74
298,15	216,30	165,67	216,89	92,94	171,79	-171,75
300	216,47	165,36	217,07	93,32	172,36	-171,74
400	226,58	146,62	227,37	112,23	201,89	-175,65
500	238,41	125,07	239,40	127,87	228,66	-183,62
600	251,66	100,96	252,85	140,68	253,14	-193,19
700	266,08	74,51	267,47	151,37	275,66	-203,39
800	281,48	45,89	283,07	160,50	296,48	-213,74
900	297,74	15,26	299,53	168,39	315,85	-224,02
1000	314,73	-17,24	316,72	175,29	333,95	-234,12

Согласно данным табл.1, с ростом температуры во всех рассмотренных случаях, величина энергии Гиббса снижается.

Нами рассмотрены три реакции синтеза циклических диметилсилоксанов.



Энергию Гиббса G реакций I-III вычислили с учетом электронной энергии компонентов E_{elec} , по следующим формулам [7]:

$$E_0 = E_{\text{elec}} + E_{\text{ZPE}},$$

$$E = E_0 + E_{\text{vib}} + E_{\text{rot}} + E_{\text{trans}},$$

$$H = E + RT,$$

$$G = H - TS.$$

Здесь, E_{elec} – электронная энергия, E_{ZPE} – энергия нулевых колебаний, E_{vib} – колебательная энергия, E_{rot} – вращательная энергия, E_{trans} – трансляционная энергия молекулы; R – универсальная газовая постоянная.

Таблица 2

Сопоставления результаты расчетов термодинамических функций молекулы $[(\text{CH}_3)_2\text{SiO}]_4$ при температуре $T=298,15\text{K}$, по статистическому и квантово-химическому методам

Table 2. Comparisons of results of calculations of thermodynamic functions of a molecule $[(\text{CH}_3)_2\text{SiO}]_4$ at the temperature of $T=298.15\text{K}$ using statistical and quantum-chemical methods

Метод	E	H	G	S	C _p	(G-H ₂₉₈)/T
	ккал/моль	кал/(моль·К)				
Статистический	216,30	216,89	165,67	171,79	92,94	-171,75
Квантово-химический	216,30	216,89	165,68	171,75	92,92	-171,76

В табл. 3 приведены температурные зависимости энергии Гиббса для реакций I-III $\Delta G(T)$, рассчитанные по данным табл. 1. Как следует из этих данных, реакция III при всех рассмотренных температурах несколько более вероятна, чем реакции I и II.

Таблица 3

Температурная зависимость энергии Гиббса ΔG реакций (I-III)

Table 3. Temperature dependence of energy of Gibbs ΔG for reactions (I-III)

T, K	ΔG , ккал/моль		
	Реакция (I)	Реакция (II)	Реакция (III)
298	-86,20	-161,13	-215,09
300	-86,09	-160,95	-214,75
400	-80,24	-150,49	-199,01
500	-74,43	-140,14	-183,40
600	-68,68	-129,93	-167,95
700	-62,98	-119,80	-152,60
800	-57,31	-109,75	-137,34
900	-51,72	-99,83	-122,25
1000	-46,15	-89,97	-107,23

В табл. 4 приведены энергии граничных орбиталей и вычисленные на их основе индексы химической жесткости молекул η [9]. Как видно из таблицы, только у молекулы $(\text{CH}_3)_2\text{SiO}$ энергия нижней вакантной орбитали E_{n+1} имеет отрицательный знак, следовательно она является электрофильным, а остальные молекулы с положительным знаком – нуклеофильными реагентами.

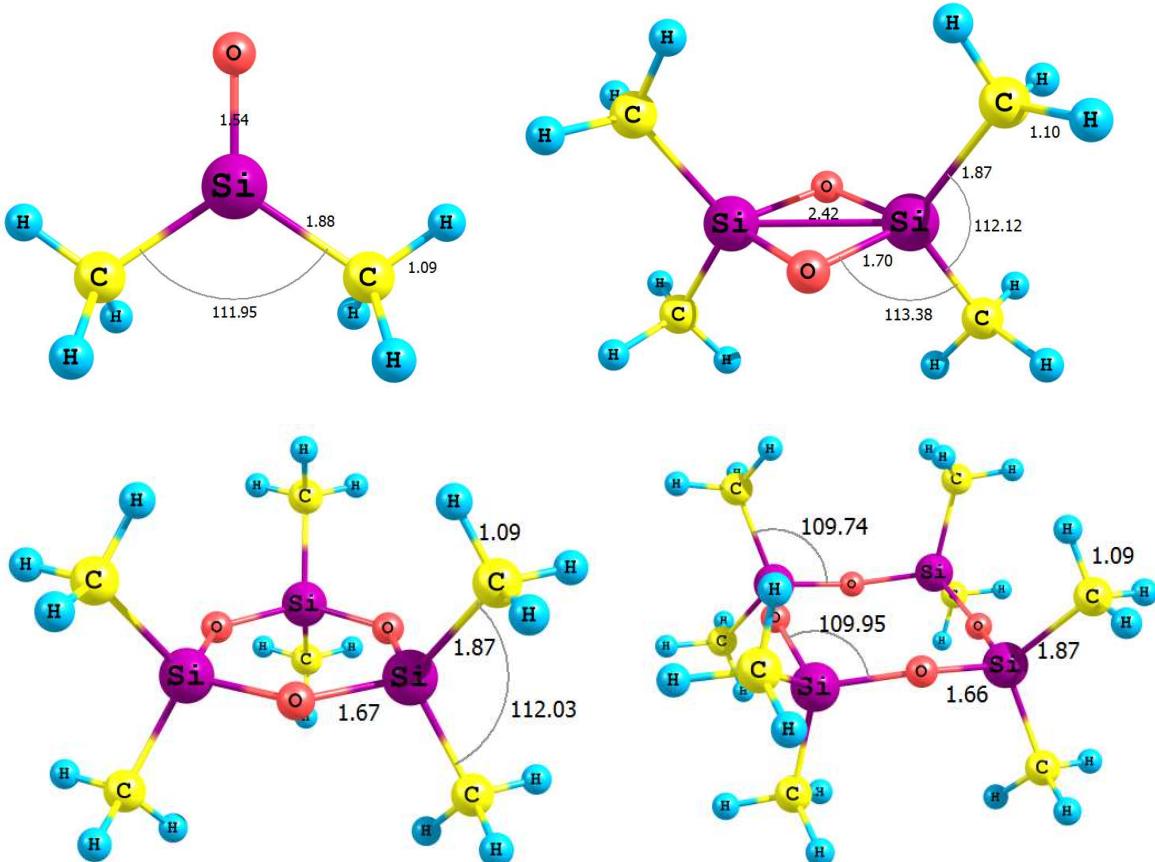


Рис. 1. Межатомные расстояния (\AA) и валентные углы в молекулах диметилсилоксанов
Fig. 1. Interatomic distances (\AA) and valence angles for molecules of dimethylsiloxanes

Величина химической жесткости η для всех рассмотренных молекул больше 1 эВ, следовательно они являются жесткими электрофилами и нуклеофилами.

Таблица 4

Энергия верхних занятых E_n , нижних вакантных E_{n+1} орбиталей и химической жесткости η диметилсилоксанов

Table 4. Energy of the top occupied E_n and lower vacant E_{n+1} orbitals and chemical hardness of η of dimethylsiloxane

Молекулы	E_n , эВ	E_{n+1} , эВ	$\eta = (E_{n+1} - E_n)/2$
$(\text{CH}_3)_2\text{SiO}$	-7,00	-0,86	3,07
$[(\text{CH}_3)_2\text{SiO}]_2$	-7,35	0,95	4,15
$[(\text{CH}_3)_2\text{SiO}]_3$	-7,15	1,50	4,33
$[(\text{CH}_3)_2\text{SiO}]_4$	-7,12	1,36	4,24

На рис. 1 приведены структуры с оптимизированной геометрией диметилсилоксанов. Из приведенных данных следует, что от молекулы к молекуле расстояние Si–C меняется незначительно. Длины связей Si–O меняются в зависимости от геометрической структуры молекул.

Таким образом, проведенные исследования показывают, что современные квантово-химические методы позволяют получить ценную информацию, необходимую для анализа геометрических и энергетических характеристик соединения кремния. Особенно следует отметить, что при анализе их реакций превращения методами химической термодинамики, если в литературе отсутствуют полные данные по термодинамическим функциям компонентов, то можно воспользоваться их значениями, полученными на основе квантово-химических расчетов.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Андрianов К.А.** Кремнийорганические соединения. М.: ГХИ. 1955. 518 с.
2. **Оудиан Дж.** Основы химии полимеров. М.: Мир. 1974. 614 с.
3. **Мовсумзаде Э.М., Мамедов М.Г., Шихиев И.А.** Синтез и превращения силоксинитрилов. *ЖОХ*. 1978. Т. 48. Вып. 3. С. 610 – 612.
4. **Гусейнова С.Н., Сырлыбаева Р.Р., Мовсум-заде Н.Ч., Мовсумзаде Э.М.** Расчет параметров реакций получения оксипроизводных кремнийорганических нитрилов. *Нефтепереработка и нефтехимия*. 2014. № 11. С. 31-33.
5. **Гусейнова С.Н., Мовсум-заде Н.Ч.** Элементоорганические и неорганические производные нитрилов. *Нефтепереработка и нефтехимия*. 2014. № 8. С. 32-34.
6. **Гюльмалиев А.М., Малолетнев А.С., Магомедов Э.Э., Кадиев Х.М.** Исследование донорской способности гидроароматических соединений. *Химия твердого топлива*. 2012. № 4. С. 3-9.
7. **Granovsky Alex. A.** <http://classic.chem.msu.su/gran/gamess/index.html>.
8. **Левич В.Г.** Введение в статистическую физику. М.: Гостехтеориздат. 1954. 528 с.
9. **Цирельсон В.Г.** Квантовая химия молекулы, молекулярные системы и твердые тела. М.: БИНОМ. 2010. 496 с.

REFERENCES

1. **Andrianov K.A.** Organosilicone compounds. M.: GKhi. 1955. 518 p. (in Russian).
2. **Oudian Dzh.** Principles of Polymers Chemistry. M.: Mir. 1974. 614 p. (in Russian).
3. **Movsumzade E.M., Mamedov M.G., Shikhiev I.A.** Synthesis and transformations of siloksinitriles. *Zhurn. Obsh. Khimii*. 1978. V. 48. N 3. P. 610-612 (in Russian).
4. **Guseynova S.N., Syrlybaeva R.R., Movsum-zade N.Ch., Movsumzade E.M.** Calculation of parameters of the reactions of obtaining of oxyderivatives of silicone nitriles. *Neftepererabotka and neftekhimiya*. 2014. N 11. P. 31-33 (in Russian).
5. **Guseynova S.N., Movsum-zade N.Ch.** Organometallic and inorganic derivatives of nitriles. *Neftepererabotka and neftekhimiya*. 2014. N 8. P. 32-34 (in Russian).
6. **Gyulmaliyev A.M., Maloletnev A.S., Magomedov E.E., Kadiyev Kh.M.** The study of donor ability of hydroaromatics compounds. *Khimiya tverdogo topliva*. 2012. N 4. P. 3-9 (in Russian).
7. **Granovsky Alex. A.** <http://classic.chem.msu.su/gran/gamess/index.html>.
8. **Levich V.G.** Introduction to statistical physics. M.: Gostekhteorizdat. 1954. 528p. (in Russian).
9. **Tsirelson V.G.** Quantum chemistry of a molecule, molecular systems and solid bodies. M.: BINOM. 2010. 496 p. (in Russian).

Поступила в редакцию 21.03.2016
Принята к опубликованию 15.06.2016

Received 21.03.2016
Accepted 15.06.2016

Для цитирования:

Нгуен Тхи Тху Ха. Восстановление соединений, содержащих связь «азот-кислород», на скелетном никеле в водных растворах 2-пропанола. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2016. Т. 59. Вып. 11. С. 33–39.

For citation:

Nguyen Thi Thu Ha. A study on the reduction of compounds containing nitrogen-oxygen bond on skeletal nickel in aqueous solutions of 2-propanol. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2016. V. 59. N 11. P. 33–39.

УДК 547.22:66.094.17

Нгуен Тхи Тху Ха

Нгуен Тхи Тху Ха (✉)

Кафедра теоретической и физической химии, Химический факультет, Ханойский государственный педагогический университет, 136 Суан Тху, Кай Зъау, Ханой, Вьетнам

E-mail: ntth.ha@hnue.edu.vn (✉)

**ВОССТАНОВЛЕНИЕ СОЕДИНЕНИЙ, СОДЕРЖАЩИХ СВЯЗЬ «АЗОТ-КИСЛОРОД»,
НА СКЕЛЕТНОМ НИКЕЛЕ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ 2-ПРОПАНОЛА**

Экспериментально установлено, что количество водорода, поглощенного при восстановлении нитробензола и нитрозобензола на скелетном никеле в водных растворах 2-пропанола, в отличие от азоксибензола, не отвечает стехиометрии реакции. При введении в водный раствор 2-пропанола добавок кислоты или основания скорость восстановления нитро-, нитрозо- и азоксибензола изменяются в различной степени. В ходе реакции возможно обратимое или необратимое окисление поверхности катализатора. Адсорбция анилина на окисленной поверхности катализатора не протекает. Как следует из приведенных данных, во всех случаях количество образующегося анилина превышает количество водорода, поглощенного из газовой фазы. Расхождение в количествах образовавшегося анилина и поглощенного водорода ($\alpha=0,5$) для нитро- и нитрозобензола больше, чем при гидрогенизации азоксибензола. Это свидетельствует о росте диффузионного торможения по восстановителю при переходе от нитрозобензола к нитро- и азоксибензолу. Адсорбционная и реакционная способность водорода, нитробензола и промежуточных соединений может изменяться под влиянием растворителя. Реакции гидрогенизации нитро- и нитрозобензола на скелетном никеле в водных растворах 2-пропанола сопровождаются протеканием параллельного процесса окисления поверхности катализатора, что приводит к нарушению стехиометрии реакции во всех изученных растворителях. В присутствии гидроксида натрия следует ожидать более высоких степеней окисления активных центров, чем в растворителе с добавкой уксусной кислоты. Необратимое окисление скелетного никеля отсутствует при гидрогенизации азоксибензола. При проведении данной реакции не исключено обратимое окисление активной поверхности катализатора с сохранением стехиометрии для всех составов растворителей, при отсутствии необратимого окисления поверхности катализатора значения k^0_n можно считать объективной характеристикой для проведения сравнительного анализа реакционной способности различных групп. Уменьшение количества анилина при полной конверсии гидрируемого соединения свидетельствует о конкурирующем характере адсорбции.

Ключевые слова: нитробензол, нитрозобензол, азоксибензол, анилин, водород, скелетный никель, восстановление, адсорбция, скорость гидрогенизации, водные растворы 2-пропанола, уксусная кислота, гидроксид натрия

Nguyen Thi Thu Ha

Nguyen Thi Thu Ha (✉)

Department of Theoretical and Physical Chemistry, Faculty of Chemistry, Hanoi National University of Education, 136 Xuan Thuy st., Cau Giay Dist., Ha Noi, Viet Nam
e-mail: ntth.ha@hnue.edu.vn (✉)

A STUDY ON THE REDUCTION OF COMPOUNDS CONTAINING NITROGEN-OXYGEN BOND ON SKELETAL NICKEL IN AQUEOUS SOLUTIONS OF 2-PROPANOL

It was experimentally established that the amounts of hydrogen absorbed from gaseous phase at the hydrogenation of nitrobenzene and nitrosobenzene on skeletal nickel in aqueous 2-propanol do not correspond to the stoichiometry of the reaction. Acetic acid or sodium hydroxide additions into the aqueous solutions of 2-propanol act differently on the rate of the nitro-, nitroso- and azoxybenzene hydrogenation. During the reaction the reversible or irreversible oxidation of the catalyst surface can take place. The adsorption of aniline does not take place on oxidized catalyst surface.

Key words: nitrobenzene, nitrosobenzene, azoxybenzene, aniline, skeletal nickel, adsorption, hydrogenation rate, 2-propanol aqueous solutions, acetic acid, sodium hydroxide

INTRODUCTION

The catalytic hydrogenation of nitrobenzene has been of both theoretical and practical interest for many years. Changing the reaction conditions may lead to the formation of various compounds. It is known that the reduction of nitro group may proceed by steps [1, 2]. Sequential addition of hydrogen to nitro group leads to the formation of nitrosobenzene, aniline and phenylhydroxylamine. The associative interactions on the catalyst surface between nitrobenzene and hydrogen, resulting in the formation of semi-hydrogenated form R-NOH are not excluded. Under hydrogen deficient conditions R-NOH particles may combine to form azoxybenzene [3]. It is noted that particles such as R-NOH have high reactivity and actively interact among themselves at pH > 9 [4, 5].

The adsorption and reactivity properties of hydrogen, nitrobenzene, nitrosobenzene and intermediate compounds may be changed under the influence of solvents. Therefore, studying of the reaction kinetics of the reduction of nitrobenzene and its hydrogenated intermediates is of interest for the informed choices of solvents.

The purpose of the present work is to study the reaction kinetics of hydrogenations of nitrobenzene (NB), nitrosobenzene (NZ) and azoxybenzene (AZOB) on skeletal nickel in aqueous solutions of

propanol, including solutions with acetic acid or sodium hydroxide additions.

MATERIALS AND METHODS

Skeletal nickel, which was used in this work, had been prepared from nickel – aluminum alloy with composition Ni:Al:Fe = 47.5:50.2:0.3 wt%. The mother alloy was firstly pulverized into a disperser and followed by fractionated in the Gonell air separator. The particle-size distribution of the obtained powders was determined by conductometric method on «Coultronics» counter. The particle radius of used alloy is 4.5 – 4.8 μm.

The active catalyst was prepared by treating the initial alloy with 7.5 M aqueous solution of sodium hydroxide, followed by washing with distilled water until pH = 7 [6]. The specific surface area and porosity of the obtained catalyst were $90 \pm 2 \text{ m}^2/\text{g}$ и $0.5 \pm 0.06 \text{ cm}^3/\text{cm}^3 \text{ Ni}$, respectively [6].

The hydrogenations of nitrobenzene, nitrosobenzene and azoxybenzene were carried out in a closed vessel with vigorous agitation of the liquid phase at atmospheric pressure of hydrogen [6]. The azeotropic aqueous solutions of 2-propanol ($x_2 = 0.68$ mole fraction) with the addition of acetic acid or sodium hydroxide (0.01 M) were used.

During the experiment, the amount of absorbed hydrogen was measured by volumetric meth-

od. The concentrations of reactants and products were controlled by HPLC and spectrophotometric methods.

Sample analysis was performed on liquid chromatograph «Shimadzu» under the following conditions: Column filler – «Lichrosorb RP-18», eluent – acetonitrile – water (30 vol % acetonitrile.), eluent flow-rate – 0.9 cm³/min, the column thermostat temperature 30.8 °C. The wavelengths of detector were 250 nm (for nitrobenzene and aniline) and 280 nm (for nitrosobenzene). The retention times were 690±10s; 800±20s; 310±10s for nitrobenzene, nitrosobenzene, and aniline, respectively.

Concentrations of azoxybenzene were determined using spectrophotometer «CARY 50 scan UV-Visible Spectrophotometers». The thickness of the absorbing layer was 1 cm, the wavelength – 323 nm.

RESULTS AND DISCUSSIONS

The obtained kinetics curves during the hydrogenations of nitrobenzene, azoxybenzene and nitrosobenzene on skeletal nickel in aqueous solutions of 2-propanol ($x_2 = 0.68$) are presented in Fig. 1-3. Similar relationships were also obtained for solutions with acetic acid (0.01 M) or sodium hydroxide (0.01 M).

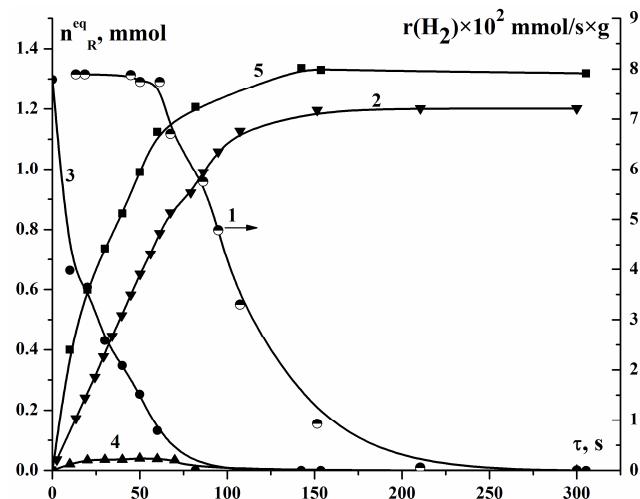


Fig. 1. The kinetic curves of hydrogenation reaction of nitrobenzene on skeletal nickel in aqueous solutions of 2-propanol: $x_2 = 0.68$; $m_{\text{кат}} = 0.500 \pm 0.001$ g, $R_{\text{кат}} = 4.5 \mu$, $T = 303$ K; $n^0_{\text{RNO}_2} = (1.6 \pm 0.1)$ mmol, $V_{\text{реактор}} = 100$ cm³: 1 – reaction rate, 2 – hydrogen, 3 – nitrobenzene, 4 – phenylhydroxylamine, 5 – aniline

Рис. 1. Кинетические кривые реакции гидроненизации нитробензола на скелетном никеле в водном растворе 2-пропанола: $x_2 = 0.68$; $m_{\text{кат}} = 0.500 \pm 0.001$ г, $R_{\text{кат}} = 4.5 \mu$, $T = 303$ К; $n^0_{\text{RNO}_2} = (1.6 \pm 0.1)$ ммоль, $V_{\text{реактор}} = 100$ см³: 1 – наблюдаемая скорость, 2 – водород, 3 – нитробензол, 4 – фенилгидроксиламин, 5 – анилин

As can be seen from the data, for all cases, the amount of formed aniline exceeds the amount of hydrogen absorbed from the gas phase.

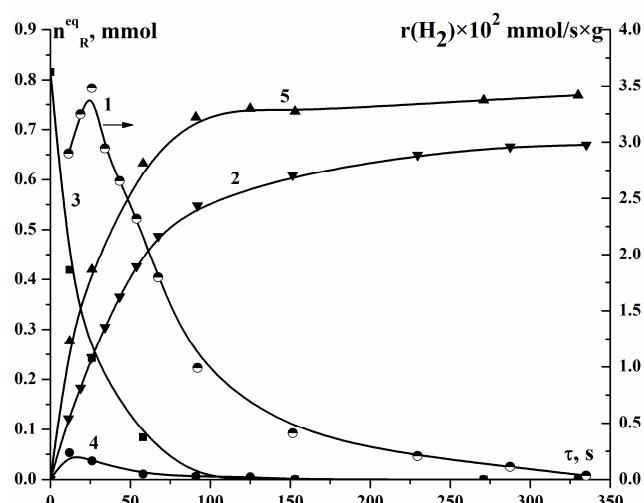


Fig. 2. The kinetic curves of hydrogenation reaction of nitrosobenzene on skeletal nickel in aqueous solutions of 2-propanol: $x_2 = 0.68$; $m_{\text{кат}} = 0.500 \pm 0.001$ г, $R_{\text{кат}} = 4.5 \mu$, $T = 303$ К; $C^0_{\text{RNO}} = 0.85 \pm 0.01$ ммоль, $V_{\text{реактор}} = 100$ см³: 1 – reaction rate, 2 – hydrogen, 3 – nitrosobenzene, 4 – azoxybenzene, 5 – aniline

Рис. 2. Кинетические кривые реакции гидроненизации нитрозобензола на скелетном никеле в водном растворе 2-пропанола: $x_2 = 0.68$; $m_{\text{кат}} = 0.500 \pm 0.001$ г, $R_{\text{кат}} = 4.5 \text{ мкм}$, $T = 303$ К; $n^0_{\text{RNO}} = (0.85 \pm 0.01)$ ммоль, $V_{\text{реактор}} = 100$ см³: 1 – наблюдаемая скорость, 2 – водород, 3 – нитрозобензол, 4 – азоксибензол, 5 – анилин

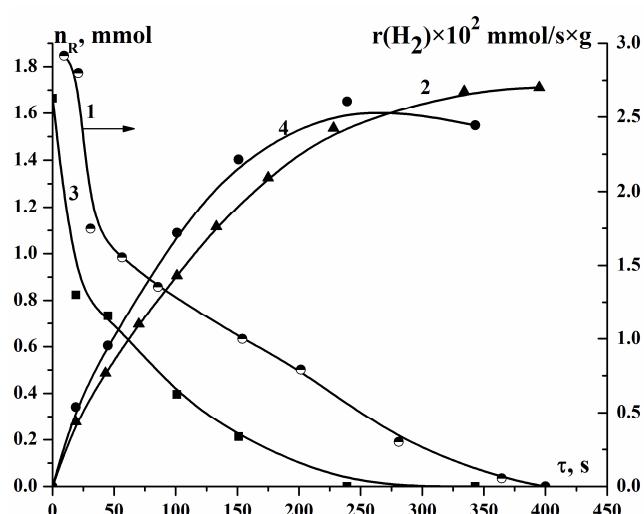


Fig. 3. The kinetic curves of hydrogenation reaction of azoxybenzene on skeletal nickel in aqueous solvents of 2-propanol: $x_2 = 0.68$; $m_{\text{кат}} = 0.500 \pm 0.001$ г, $R_{\text{кат}} = 4.5 \mu$, $T = 303$ К; $C^0_{\text{RNHOH}} = (1.6 \pm 0.1)$ ммоль, $V_{\text{реактор}} = 100$ см³: 1 – reaction rate, 2 – hydrogen, 3 – azoxybenzene, 4 – aniline

Рис. 3. Кинетические кривые реакции гидроненизации азоксибензола на скелетном никеле в водном растворе 2-пропанола: $x_2 = 0.68$; $m_{\text{кат}} = 0.500 \pm 0.001$ г, $R_{\text{кат}} = 4.5 \text{ мкм}$, $T = 303$ К; $n^0_{\text{азоксибензола}} = (1.6 \pm 0.1)$ ммоль, $V_{\text{реактор}} = 100$ см³: 1 – наблюдаемая скорость, 2 – водород, 3 – азоксибензол, 4 – анилин

In Table 1, we present the values of the observed reaction rate constant – k_{obs} , calculated after treatment with $C_R = f(\tau)$ in the linear coordinates of

the first-order reaction. The values of Δn were calculated at the moment that the initial reactant converted 50%, by the formula: $\Delta n = n_R - n_{H_2}$, where n_R – the equivalent amount of the hydrogenated compound (mol), n_{H_2} – the equivalent amount of the hydrogen absorbed from the gas phase (mol). The adsorptions of nitro-, nitroso- and azoxybenzene – g_R were calculated from the material balance conditions. The stoichiometry coefficient of the reaction – γ (H_2 mmol/mmol of reactant) was calculated from the total quantity of hydrogen absorbed during the reaction.

Table 1
Characteristics of hydrogenation reactions of nitro-, nitroso- and azoxybenzene on skeletal nickel in aqueous solutions of 2-propanol with different composition

Таблица 1. Характеристики реакций гидрогенизации нитро-, нитрозо- и азоксибензолов на скелетном никеле в водных растворах 2-пропанола различного состава

Solutions	k_H , s ⁻¹	Δn , mmol	g_R , mmol/kg	γ , mmol/mmol
nitrobenzene				
2-propanol-water	110 ± 5	0.30 ± 0.03	400 ± 30	2.75 ± 0.05
2-propanol-water-H ⁺	20 ± 2	0.10 ± 0.02	300 ± 20	2.85 ± 0.05
2-propanol-water-OH ⁻	57 ± 3	0.30 ± 0.03	200 ± 30	2.60 ± 0.03
nitrosobenzene				
2-propanol-water	45 ± 2	0.32 ± 0.04	300 ± 20	1.65 ± 0.02
2-propanol-water-H ⁺	58 ± 3	0.16 ± 0.02	200 ± 30	1.70 ± 0.02
2-propanol-water-OH ⁻	41 ± 2	0.40 ± 0.05	1400 ± 50	1.60 ± 0.02
azoxybenzene				
2-propanol-water	41 ± 2	0.10 ± 0.02	500 ± 30	3.00 ± 0.02
2-propanol-water-H ⁺	6 ± 1	≈ 0.01	100 ± 10	3.00 ± 0.03
2-propanol-water-OH ⁻	61 ± 3	0.13 ± 0.01	1200 ± 30	2.95 ± 0.03

The difference between the amounts of absorbed hydrogen and aniline in the cases of nitro- and nitrosobenzene hydrogenation is higher than that in azoxybenzene hydrogenation. It shows the growth of inhibited diffusion from the nitrosobenzene to the nitro- and azoxybenzene.

Δn characterizes the active participation of adsorbed hydrogen in the initial reaction phase and demonstrates the high reactivity of the hydrogenated compounds. In all the solutions the values of Δn are in the order:

Nitrobenzene ≈ nitrosobenzene > azoxybenzene

The observed initial rates of hydrogenation reactions (r_{H_2}) and the effective charge on the reaction sites of studied compounds (q_{eff}) vary in the same order.

r_{H_2} : NB > NS > AZOB; q_{eff} : NB > NS > AZOB

The values of q_{eff} and the LUMO energy of NB, NS and AZOB are showed in the Table 2.

Table 2
The atom charge on nitrogen (q_{eff}) and energy of LUMO (ELUMO) calculated at PM3 level for the adducts of nitro-, nitroso- and azoxybenzene with one 2-propanol molecule [7]

Compound	nitrobenzene	nitrosobenzene	azoxybenzene
q_{eff}	0.105	0.037	-0.029
ELUMO, eV	-1.24	-0.98	-1.09

The LUMO energies of nitro, nitroso and azoxybenzene correspond to the followed sequence: NS > AZOB > NB. Thus, we can conclude that the hydrogenation reactions of the studied compounds were affected by the atomic charges more than by the orbital energy [8].

It is known that nitroso- and nitrobenzenes have higher oxidation potentials compared to these of the azoxy compounds [9]. This can lead to the reaction stoichiometry violation due to the surface oxidation of skeletal nickel. Indeed, according to Table 1, reaction stoichiometry and the amount of absorbed hydrogen only coincide in the case of azoxybenzene hydrogenation. By hydrogenation of nitrosobenzene and nitrobenzene on Raney nickel in aqueous solution of 2-propanol added sodium hydroxide, the amounts of absorbed hydrogen from gaseous phase are 45% and 13% less than stoichiometry, respectively. For all compounds, the stoichiometric coefficient of hydrogen decreases in transition from an aqueous solution of 2-propanol consisting of acetic acid to neutral solution and solution consisting sodium hydroxide.

The adsorption capacities of hydrogenated compound increase in the order: neutral solution < solution consisting acid < solution consisting base. Increasing the concentration of reactive oxygen-containing compounds in the surface layer promotes the catalyst oxidation.

The data shown in Fig. 3 indicate that the concentration of aniline initially increases, reaches a maximum and then decreases. For the nitro- and nitrosobenzene hydrogenation in the aqueous solution

of 2-propanol or solution added sodium hydroxide, the noticeable decreasing of aniline concentration after complete conversion of the hydrogenated compound was not observed. It is known that the oxidation of active site of skeletal nickel leads to the sharp decreasing or complete elimination of aniline adsorption on the catalyst surface [10].

Probably, the absence of the maximum on the kinetic curves, that characterizes the accumulation of aniline, associates with the irreversible oxidation of the catalyst active surface. The presence of maximum was mathematically justified in the work [11]. According to the obtained results [11], the maximum on the kinetic curves associates with the different absorption capacity of the initial compound and the reaction product. As specified by Belonogov and co-authors [10], the adsorption coefficients of nitrophenolate and sodium aminophenolate differ by more than an order of magnitude.

Based on the data, presented in the Fig. 1 and Fig. 2, the hydrogenations of nitrobenzene and nitrosobenzene on skeletal nickel lead to the formation of different intermediates: phenylhydroxylamine and azoxybenzene, respectively. This fact may indicate the various type of interactions between the hydrogenated compounds and the catalyst active site.

In Fig. 4 and Fig. 5 we present the probable mechanisms of active adsorption and transformation of nitrobenzene and nitrosobenzene on skeletal nickel catalyst surface, saturated by hydrogen.

The nitro group has three reactive sites, including two oxygen atoms, and nitrogen atom. The attacks of hydrogen on adsorbed oxygen and nitrogen atoms result in the formation of associative complexes (I) и (II). Followed by the cleavage of water molecule from complexes may form nitrosobenzene. Nitrosobenzene is chemically adsorbed on the active sites (III) and oriented parallel to the catalyst surface.

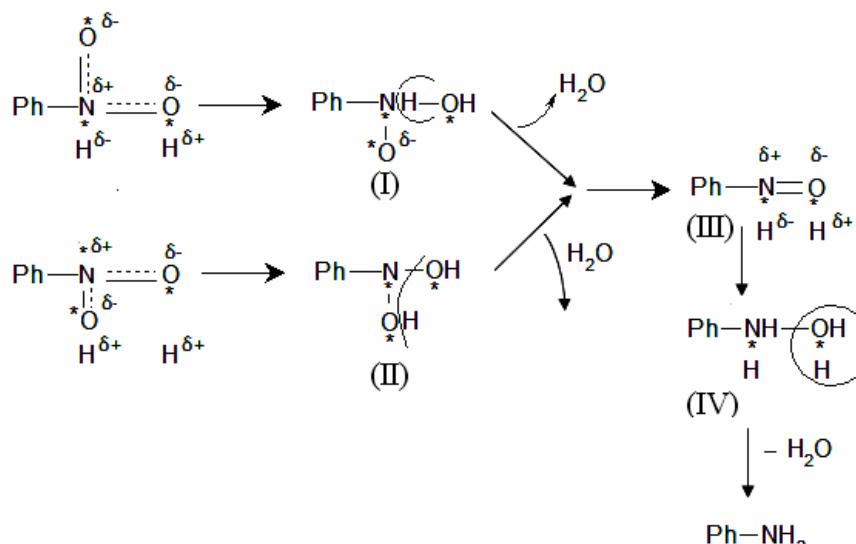


Fig. 4. The mechanism of nitrobenzene activated adsorption process and the steps of transformation of nitro group on the catalyst surface
Рис. 4. Механизм активированной адсорбции нитробензола и стадийность превращений нитрогруппы на поверхности катализатора

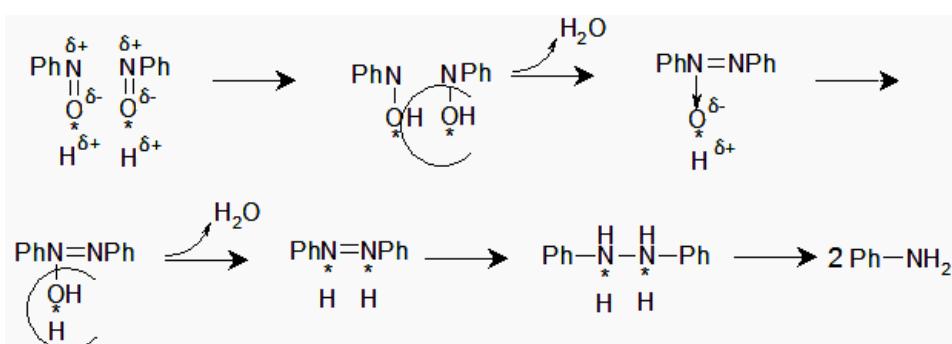


Fig. 5. The mechanism of nitrobenzene activated adsorption process and the steps of transformation of nitroso group on the catalyst surface
Рис. 5. Механизм активированной адсорбции нитрозобензола и стадийность превращений нитрозогруппы на поверхности катализатора

The subsequent attachment of hydrogen atoms on nitrogen and oxygen may be accompanied by the formation of phenylhydroxylamine (IV). In the presence of adsorbed hydrogen on the surface, phenylhydroxylamine is exclusively reduced to the aniline. Simultaneous hydrogen attack on all reaction centers of the nitro group is less probable, so the formation of intermediate products may be preceded by the stepwise addition of hydrogen to form associative semi-hydrogenated forms.

Characteristically, during the hydrogenation of nitrobenzene, the presence of nitrosobenzene in the liquid phase has not been recorded. This may be due to the higher adsorption capacity of nitrosobenzene compared to nitrobenzene [12, 13].

Chemisorption of nitrosobenzene molecules will be determined by the distribution of π -electron density along the N=O bond. This bond is strongly polarized, resulting in a high electron density on the oxygen atom, in contrast to the oxygen atoms of the nitro group. In this regard, nitrosobenzene is expected to orient vertically rather than parallel to the catalyst surface, saturated with hydrogen. It is known that oxygen atom in the N=O bond is out of the plane, which greatly reduces the probability of interaction between π -electrons of the benzene ring with the vacant orbitals of the catalyst. In this case, the attack on the nitrogen atom becomes unlikely (Fig. 5). In Fig. 5 the PhNOH particle is a semi-hydrogenated form of nitrosobenzene. The interaction of two neighboring PhNOH particles, as mentioned above, is accompanied by the formation of azoxybenzene. Thus, it is believed that the main reasons of the formation of phenylhydroxylamine

and azoxybenzene from nitrobenzene and nitrosobenzene hydrogenation, respectively, are different orientations and different mechanisms of activation of reactive groups on the catalyst surface.

CONCLUSION

It can be noted that:

- the hydrogenation reactions of nitro- and nitrosobenzene on skeletal nickel in aqueous solutions of 2-propanol are accompanied by the occurrence of the parallel oxidation processes on the catalyst surface, resulting in the violation of reaction stoichiometry. The presence of sodium hydroxide may lead to the sharper oxidation of active sites compared to the solutions consisting acetic acid. The irreversible oxidation of skeletal nickel during the azoxybenzene hydrogenation is not observed;

- during the azoxybenzene hydrogenation the reversible oxidation of the catalyst active surface is not excluded while maintaining the reaction stoichiometry in all studied solutions;

- in the absence of irreversible catalyst surface oxidation the values of k_{H}^0 can be regarded as an objective characteristic for the comparative analysis of the reactivity of the different groups.

- on the oxidized catalyst surface the adsorption of aniline does not occur, due to the absence of the maximum on the kinetic curves;

- the decreasing of aniline concentration after complete conversion of hydrogenated compounds indicates the competitive adsorption of the reactant and the reaction product.

REFERENCES

1. **Lefedova O.V., Gostikin V.P., Ulitin M.V.** The reactivity of nitro and azo groups in liquid-phase hydrogenation of 2-nitro-2'-hydroxy-5'-methylazobenzene. *Russ. J. Phys. Chem. A.* 2001. V. 75. N 9. P. 1433-1437.
2. **Nguyen Thi Thu Ha, Merkin A.A., Komarov A.A., Lefedova O.V.** Kinteics of hydrogenation of substituted nitrobenzenes on heterogeneous catalysts in aqueous solutins *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2012. V. 55. N 11. P. 31-35 (in Russian).
3. **Tadepalli S., Halder R., Lawal A.** Catalytic hydrogenation of o-nitroanisole in a microreactor: Reactor performance and kinetic studies. *Chem. Eng. Sci.* 2007. V. 62. N 10. P. 2663-2678. DOI: 10.1016/j.ces.2006.12.058.
4. **Glen A., Russel E., Geels J.** Paramagnetic Intermediates in the Condensation Nitrozobenzene and Phenylhydroxylamine. *J. Am. Chem. Soc.* 1965. V. 87. N 1. P. 122-123. DOI: 10.1021/ja01079a024.
5. **Pizzolatti M.G., Yunes R.A.** Azoxybenzene formation from nitrosobenzene and phenylhydroxylamine. A unified view of the catalysis and mechanisms of the reactions. *J. Chem. Soc., Perkin Trans.* 1990. V. 2. P. 759-764. DOI: 10.1039/P29900000759.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Лефедова О.В., Гостикин В.П., Улитин М.В.** ЖФХ. 2001. Т. 75. № 9. С.1573.
2. **Нгуен Тхи Ту Ха, Меркин А.А., Комаров А.А., Лефедова О.В.** Кинетика гидрогенизации замещенных нитробензолов на гетерогенных катализаторах в водных растворах. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2012. Т. 55. Вып. 11. Р. 31-35.
3. **Tadepalli S., Halder R., Lawal A.** Catalytic hydrogenation of o-nitroanisole in a microreactor: Reactor performance and kinetic studies. *Chemical Engineering Science. Japan.* 2006. V. 62. P. 2663-2678.
4. **Glen A., Russel E., Geels J.** Paramagnetic Intermediates in the Condensation Nitrozobenzene and Phenylhydroxylamine. *J. Amer. Chem. Soc.* 1965. V. 87. N 5. P. 122-123.
5. **Pizzolatti M.G., Yunes R.A.** *J. Chem. Perkins. Trans.* 1990. V. 2. P. 759-764.
6. **Улитин М.В., Барбов А.В., Шалюхин В.Г., Гостикин В.П.** Пористый никель как катализатор реакций жидкофазной гидрогенизации. *ЖПХ.* 1993. Т. 66. № 3. С. 497-504.

6. **Ulitin M.V., Barbov A.V., Shalyukhin V.G., Gostikin V.P.** Porous nickel as a catalyst for liquid-phase hydrogenation. *Zh. Prikl. Khim.* 1993. V. 66. N 3. P. 497-504 (in Russian).
7. **Kochetova L.B., Volkova T.G., Klyuev M.V.** Quantum-Chemical Simulation of the Solvent Effect on the Reactivity in Hydrogenation of Nitro Compounds and Nitrobenzene Partial Reduction Products. *Neftekhimiia*. 2000. V. 40. N 5. P. 335-340 (in Russian).
8. **Klopman G.** Reactivity and Reaction Pathways. M.: Mir. 1977. 180 p.
9. **Sokol'skii D.V.** Hydration in Solutions. Alma-Ata: Nauka. 1979. 436 p (in Russian).
10. **Belonogov K.N., Bazanova I.N., Gostikin V.P.** Study of adsorption of sodium p-amino phenolate on Reney's nickel. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 1979. V. 22. N 12. P. 1480-1482 (in Russian).
11. **Budanov M.A., Lefedova O.V., Ulitin M.V., Nguen Tkhi Tkhu Kha.** Features of the phenylhydroxylamine catalytic hydrogenation in water solutions of 2-propanol on skeletal nickel. *Russ. J. Phys. Chem. A.* 2010. V. 84. N 11. P. 1901-1904. DOI: 10.1134/S0036024413040195.
12. **Gelder E.A., Gelder S., David J., Lok C.M.** The hydrogenation of nitrobenzene to aniline: a new mechanism. *Chem. Commun.* 2005. P. 522-524. DOI: 10.1039/B411603H.
13. **Merkin A.A., Komarov A.A., Lefedova O.V.** Peculiarities of hydrogenation kinetics of nitro and nitrizo-sustituted benzenes on skeleton nickel in aqueous and aqueous-alcohols media. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2014. V. 57. N 1. P.3-19 (in Russian).
7. **Кочетова Л.Б., Волкова Т.Г., Клюев М.В.** Химия нефти. 2000. Т. 40. № 5. С. 335-340.
8. **Клопман Г.** Реакционная способность и пути химических реакций. М.: Мир. 1977. 227 с.
9. **Сокольский Д.Б.** Гидрирование в растворе. Алма-Ата: Наука. 1979. 436 с.
10. **Белоногов К.Н., Базанова И.Н., Гостикин В.П.** Исследование адсорбции п-аминофенолята натрия на никеле Ренея. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 1979. Т. 22. Вып. 12. С. 1480-1482.
11. **Буданов М.А., Лефедова О.В., Улитин М.В., Нгуен Тхи Ту Ха.** *ЖФХ*. 2010. Т. 84. № 11. С. 2085.
12. **Gelder E.A., Gelder S., David J., Lok C.M.** *Chem. Comm.* 2005. P. 522-524.
13. **Меркин А.А., Комаров А.А., Лефедова О.В.** Особенности кинетики гидрогенизации нитро- и нитрозогрупп замещенных бензолов на скелетном никеле в водных и водно-спиртовых средах *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2014. Т. 57. Вып. 1. С. 3-19.

Поступила в редакцию 01.07.2016
Принята к опубликованию 22.09.2016

Received 01.07.2016
Accepted 22.09.2016

Для цитирования:

Исаев А.Ю., Беляцкий М.К. О восстановлении N-(β-цианэтил)бензоморфолина и N-(β-цианэтил)-фенотиазина. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2016. Т. 59. Вып. 11. С. 40–45.

For citation:

Isaev A.Yu., Belyatskii M.K. On reduction of N-(β-cyanoethyl)benzomorpholine and N-(β-cyanoethyl)phenothiazine. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2016. V. 59. N 11. P. 40–45.

УДК 547.867.5+547.869.53

А.Ю. Исаев, М.К. Беляцкий

Алексей Юрьевич Isaev (✉), Михаил Кириллович Беляцкий

Институт химии, кафедра органической и экологической химии, Тюменский государственный университет, ул. Володарского, 6, Тюмень, Российская Федерация, 625003

E-mail: aleksey_u_isaev@mail.ru (✉)

О ВОССТАНОВЛЕНИИ N-(β-ЦИАНЭТИЛ)БЕНЗОМОРФОЛИНА И N-(β-ЦИАНЭТИЛ)-ФЕНОТИАЗИНА

Статья посвящена вопросу восстановления продуктов реакции цианэтилирования фенотиазина и бензоморфолина при помощи боргидрида натрия, алюминийгидрида лития и гидразин моноформиата в различных условиях.

Ключевые слова: фенотиазин, бензоморфолин, восстановление нитрилов

УДК 547.867.5+547.869.53

A.Yu. Isaev, M.K. Belyatskii

Aleksey Yu. Isaev (✉), Mikhail K. Belyatskii

Institute of Chemistry, Department of Organic and Ecological Chemistry, Tyumen State University, Volodarskogo st., 6, Tyumen, 625003, Russia

E-mail: aleksey_u_isaev@mail.ru (✉)

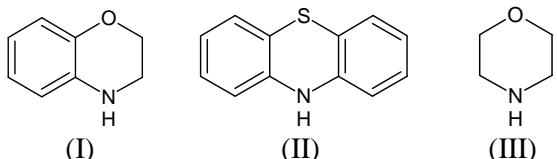
ON REDUCTION OF N-(β-CYANOETHYL)BENZOMORPHOLINE AND N-(β-CYANOETHYL)PHENOTHIAZINE

The article is devoted to the reduction of products of the phenothiazine and benzomorpholine cyanoethylation reaction by sodium borohydride, lithium aluminum hydride and hydrazine monoformiate in diverse conditions. Morpholine cyanoethylation reaction was studied as a model one, as well as benzomorpholine and phenothiazine ones were studied as well. Special attention was paid to the reaction of further reduction of the corresponding nitriles. The article considers the solution of several synthetic problems: synthesis of the initial heterocycles; cyanoethylation of morpholine by acrylonitrile and selection of the conditions for this reaction (temperature, reaction time, concentrations, catalyst, solvents); cyanoethylation of benzomorpholine and phenothiazine by acrylonitrile in the selected conditions; reduction obtained nitriles by the different reduc-

tion systems. It was stated, that adherence of acrylonitrile to morpholine is more effective when basic phase transfer catalyst was used. Carrying out cyanoethylation under phase transfer catalysis conditions (acrylonitrile as a one phase and substrate as a second ones) using tetrabutylammonium hydroxide as a catalyst yielded N-(β -cyanoethyl)benzomorpholine of 69% and N-(β -cyanoethyl)phenothiazine of 64% yields. Potassium hydroxide in the polar and nonpolar solvents and copper (II) acetate were also tested as catalysts of cyanoethylation by acrylonitrile. Different reduction systems, such as sodium borohydride / cobalt chloride (II) in methanol, sodium borohydride / cobalt chloride (II) in tetrahydrofuran-water mixture (2:1), lithium aluminum hydride in diethyl ether, lithium aluminum hydride in tetrahydrofuran, hydrazine monoformiate on nickel Raney were tested for the reduction reaction of the obtained nitriles. It was stated that N-(β -cyanoethyl)benzomorpholine is reduced well to N-(3-aminopropyl)benzomorpholine with 70% yield by NaBH₄ / CoCl₂ system in methanol. His reduction by the other reagents proceeds worse. Attempts to reduce N-(β -cyanoethyl)phenothiazine failed in any systems being used. Destruction of N-(β -cyanoethyl)phenothiazine increases with the growth of the basic properties of a reducing system occurred: phenothiazine and diphenylamine were the general products of this reaction. Phenothiazine formation can be explained by reversibility of the reaction of cyanoethylation and elimination of β -cyanoethyl-fragment under the bases influence. The diphenylamine appearance among reaction products in some cases indicates that the substrate reductive desulfurization reaction occurred.

Key words: phenothiazine, benzomorpholine, nitriles reduction

Среди гетероциклических соединений важное место занимают бензоксазин, феноксазин, фенотиазин и их производные, что связано с высокой практической значимостью, особенно высокой биологической активностью эти соединений. Они обладают холинолитической, антигипертонической, антигельминтной и, что особенно важно, нейролептической активностью. Именно в этом аспекте в фармакологии используется целый ряд производных фенотиазина [1-3].



В химическом отношении эти гетероциклы давно являются объектами синтетической органической химии, что связано с уникальностью их строения: π -избыточностью, наличием ароматической системы и нуклеофильных центров на гетероатомах. Это дает возможность широкого поиска новых направлений их химической модификации. Наше внимание привлекла неизученность восстановления нитрилов – производных бензоморфолина и фенотиазина, получаемых цианэтилированием акрилонитрилом. Прикладная сторона этой проблемы может найти свое дальнейшее развитие в новых направлениях химических превращений бензоксазина и фенотиазина.

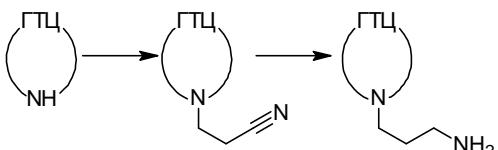


Схема. Цианэтилирование гетероциклов и их дальнейшее восстановление, где ГТЦ: бензоморфолин (I) или фенотиазин (II)
 Scheme. Cyanoethylation of heterocycles and their further reduction, where ГТЦ – benzomorpholine (I) or phenothiazine (II)

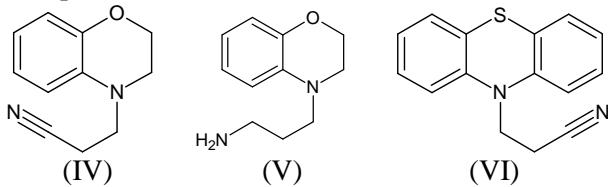
Исходные бензоморфорфин (I) и фенотиазин (II) синтезированы по известным методикам [3, 4]. В целях оптимизации условий цианэтилирования I и II было проведено сравнительное изучение этого процесса на модельном соединении, в качестве которого был использован морфорфин (III).

Таблица 1

Условия	Время реакции, ч	Выход, %
Без катализатора, Без растворителя, Соотношение реагентов 1:1	22	77
Ацетат меди (II), Без растворителя, Соотношение реагентов 1:1	1	70
Гидроксид калия, Растворитель: ацетон, Избыток АН: 45%	1	60
Гидроксид калия, Растворитель: бензол, Избыток АН: 50%	45 мин	40

Условия цианэтилирования III и сравни-
тельный выход N-(β-цианэтил)морфолина пред-
ставлены в табл. 1. Выбор различных методик
обусловлен имеющимися в литературе указания-
ми по проведении реакции Михаэля с различными
субстратами [5-7].

На основе полученных данных были подобраны условия для цианэтилирования I и II. Кроме этого, дополнительно при цианэтилировании II был использован гидроксид тетрабутиламмония, как аналог катализаторов Родионова и тритона Б [8]. Это позволило получить N-(β -цианэтил)бензоморфолин (IV) с выходом до 69% и N-(β -цианэтил)фенотиазин (VI) с выходом 64%.



Полученные IV и VI были исследованы в реакции восстановления с использованием различных восстановительных систем (табл. 2).

Установлено, что IV хорошо восстанавливается в системе $\text{NaBH}_4/\text{CoCl}_2$ в метаноле, с выходом N-(3-аминопропил)бензоморфолина (V) до 70%. Несколько хуже протекает его восстановление другими реагентами, а восстановить VI не удалось ни в одной из перечисленных систем. Происходила деструкция соединения VI различной степени.

В ходе работы установлено, что продукты восстановления IV не отличаются друг о друга по химическому составу (смесь I и V) при использовании различных восстановительных систем. Необходимо отметить, что максимальный выход амина V (до 70%) наблюдается при восстановлении боргидридом натрия в безводной среде (метанол). В системе ТГФ-вода выход снижается (30–40%), но вместе с тем увеличивается доля непреагировавшего IV. Возможно, это связано с уменьшением восстановительной активности боргидрида в присутствии воды или частичным разложением комплексного гидрида водой.

В случае использования в качестве восстановителя алюмогидрида лития наблюдается образование значительного количества I, то есть большее значение приобретает обратная реакция Михаэля.

При восстановлении VI в системе боргидрид натрия/хлорид кобальта (II) ожидаемых продуктов восстановления обнаружено не было. Вместо этого идентифицирован продукт его разложение

ния – II (до 90%), что свидетельствует о преимущественном протекании процессов деградации. Проведение аналогичной реакции под действием алюмогидрида лития приводит к почти количественному разложению VI до II. При этом продукты восстановления также не проявляются.

Таблица 2
**Восстановление цианэтилипроизводных бензомор-
 фолина и фенотиазина**

Table 2. Reduction of cyanoethylated derivatives of benzomorpholinine and phenothiazine

Восстановительная система	Исходный нитрил, продукты	
	(IV)	(VI)
NaBH ₄ /CoCl ₂ в метаноле	70% (V)	90% (II)
NaBH ₄ /CoCl ₂ в ТГФ-вода (2:1)	34% (V)	—
LiAlH ₄ в диэтил. эфире	56% (V)	—
LiAlH ₄ в ТГФ	—	до 95% (II)
N ₂ H ₅ (HCOO) на Ni Ренея	—	60% (Ph) ₂ NH, 30% (II)

Попытка адаптации методики восстановления гидразин моноформиатом на никеле Ренея [9] для VI также не дала желаемого результата. В реакционной массе были обнаружены и остатки нитрила VI (30%), и продукты его деградации: фенотиазин и дифениламин. Возможно, это связано со способом получения II, и дальнейшими операциями над ним: микропримесью примесной элементарной серы способны очень сильно снижать активность катализаторов гидрирования, хотя обычно считается, что никель Ренея малочувствителен к наличию серы [10]. Кроме этого, гидразин моноформиат образует раствор достаточно высокой щелочности, что так же способствует разложению исследуемого аминонитрила VI на исходные компоненты. Образование дифениламина как продукта дальнейшего разложения фенотиазина, по-видимому, происходит в результате обессеривания последнего в ходе восстановительных процессов на скелетном металлическом катализаторе [11].

Таким образом, восстановление VI оказалось безуспешным ввиду легкости разрушения структуры восстанавливаемого нитрила.

Неудачные попытки восстановления VI в условиях, аналогичных восстановлению IV, могут быть объяснены, если принять во внимание высокую π -избыточность структуры VI: на 6 атомов приходится 8 π -электронов. В некоторых исследованиях убедительно показана возможность одно-

электронного окисления гетероциклов такой структуры с образованием катион-радикалов. Такие радикалы все еще сохраняют π -избыточность, и делокализация «лишнего» электрона может продолжаться по различным путям, включая разрыв C-N связи [7].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Масс-спектрометрические исследования проводились на хроматографе Trace GC Ultra, оснащенном масс-детектором DSQ II, хроматографическая колонка – TR-5MS 30м \times 0,25мм \times 0,25мкм, газ-носитель – гелий, режим ионизации – электронная ионизация 70 эВ. Структура соединений подтверждалась сопоставлением полученных масс-спектров с имеющимися библиотечными спектрами, а также путем анализа полученных спектров и установления соответствия между экспериментально определенными величинами m/z молекулярных и осколочных ионов с теоретически возможными структурами. Чистота полученных соединений и количественные оценки выхода производились хроматографически, методом нормализации по площадям.

N-(β -цианэтил)морфорлин

1. Без использования катализаторов [5].

К 4,02 г (0,046 моль) морфорлина добавили 2,50 г (0,047 моль) акрилонитрила. Смесь нагревали на водяной бане при температуре 60 °C в течение 6 ч, после чего выдерживали при комнатной температуре 16 ч. При фракционировании выделено 4,97 г продукта $T_{\text{кип}} = 97\text{-}99$ °C/6. Выход 77%, чистота > 99%, n_D^{20} 1,4710. Лит. данные: $T_{\text{кип}} = 123$ °C/11; n_D^{20} 1,4724 [5]. Структура подтверждена соответствием библиотечному масс-спектру: m/z (I,%): 140 (5), 100 (100), 82 (3), 56 (14), 42 (49), 28 (14).

2. С использованием ацетата меди (II) как катализатора.

К смеси 3,97 г (0,045 моль) морфорлина и 0,15 г ацетата меди (II) при охлаждении до 0 °C добавили 3,2 мл (0,045 моль) акрилонитрила. Перемешивали при 0 °C в течение 1 ч, после чего подняли температуру до комнатной. При фракционировании выделено 4,42 г целевого соединения $T_{\text{кип}} = 96\text{-}99$ °C/7. Выход 70%, чистота > 98%, n_D^{20} 1,4708.

3. В полярной среде с использованием гидроксида калия как катализатора.

К раствору, содержащему 2,61 г (0,03 моль) морфорлина и 2,3 г (0,044 моль) акрилонитрила в 20 мл ацетона и охлажденному до -20 °C, добавили 0,56 г (0,01 моль) гидроксида калия. Перемешивали при температуре -10 °C в течение 1 ч,

после чего подняли температуру до комнатной и выделили продукт аналогично предыдущему. Получено 2,52 г вещества, выход 60%, чистота > 98%, n_D^{20} 1,4709.

4. В неполярной среде с использованием гидроксида калия как катализатора.

К раствору, содержащему 0,87 г (0,01 моль) морфорлина и 0,8 г (0,015 моль) акрилонитрила в 8 мл бензола и охлажденному до 2-3 °C, добавили 0,09 г (0,0016 моль) гидроксида калия. Перемешивали при температуре около 0 °C в течение 45 мин, после чего подняли температуру до комнатной и выделили продукт аналогично предыдущему. Получено 0,56 г *N*-(β -цианэтил)морфорлина, выход 40%, чистота > 98%, n_D^{20} 1,4711.

N-(β -цианэтил)бензоморфорлин(IV)

1. С использованием ацетата меди (II) как катализатора

3,93 г (0,03 моль) бензоморфорлина смешали с 2,1 мл (0,03 моль) акрилонитрила и 0,16 г ацетата меди (II) моногидрата (4 вес. % от массы бензоморфорлина). Кипятили с обратным холодильником в течение 3 ч. Полученную темную массу фракционировали. Получили 2,83 г IV (выход 50%), прозрачное желтое масло $T_{\text{кип}} = 176,5\text{-}178,5$ °C/4, n_D^{20} 1,5788. Структура целевого соединения подтверждена данными хромато-масс-спектрометрии, m/z (I,%): 188 (40), 148 (100), 120 (10), 28 (15).

2. С использованием гидроксида тетрабутиламмония как катализатора

Катализатор использовался согласно рекомендациям [8]. 5,09 г бензоморфорлина при охлаждении до 0 °C растворили в 5 мл акрилонитрила, добавили 0,2 мл 40% водного раствора гидроксида тетрабутиламмония. Перемешивали при охлаждении 1 ч. После прекращения внешнего охлаждения позволили смеси саморазогреться, после чего вновь охладили до комнатной температуры. Перемешивали при комнатной температуре 1 ч. IV – желтоватое вязкое масло, $T_{\text{кип}}=178\text{-}180$ °C/3-4, массой 4,78 г. Выход 69%.

N-(β -цианэтил)фенотиазин(VI)

Реакция была проведена согласно [12] с использованием гидроксида тетрабутиламмония как катализатора. Выход 64%. Структура продукта подтверждена масс-спектрометрически, m/z (I,%): 212 (100), 252 (72), 180 (62), 198 (56), 106 (15). Литературные данные: $T_{\text{пл}} = 156\text{-}157$ °C [12].

N-(3-аминопропил)бензоморфорлин (V)

1. Восстановление системой $\text{NaBH}_4/\text{CoCl}_2$ в растворе ТГФ:вода

Восстановление проводилось по аналогии с [13]. Продукт идентифицирован масс-спектро-

метрически: m/z (I,%): 120 (20), 135 (19), 136 (17), 148 (100), 192 (43).

2. Восстановление системой $\text{NaBH}_4/\text{CoCl}_2$ в метаноле

Реакция проведена аналогично [14] с 0,47 г (2,5 ммоль) IV. Получено V в виде неперегоняемого масла массой 0,41 г, чистотой 82%. Выход 70%.

3. Восстановление LiAlH_4 в диэтиловом эфире.

Реакция проведена по методике [15]. Выход V до 56%.

Восстановление N-(β-цианэтил)фенотиазина (VI)

1. Восстановление системой $\text{NaBH}_4/\text{CoCl}_2$ в метаноле

Реакция проводилась по методике, аналогичной описанной выше для N-(β-цианэтил)бензоморфорлина. Из 0,25 г (0,001 моль) нитрила вместо

ожидаемого амина было получено 0,17 г (90%) фенотиазина в результате реакции деградации. Структура подтверждена данными хроматомасс-спектрометрии m/z (I,%): 100 (13), 139 (5), 154 (10), 167 (53), 199 (100).

2. Восстановление LiAlH_4 в ТГФ

Реакция была проведена по аналогии с восстановлением IV, в безводном ТГФ. В полученным экстракте не обнаружено других продуктов, кроме исходного II. Кроме этого, в экстракте содержалось незначительное количество (до 3%) непрореагировавшего VI.

3. Восстановление гидразиномоформиатом на Ni Ренея

Проведено в соответствии с методикой [9]. Исходный VI прореагировал на треть, при этом основными продуктами реакции являются дифениламин и фенотиазин: 60% и 30% в пересчете на прореагировавший нитрил, соответственно.

ЛИТЕРАТУРА

1. Morrissey I. Mechanism of differential activities of ofloxacin enantiomers. *Antimicrob. Agents Chemother.* 1996. V. 40. N 8. P. 1775–1784.
2. Машковский М.Д. Лекарственные средства. 15-е изд. М.: Новая Волна. 2005. 187 с;
3. Coudert G., Guillaumet G., Loubinoux B. A New Synthesis of 3,4-Dihydro-2H-1,4-benzoxazines using Solid-Liquid Phase-Transfer Catalysis. *Synthesis.* 1979. V. 1979. N 7. P 541-543.
4. Пожарский А.Ф., Анисимова В.А., Цупак Е.Б. Практические работы по химии гетероциклов. Ростов н/Д: Изд-во Рост. ун-та 1988. 159 с.
5. Дюмаева И.В. Синтез и свойства нитрилов, координированных d-элементами, в реакциях присоединения, замещения и диенового синтеза. Автореф. дис. ... д.х.н. Москва: Московский гос. текстильный ун-т им. А.Н. Косягина. 2010. 45 с.
6. Heininger S. Cupric Acetate Catalyzed Monocyanooethylation of Aromatic Amines. *J. Org. Chem.* 1957. V. 22. N 10. P. 1213-1217.
7. Лопатинский В.П., Шехирев Ю.П., Сутягин В.М. 9-Винил-1,2,3,4-тетрагидрокарбазол. *Методы получения химических реагентов и препаратов.* Вып. 22. М.: ИРЕА. 1970. С. 47-49.
8. Tierney M.T., Grinstaff M.W. Synthesis and Stability of Oligodeoxynucleotides Containing C8-Labeled 2'-Deoxyadenosine: Novel Redox Nucleobase Probes for DNA-Mediated Charge-Transfer Studies. *Org. Lett.* 2000. V. 2. N 22. P. 3413-3416.
9. Gowda S., Gowda D.C. Application of hydrazinium monoformate as new hydrogen donor with Raney nickel: a facile reduction of nitro and nitrile moieties. *Tetrahedron.* 2002. V. 58. N 11. P. 2211-2213.
10. Hudlicky M. Reduction in Organic Chemistry. New York: Willey & Sons. 1984. pp. 5-11.

REFERENCES

1. Morrissey I. Mechanism of differential activities of ofloxacin enantiomers. *Antimicrob. Agents Chemother.* 1996. V. 40. N 8. P. 1775–1784.
2. Mashkovskiy M.D. Medical compounds. 15-th ed. M.: Novaya Volna. 2005. 187 p. (in Russian).
3. Coudert G., Guillaumet G., Loubinoux B. A New Synthesis of 3,4-Dihydro-2H-1,4-benzoxazines using Solid-Liquid Phase-Transfer Catalysis. *Synthesis.* 1979. V. 1979. N 7. P 541-543. DOI: 10.1055/s-1979-28754.
4. Pozharskiy A.F., Anisimova V.A., Tsupak Ye.B. Practical works on heterocyclic chemistry. Rostov-on-Don: Izd. RSU. 1988. 159 p. (in Russian).
5. Dyumaeva I.V. Synthesis and properties of coordinated d-elements nitriles in addition and substitution reactions and diene synthesis. Extended abstract of dissertation for doctor degree on chemical sciences. M.: A.N. Kosygin Moscow State Textile University. 2010. 45 p. (in Russian).
6. Heininger S. Cupric Acetate Catalyzed Monocyanooethylation of Aromatic Amines. *J. Org. Chem.* 1957. V. 22. N 10. P. 1213-1217. DOI: 10.1021/jo01361a023.
7. Lopatinskiy V.P., Shekhirev Yu.P., Sutaygin V.M. 9-Vinyl-1,2,3,4-tetrahydrocarbazol. Methods of obtaining chemicals and drugs. *Methods of obtaining chemicals and drugs.* N 22. M.: IREA. 1970. P. 47-49. (in Russian).
8. Tierney M.T., Grinstaff M.W. Synthesis and Stability of Oligodeoxynucleotides Containing C8-Labeled 2'-Deoxyadenosine: Novel Redox Nucleobase Probes for DNA-Mediated Charge-Transfer Studies. *Org. Lett.* 2000. V. 2. N 22. P. 3413-3416. DOI:10.1021/o1006303f.
9. Gowda S., D., Gowda D.C. Application of hydrazinium monoformate as new hydrogen donor with Raney nickel: a facile reduction of nitro and nitrile moieties. *Tetrahedron.* 2002. V. 58. N 11. P. 2211-2213. DOI: 10.1016/S0040-4020(02)00093-5.

11. **Петтит Дж. Р., Ван Тэмелен Э.** Десульфуризация под действием никеля Ренея. *Органические реакции*. Сб. 12. М.: Мир. 1965. С. 380-545.
12. **Godefroi E.F., Wittle E.L.** The Preparation of Some Derivatives of β -(10-Phenothiazinyl)propionic Acid and β -(2-Chloro-10-phenothiazinyl)propionic Acid. *J. Org. Chem.* 1956. V. 21. N 10. P. 1163-1168.
13. **Osby J., Heinzman S., Ganem B.** Studies on the mechanism of transition-metal-assisted sodium borohydride and lithium aluminum hydride reductions. *J. Am. Chem. Soc.* 1986. V. 108. N 1. P. 67-72.
14. **Satoh T., Suzuki S.** Reduction of organic compounds with sodium borohydride-transition metal salt systems : Reduction of organic nitrile, nitro and amide compounds to primary amines. *Tetrahedron Letters*. 1969. V. 10. N 52. P. 4555-4558.
15. **Robert N., Brown W.** Reduction of Organic Compounds by Lithium Aluminum Hydride. III. Halides, Quinones, Miscellaneous Nitrogen Compounds. *J. Am. Chem. Soc.* 1948. V. 70. N 11. P. 3738-3740.
10. **Hudlicky M.** Reduction in Organic Chemistry. New York: Wiley & Sons. 1984. P. 5-11.
11. **Pettit G.R., van Tamelen E.E.** Desulfurization with Raney Nickel. *Org. Reactions*. М.: Mir. 1965. P. 380-545 (in Russian).
12. **Godefroi E.F., Wittle E.L.** The preparation of some derivatives of β -(10-phenothiazinyl)propionic acid and β -(2-chloro-10-phenothiazinyl)propionic acid. *J. Org. Chem.* 1956. V. 21. N 10. P. 1163-1168. DOI: 10.1021/jo01116a027.
13. **Osby J., Heinzman S., Ganem B.** Studies on the mechanism of transition-metal-assisted sodium borohydride and lithium aluminum hydride reductions. *J. Am. Chem. Soc.* 1986. V. 108. N 1. P. 67-72. DOI: 10.1021/ja00261a011.
14. **Satoh T., Suzuki S.** Reduction of organic compounds with sodium borohydride-transition metal salt systems : Reduction of organic nitrile, nitro and amide compounds to primary amines. *Tetrahedron Letters*. 1969. V. 10. N 52. P. 4555-4558. DOI: 10.1016/S0040-4039(01)88749-9.
15. **Robert N., Brown W.** Reduction of Organic Compounds by Lithium Aluminum Hydride. III. Halides, Quinones, Miscellaneous Nitrogen Compounds. *J. Am. Chem. Soc.* 1948. V. 70. N 11. P. 3738-3740. DOI: 10.1021/ja01191a057.

Поступила в редакцию 12.10.2015
Принята к опубликованию 01.08.2016

Received 12.10.2015
Accepted 01.08.2016

Для цитирования:

Вердиев Н.Н., Омарова С.М., Алхасов А.Б., Магомедбеков У.Г., Арбуханова П.А., Искендеров Э.Г. Система LiF – Li₂SO₄ – NaCl. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2016. Т. 59. Вып. 11. С. 46–49.

For citation:

Verdiev N.N., Omarova S.M., Alkhasov A.B., Magomedbekov U.G., Arbukhanova P.A., Iskenderov E.G. LiF – Li₂SO₄ – NaCl system. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2016. V. 59. N 11. P. 46–49.

УДК 543.226.541.123.7

Н.Н. Вердиев, С.М. Омарова, А.Б. Алхасов, У.Г. Магомедбеков, П.А. Арбуханова, Э.Г. Искендеров

Надинбек Надинбекович Вердиев (✉), Алибек Басирович Алхасов, Патимат Абдулаевна Арбуханова, Эльдар Гаджимурадович Искендеров

Лаборатория накопления низкопотенциального тепла и солнечной энергии, Филиал объединенного института высоких температур РАН, просп. И. Шамиля, 39 А, Махачкала, Российская Федерация, 367015
E-mail: verdiev55@mail.ru (✉), alibek_alhasov@mail.ru, arbuhanova-ivt@mail.ru, elisk13@mail.ru

Сабина Мурадовна Омарова

Кафедра термодинамики теплопередачи и энергосбережения, Московский политехнический университет, ул. Б. Семеновская, 38, Москва, Российская Федерация, 107023
E-mail: sabinom@mail.ru

Ухумаали Гаджиевич Магомедбеков

Кафедра неорганической химии, Дагестанский государственный университет, ул. Батыра, 4, Махачкала, Российская Федерация, 367025
E-mail: ukhgmag@mail.ru

СИСТЕМА LiF – Li₂SO₄ – NaCl

Дифференциально-термическим (ДТА) и рентгенофазовым (РФА) методами физико-химического анализа исследован секущий треугольник LiF – Li₂SO₄ – NaCl четырехкомпонентной взаимной системы Li, Na // F, Cl, SO₄. Установлено, что в системе реализуется эвтектический состав, кристаллизующийся при 447 °C.

Ключевые слова: многокомпонентные взаимные системы, ликвидус, энталпия фазового перехода, эвтектика, теплоносители, теплонакопители

УДК 543.226.541.123.7

N.N. Verdiev, S.M. Omarova, A.B. Alkhasov, U.G. Magomedbekov, P.A. Arbukhanova, E.G. Iskenderov

Nadinbeg N. Verdiev (✉), Alibek B. Alkhasov, Patimat A. Arbukhanova, Eldar G. Iskenderov

Laboratory Accumulation of Low-Grade Heat and Solar Energy, Branch of the Joint Institute for High Temperatures of RAS, I. Shamil ave., 39 A, Makhachkala, 367015, Russia

E-mail: verdiev55@mail.ru (✉), alibek_alhasov@mail.ru, arbuhanova-ivt@mail.ru, elisk13@mail.ru

Sabina M. Omarova

Department of Thermodynamics and Heat Energy Saving, Moscow Polytechnical University, B. Semenovskaya ave., 38, 107023, Moscow, Russia
E-mail: sabinom@mail.ru

Ukhumaali G. Magomedbekov

Department of Inorganic Chemistry, Dagestan State University, Batyrov st., 4, Makhachkala, 367025, Russia
E-mail: ukhgmag@mail.ru

LiF – Li₂SO₄ – NaCl SYSTEM

The secant triangle of LiF - Li₂SO₄ - NaCl quaternary reciprocal system Li, Na // F, Cl, SO₄ was studied with the differential thermal (DTA) and X-ray diffraction (XRD) methods of physical and chemical analysis. It was found that for this system the eutectic composition crystallizing at 447 °C is realized. DTA was carried out using the STA 449 F3 device for simultaneous thermal analysis in an inert gas (argon). For XRD the diffractometer «Empyreal» was used. Data were treated applying «PANalytical» ICSD Data base. The study of T-x diagram containing alkali metal ions systems allow to develop new salt compositions which can be used as electrolytes of molten chemical power sources in electric welding fluxes of nonferrous metals, coolants, etc. Many industries demand the salt eutectic compositions. They are used in solar energy, for the storage medium and high-grade heat as a heat store. One of the valuable properties of heat store is the value of the phase transition enthalpy (energy content) of the eutectic composition. Eutectic compositions, arranged in sections of four-component mutual systems with three-character, are the most energy-intensive, that is they possess the greatest enthalpies of phase transitions. In this connection in given work as the research object the cross-section of a stable LiF - Li₂SO₄ - NaCl quaternary reciprocal system Li, Na // F, Cl, SO₄ were chosen. It should be noted that the heat of polymorphic transition for lithium sulphate exceeds the heat of fusion. An experiment planning was carried out according to the general rules of the projection-thermo graphic detection method of heterogeneous equilibria for multi component condensed salt systems. It allows carrying out the experiment with minimum of time to reveal the parameters of invariant compositions. Originally, one dimensional poly thermal section crossing the fields of lithium fluoride and sodium chloride crystallization was studied with DTA. The study of this section allows revealing in the field of lithium fluoride crystallization the individual composition showing the ratio between of lithium fluoride and sulfate in the ternary eutectic point. The content of the third component (sodium chloride) in the eutectic and temperature of eutectic crystallization was determined with the study of poly thermal section drowned from crystallization pole of sodium chloride through the composition showing the constant ratio of lithium fluoride and sulphate up to confluence of thermo effects of primary and tertiary crystallizations. The phase composition of the eutectic was confirmed with XRD. For this purpose the eutectic composition was initially melted in an inert atmosphere (argon), and then the composition was kept in the same medium at 10 °C below the melting point of the eutectic (437 °C) for 10 h.

Key words: multi component reciprocal system, liquidus, phase transition enthalpy, eutectic, heat transfer fluids, heat accumulators

Тепловое аккумулирование на основе фазовых переходов различных материалов является одним из наиболее интенсивно разрабатываемых способов аккумулирования солнечной энергии [1-3]. Исследования предприняты с целью разработки энергоемких теплоаккумулирующих материалов из фторидов, хлоридов, сульфатов лития и натрия.

В качестве объекта исследований выбрано стабильное сечение LiF – Li₂SO₄ – NaCl четырехкомпонентной взаимной системы Li, Na // F, Cl, SO₄.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследования проводились дифференциально-термическим и рентгенофазовым методами физико-химического анализа. ДТА проводился на

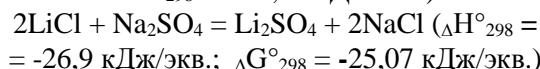
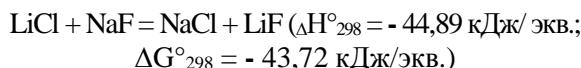
приборе синхронного термического анализа STA 449 F3 в атмосфере инертного газа (аргон), РФА – на дифрактометре «Empyreal», монохроматизация осуществлялась с использованием никелевого β -фильтра ($I = 30$ мА, $U = 40$ кВ), время шага 0,013 град/с, для расшифровки использовалась картотека «PANalytical» ICSD Data base. Исследования проводились в платиновых тиглях с использованием платина-платинородиевой термопары. Скорость нагревания и охлаждения образцов составляла 10 град./мин. Точность измерения температур $\pm 1^\circ\text{C}$, масса навесок 0,2 г. Индифферентное вещество – свежеприготовленный Al₂O₃ квалификации «ч.д.а.». Квалификация исходных солей: LiF, Li₂SO₄, NaCl – «ч.д.а.».

Все составы выражены в эквивалентных процентах, а температуры – в градусах Цельсия.

Эксперимент проводился в соответствии с общими правилами проекционно-термографического метода определения гетерогенных равновесий в конденсированных многокомпонентных системах [4].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Основанием исследуемого секущего треугольника $\text{LiF} - \text{Li}_2\text{SO}_4 - \text{NaCl}$ служит двухкомпонентная система $\text{Li} // \text{F}, \text{SO}_4$, а боковыми сторонами являются стабильные диагонали $\text{NaCl} - \text{LiF}$ и $\text{Li}_2\text{SO}_4 - \text{NaCl}$ трехкомпонентных взаимных систем: $\text{Li}, \text{Na} // \text{F}, \text{Cl}; \text{Li}, \text{Na} // \text{Cl}, \text{SO}_4$, в точках конверсий которых протекают реакции взаимного обмена:



Из проведенных термодинамических расчетов следует, что обе взаимные системы относятся к необратимо-взаимным.

Двухкомпонентные системы

1. $\text{Li} // \text{F}, \text{SO}_4$ [5]. Эвтектика при 532°C и 72,5 экв.% сульфата лития, излом при 806°C и 9,3% сульфата лития.

2. $\text{LiF} - \text{NaCl}$ [6]. Стабильная диагональ трехкомпонентной взаимной системы $\text{Li}, \text{Na} // \text{F}, \text{Cl}$. Перевальная эвтектическая точка при 670°C и 41,5 экв.% LiF .

3. $\text{Li}_2\text{SO}_4 - \text{NaCl}$ [6]. Стабильная диагональ трехкомпонентной взаимной системы $\text{Li}, \text{Na} // \text{Cl}, \text{SO}_4$. Перевальная эвтектическая точка при 499°C и 74 экв.% Li_2SO_4 .

На стороны стабильно сечения $\text{LiF} - \text{Li}_2\text{SO}_4 - \text{NaCl}$ нанесены данные по ограничивающим системам: $\text{Li} // \text{F}, \text{SO}_4$ и $\text{LiF} - \text{NaCl}$; $\text{Li}_2\text{SO}_4 - \text{NaCl}$ (рис. 1). Экспериментально ДТА исследован одномерный политечнический разрез AB , где A – 50% $\text{NaCl} + 50\%$ Li_2SO_4 ; B – 50% $\text{NaCl} + 50\%$ LiF (рис. 1, 2). На диаграмме состояния разреза AB ветви первичной кристаллизации пересекаются в точке m с моновариантной кривой $e_3 - E^\Delta$, а ветви вторичной кристаллизации сливаются с эвтектической прямой в точке a (рис. 1, 2).

Следует отметить, что точка a показывает соотношения фторида и сульфата лития в тройной эвтектике E^Δ и является ее центральной проекцией на разрез AB с полюса кристаллизации хлорида натрия (рис. 1, 2).

Состав эвтектики определен изучением одномерного политечнического разреза $\text{NaCl} \rightarrow a \rightarrow E^\Delta$, до слияния термоэффектов первичной и третичной кристаллизации (рис. 1-3). Выявленный таким образом эвтектический состав кристаллизуется при 447°C и содержит $\text{NaCl} - 20,5$ экв.%, $\text{LiF} - 19,1$ экв.%, $\text{Li}_2\text{SO}_4 - 60,4$ экв.-%.

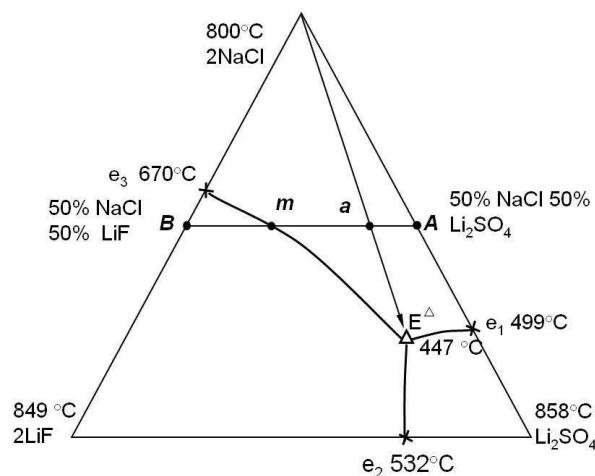


Рис. 1. Диаграмма составов стабильного секущего треугольника $\text{LiF} - \text{Li}_2\text{SO}_4 - \text{NaCl}$ и расположение политечнических разрезов: AB ; $a \rightarrow E^\Delta$

Fig. 1. Diagram of compositions of stable secant triangle of $\text{LiF} - \text{Li}_2\text{SO}_4 - \text{NaCl}$ and location of poly thermal sections: AB ; $a \rightarrow E^\Delta$

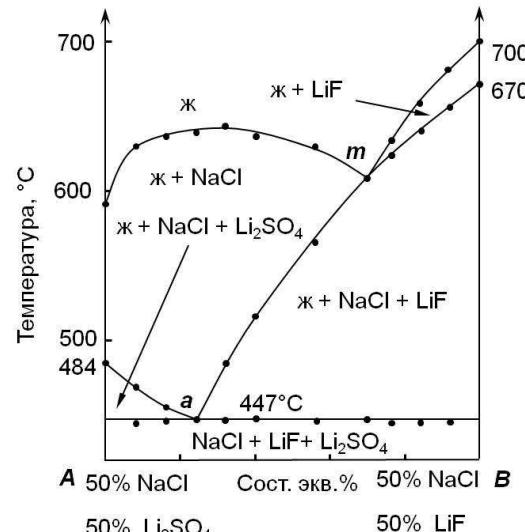


Рис. 2. Система $2\text{LiF} - \text{Li}_2\text{SO}_4 - 2\text{NaCl}$ в разрезе AB
Fig. 2. System $2\text{LiF} - \text{Li}_2\text{SO}_4 - 2\text{NaCl}$ in the section of AB

С целью подтверждения фазового состава эвтектическую смесь выдерживали в течение 10 ч при 437°C , затем закаливали при температуре тающего льда. Дифрактометрическая Рентгеновская фазовая аналитика (Дифрактометр РОФА) исследуемой смеси подтверждает, что в эвтектике кристаллизуются компоненты LiF , Li_2SO_4 и NaCl (рис. 4).

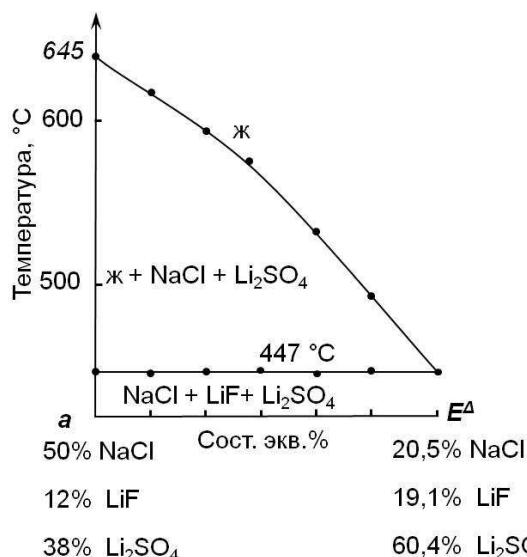


Рис. 3. Т-х диаграмма полигорячего разреза $a \rightarrow E^A$ системы $2\text{LiF} - \text{Li}_2\text{SO}_4 - 2\text{NaCl}$

Fig. 3. T-x diagram of poly thermal cut $a \rightarrow E^A$ of 2LiF system - $\text{Li}_2\text{SO}_4 - 2\text{NaCl}$

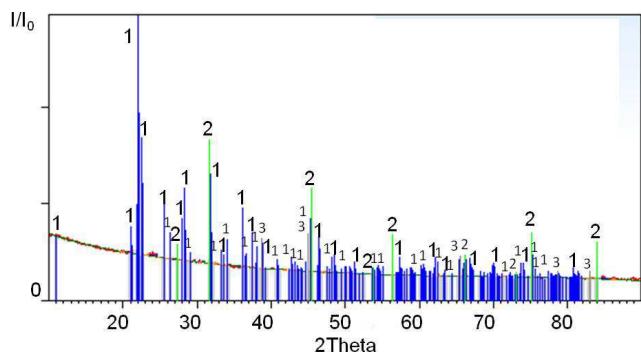


Рис. 4. Дифрактограмма эвтектического состава в экв. % $60.4\text{Li}_2\text{SO}_4 + 20.5\text{NaCl} + 19.1\text{LiF}$. (1- Li_2SO_4 ; 2- NaCl ; 3- LiF)

Fig. 4. The XRD pattern of the eutectic composition in eq.% $60.4\text{Li}_2\text{SO}_4 + 20.5\text{NaCl} + 19.1\text{LiF}$

Данные по диаграммам плавкости исследованной системы могут быть использованы как справочный материал для решения различных химико-технологических задач, в частности при подборе теплонакопителей, теплоносителей тепловых аккумуляторов, расплавленных электролитов химических источников тока.

ЛИТЕРАТУРА

1. Вердиев Н.Н., Вердиева З.Н., Мустафаев Н.А., Магомедова Х.Г. Теплоаккумулирующий состав. Патент РФ № 2458096 от 10.08.2012 г.
2. Гаркушин И.К., Губanova Т.В., Малышева Е.И. Теплоаккумулирующий состав. Патент РФ. № 2492206. от 10.09.2013 г.
3. Вердиева З.Н., Алхасов А.Б., Магомедбеков У.Г., Вердиев Н.Н. Теплоаккумулирующие смеси из фторидов лития, натрия, магния и стронция. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2014. Т. 57. Вып. 7. С. 58– 61.
4. Космынин А.С., Трунин А.С. Оптимизация экспериментального исследования гетерогенных многокомпонентных систем. Тр. Самарск. школы по физико-химическому анализу многокомпонентных систем. СамГТУ. 2007. Т. 14. 160 с.
5. Диаграммы плавкости солевых систем. Ч. III. Под ред. Посыпайко В.И., Алексеевой Е.А. М.: Металлургия. 1977. 204 с.
6. Диаграммы плавкости солевых систем: Справочник (тройные взаимные системы). Под ред. В.И. Посыпайко, Е.А. Алексеевой. М.: Химия. 1977. 392 с.

REFERENCES

1. Verdiev N.N., Verdieva Z.N., Mustafaev N. A., Magomedova Kh.G. Heat accumulating composition. RF Patent. N 2458096 from 10. 08. 2012. (in Russian).
2. Garkushin I.K., Gubanova T.V., Malysheva E.I. Heat accumulating composition. RF Patent. N 2492206. From 10.09.2013. (in Russian).
3. Verdieva Z.N., Alkhasov A.B., Magomedbekov U.G., Verdiev N.N. Heat accumulating mixture from fluorides of lithium, sodium, magnesium and strontium. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Tekhnol.* 2014. V. 57. N 7. P. 58 – 61. (in Russian).
4. Kosmynin A.S., Trunin A.S. Optimization of experimental investigation of heterogeneous multi-component systems. Tr. The Samara school on physical-chemical analysis of multi component systems. SamGTU. 2007. V. 14. 160 p. (in Russian).
5. The diagrams of fusibility of salt systems. Part III. Ed. Posypaiyko V.I., Alekseeva E.A. M.: Metallurgy. 1977. 204 p. (in Russian).
6. The diagrams of fusibility of salt systems: Handbook (triple reciprocal systems). Ed. V.I. Posypaiyko, E.A. Alekseeva. M.: Khimiya. 1977. 392 p. (in Russian).

Поступила в редакцию 06.06.2016
Принята к опубликованию 28.07.2016

Received 06.06.2016
Accepted 28.07.2016

Для цитирования:

Волокитин О.Г., Скрипникова Н.К. Расчет кривых плавкости многокомпонентных силикатных систем. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2016. Т. 59. Вып. 11. С. 50–54.

For citation:

Volokitin O.G., Skripnikova N.K. Calculation of melting curves of multi component silicate systems. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2016. V. 59. N 11. P. 50–54.

УДК 666.19

О.Г. Волокитин, Н.К. Скрипникова

Олег Геннадиевич Волокитин (✉), Нелли Карповна Скрипникова

Кафедра прикладной механики и материаловедения, Томский государственный архитектурно-строительный университет, Соляная пл., 2, Томск, Российская Федерация, 634003

E-mail: volokitin_oleg@mail.ru(✉), nks2003@mail.ru

РАСЧЕТ КРИВЫХ ПЛАВКОСТИ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ СИЛИКАТНЫХ СИСТЕМ

Работа посвящена исследованию неравновесных процессов плавления силикатных систем с различным содержанием оксида кремния от 50 до 99%. Произведен расчет кривых плавкости исследуемых материалов с учетом фактического химического состава и определена их температура плавления с использованием диаграмм состояния. Проведено сравнение кривых плавкости для модельных и реальных систем.

Ключевые слова: силикатное сырье, силикатный расплав, диаграммы состояний, кривые плавкости, температура плавления

UDC 666.19

O.G. Volokitin, N.K. Skripnikova

Oleg G. Volokitin (✉), Nelly K. Skripnikova

Department of Applied Mechanics and Materials, Tomsk State Architecture - Building University, Solyanaya sq., 2, Tomsk, 634003, Russia

E-mail: volokitin_oleg@mail.ru (✉), nks2003@mail.ru

CALCULATION OF MELTING CURVES OF MULTI COMPONENT SILICATE SYSTEMS

The work is devoted to the study of non-equilibrium processes of melting silicate systems with varying silica content from 50 to 99%. The calculation of the melting curves of materials based on the actual chemical composition and determination of their melting temperature using state diagrams was carried out. Melting curves were constructed for the analysis of non-stationary processes investigated raw materials using a consistent method of melting eutectics and their comparison with the melting curves, created by traditional method whereby the conversion to the ternary system. Principles of the melting curves for materials taking into account their actual chemical composition are reduced to consider all options for the binary and ternary systems included in the studied multicomponent. Further eutectic arranged to increase the melting tem-

perature and the amount of liquid phase is determined for each of them. With increasing temperatures the formation of the liquid phase is not due to eutectic melting followed by dissolution refractory components. According to calculations, the melting point of the raw material increases with the content of silicon oxide. It was confirmed by experimental research by comparison of the phase diagrams of equilibrium processes and by the formation of a melt of multi-component systems and their real chemical composition. It was found that during slow heating rates both in the real and in model systems the increase in the liquid phase is carried out by melting eutectics and further by melting the refractory components. The melting experiments carried out on silicate systems using the plasma energy (fast blend heating) revealed the melt preparation connects with the simultaneous melting of all phases.

Key words: silicate raw materials, silicate melt, state diagrams, melting curves, melting point

В процессе плавления силикатных систем происходит ряд многообразных физико-химических и фазовых превращений, интенсификация которых возрастает с увеличением температур [1]. Исследование указанных превращений, а также определение особенностей поведения силикатных систем с учетом их химического состава целесообразно проводить с использованием диаграмм состояния и кривых плавкости, отражающих количество и состав жидкой фазы при изменении температуры. Для предварительной оценки процесса плавления сырьевых компонентов были построены кривые плавкости с использованием диаграммы состояния системы $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$.

В качестве исходных материалов для получения высокотемпературных силикатных расплавов использовались:

- базальтовая порода;
- продукты сжигания горючих сланцев;
- кварцевый песок.

Химический состав указанных сырьевых материалов представлен в табл. 1.

Таблица 1

Химический состав исходных сырьевых материалов до плазменного нагрева

Table 1. Chemical composition of initial raw materials before plasma heating

Сырьевые материалы	Содержание оксидов, мас. %						
	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	R_2O	Δm_{np}
Базальтовая порода	50,40	16,17	7,24	8,98	3,37	2,14	11,70
Продукты сжигания сланцев	61,59	23,36	7,91	1,60	1,27	1,34	2,93
Кварцевый песок Туганского месторождения	98,15	0,67	0,12	0,07	0,05	0,01	0,93

Из данных, представленных в табл. 1, следует, что все используемые сырьевые материалы содержат более 50% SiO_2 , который является основным стеклообразователем. Предельное содержание оксида кремния туганского песка составляет 98,15 мас. %, т.е. отсевы песка являются высококремнеземистым продуктом с достаточно низким содержанием примесей [2].

Для анализа нестационарных процессов исследуемых сырьевых материалов были построены кривые плавкости с использованием метода последовательного плавления эвтектик и сравнение их с кривыми плавкости,строенными традиционным методом, посредством пересчета на трехкомпонентную систему. Принципы построения кривых плавкости для материалов с учетом их фактического химического состава сводятся к рассмотрению всех вариантов бинарных и тройных систем, входящих в исследуемую многокомпонентную. Далее эвтектики располагаются по увеличению температуры плавления, и определяется количество жидкой фазы для каждой из них. С повышением температур образование жидкой фазы происходит не за счет плавления эвтектик, а за счет растворения тугоплавких компонентов.

Ниже приведены результаты расчетов изменения количества расплава при плавлении базальта с учетом его химического состава (табл. 2).

Анализ процессов образования расплава базальта [3] с учетом фактического химического состава показал, что первичный расплав образуется при температуре 1170 °C – 35,92%. Данные процессы являются неравновесными и отражают плавление материалов традиционным методом в ванных печах при технических скоростях нагрева. Плавление следующей эвтектики, имеющей в своем составе 38% SiO_2 и 62% FeO , происходит при температуре 1178 °C с образованием 9,99% эвтектического расплава. Далее образование расплава

происходит за счет связывания MgO , Al_2O_3 , SiO_2 , при температуре 1355 °C суммарное количество расплава – 60,35%. При дальнейшем повышении температуры расплав образуется не за счет плавления эвтектик, а путем растворения оксидов кремния и алюминия, и при температуре 1370 °C базальт полностью расплавится.

Таблица 2
Расчет изменения количества расплава базальта методом последовательного плавления эвтектик
Table 2. Calculation of change of melt amount of basalt by the method of consecutive melting eutectics

Система	Состав эвтектики, вес. %	Температура, °C	Количество эвтектического расплава, %	Суммарное количество расплава, %
CaO-Al ₂ O ₃ -SiO ₂	SiO ₂ – 60	1170	35,92	35,92
	Al ₂ O ₃ – 15			
	CaO – 25			
FeO-SiO ₂	SiO ₂ – 38	1178	9,99	45,91
	FeO – 62			
MgO-Al ₂ O ₃ -SiO ₂	MgO – 21	1355	14,44	60,35
	Al ₂ O ₃ – 22			
	SiO ₂ – 47			
CaO-MgO-SiO ₂	SiO ₂ – 43,6	1400	–	–
	MgO – 9,2			
	CaO – 47,2			
CaO-SiO ₂	SiO ₂ – 63	1436	–	–
	CaO – 37			
MgO-SiO ₂	SiO ₂ – 65	1543	–	–
	MgO – 35			
Полное расплавление		1370	–	100

Анализ кривых плавкости базальтовой породы (рис. 1) показал, что температура начала образования расплава для модельной и реальной систем соответствует температуре 1170 °C. При этом 100%-й расплав базальта образуется в пределах 1350-1400 °C. По кривым плавкости базальт характеризуется относительно большим количеством первичного расплава: 52% – для равновесного процесса, 35,92% – для неравновесного процесса. Зависимость дальнейшего повышения жидкой фазы с увеличением температуры не имеет принципиальных отличий (кр. 1, 2). Температурный интервал от образования первичного расплава до полного расплавления составляет 200 °C. Отличие кривых плавкости, приведенных к тройной системе, и для фактического химического состава заключается в различной скорости образования жидкой фазы. Для фактического состава

скорость меньше ввиду наличия примесных компонентов (Fe_2O_3 ~7% и др.). Однако с увеличением температуры более 1350 °C скорость образования расплава увеличивается.

Следующим объектом исследований стали отходы после сжигания горючих сланцев, температура плавления которых около 1700 °C [4]. Результаты химического анализа продуктов сжигания горючих сланцев (табл. 1) дают возможность предположить, что наряду с базальтовыми породами они могут быть использованы для получения высокотемпературного силикатного расплава (табл. 3).

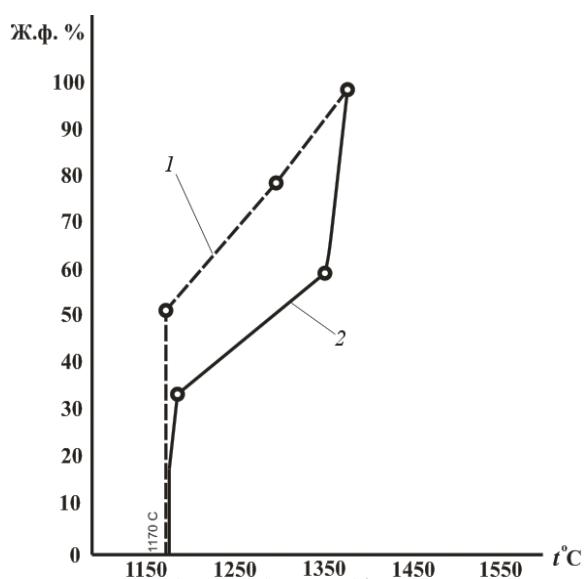


Рис. 1. Кривые плавкости базальта: 1 – равновесная зависимость в системе $CaO-Al_2O_3-SiO_2$; 2 – неравновесная зависимость для фактического химического состава

Fig. 1. Curves of basalt melting: 1 – equilibrium dependence in the $CaO-Al_2O_3-SiO_2$ system; 2 – non-equilibrium dependence for the actual chemical composition

Анализ процессов образования расплава продуктов сжигания сланцев с учетом фактического химического состава показал, что относительно небольшое количество первичного расплава образуется при температуре 1170 °C – 6,4%. Плавление следующей эвтектики, имеющей в своем составе 38% SiO_2 и 62% FeO , происходит при температуре 1178 °C с образованием 10,92% эвтектического расплава. Далее образование расплава происходит за счет связывания MgO и SiO_2 , при температуре 1355 °C суммарное количество расплава – 22,76%. При дальнейшем повышении температуры происходит увеличение количества расплава, и при температуре 1600 °C продукт сжигания горючих сланцев полностью расплавится.

Таблица 3

Расчет изменения количества расплава продуктов сжигания сланцев методом последовательного плавления эвтектик

Table 3. Calculation of change of melt amount of products combustion of slates by the method of consecutive melting eutectics

Система	Состав эвтектики, вес. %	Температура, °C	Количество эвтектического расплава, %	Суммарное количество расплава, %
CaO-Al ₂ O ₃ -SiO ₂	SiO ₂ – 60	1170	6,4	6,4
	Al ₂ O ₃ – 15			
	CaO – 25			
FeO-SiO ₂	SiO ₂ – 38	1178	10,92	17,32
	FeO – 62			
MgO-Al ₂ O ₃ -SiO ₂	MgO – 21	1355	5,44	22,76
	Al ₂ O ₃ – 22			
	SiO ₂ – 47			
CaO-MgO-SiO ₂	SiO ₂ – 43,6	1400	–	–
	MgO – 9,2			
	CaO – 47,2			
CaO-SiO ₂	SiO ₂ – 63	1436	–	–
	CaO – 37			
Образование расплава за счет растворения Al ₂ O ₃ и SiO ₂		1500		43
MgO-SiO ₂	SiO ₂ – 65	1543	–	–
	MgO – 35			
Образование расплава за счет растворения Al ₂ O ₃ и SiO ₂		1550		62
Полное расплавление		1600	–	100

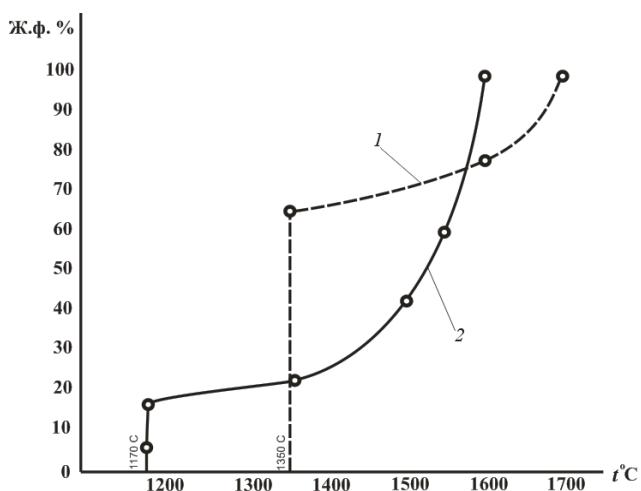


Рис. 2. Кривые плавкости продуктов сжигания сланцев:
1 – равновесная зависимость в системе CaO-Al₂O₃-SiO₂;
2 – неравновесная зависимость для фактического химического состава

Fig. 2. Melting curves of products of slates combustion: 1 – equilibrium dependence in the CaO-Al₂O₃-SiO₂ system; 2 – non-equilibrium dependence for the actual chemical composition

Анализ кривых плавкости (рис. 2) показал, что температура начала образования расплава продукта сжигания сланцев не превышает 1350 °C. При этом количество первичного расплава 6,4% в реальной системе образуется при 1170 °C, а в модельной при 1350 °C образуется 66% расплава. Образование 100%-го расплава продукта сжигания сланцев в модельной системе происходит при температуре 1700 °C, однако с учетом реального химического состава продукт сжигания сланцев полностью расплавится при температуре 1600 °C. Различие в скорости образования расплава для кривых плавкости (1, 2) связано с учетом плавления примесных компонентов, характерных для фактического химического состава продуктов сжигания сланцев, их наличие усложняет процесс образования 100%-го расплава.

На следующем этапе были получены данные о процессах плавления кварцевого песка [5], результаты которых представлены в табл. 4 и на рис. 3.

Анализ процессов образования расплава кварцевого песка с учетом фактического химического состава показал, что небольшое количество

Таблица 4

Расчет изменения количества расплава кварцевого песка методом последовательного плавления эвтектик

Table 4. Calculation of change of melt amount of quartz sand by the method of consecutive melting eutectics

Система	Состав эвтектики, вес. %	Температура, °C	Количество эвтектического расплава, %	Суммарное количество расплава, %
CaO-Al ₂ O ₃ -SiO ₂	SiO ₂ – 60	1170	1,8	1,8
	Al ₂ O ₃ – 15			
	CaO – 25			
FeO-SiO ₂	SiO ₂ – 38	1178	0,17	1,97
	FeO – 62			
MgO-Al ₂ O ₃ -SiO ₂	MgO – 21	1355	0,23	2,2
	Al ₂ O ₃ – 22			
	SiO ₂ – 47			
CaO-MgO-SiO ₂	SiO ₂ – 43,6	1400	–	–
	MgO – 9,2			
	CaO – 47,2			
CaO-SiO ₂	SiO ₂ – 63	1436	–	–
	CaO – 37			
Образование расплава за счет растворения SiO ₂		1500	–	12
MgO-SiO ₂	SiO ₂ – 65	1543	–	–
	MgO – 35			
Образование расплава за счет растворения SiO ₂		1600	–	77
Полное расплавление		1610	–	100

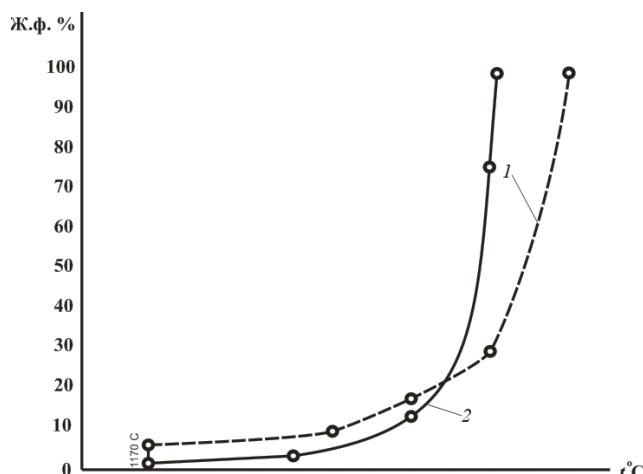


Рис. 3. Кривые плавкости кварцевого песка: 1 – равновесная зависимость в системе CaO-Al₂O₃-SiO₂; 2 –неравновесная зависимость для фактического химического состава
Fig. 3. Melting curves of quartz sand: 1 – equilibrium dependence in the CaO-Al₂O₃-SiO₂ system; 2 – non-equilibrium dependence for the actual chemical composition

первичного расплава образуется при температуре 1170 °C – 1,8%. Плавление следующей эвтектики, имеющей в своем составе 38% SiO₂ и 62% FeO, происходит при температуре 1178 °C с образованием 0,17% эвтектического расплава. Далее образование расплава происходит за счет связывания MgO, Al₂O₃, SiO₂, при температуре 1355 °C суммарное количество расплава – 2,2%. При дальнейшем повышении температуры расплав образуется не за счет плавления эвтектик, а путем растворения оксида кремния. При температуре до 1500 °C суммарное количество жидкой фазы не

превышает 12%. Далее с повышением температуры происходит резкое возрастание суммарного количества расплава до 77% при 1600 °C, и при 1610 °C кварцевый песок полностью расплавится.

Анализ кривых плавкости (рис. 3) показал, что температура начала образования расплава кварцевого песка 1170 °C. При этом по модельной системе количество первичного расплава 8%, а по реальной системе 1,8%. Дальнейшее увеличение жидкой фазы проходит аналогично для модельной и реальной систем. Образование 100%-го расплава кварцевого песка в модельной системе происходит при температуре 1700 °C, однако с учетом реального химического состава кварцевый песок полностью расплавится при температуре 1610 °C [6].

Таким образом, на основании проделанного анализа были получены расчетные данные, отражающие особенности получения расплава из исследуемых материалов с учетом их реального химического состава при медленных скоростях нагрева. Согласно расчетам, температура плавления сырья увеличивается с увеличением содержания в их составе оксида кремния, что и подтверждено результатами экспериментальных исследований. Проведено сравнение по диаграммам состояния равновесных процессов образования расплава и многокомпонентных систем реального химического состава. Установлено, что при медленных скоростях нагрева как в реальной, так и в модельной системах увеличение жидкой фазы осуществляется за счет плавления эвтектик и далее за счет растворения тугоплавких компонентов.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Килимник А.Б.** Физическая химия. Тамбов: Изд-во Тамб. гос. техн. ун-та. 2008. 108 с.
2. **Волокитин О.Г., Верещагин В.И., Шеховцов В.В.** Процессы получения расплава из кварцевого песка в агрегатах низкотемпературной плазмы. *Изв. вузов. Химия и химо технология*. 2015. Т. 58. Вып. 1. С. 62-65.
3. **Махова М.Ф., Джигириш Д.Д.** Основы производства базальтовых волокон и изделий. М.: Теплоэнергетик. 2002. 170 с.
4. **Пещенко А.Д., Мычко Д.И.** Горючие сланцы Беларуси: ресурсы и перспективы использования. *Хімія: проблеми викладання*. 2011. № 8. С. 3-13.
5. **Рихванов Л.П., Кропанин С.С., Бабенко С.А.** Циркон-ильменитовые россыпные месторождения как потенциальный источник развития Западно-Сибирского региона. Кемерово: ООО «Сарае». 2001. 214 с.
6. Физическая химия силикатов. Под ред. А.А. Пашенко. М.: Высш. шк. 1986. 368 с.

REFERENCES

1. **Kilimnik A.B.** Physical chemistry. Tambov: Publishing House of the Thumb. State. Tekhn. University Press. 2008. 108 p. (in Russian).
2. **Volokitin O.G., Vereshchagin V.I., Shekhovtsov V.V.** Processes of obtaining a melt from quartz sand aggregates in the low-temperature plasma. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2015. V. 58. N 1. P. 62-65 (in Russian).
3. **Makhova M.F., Dzhigiris D.D.** Fundamentals of production of basalt fibers and products. M.: Teploenergetik. 2002. 170 p. (in Russian).
4. **Peschenko A.D., Mychko D.I.** Oil shale of Belarus: resources and perspectives. *Khimiya: problemy vykladannya*. 2011. N 8. P. 3-13 (in Belarusian).
5. **Rikhvanov L.P., Kropanin S.S., Babenko S.A.** Zircon-ilmenite placer deposits as a potential source of development of the West Siberian region. Kemerovo: OOO "Sarae". 2001. 214 p. (in Russian).
6. Physical chemistry of silicates. Ed. A.A. Pashchenko. M.: Vyssh. shk. 1986. 368 p.(in Russian).

Поступила в редакцию 15.04.2016
Принята к опубликованию 20.09.2016

Received 15.04.2016
Accepted 20.09.2016

Для цитирования:

Печеник С.И., Семушкина Ю.П., Гостева А.Н., Домонов Д.П., Кадырова Г.И. Термическое разложение гексацидокобальтатов гексауреахрома (III). *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2016. Т. 59. Вып. 11. С. 55–62.

For citation:

Pechenyuk S.I., Semushina Yu.P., Gosteva A.N., Domonov D.P., Kadyrova G.I. Thermal decomposition of hexacianocobaltates of hexaureachrome (III). *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2016. V. 59. N 11. P. 55–62.

УДК [544.016.2:543.573]:[546.73+546.75]

С.И. Печеник, Ю.П. Семушкина, А.Н. Гостева, Д.П. Домонов, Г.И. Кадырова

София Ивановна Печеник (✉), Юлия Петровна Семушкина, Алевтина Николаевна Гостева, Денис Петрович Домонов

Лаборатория порошковой металлургии, Институт химии и технологии редких элементов и минерально-го сырья Кольского научного центра РАН, Академгородок, 26а, г. Апатиты, Российская Федерация, 184209

E-mail: pechenyuk@chemistry.kolasc.net.ru (✉), semushina@chemistry.kolasc.net.ru, domonov@chemistry.kolasc.net.ru

Галиябану Измаиловна Кадырова

Лаборатория физико-химических методов анализа, Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья Кольского научного центра РАН, Академгородок, 26а, г. Апатиты, Российская Федерации, 184209

E-mail: zalkind@chemistry.kolasc.net.ru

ТЕРМИЧЕСКОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ ГЕКСАЦИДОКОБАЛЬТАТОВ ГЕКСАУРЕАХРОМА (III)

Проведено сравнительное изучение термолиза двойных комплексов $[Cr(ur)_6][Co(L)_6] \cdot nH_2O$ ($L = 1/2C_2O_4^{2-}$, CN) в атмосфере воздуха, аргона и водорода. Произведен анализ газообразных и твердых продуктов термолиза комплексов для отдельных температурных интервалов. Найдено, что газообразными продуктами термолиза являются NH_3 , CO, CO_2 , HCN и HCNO. При термолизе комплекса с $L = 1/2C_2O_4^{2-}$ вне зависимости от среды около 300 °C образуется интермедиат состава $Cr(ur)Co(C_2O_4)_3$. При термолизе в инертной среде комплекс с $L = CN$ удерживает в твердом остатке до 1/3 исходного углерода.

Ключевые слова: двойной комплекс, синтез, термолиз, анализ, мочевина, интермедиат

S.I. Pechenyuk, Yu.P. Semushina, A.N. Gosteva, D.P. Domonov, G.I. Kadyrova

Sofiya I. Pechenyuk (✉), Yuliya P. Semushina, Alevtina N. Gosteva, Denis P. Domonov

Laboratory of Powder Metallurgy, I.V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of RAS of Kola Science Center, Akademgorodok, 26a, Apatity, 184209, Russia

E-mail: pechenyuk@chemistry.kolasc.net.ru (✉), semushina@chemistry.kolasc.net.ru, domonov@chemistry.kolasc.net.ru

Galiyabau I. Kadyrova

Laboratory of Physical and Chemical Methods of Analysis, I.V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of RAS of Kola Science Center, Akademgorodok, 26a, Apatity, 184209, Russia

E-mail: zalkind@chemistry.kolasc.net.ru

THERMAL DECOMPOSITION OF HEXACIANOCOBALTATES OF HEXAUREACHROME (III)

Double complex compounds having the $[Cr(ur)_6][Co(C_2O_4)_3] \cdot 4H_2O$ (I) and $[Cr(ur)_6][Co(CN)_6] \cdot 3H_2O$ (II) compositions were synthesized and characterized using the IR spectroscopy, elemental analysis, X-ray diffraction, crystal optical and thermal analyses. The compound I is anisotropic turquoise crystals with a needle and needle-fiber shape and a length of 5 – 15 μm . The refractive indexes are $N_p = 1.53$; $N_g = 1.56$. The compound II is anisotropic lamellar pale-green crystals with refractive indexes of $N_p = 1.55$; $N_g = 1.64$. According to thermal analysis curves, the crystallization water is removed the first. The dehydrated products are resistant up to 170-180 °C. There is a fast weight loss from 200 to 300 °C, which is almost the same in both cases (about 37%). The residue of the complex I after calcination is 20.9% in air and 16.1% in argon. For complex II, they are 23.6% and 26.4%, respectively. A comparative study of the thermolysis for these complexes in air, argon, and hydrogen was carried out. The gaseous and solid thermolysis products of the complexes for different temperature ranges were analyzed. It was determined that the gaseous thermolysis products are NH₃, CO, CO₂, HCN, and HCNO. Regardless of the medium, the thermolysis of complex I gives an intermediate with a composition of Cr(ur)Co(C₂O₄)₃ at the temperature of about 300 °C. The amount of carbon released as CO and CO₂ and remaining in the solid residue at all temperatures is close to 70%, so at least 30% is the urea released in the invariable form and as isocyanic acid and others. This also applies to complex II. The urea behaves identically in both cases. At thermolysis of complex II, no intermediate is formed and in the inert environment, the amount of original carbon, remaining in the solid residue, is much greater than for I, due to decomposition of cyano groups with nitrogen emission. As a result of thermolysis in atmospheric air and in hydrogen, both the compounds give products with similar carbon contents. Substituting of iron on cobalt in the composition of the complex anion has no appreciable effect on the course of the thermolysis of either the oxalate or cyanide complex.

Key words: double complex, synthesis, thermolysis, analysis, urea, intermediate

ВВЕДЕНИЕ

Термическое поведение двойных комплексных соединений (ДКС), содержащих анионы $[Fe(CN)_6]^{3(4)-}$, используемых для получения биметаллических нанопорошков в различных газовых средах, широко исследовано [1-4]. Установлено,

что при термолизе этих ДКС часть координированных цианогрупп выделяется в виде газообразного HCN, а часть разлагается в твердой фазе с выделением N₂ и аморфного углерода. Показано [5-8], что термолиз оксалатов металлов и оксалатных комплексов также представляет большой ин-

терес, так как низкие температуры разложения оксалатов позволяют получать ультрадисперсные порошки металлов и оксидов, не загрязненные продуктами термолиза, поскольку продукты разложения окса-латогрупп легко удаляются из твердой фазы [8]. Ранее нами был изучен синтез и термолиз соединения $[Cr(ur)_6][Fe(Ox)_3] \cdot 3H_2O$ (*ur* – мочевина $CO(NH_2)_2$, Ox - $C_2O_4^{2-}$) [9, 10] и группы ДКС состава $[Co(A)_6][M(Ox)_3] \cdot nH_2O$, где A = NH_3 , $1/2C_2H_8N_2$, M = Fe, Cr, [11] в атмосфере воздуха, аргона и водорода.

В настоящей работе мы провели сравнительное изучение термолиза аналогов ранее исследованных комплексов состава $[Cr(ur)_6][Co(C_2O_4)_3] \cdot 4H_2O$ и $[Cr(ur)_6][Co(CN)_6] \cdot 3H_2O$ в атмосфере воздуха, Ar и H_2 , чтобы выявить различия в ходе термического разложения, связанные с природой лиганда и металла в анионной части ДКС.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Изучаемые ДКС получали путем смешивания растворов эквивалентных количеств катионного и анионного монокомплексов $[Cr(ur)_6]Cl_3 \cdot 3H_2O$, $K_3[Co(CN)_6] \cdot 3H_2O$ и $K_3[Co(C_2O_4)_3] \cdot 3H_2O$, синтезированных согласно источнику [12].

Для $[Cr(ur)_6][Co(C_2O_4)_3] \cdot 4H_2O$ (**I**) ($C_{12}H_{32}N_{12}O_{22}CrCo$) найдено, %: C 17,9; Cr 6,4; Co 7,0, вычислено, %: C 17,8; Cr 6,4; Co 7,3 (мол.м. 806,9).

Для $[Cr(ur)_6][Co(CN)_6] \cdot 3H_2O$ (**II**) ($C_{12}H_{30}N_{18}O_9CrCo$) найдено, %: C 22,4; Cr 7,6; Co 8,3, вычислено, %: C 21,2; Cr 7,6; Co 8,6 (мол.м. 680,7).

Анализ на металлы выполняли на спектрометре AAnalyst 400 в растворах ДКС в соляной кислоте. Анализ на углерод выполняли на автоматическом анализаторе ELTRA CS-2000. ДКС охарактеризовали методами РФА, ИК-спектроскопии и кристаллооптического анализа. Дифрактограммы снимали на дифрактометре Shimadzu XRD 6000 (SiK_α -излучение, графитовый монохроматор). Наиболее интенсивные рефлексы с межплоскостными расстояниями (d/n , нм)/ I : **I** – 0,65/100, 0,60/79, 0,85/59, 0,53/44, 0,45/39; **II** – 0,74/100, 0,30/40, 0,36/31, 0,59/24, 0,28/23.

ИК спектры снимали на спектрометре Nicolet 6700 FT-IR в области 4000–400 cm^{-1} в таблетках KBr. Для идентификации ДКС методом ИК-спектроскопии использовали источник [13].

ИК-спектр **I** (ν , cm^{-1}): 3463, 3346, 3232 $\nu(NH_2)$; 1708, 1671 $\nu_{as}(C=O)$; 1632 $\delta_{as}(NH_2)$; 1558 $\nu(C=O)$; 1500, 1385 $\nu(C-N)$; 1243 $\nu_g(C-O) + \delta(O-C=O)$; 1156 $\rho_w(NH_2)$; 1034 $\nu_s(C-N)$; 900 $\nu_s(C-O)$; 849 $\rho(OH_2)$; 822, 804 $\delta(O-C=O) + \nu(M-O)$; 770 $\omega(C-O)$; 630 $\rho(OH_2)$; 559 $\nu(M-O) + \nu(C-C)$; 444 $\nu(M-O) + \delta_{цикл}$.

ИК спектр **II** (ν , cm^{-1}): 3450 $\nu(OH_2)$, 3350, 3220 $\nu(NH_2)$; 2140 ($C\equiv N$); 1640 $\delta_{as}(OH_2)$; 1560 $\delta_{as}(NH_2)$; 1500 $\nu(C-O)$; 1140 $\rho_w(NH_2)$; 1030 $\nu_s(C-N)$; 760 $\delta(NCO)$; 530 $\delta(NCN)$; 400 $\nu(M-C)$.

Кристаллооптический анализ с помощью микроскопа Leica DM 2500 и стандартного набора иммерсионных жидкостей подтвердил однородность соединений. **I** представляет собой анизотропные кристаллы бирюзового цвета игольчатого и игольчато-волокнистого облика, длиной от 5 до 15 мкм. Показатели преломления: $N_p = 1,53$; $N_g = 1,56$. **II** – анизотропные пластинчатые кристаллы бледно-зеленого цвета, $N_p = 1,55$; $N_g = 1,64$.

Термический анализ в атмосфере воздуха и аргона выполняли на приборе NETZSCH STA 409 PC/PG в корундовом тигле с крышкой, навеска 6–10 мг, скорость нагрева 10 град/мин. Термограммы комплексов приведены на рис. 1 а и 2 а. Содержание CO и CO_2 в газообразных продуктах термолиза **I** определяли с помощью газоанализатора МАГ (производство ООО Монито-ринг, Санкт-Петербург)*. Для эксперимента навеску ДКС 0,2–0,3 г в кварцевой лодочки нагревали в токе воздуха или аргона в проточном трубчатом кварцевом реакторе, установленном в трубчатую печь Nabertherm RT 50-250/11. Скорость нагрева печи – 10 град/мин, скорость газового потока – 1 л/мин. По площади выходных кривых (рис. 1б и 2б) в координатах С, моль/л от V, л, находили выход компонентов газового потока в молях. Площадь кривых рассчитывали по программе QtiPlot для UNIX систем. Относительная погрешность определений 5%.

Часть координированной мочевины отщепляется, улетучивается и конденсируется в холодном конце реакторной трубы и в соединительных шлангах. Для анализа других газообразных продуктов термолиза **II** их улавливали поглотительными растворами в последовательно подключенных склянках Дрекслеля с 0,15 М раствором HCl (раствор А) и с нагреваемым до 80 °C раствором смеси H_2O_2 с NaOH (0,25+0,19 М, раствор Б). В обоих растворах определяли содержание азота по Кельдалю в виде аммиака и нитрат-ионов, и в растворе Б – содержание карбонат-ионов pH-метрическим титрованием. Анализировали газовые продукты для двух температурных интервалов – начального и конечного (табл. 1). Для сопоставления такую же работу провели и с ДКС **I** (табл. 1). В соответствие с ранее полученными

* Выполнить это для **II** невозможно, так как выделяющийся HCN реагирует с Au-покрытием датчика прибора

данными [5, 11], считаем, что углерод в случае **II** может выделяться в виде CO, CO₂, HCN и HCNO, а азот – в виде NH₃, HCN, HCNO, окислов азота и в свободном виде. При данном способе анализа газообразных продуктов термолиза CO и N₂ не могут быть найдены. В случае **I** HCN отсутствует, но должна быть HCNO, а в атмосфере воздуха – окислы азота. Некоторую часть конденсата мочевины удалось собрать и учесть содержащиеся в ней углерод и азот.

Для статических (точечных) экспериментов навески ДКС нагревали до определенной температуры без выдержки в токе воздуха, водорода или аргона в вышеупомянутом кварцевом трубчатом реакторе и охлаждали в той же атмосфере. Твердые продукты термолиза анализировали на металлы и углерод и подвергали РФА. Термический анализ в атмосфере водорода не имели возможности выполнить. Для идентификации кристаллических продуктов использовали источник [14]. Результаты точечных экспериментов приведены в табл. 2.

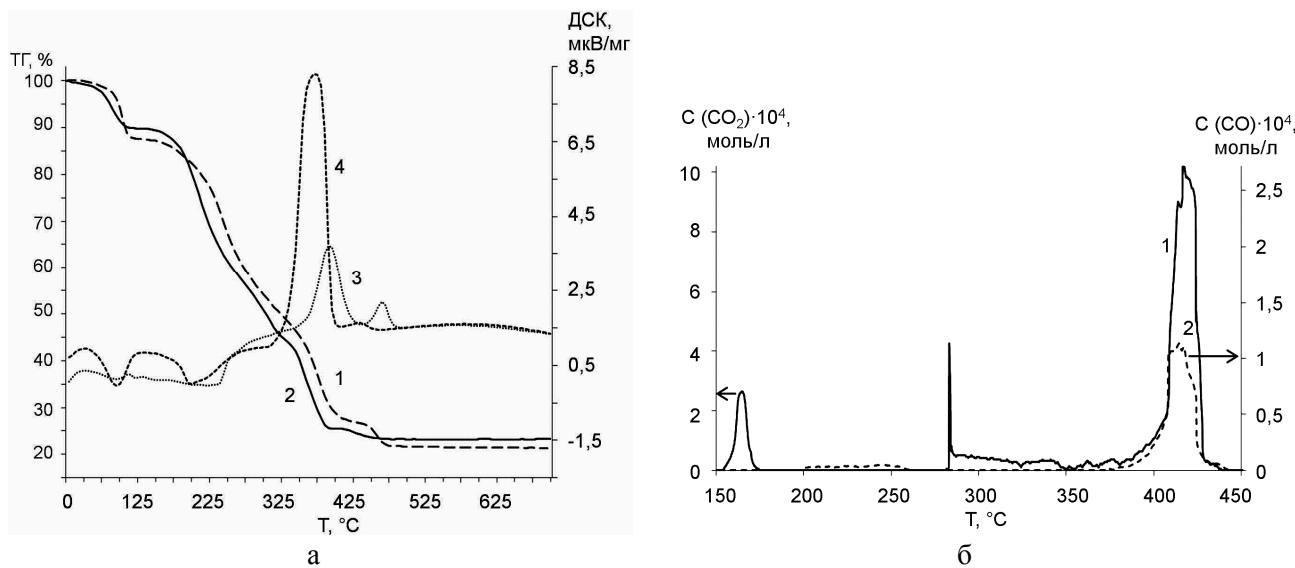


Рис. 1. Кривые термического анализа **I** и **II** в атмосфере воздуха (а), 1 – ТГ I, 2 – ТГ II, 3 – ДСК I, 4 – ДСК II, кривые выделения оксидов углерода для **I** (б), 1 – CO₂, 2 – CO

Fig. 1. Thermal analysis curves of **I** and **II** in the air atmosphere (a), 1 – TG I, 2 – TG II, 3 – double complex compound, 4 – double complex compound II, curves of carbon oxides evolution for **I** (b), 1 – CO₂, 2 – CO

Таблица I

Примеры количественного анализа газообразных продуктов термолиза
Table 1. The examples of quantitative analysis of the thermolysis gaseous products

Исходное количество, ммоль			Температурный интервал, °C	Атмосфера	В поглотительных растворах, ммоль			Остаток от прокаливания, масс. %	Содержание С в остатке, масс. %	$\Sigma C, \%$	$\Sigma N, \%$
ДКС	C	N			N в растворе A	C в растворе B	N в растворе B				
[Cr(ur) ₆][Co(C ₂ O ₄) ₃]·4H ₂ O											
0,66	7,9	7,9	20-300	Воздух	1,1	1,6	0,6	20,0	0,3	20,2	21,5
			300-500		3,0	4,9	1,9			62,0	62,0
0,72	8,6	8,6	20-300	Ar	0,3	1,0	1,2	18,1	7,0	11,6	17,4
			300-850		4,6	3,7	0,8			43,0	62,8
0,74	8,9	8,9	20-300	H ₂	0,5	1,6	1,5	17,9	0,4	18,0	22,5
			300-700		5,4	3,5	0,8			39,3	69,7
[Cr(ur) ₆][Co(CN) ₆]·3H ₂ O											
0,77	9,2	13,9	20-280	Воздух	0,6	1,2	1,1	22,2	0,1	13,0	12,2
			280-500		3,2	5,1	1,2			55,4	31,6
0,83	10,0	14,9	20-280	Ar	0,6	~1	1,1	28,3	(2,8 ммоль)	10,0	11,4
			280-750		1,8	0,9	0,6			9,0	16,1
0,84	10,1	15,1	20-280	H ₂	0,2	1,6	0,6	19,7	0,2	15,8	5,3
			280-900		7,4	2,6	2,0			25,7	62,2

Таблица 2

Результаты точечных экспериментов в атмосфере воздуха, аргона и водорода
Table 2. The results of point experiments in the air atmosphere, argon and hydrogen

ДКС	Брутто-состав / молекулярная масса	Температура получения, °C	Остаток от прокаливания, %		Фазовый состав	Содержание элементов, масс, %				Количество N, в % от исх, выделившегося в виде NH ₃	Количество C, % от исх, выделившегося в виде:			
						Co		C						
			эксп.	расч.		эксп.	расч.	эксп.	расч.		% от исх.	CO ₂		
воздух														
I	C _{8,5} N ₅ H ₁₀ O ₁₅ CoCr / 547	300	63,1	67,8	Рентгено-аморфный	10,5	10,8	17,7	18,6	75,0	22,5	8,9	0,5	
	C _{0,2} O ₃ CoCr / 161	550	21,6	20,1		CoCr ₂ O ₄ , (Cr ₂ O ₃ xCoO)	36,8	36,6	1,9	1,5	2,2	50,4	63,0	6,8
II	C ₁₂ N ₁₈ H ₂₄ O ₆ CoCr / 626,7	110	89,7	92,1	Исходный безводный	8,4	9,4	23,2	23,0	100	нет	нет	нет	
	C _{0,1} O ₃ CoCr / 160	300	23,4	23,9		CoCr ₂ O ₄ , Co ₂ CrO ₄ ,	36,2	36,8	1,0	1,0	0,8	-	-	-
аргон														
I	C _{9,2} N ₁₀ H ₁₈ O ₁₅ CoCr / 619	300	66,4	70,7	Рентгено-аморфный	9,6	9,5	17,9	18,1	76,7	20,6	5,9	0,9	
	C ₈ N ₅ H ₁₀ O ₁₄ CoCr / 511	340	57,9	63,3		Рентгено-аморфный	11,5	11,5	18,1	18,8	66,7	28,0	6,9	1,4
	C _{1,6} O _{1,8} CoCr / 160	720	18,3	19,7		Cr ₂ O ₃ , Co	37,0	36,8	12,0	12,0	13,3	91,4	32,1	9,3
	C _{0,4} OCoCr / 134	850	18,1	17,3		Cr ₂ O ₃ , Co	44,4	44,3	3,6	3,6	3,3	76,6	34,7	19,0
II	C _{9,5} N ₁₂ H ₁₄ O _{3,5} CoCr / 470	210	69,2	69,0	Рентгено-аморфный	12,5	12,5	23,2	24,2	75,0	7,1	5,0	-	
	C _{4,4} N ₄ O ₄ CoCr / 284	400	39,8	41,7		Рентгено-аморфный	20,4	20,7	18,3	18,6	36,7	20,1	-	-
	C ₂ O _{2,2} CoCr / 170	620	24,9	25,1		Cr ₂ O ₃ , Co	34,3	34,6	14,4	14,1	16,7	22,2	-	-
водород														
I	C ₁₀ N ₉ H ₁₈ O ₁₆ CoCr / 637	280	77,8	78,9	Рентгено-аморфный	8,7	9,2	17,6	18,8	83,3	3,2	-	-	
	O _{2,7} CoCr / 154	700	16,4	19,1		Cr ₂ O ₃ , Co	37,6	38,2	0,4	-	11,0	65,3	-	-
II	C ₅ N ₅ O ₄ CoCr / 305	300	45,4	44,8	Рентгено-аморфный	18,4	19,3	19,5	19,7	41,7	5,0	17,0	-	
	O _{1,5} CoCr / 134,9	900	19,7	19,8		Cr ₂ O ₃ , Co	-	-	0,2	-	-	63,2	58,5	-

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 приведены кривые термического анализа I и II в атмосфере воздуха, совмещенные с кривыми выделения оксидов углерода для I, на рис. 2 – аналогичные кривые в атмосфере аргона. На рис. 1а отчетливо видна стадия потери воды для обоих ДКС, и видно, что обезвоженные продукты устойчивы до 170-180 °C. От 200 до 300 °C происходит быстрая потеря массы, которая практически одинакова в обоих случаях (около 37%). По данным МАГа, для I в этом интервале температур на воздухе потеря углерода в виде CO и CO₂ не превышает 0,2 атома С из 12, что позволяет практически всю эту потерю массы отнести к мочевине (если общее содержание последней в комплексе составляет 44,6%, то 37% соответствует ~5 молекулам мочевины). По данным табл. 1, в поглотительных растворах до 300 °C оказывается до 20% С и 22% N. В атмосфере воздуха в интервале

300-430 °C, по данным газового анализа (рис. 2б), в виде CO и CO₂ выделяется ~51% всего содержащегося в комплексе углерода (по данным табл. 1, 62% С и 62% N), т.е. около 6-7 С и N из 12, что сопровождается резким двойным экзопиком от 320 до 500 °C. Основной пик выделения CO₂ совпадает с первым экзопиком на кривой ДСК (рис. 1а). Расхождение между данными МАГа и табл. 1 можно объяснить тем, что в промывные растворы попадает некоторое количество мочевины. Совокупность этих данных позволяет думать, что мочевина отщепляется и конденсируется, а затем постепенно уносится газовым потоком. Элементарного азота (N₂), по-видимому, не образуется, т.к. с учетом конденсата мочевины нам удалось собрать 98% N. Недостаток С следует, по-видимому, отнести за счет образования CO. Картина, полученная для II в атмосфере воздуха (табл. 1), в общем, аналогична, но азота даже с

учетом конденсата мочевины удалось собрать лишь около 60%. Это указывает на образование свободного N, что согласуется с ранее полученными данными [4] о том, что в случае цианидных ДКС в области высоких температур образуется N (см. экзопик при 373 °C на рис. 1а).

Остаток от прокаливания I при 500 °C составил, согласно термограмме, 20,9%. Составу CrCoO₃ соответствует 19,7%, а CoO+1/2Cr₂O₃ – 18,7%. РФА регистрирует в остатке CoO и Cr₂O₃. Для II, соответственно, 23,6% (расчетное значение 23,4%); согласно РФА, остаток представляет смесь CoCr₂O₄ и Co₂CrO₄. Хорошее соответствие величины остатков расчетному значению показывает, что углерод и азот полностью переходят в газовую фазу.

В атмосфере аргона для I на МАГе найдено 26% углерода в виде CO и 34% в виде CO₂. В этой атмосфере следует ожидать образования HCNO, а не окислов азота. Тогда количество выделившегося CO₂ в растворе Б (за вычетом C в HCNO) составляет 33,6%, что хорошо согласуется с данными МАГа. Здесь очень заметно выделение неразложившейся мочевины. Мочевина конденсируется в виде белых кристаллов в холодном конце реакторной трубы и в соединительных шлангах. В атмосфере аргона остаток I на кривой ТГ достигает минимального значения 16,1% при 700 °C, что соответствует образованию Co+1/2Cr₂O₃ (расчетный 16,7%). Однако при использовании большой навески остаток от прокаливания выше, и в нем содержится остаточный углерод (табл. 1). Даже с учетом углерода в твердой фазе и части мочевины нам удалось собрать здесь всего около 65% C. Исходя из этого, можно считать, что около половины мочевины выделяется в неизмененном виде и в виде твердых или высококипящих продуктов ее деструкции.

Результаты для ДКС II в атмосфере аргона сильнее отличаются от результатов для I, чем в атмосфере воздуха. Минимальный остаток при 630 °C составляет 26,4%, что значительно превышает как сумму оксидов, так и сумму Co+1/2Cr₂O₃, определяемую РФА в этом остатке. При большей навеске (табл. 1) остаток еще больше – 28,3% и содержит 21,1% C, то есть 28% исходного углерода. В виде CO₂ найдено всего около 3% C. 17,6% C выделяется в виде смеси HCN и HCNO. Следовательно, значительная часть мочевины здесь выделяется в неизмененном виде и в виде твердых продуктов ее деструкции, в том числе CO. В продуктах разложения удалось установить только 34% всего содержащегося в ДКС азота,

часть его выделяется здесь в свободном виде при 600–670 °C (рис. 2а). Результаты определения количества газообразных продуктов в табл. 1 и 2 довольно хорошо совпадают.

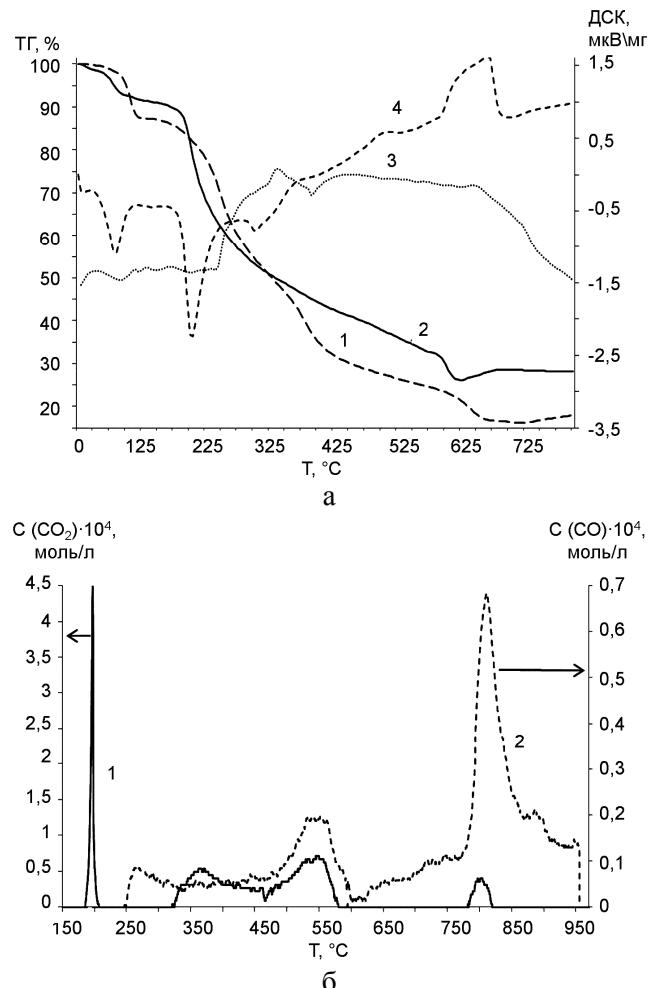


Рис. 2. Кривые термического анализа I и II в атмосфере аргона (а), кривые выделения оксидов углерода для I (б)

Fig. 2. Thermal analysis curves of I and II in the argon atmosphere (a), curves of carbon oxides evolution for I (b)

Наконец, в атмосфере водорода твердыми (табл. 2) продуктами термолиза обоих ДКС является Co+1/2Cr₂O₃ с незначительной примесью C. В обоих случаях в числе газообразных продуктов есть CO₂, обязанный своим происхождением в случае II мочевине, а для I – мочевине и оксалату. Из общего количества собранного углерода для I около половины связано с азотом в составе HCNO, а для II – около 2/3 в виде смеси HCN и HCNO (табл. 1). В виде CO₂ найдено примерно 30 и 16% углерода. Для I удалось собрать более 92% N, в том числе 66% в виде аммиака, соответственно для II – 67,5 и 50%. В анализируемой смеси газов с помощью хромато-масс-спектрометра GCMS QP2010 SHIMADZU обнаружен свободный

азот. Эти результаты нельзя объяснить только потерей С в виде мочевины. Как было установлено ранее [15], как цианогруппы, так и оксалатогруппы в атмосфере водорода подвергаются частичному гидрированию, и потеря углерода здесь может происходить в виде углеводородов. Видно, что эта потеря для **II** выше, чем для **I**, а выход амиака выше для **I**. Кобальт при этом восстанавливается до металла.

Состав остатка **I** от прокаливания при 300 °C во всех трех атмосферах близок к Cr(ur)Co(C₂O₄)₃ (53,9%), который можно считать интермедиатом в процессе разложения изучаемого ДКС. Баланс по углероду, который можно составить на основе табл. 1 для **I** в атмосфере воздуха и аргона, показывает, что сумма углерода, выделившегося в виде CO и CO₂ и оставшегося в твердом остатке, при всех температурах близка к 70%,

следовательно, не менее 30% относится к мочевине, выделяющейся в неизмененном виде и в виде изоциановой кислоты и др. Это относится и к **II**. Следовательно, мочевина в обоих случаях ведет себя одинаково. ДКС **II** при термолизе не образует интермедиата, а в инертной среде гораздо более значительная часть исходного количества углерода, чем для **I**, (до 1/3) остается в твердом остатке вследствие разложения цианогрупп с выделением азота. Этот процесс, хотя и в меньшей степени, происходит и в среде водорода. При термолизе в атмосфере воздуха и водорода оба соединения дают продукты с примерно одинаковым содержанием углерода. Замена железа на кобальт в составе аниона ДКС не оказывает заметного влияния на ход термолиза как оксалатного, так и цианидного ДКС.

ЛИТЕРАТУРА

- Kohata S., Asakawa M., Maeda T., Shyo H., Ohyoshi A.** Thermoanalytical studies on the double complexes [M(NH₃)₆][M'(CN)₆] and [MCl(NH₃)₅][Ni(CN)₄] (M=Cr, Co, Ru, Rh; M'=Fe, Co). *Anal. Sci.* 1986. V. 2. N 4. P. 325-330. DOI: 10.2116/analsci.2.325.
- Travniček Z., Zbořil R., Matikova-Malarova M., Drahos B., Chernak J.** Thermal decomposition of [Co(en)₃][Fe(CN)₆]-2H₂O: Topotactic dehydration process, valence and spin exchange mechanism elucidation. *Chem. Central J.* 2013. V. 7. P. 28. DOI: 10.1186/1752-153X-7-28.
- Aparicio C., Machala L., Marusak Z.** Thermal decomposition of Prussian blue under inert atmosphere. *J. Therm. Anal. Calorim.* 2012. V. 110. P. 661-669. DOI: 10.1007/s10973-011-1890-1.
- Печеник С.И., Домонов Д.П., Шимкин А.А.** Термическое поведение двойных комплексных соединений, содержащих гексацианоферрат-анион. *Рос. хим. журн.* 2015. Т. LIX. № 4. С. 85-96.
- Rajic N., Stojakovic D., Gabrovsek R.** On the thermal decompositions of the trivalent trioxalato complexes of Al, Cr, Mn, Fe and Co. *J. Thermal Analysis.* 2001. V. 63. P. 191-195. DOI: 10.1023/A:1010152907304.
- Vlase G., Vlase T., Tudose R., Costisor O., Doca N.** Kinetic of decomposition of some complexes under non-isothermal conditions. *J. Thermal Analysis.* 2007. V. 88. P. 637-640. DOI: 10.1007/s10973-006-8020-5.
- Макотченко Е.В., Быкова Е.А., Семитут Е.Ю., Шубин Ю.В., Снытников П.В., Плюснин П.Е.** Кристаллическая структура и термические свойства [Au(en)₂]₂[Cu(C₂O₄)₂]₃·8H₂O. *Журн.структурн. химии.* 2011. Т. 52. С. 952.
- Матюха В.А., Жиганов А.Н.** Оксалаты переходных металлов. М.: ИздАТ. 2012. 592 с.
- Печеник С.И., Домонов Д.П., Гостева А.Н.** Термическое разложение двойных комплексных соединений, содержащих катион [Cr(ur)₆]³⁺. *Изв. СПбГТУ.* 2012. № 15(41). С. 18-22.
- Печеник С.И., Шимкин А.А., Кривцов И.В.** Массспектрометрическое и ИК-спектроскопическое изучение газообразных продуктов термолиза двойных комплекс-

REFERENCES

- Kohata S., Asakawa M., Maeda T., Shyo H., Ohyoshi A.** Thermoanalytical studies on the double complexes [M(NH₃)₆][M'(CN)₆] and [MCl(NH₃)₅][Ni(CN)₄] (M=Cr, Co, Ru, Rh; M'=Fe, Co). *Anal. Sci.* 1986. V. 2. N 4. P. 325-330. DOI: 10.2116/analsci.2.325.
- Travniček Z., Zbořil R., Matikova-Malarova M., Drahos B., Chernak J.** Thermal decomposition of [Co(en)₃][Fe(CN)₆]-2H₂O: Topotactic dehydration process, valence and spin exchange mechanism elucidation. *Chem. Central J.* 2013. V. 7. P. 28. DOI: 10.1186/1752-153X-7-28.
- Aparicio C., Machala L., Marusak Z.** Thermal decomposition of Prussian blue under inert atmosphere. *J. Therm. Anal. Calorim.* 2012. V. 110. P. 661-669. DOI: 10.1007/s10973-011-1890-1.
- Pechenyuk S.I., Domonov D.P., Shimkin A.A.** The thermal behavior of the double complex compounds containing hexacyanoferrate-anion. *Ros. Khim. Zhurn.* 2015. V. LIX. N 4. P. 85-96 (in Russian).
- Rajic N., Stojakovic D., Gabrovsek R.** On the thermal decompositions of the trivalent trioxalato complexes of Al, Cr, Mn, Fe and Co. *J. Thermal Analysis.* 2001. V. 63. P. 191-195. DOI: 10.1023/A:1010152907304.
- Vlase G., Vlase T., Tudose R., Costisor O., Doca N.** Kinetic of decomposition of some complexes under non-isothermal conditions. *J. Thermal Analysis.* 2007. V. 88. P. 637-640. DOI: 10.1007/s10973-006-8020-5.
- Makotchenko E.V., Bykova E.A., Semitut E.Yu. Shubin Yu.V., Snytnikov P.V. Plyusnin P.E.** Crystal structure and thermal properties of [Au(en)₂]₂[Cu(C₂O₄)₂]₃·8H₂O. *J. Struct. Chem.* 2011. V. 52. N 5. P. 924-929. DOI: 10.1134/S002247661105012X.
- Matyukha V.A., Zhiganov A.N.** Oxalates of transition metals. M.: IzdAT. 2012. 592 p. (in Russian).
- Pechenyuk S.I., Domonov D.P., Gosteva A.N.** Thermal decomposition of the double complex compounds containing the cation [Cr(ur)₆]³⁺. *Izv. SPbGTU(TU).* 2012. V. 15(41). P. 18-22 (in Russian).
- Pechenyuk S.I., Shimkin A.A., Krivtsov I.V.** Mass spectrometry and IR-spectroscopic study of the gaseous products of thermolysis double complex compounds containing the

- ных соединений, содержащих катион $[\text{Cr}(\text{urea})_6]^{3+}$. *Вестн. ЮУрГУ. Сер. химия.* 2014. Т. 6. № 4. С. 29-40.
11. **Печенюк С.И., Семушкина Ю.П., Михайлова Н.Л., Иванов Ю.В.** Синтез, свойства и термическое разложение двойных комплексов $[\text{Co}(\text{A})_6][\text{M}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$ ($\text{A} = \text{NH}_3$, $1/2\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2$, $\text{M} = \text{Fe, Cr}$). *Координат. химия.* 2015. Т. 41. № 3. С 157.
 12. Руководство по неорганическому синтезу. Под ред. Г.М. Брауэра: Мир. 1985. Т. 3. 220 с.
 13. **Накомото К.** ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. М.: Мир. 1991. 536 с.
 14. JCPDS-ICDD card. Newtown Square (PA, USA): International Centre for Diffraction Data. 2002.
 15. **Печенюк С.И., Домонов Д.П., Аведисян А.А., Икорский С.В.** Превращения координированных лигандов при восстановительном термоловизе некоторых двойных комплексных соединений. *Журн. неорг. химии.* 2010. Т. 55. С. 788-792.
 11. **Pechenyuk S.I., Semushina Yu.P., Mikhailova N.L., Ivanov Yu.V.** Binary complexes $[\text{Co}(\text{A})_6][\text{M}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$ ($\text{A} = \text{NH}_3$, $1/2\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2$, $\text{M} = \text{Fe, Cr}$): Synthesis, properties, and thermal decomposition. *Russ. J. Coord. Chem.* 2015. V. 41. N 3. P. 175-181. DOI:10.1134/S1070328415020086.
 12. Handbuch der Preparativen Anorganischen Chemie Unter Mitarbeit von G. Brauer, Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart 1975.
 13. **Nakamoto K.** IR and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Complexes. New York: Wiley. 1985. 400 p.
 14. JCPDS-ICDD card. Newtown Square (PA, USA): International Centre for Diffraction Data. 2002.
 15. **Pechenyuk S.I., Domonov D.P., Avedisyan A.A., Ikorskii S.V.** Conversions of coordinated ligands by reducing thermolysis of some double complex compounds. *Rus. J. Inorg. Chem.* 2010. V. 55. N 5. P. 734-738. DOI: 10.1134/S0036023610050128.

Поступила в редакцию 19.04.2016
Принята к опубликованию 23.06.2016

Received 19.04.2016
Accepted 23.06.2016

Для цитирования:

Шамсутдинов А.Ш., Шеин А.Б. Катодное выделение водорода на моносилициде кобальта в растворах серной кислоты. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2016. Т. 59. Вып. 11. С. 63–69.

For citation:

Shamsutdinov A.Sh., Shein A.B. Cathode hydrogen evolution on cobalt monosilicide in sulfuric acid solutions. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2016. V. 59. N 11. P. 63–69.

УДК 541.138.3

А.Ш. Шамсутдинов, А.Б. Шеин

Артем Шамилевич Шамсутдинов, Анатолий Борисович Шеин (✉)

Кафедра физической химии, Пермский государственный национальный исследовательский университет, ул. Букирева, 15, Пермь, Российская Федерация, 614990

E-mail: anatoly173@yandex.ru, ashein@psu.ru (✉)

КАТОДНОЕ ВЫДЕЛЕНИЕ ВОДОРОДА НА МОНОСИЛИЦИДЕ КОБАЛЬТА В РАСТВОРАХ СЕРНОЙ КИСЛОТЫ

Методами поляризационных и импедансных измерений исследованы кинетические закономерности реакции выделения водорода на моносилициде кобальта в растворах H_2SO_4 . Показано, что катодное выделение водорода на CoSi в сернокислом электролите протекает по маршруту разряд – электрохимическая десорбция при ленгмюровской изотерме адсорбции водорода. Реакция протекает с диффузионным контролем, поскольку для CoSi хорошо выполняется эквивалентная электрическая схема, учитывающая реакцию адсорбции водорода.

Ключевые слова: реакция выделения водорода, силицид кобальта CoSi, сернокислый электролит, импеданс

УДК 541.138.3

A.Sh. Shamsutdinov, A.B. Shein

Artyom Sh. Shamsutdinov, Anatoliy B. Shein (✉)

Department of Physical Chemistry, Perm State University, Bukireva st., 15, Perm, 614990, Russia
E-mail: anatoly173@yandex.ru (✉), ashein@psu.ru

CATHODE HYDROGEN EVOLUTION ON COBALT MONOSILICIDE IN SULFURIC ACID SOLUTIONS

The kinetics of hydrogen evolution reaction on cobalt monosilicide CoSi in sulfuric acid solutions was studied using methods of polarization and impedance measurements. Electrochemical impedance of CoSi was studied in solutions of 0.5 M H_2SO_4 , and 0.05 M $H_2SO_4 + 0.45 M Na_2SO_4$ at 20 °C in the range of potentials of hydrogen evolution. Solutions were prepared from high-purity reagents and de-ionized water (Milli-Q). The working solutions were de-aerated with hydrogen (purity 99.999 %). Cobalt silicide was prepared from silicon (99.99 % purity) and electrolytic cobalt (99.98 % purity) by Czochralski method (pulling from the melt at speed of 0.4 mm/min). Electrodes were cut using electric-spark method. The working electrode surface was

0.4 – 0.6 cm². Before measurements, the working electrode surface was abraded with emery papers of 1000 and 2000, cleaned with ethanol and washed in the working solution. Electrochemical measurements were carried out in three-electrode electrochemical cell with cathode and anode compartments separated with a porous glass diaphragm. Potentials E were changed from low to high cathode polarizations. Before recording an impedance spectrum at each potential value, the electrode was polarized under potentiostatic conditions until constant value of current was reached. The electrode potentials are given with respect to the SHE. Impedance measurements were carried out using FRA Solartron 1255 and potentiostat Solartron 1287 (Solartron Analytical) at frequency range from 10 kHz to 0.01 Hz (10 points per decade). The alternating signal amplitude was 10 mV. The CorrWare2, ZPlot2 and ZView2 software (Scribner Associates, Inc.) was used for measuring and processing the impedance data. In 0.5 M H₂SO₄ polarization curve for CoSi-electrode has Tafel plot with the slope $b = 0.088$ V. In 0.05 M H₂SO₄ + 0.45 M Na₂SO₄ the slope of polarization curve is equal to 0.139 V. The constant a in Tafel equation ($E = a + blgi$) for CoSi was equal to 0.52 V in 0.5 M H₂SO₄ and 0.71 V in 0.05 M H₂SO₄ + 0.45 M Na₂SO₄. It means that cobalt monosilicide belongs to the group of materials with the average overvoltage. Nyquist diagrams consist of two semicircles in capacitive high-frequency and low-frequency region. Impedance spectra of cobalt silicide can not be accurately described by a simple equivalent circuit consisting of parallel-connected charge transfer resistance and the double layer capacitance. In order to describe the behavior of CoSi - electrode in 0.5 M H₂SO₄ solution at the range of investigated potentials the equivalent circuit was used which allows taking into consideration the penetration of atomic hydrogen into the cathode material and diffusion processes. In order to analyze impedance data we used the diagnostic criteria for hydrogen evolution reaction mechanisms in acidic solutions based on the dependence of equivalent circuit elements on the overvoltage and H⁺ ion concentration, which were previously proposed. Determination of the kinetic parameters (rate constants and transfer coefficients) of hydrogen evolution reaction steps on the basis of the impedance data was considered. Hydrogen evolution reaction on CoSi electrode in acidic solutions is discussed using the proposed criteria. Hydrogen evolution reaction on CoSi in sulfuric acid solution was shown to proceed through the discharge – electrochemical desorption route with the Langmuir isotherm for hydrogen adsorption. The reaction proceeds with the diffusion control because for CoSi the equivalent circuit taking into account the hydrogen absorption works well.

Key words: hydrogen evolution reaction, cobalt silicide CoSi, sulfuric acid solution, impedance

Процессы электрохимического окисления и выделения водорода на переходных металлах имеют фундаментальное и прикладное значение. Их изучение с позиций электрокатализа актуально в связи с развитием экологически чистых источников энергии, нуждающихся в разработке катализически активных материалов.

Исследования кинетики и механизма реакции выделения водорода (РВВ) на силицидах переходных металлов немногочисленны [1-8], хотя в ряде работ показана их перспективность в качестве электродных материалов для электрокатализа РВВ [2,3,6-8]. Так в работе [2] показано, что электрокаталитическая активность силицидов во многом коррелирует с активностью соответствующих металлов.

В работе [1] имеются данные о кинетике РВВ на NiSi в перхлоратных растворах с pH 0,04 и 10,8. В кислом растворе плотности тока на моно-

силициде никеля выше плотностей тока на Ni-электроде; коэффициент b в уравнении Тафеля равен 113 мВ; лимитирующей стадией РВВ считается стадия разряда ионов водорода. В растворе с pH 10,8 коэффициент b составляет 145 мВ [1]. Более подробные сведения о кинетике РВВ на силицидах металлов группы железа в кислых растворах можно найти в работах [3, 4]. Установлено [3], что на Co₂Si и CoSi в 0,5 M H₂SO₄ плотности катодного тока выше плотностей тока на Со-электроде. Активность силицидов кобальта в РВВ в растворе серной кислоты можно существенно повысить анодной обработкой этих материалов в 0,5 M H₂SO₄ или в 1 M NaOH [4].

Некоторые исследования указывают на перспективность силицидов как электродных материалов для электрокатализа РВВ в щелочных растворах [7]. Авторы работы [7] показали, что перенапряжение выделения водорода при 200 mA/cm²

на NiSi_2 в 15% $\text{NaOH} + 17\%$ NaCl при 95°C имеет одно из самых низких значений среди ~60 исследованных материалов. Хотя высокие значения скорости РВВ на силицидах никеля в указанном электролите, очевидно, обусловлены, прежде всего, высокой площадью поверхности, создаваемой выщелачиванием Si из NiSi и NiSi_2 , результаты [7] говорят о перспективности силицидов как электроактиваторов РВВ.

Ранее [5, 6, 9] исследованы кинетика и механизм РВВ на силицидах кобальта с низким и высоким содержанием кремния (Co_2Si и CoSi_2) с использованием поляризационных измерений и спектроскопии электрохимического импеданса. В данной работе изучена РВВ на моносилициде кобальта (CoSi) в растворах H_2SO_4 .

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Исследуемые электроды были изготовлены из моносилицида кобальта CoSi , полученного из кремния КПЗ-1 (99,99 масс.% Si) и электролитического кобальта К-0 (99,98 масс.% Co) в печи «Редмет-8» вытягиванием из расплава со скоростью 0,4 мм/мин. Рабочая площадь поверхности электродов составляла 0,4–0,6 см². Поверхность электродов последовательно обрабатывали на тонкой шлифовальной бумаге марки Р1000 и Р2000, очищали этиловым спиртом, промывали рабочим раствором.

Растворы 0,5 М H_2SO_4 и 0,05 М $\text{H}_2\text{SO}_4 + 0,45$ М Na_2SO_4 приготавливали из реактивов квалификации «х.ч.» и дейонизированной воды, полученной на установке Milli-Q (удельное сопротивление воды – 18,2 МОм·см, содержание органического углерода – 4 мкг/л). Растворы деаэрировали водородом (чистота 99,999%), полученным электролитически в генераторе водорода «Кулон-16». Температура растворов 20 °C.

Измерения импеданса проводились в диапазоне частот от 20 кГц до 0,01 Гц в потенциостатическом режиме поляризации с помощью установки Solartron 1280C (Solartron Analytical). Амплитуда переменного сигнала 10 мВ. Потенциал Е электрода изменяли от более низких катодных поляризаций к более высоким. Потенциалы приводятся в шкале стандартного водородного электрода.

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

В качестве критерия оценки эквивалентных схем на их пригодность для моделирования экспериментальных спектров импеданса исполь-

зовали параметр χ^2 (хи-квадрат, вычисляется в ZView2); эквивалентная схема считалась удовлетворительной при $\chi^2 < 10^{-3}$ (при использовании весовых коэффициентов, рассчитанных по экспериментальным значениям модуля импеданса).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Катодные поляризационные кривые CoSi -электрода в растворах 0,5 М H_2SO_4 и 0,05 М $\text{H}_2\text{SO}_4 + 0,45$ М Na_2SO_4 приведены на рис. 1.

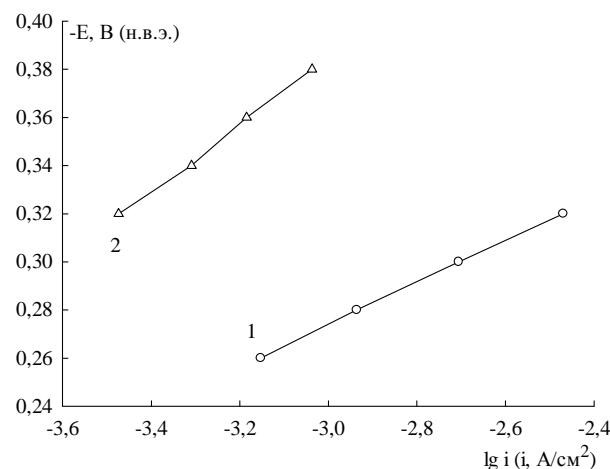


Рис. 1. Катодные поляризационные кривые для CoSi электрода в растворах серной кислоты: 1 – 0,05 М $\text{H}_2\text{SO}_4 + 0,45$ М Na_2SO_4

Fig. 1. Cathodic polarization curves for CoSi in sulphuric acid solutions: 1 – 0,05 M H_2SO_4 ; 2 – 0,05 M $\text{H}_2\text{SO}_4 + 0,45$ M Na_2SO_4

В 0,5 М H_2SO_4 поляризационная кривая CoSi -электрода имеет тафелевский участок с наклоном $b = 0,088$ В. При изменении концентрации раствора (0,05 М $\text{H}_2\text{SO}_4 + 0,45$ М Na_2SO_4), поляризационная кривая имеет схожий вид и тафелевский наклон составляет 0,139 В. Постоянная а в уравнении Тафеля ($E = a + blgi$) для CoSi равна 0,52 в 0,5 М H_2SO_4 и 0,71 В в 0,05 М $\text{H}_2\text{SO}_4 + 0,45$ М Na_2SO_4 . Это значит, что моносилицид кобальта попадает в группу материалов со средним перенапряжением выделения водорода.

При уменьшении концентрации ионов водорода в растворе на порядок величины потенциал сдвигается в отрицательном направлении менее, чем на 100 мВ, а плотность тока уменьшается на ~1,0 порядка величины.

Спектры импеданса CoSi -электрода в растворе 0,5 М H_2SO_4 в катодной области потенциалов приведены на рис. 2. Графики Найквиста состоят из двух емкостных полуокружностей в высокочастотной и низкочастотной области. На графике зависимости фазового угла от логарифма частоты переменного тока ($\phi - \lg f$) имеется сим-

метрический максимум. При повышении потенциала импеданс уменьшается. Низкочастотную полуокружность нельзя объяснить нестационарностью системы, т.к. ток достигал постоянного значения и слабо изменялся со временем.

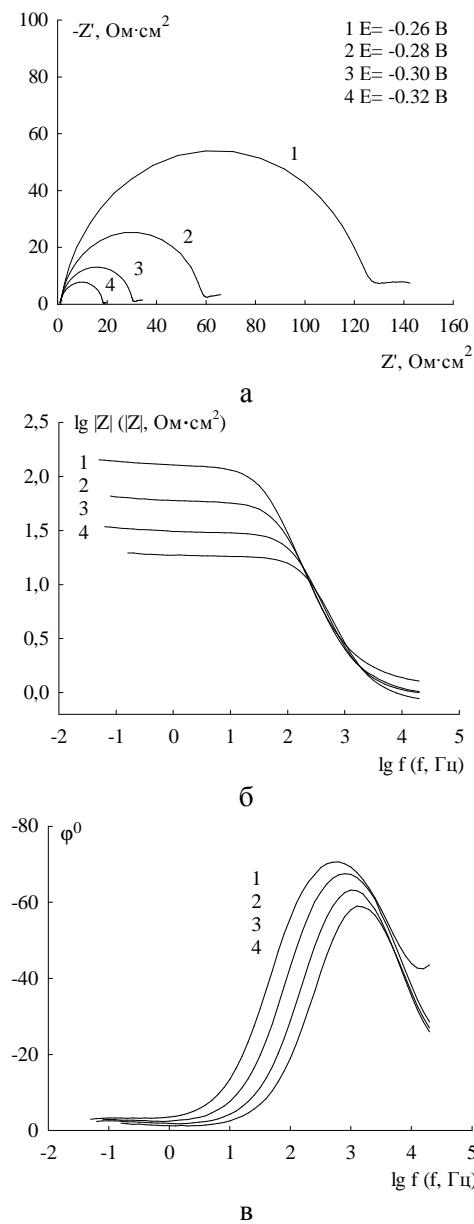


Рис. 2. Графики Найквиста (а) и Боде (б) для CoSi-электрода в 0,5 М H₂SO₄ при потенциале E, В: 1 – -0,26; 2 – -0,28; 3 – -0,30; 4 – -0,32

Fig. 2. Nyquist (a) and Bode (b) plots for CoSi in 0.5 M H₂SO₄ at E, V: 1 – -0.26; 2 – -0.28; 3 – -0.30; 4 – -0.32

Спектры импеданса силицидов кобальта не могут быть достаточно точно описаны простой эквивалентной схемой, состоящей из параллельно соединенных сопротивления переноса заряда и емкости двойного слоя (либо элемента постоянной фазы СРЕ) [6].

Для описания поведения CoSi – электрода в растворе 0,5 М H₂SO₄ в данной области потенциалов использована схема, представленная на рис. 3, которая учитывает проникновение атомарного водорода в материал катода и диффузионные процессы.

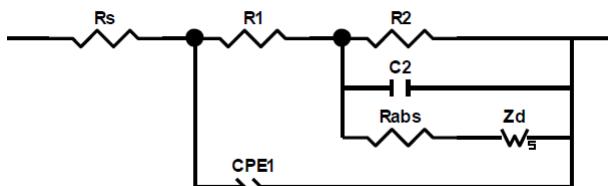


Рис. 3. Эквивалентная электрическая схема для CoSi-электрода в 0,5 М H₂SO₄ в области потенциалов от -0,26 до -0,32 В

Fig. 3. Equivalent circuit for CoSi electrode in 0.5 M H₂SO₄ at ΔE = -0.26... -0.32 V

В модели: R_s – сопротивление раствора, R₁ – сопротивления переноса заряда, сопротивление R₂ и емкость C₂ описывают адсорбцию атомарного водорода на поверхности электрода.

Учитывая неоднородность электродной поверхности, двойнослоинная емкость была заменена элементом постоянной фазы СРЕ1, импеданс которого равен:

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

при $p = 1-\delta$ – неидеальная емкость. СРЕ1 – элемент постоянной фазы, используемый для более точного описания электрических свойств двойного слоя на неоднородных поверхностях твердых электродов.

В этой схеме сопротивление R_{abs} – это сопротивление перехода H_{ads} из адсорбированного состояния в адсорбированное, Z_d – импеданс диффузии водорода в объеме силицида кобальта. Поскольку толщина электрода (~ 5 мм) намного превышает глубину диффузии водорода в твердой фазе, в качестве Z_d использовали короткозамкнутый конечный импеданс Варбурга, $Z_d = R_d \text{th}(j\omega \tau_d)^{1/2} / (j\omega \tau_d)^{1/2}$, R_d – диффузионное сопротивление, τ_d – характеристическое время диффузии.

Экспериментальный и расчетный (согласно схеме на рис. 3) спектры импеданса CoSi-электрода в 0,5 М H₂SO₄ при E = -0,28 В приведены на рис. 4. Об удовлетворительном описании экспериментальных спектров импеданса эквивалентной схемой (рис. 3) говорят значения статистики χ², которые составили (3-7) · 10⁻⁵.

Результаты обработки спектров импеданса для CoSi-электрода в 0,5 М H₂SO₄ для исследуемой области потенциалов приведены в табл. 1.

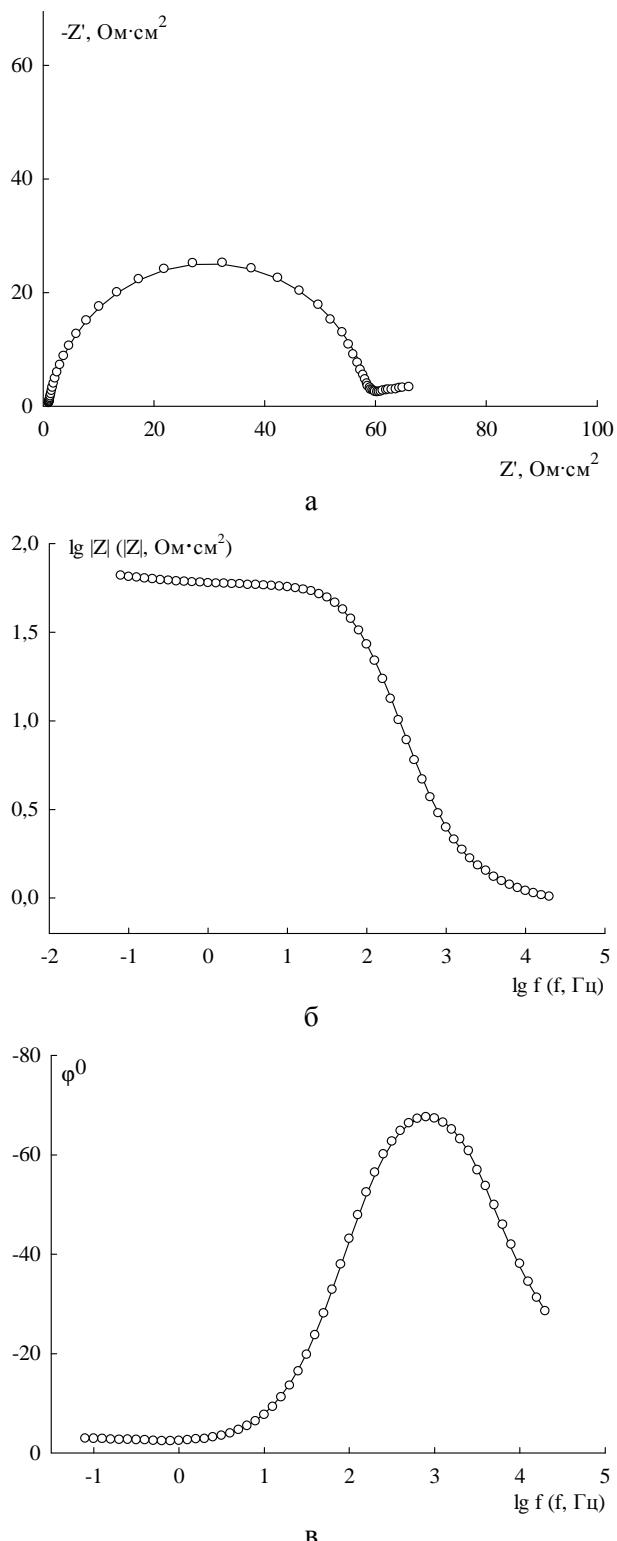


Рис. 4. Экспериментальный (точки) и расчетный (линия) спектры импеданса CoSi-электрода в 0,5 М H_2SO_4 при $E = -0,28$ В

Fig. 4. Experimental (points) and simulated (line) impedance spectra for CoSi electrode in 0.5 M H_2SO_4 at $E = -0.28$ V

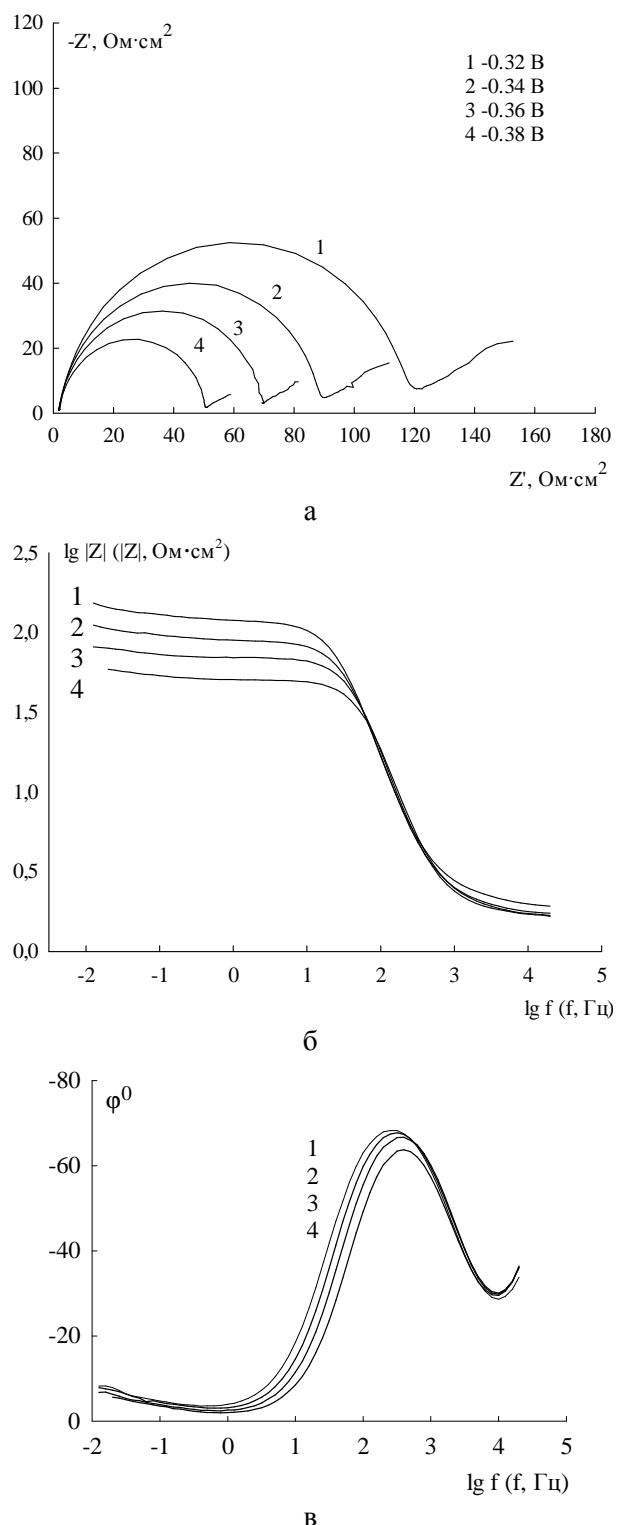


Рис. 5. Графики Найквиста (а) и Боде (б, в) для CoSi-электрода в 0,05 М $\text{H}_2\text{SO}_4 + 0,45$ М Na_2SO_4 при потенциале Е, В: 1 – -0,32; 2 – -0,34; 3 – -0,36; 4 – -0,38

Fig. 5. Nyquist (a) and Bode (b, c) plots for CoSi electrode in 0.05 M $\text{H}_2\text{SO}_4 + 0.45$ M Na_2SO_4 at E, V: 1 – -0.32; 2 – -0.34; 3 – -0.36; 4 – -0.38

Спектры импеданса CoSi-электрода в растворе 0,05M H₂SO₄+0,45 M Na₂SO₄ в катодной области (рис. 5) имеют схожий вид со спектрами импеданса в 0,5 M H₂SO₄, но их низкочастотные полуокружности имеют заметно больший радиус.

Результаты обработки спектров импеданса для CoSi-электрода в 0,05 M H₂SO₄ + 0,45 M Na₂SO₄ для исследуемой области потенциалов приведены в табл. 2.

В работе [9] были предложены диагностические критерии механизмов реакции выделения водорода (PBB), применимые в рамках метода электрохимической импедансной спектроскопии. Эти критерии представляют собой производные от величин элементов фарадеевского импеданса в эквивалентной электрической схеме по потенциальному электрода (или перенапряжению) и концентрации ионов водорода (в кислых растворах) или гидроксил-ионов (в щелочных растворах).

Логарифмические зависимости трех параметров, характеризующих реакцию абсорбции во-

дорода (R_{abs}, R_d, τ) от потенциала E CoSi-электрода могут быть описаны уравнениями прямой. Наклоны зависимостей lg R_{abs}, E и lg R_d, E показывают уменьшение данных параметров с уменьшением потенциала. Заметно увеличение значения τ при уменьшении концентрации раствора.

Аналогичные зависимости для параметров, характеризующих PBB (R₁, R₂, C₂), показывают, что с уменьшением концентрации раствора наблюдается увеличение параметров R₁ и R₂. Зависимости параметров от E могут быть описаны уравнениями прямой линии. Сопротивления R₁ и R₂ уменьшаются при снижении E, но с разной скоростью; наклоны зависимостей lg R₁, E и lg R₂, E в 0,5 M H₂SO₄ составляют -8,22 и -15,00, что больше, чем в 0,05 M H₂SO₄+0,45 M Na₂SO₄ (-6,30 и -9,38 соответственно). Значения параметра C₂ близки. Со снижением потенциала значение емкости C₂ увеличивается, наклоны кривой lg R₂, C₂ составляют 8,67 и 8,79.

Таблица 1
Значения параметров эквивалентной схемы (рис. 3) для CoSi-электрода в 0,5 M H₂SO₄ в области потенциалов от -0,24 В до -0,32 В

Table 1. The values of the equivalent circuit parameters in Fig. 3 for CoSi in 0.5 M H₂SO₄, ΔE = -0.24 В ... -0.32 В

E, В	R ₁ , Ом·см ²	R ₂ , Ом·см ²	C ₂ ·10 ⁶ , Ф/см ²	R _{abs} , Ом·см ²	R _d , Ом·см ²	τ _d , с	p _d	Q·10 ⁶ , Ф/см ² ·с ^(p-1)	p
-0,26	5,43	140,60	5,03	732,5	8717	36,50	0,713	42,897	0,872
-0,28	2,39	64,34	8,04	446,3	5181	14,98	0,834	52,682	0,873
-0,30	1,58	32,84	11,61	204,5	1025	7,51	0,739	52,582	0,875
-0,32	1,61	17,59	16,77	209,4	1652	5,45	0,840	53,457	0,886

Таблица 2
Значения параметров эквивалентной схемы (рис. 3) для CoSi-электрода в 0,05 M H₂SO₄+0,45 M Na₂SO₄ в области потенциалов от -0,32 В до -0,38 В

Table 2. The values of the equivalent circuit parameters in Fig. 3 for CoSi in 0.05 M H₂SO₄+0.45 M Na₂SO₄, ΔE = -0.32 В ... -0.38 В

E, В	R ₁ , Ом·см ²	R ₂ , Ом·см ²	C ₂ ·10 ⁶ , Ф/см ²	R _{abs} , Ом·см ²	R _d , Ом·см ²	τ _d , с	p _d	Q·10 ⁶ , Ф/см ² ·с ^(p-1)	p
-0,32	65,18	131,80	11,70	81,41	299,6	44,2	0,561	59,235	0,934
-0,34	47,88	97,95	16,31	63,44	227,7	49,5	0,563	56,291	0,947
-0,36	44,32	49,76	26,30	43,91	228,7	37,9	0,709	54,638	0,955
-0,38	29,93	36,19	26,28	38,59	231,0	36,5	0,699	54,567	0,958

Из работы [9] следует, что если R₁, R₂ и C₂ существенно изменяются с потенциалом электрода или, если при постоянной C₂ сопротивление R₁ существенно зависит от E, то можно сделать вывод, что адсорбция атомарного водорода описывается уравнением изотермы Ленгмюра.

Ранее в работе [5] сделан вывод, что на Co₂Si-электроде PBB протекает по маршруту разряд – электрохимическая десорбция (маршрут Фольмера-Гейровского) при ленгмюровской изо-

терме адсорбции водорода. Для CoSi₂-электрода в области E > -0,3 В вероятным маршрутом PBB является разряд – рекомбинация (маршрут Фольмера-Тафеля); при E < -0,3 В заметно влияние реакции абсорбции водорода на спектры импеданса.

Из полученных значений зависимостей элементов фарадеевского импеданса от E (табл. 1, 2) и после их обработки в полулогарифмических координатах (с учетом результатов работы [9]) можно сделать вывод о выполнении на CoSi изо-

термы адсорбции Ленгмюра для $H_{\text{адс}}$. Экспериментальные значения $\delta \lg X / \delta E$ ($X = R_1, R_2, C_2$) не могут быть описаны с помощью механизма Фольмера-Тафеля. Данные близки к теоретическим значениям наклонов для механизма Фольмера – Гейровского, где реакция Гейровского – скорость определяющая стадия, коэффициенты переноса реакций Фольмера и Гейровского $\alpha_1 = \alpha_2$. Понижение значений наклонов $\delta \lg R_1 / \delta E$ и $\delta \lg C_2 / \delta E$ по сравнению с теоретическими при высоких значениях потенциалов может быть объяснено проте-

канием реакции абсорбции водорода [9]. Согласно [6, 9] на поверхности CoSi имеется тонкий оксидный слой, который восстанавливается при повышении катодной поляризации; при этом скорость образования H_2 увеличивается, а реакция абсорбции водорода интенсифицируется и протекает со смешанным диффузионно-кинетическим контролем. При этом для CoSi хорошо выполняется эквивалентная схема, учитывающая реакцию абсорбции водорода.

ЛИТЕРАТУРА

1. Shamsul Huq A.K.M., Rosenberg A.J. Electrochemical behaviour of nickel compounds. I. The hydrogen evolution reaction on NiSi, NiAs, NiSb, NiS, NiTe₂ and their constituent elements. *J. Electrochem. Soc.* 1964. V. 111. N 3. P.270-278.
2. Vrij A.K., Belanger G. Some trends in the electrocatalytic activities of metal silicides for the hydrogen evolution reaction. *J. Mater. Sci. Lett.* 1995. V. 14. P. 982-984.
3. Поврозник В.С., Шеин А.Б. Влияние внутренних и внешних на катодное выделение водорода на силицидах металлов группы железа в сернокислом электролите. *Защита металлов.* 2007. Т. 43. № 2. С. 216-221.
4. Поврозник В.С., Шеин А.Б., Микова И.Н. Влияние анодной обработки поверхности силицидов кобальта на реакцию выделения водорода. *Физикохимия поверхности и защита материалов.* 2008. Т. 44. № 6. С. 596-599.
5. Кичигин В.И., Шеин А.Б. Исследование механизма катодных процессов на силицидах кобальта методом электрохимической импедансной спектроскопии. *Вестн. Тамбов. ун-та. Сер.: естеств. и техн. науки.* 2013. Т. 18. № 5. С. 2209-2212.
6. Kichigin V.I., Shein A.B. Kinetics and mechanism of hydrogen evolution reaction on cobalt silicides in alkaline solutions. *Electrochimica Acta.* 2015. V. 164. P. 260-266.
7. Tilak B.V., Ramamurthy A.C., Conway B.E. High performance electrode materials for the hydrogen evolution reaction from alkaline media. *Proc. Indian Acad. Sci. (Chem. Sci.).* 1986. V. 97. N 3-4. P. 359-393.
8. Vrij A.K., Belanger G., Jacques R. Electrochemical activity of silicides of some transition metals for the hydrogen evolution reaction in acidic solutions. *Internat. J. Hydrogen Energy.* 1990. V. 15. N 11. P. 789-794.
9. Kichigin V.I., Shein A.B. Diagnostic criteria for hydrogen evolution mechanisms in electrochemical impedance spectroscopy. *Electrochimica Acta.* 2014. V. 138. P. 325-333.

REFERENCES

1. Shamsul Huq A.K.M., Rosenberg A.J. Electrochemical behaviour of nickel compounds. I. The hydrogen evolution reaction on NiSi, NiAs, NiSb, NiS, NiTe₂ and their constituent elements. *J. Electrochem. Soc.* 1964. V. 111. N 3. P.270-278.
2. Vrij A.K., Belanger G. Some trends in the electrocatalytic activities of metal silicides for the hydrogen evolution reaction. *J. Mater. Sci. Lett.* 1995. V. 14. P. 982-984.
3. Povroznik V.S., Shein A.B. Environmental and inherent factors that affect hydrogen cathodic evolution on silicides of the iron family metals. *Zashchita Metallov.* 2007. V. 43. N 2. P. 216-221 (in Russian).
4. Povroznik V.S., Shein A.B., Mikova I.N. Effect of anodic surface treatment of cobalt silicides on the hydrogen evolution reaction. *Fizikokhimiya Poverkhnosti i Zashchita Materialov.* 2008. V. 44. N 6. P. 596-599 (in Russian).
5. Kichigin V.I., Shein A.B. Investigation of the mechanism of cathodic processes on cobalt silicides by the electrochemical impedance spectroscopy. *Vestn. Tambov. Un-ta. Ser.: Estestv. i. tekhn. nauki.* 2013. V. 18. N 5. P. 2209-2212 (in Russian).
6. Kichigin V.I., Shein A.B. Kinetics and mechanism of hydrogen evolution reaction on cobalt silicides in alkaline solutions. *Electrochimica Acta.* 2015. V. 164. P. 260-266.
7. Tilak B.V., Ramamurthy A.C., Conway B.E. High performance electrode materials for the hydrogen evolution reaction from alkaline media. *Proc. Indian Acad. Sci. (Chem. Sci.).* 1986. V. 97. N 3-4. P. 359-393.
8. Vrij A.K., Belanger G., Jacques R. Electrochemical activity of silicides of some transition metals for the hydrogen evolution reaction in acidic solutions. *Internat. J. Hydrogen Energy.* 1990. V. 15. N 11. P. 789-794.
9. Kichigin V.I., Shein A.B. Diagnostic criteria for hydrogen evolution mechanisms in electrochemical impedance spectroscopy. *Electrochimica Acta.* 2014. V. 138. P. 325-333.

Поступила в редакцию 20.02.2016
Принята к опубликованию 17.06.2016

Received 20.02.2016
Accepted 17.06.2016

DOI: 10.6060/tcct.20165911.5463

Для цитирования:

Гордина Н.Е., Прокофьев В.Ю., Хмылова О.Е., Солонинкина С.Г., Кульпина Ю.Н. Синтез гранулированных низкомодульных цеолитов из метакаолина с использованием ультразвуковой обработки. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2016. Т. 59. Вып. 11. С. 70–76.

For citation:

Gordina N.E., Prokof'ev V.Yu., Khmylova O.E., Soloninkina S.G., Kul'pina Yu.N. Synthesis of granulated low-modulus zeolites from metakaolin using ultrasonic treatment. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2016. V. 59. N 11. P. 70–76.

УДК 54.056: 661.183.6

Н.Е. Гордина, В.Ю. Прокофьев, О.Е. Хмылова, С.Г. Солонинкина, Ю.Н. Кульпина

Наталья Евгеньевна Гордина, Валерий Юрьевич Прокофьев (✉), Ольга Евгеньевна Хмылова,
Юлия Николаевна Кульпина

Кафедра технологии неорганических веществ, Ивановский государственный химико-технологический университет, Шереметевский пр., 7, Иваново, Российская Федерация, 153000

E-mail: gordina@isuct.ru, pv@isuct.ru (✉)

Светлана Геннадьевна Солонинкина

Институт ядерной физики (РГП ИЯФ), ул. Ибрагимова, 1, г. Алматы, 050032, Республика Казахстан
sviridova-svetik@mail.ru

СИНТЕЗ ГРАНУЛИРОВАННЫХ НИЗКОМОДУЛЬНЫХ ЦЕОЛИТОВ ИЗ МЕТАКАОЛИНА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ УЛЬТРАЗВУКОВОЙ ОБРАБОТКИ

Исследованы процессы синтеза низкомодульных гранулированных цеолитов из смесей 6Al₂Si₂O₇:12NaOH и 6Al₂Si₂O₇:12NaOH:12SiO₂ с использованием ультразвуковой обработки водных суспензий. Для контроля процессов синтеза использовали рентгено-фазовый анализ, сканирующую электронную микроскопию и инфракрасную спектроскопию. Показано, что после термической обработки смеси 6Al₂Si₂O₇:12NaOH при 650 °C синтезируются СОД цеолит ([Na₆][Al₆Si₆O₂₄]) и алюмосиликат натрия(Na₈Al₄Si₄O₁₈). Прокалка смеси 6Al₂Si₂O₇:12NaOH:12SiO₂ не приводит к образованию новых кристаллических фаз. После гидротермальной кристаллизации смеси 6Al₂Si₂O₇:12NaOH в 2M растворе NaOH синтезируется ЛТА цеолит ([Na₁₂][Al₁₂Si₁₂O₄₈]). Было установлено, что Na₈Al₄Si₄O₁₈ является прекурсором ЛТА цеолита. Гидротермальная кристаллизация смеси с избытком SiO₂ в 2M растворе NaOH приводит к образованию ПХИ цеолита [Na₆][Al₆Si₁₀O₃₂. Было показано, что после кристаллизации обеих смесей в 6M растворе NaOH только СОД цеолит образуется как конечный продукт.

Ключевые слова: синтез, СОД цеолит, ЛТА цеолит, ПХИ цеолит

N.E. Gordina, V.Yu. Prokof'ev, O.E. Khmylova, S.G. Soloninkina, Yu.N. Kul'pina

Natalya E. Gordina, Valery Yu. Prokof'ev (✉), Olga E. Khmylova, Yuliya N. Kul'pina

Department of Inorganic Substances Technology, Ivanovo State University of Chemistry and Technology,
Sheremetevskiy ave., 7, Ivanovo, 153000, Russia

E-mail: gordina@isuct.ru, pv@isuct.ru (✉)

Svetlana G. Soloninkina

Institute of Nuclear Physics (INP) of the Ministry of Energy of the Republic of Kazakhstan, Ibragimova st., 1,
Almaty, 050032, Kazakhstan
sviridova-svetik@mail.ru

SYNTHESIS OF GRANULATED LOW-MODULUS ZEOLITES FROM METAKAOLIN USING ULTRASONIC TREATMENT

The synthesis processes of the low-modulus granulated zeolites from mixtures of 6Al₂Si₂O₇:12NaOH and 6Al₂Si₂O₇:12NaOH:12SiO₂ were studied using ultrasonic treatment of the aqueous suspensions. To control the synthesis processes, X-ray diffraction, scanning electron microscopy and infrared spectroscopy were used. It was shown that after thermal treatment of the mixture of 6Al₂Si₂O₇:12NaOH at 650 °C, SOD zeolite ([Na₆][Al₆Si₆O₂₄]) and sodium aluminosilicate (Na₈Al₄Si₄O₁₈) are synthesized. The calcination of the mixture of 6Al₂Si₂O₇:12NaOH: 12SiO₂ does not result in a formation of new crystalline phases. After the hydrothermal crystallization of the mixture of 6Al₂Si₂O₇:12NaOH in 2M NaOH solution LTA zeolite ([Na₁₂][Al₁₂Si₁₂O₄₈]) is synthesized. It was established that Na₈Al₄Si₄O₁₈ is a precursor of LTA zeolite. Hydrothermal crystallization of the mixture with SiO₂ excess in 2M NaOH solution results in a formation of zeolite PHI ([Na₆][Al₆Si₁₀O₃₂]). It has been shown that after crystallization of the both mixtures in 6M NaOH solution, only SOD zeolite is the final product of the synthesis.

Key words: synthesis, SOD zeolite, LTA zeolite, PHI zeolite

INTRODUCTION

Zeolites are the porous framework aluminosilicates which have the regular cavities [1]. As the starting material for the synthesis of zeolites, sols and gels of Si and Al compounds as well as kaolin are used [1-3]. The sol-gel synthesis allows obtaining the crystals of zeolites with a high degree of crystallinity, but only in the form of powders. For industrial applications, it is necessary to have pellets. For this reason, a metakaolin is widely used in industry as a starting material [3, 4]. The disadvantage of these methods is the multistage hydrothermal crystallization.

To intensify the heterogeneous processes, the ultrasonic treatment may be used [5, 6]. In the review [7], it was shown that ultrasound allows reducing the hydrothermal crystallization time of the zeolites. In Ref. [8], we established that a preliminary ultrasound

treatment of the suspension of metakaolin and aluminum oxide allows synthesizing the granulated LTA zeolites. In this case, the hydrothermal crystallization is carried out in one step. The zeolite type will be determined by the concentration of NaOH solution.

The zeolite type is also determined by the composition of the starting ingredients. In Refs. [8-10] for the synthesis of the LTA zeolite, the Al₂O₃ excess over the stoichiometry has been used. The purpose of this work is a study the synthesis of granulated low-modulus zeolites from the suspension of metakaolin with a SiO₂ excess. To intensify the processes of synthesis, ultrasonic treatment will be used.

EXPERIMENT

For metakaolin producing, the perfume kaolin was used. Kaolin was calcined at 700 °C for 4 h. The

silica gel and the solid aluminum hydroxide were also used. Two mixtures were prepared for the study:

- (i) $6\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_7 \cdot 12\text{NaOH}$;
- (ii) $6\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_7 \cdot 12\text{NaOH} \cdot 12\text{SiO}_2$.

Composition of the mixture (i) corresponds to the stoichiometry of the synthesis reaction of the LTA zeolite ($[\text{Na}_{12}[\text{Al}_{12}\text{Si}_{12}\text{O}_{48}]$).

The ultrasonic treatment (UST) was carried out in an ultrasonic dispergator UD-20 with an oscillation frequency of 22 kHz and an amplitude at the end of the concentrator of 8 microns for 10 min. The suspension was then evaporated to a residual moisture content of about 20 wt%. The pellets with diameter 3 mm was molded from the received paste. The pellets were dried at 100-110 °C. The thermal treatment (TT) of dried pellets was carried out at 650 °C for 4 h. Hydrothermal crystallization (HTC) was carried out at 100 °C for 4 h in an aqueous solution with NaOH concentration of 2 and 6 mol/l. Conditions of TT and HTC were chosen based on the results of our earlier studies [10, 11]. After HTC, the pellets were washed with distilled water and were dried.

The reliable identification and characterization of the zeolite micro crystals requires the simultaneous use of various testing methods [12]. In this work, the following testing procedures were used:

- The powder X-ray diffraction (XRD) patterns were recorded on DRON-3M X-ray diffractometer. The $\text{CuK}\alpha$ radiation ($\lambda = 0,15406 \text{ nm}$, Ni-filter) was used with a power supply settings of 40 kV and 20 mA. The scan rate was 1 min^{-1} , and the scanning step was $0,01^\circ$.
- The Fourier transformed infrared (IR) spectra were measured by Avatar 360 FT-IR ESP spectrometer in the range of $4000\text{-}400 \text{ cm}^{-1}$. The samples were prepared by the KBr method with the sample-to-KBr ratio of 1:100.
- The scanning electron microscopy (SEM) measurements were taken with the JSM-6460 LV microscope.

The crystalline phases in the XRD patterns were identified by the comparison of the calculated interplanar spacings ($d = \lambda/2\sin\theta$, where λ is the wavelength, and θ is the diffraction angle) with those taken from the ASTM databases.

Since the LTA, SOD and PHI belongs to the cubic syngony, the lattice parameter was calculated from the equation of [13]

$$1/d^2 = (h^2 + k^2 + l^2)/a^2,$$

where h , k , and l are the Miller indexes.

To identify the absorption bands on the IR spectra, data of Ref [1, 14] were used.

RESULTS AND DISCUSSION

After UST of the mixture (i) on the XRD patterns, the halo and the reflex of quartz were detected (Fig. 1, a). After UST of the mixture (ii), an analogous pattern is observed (Fig. 2, a). This type of XRD patterns is characteristic for metakaolin.

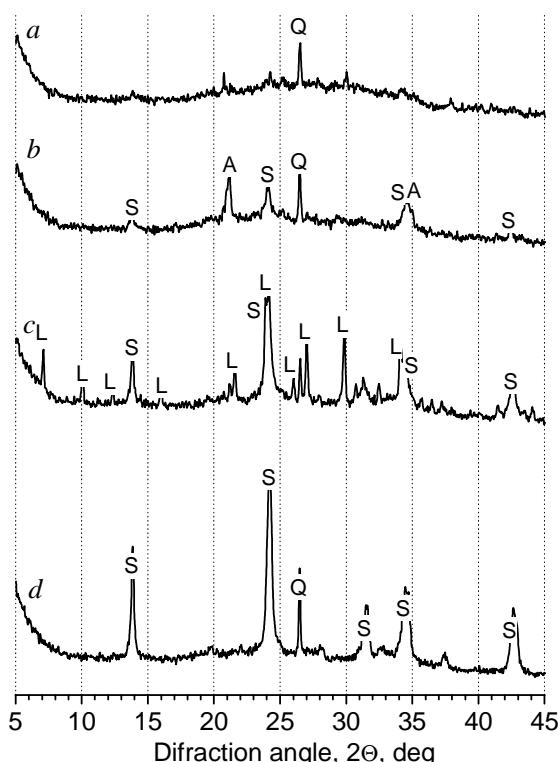


Fig. 1. XRD patterns of mixtures (i) $6\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_7 \cdot 12\text{NaOH}$. a) after UST; b) after UST and TT; c) after UST, TT and HTC in solution with a concentration of 2 mol/l; d) after UST, TT and HTC in solution with a concentration of 6 mol/l. A is sodium aluminum silicate ($[\text{Na}_8\text{Al}_4\text{Si}_4\text{O}_{18}]$); L is LTA zeolite ($[\text{Na}_{12}[\text{Al}_{12}\text{Si}_{12}\text{O}_{48}]$); Q is quartz (SiO_2); S is SOD zeolite ($[\text{Na}_6[\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}]$);

Рис. 1. Рентгенограммы смесей (i) $6\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_7 \cdot 12\text{NaOH}$. а) после ультразвуковой обработки (УО); б) после ультразвуковой и термической обработки (ТО); в) после ультразвуковой и термической обработки и гидротермальной кристаллизации (ГТК) в растворе с концентрацией 2 моль/л; д) после ультразвуковой и термической обработки и гидротермальной кристаллизации в растворе с концентрацией 6 моль/л

On the SEM images of the mixture (i), the particles with a size of $0.1\text{-}0.5 \mu\text{m}$ were detected (Fig. 3, a). These particles are combined into the aggregates with a size of $0.2\text{-}2 \mu\text{m}$. There are also the particles with a size of $15 \mu\text{m}$ and the needle-shaped particles with a length of $2\text{-}3 \mu\text{m}$. In the mixture (ii) after UST, there are the irregularly shaped particles, which are combined into aggregates with a size of $1\text{-}5 \mu\text{m}$ (Fig. 4, a).

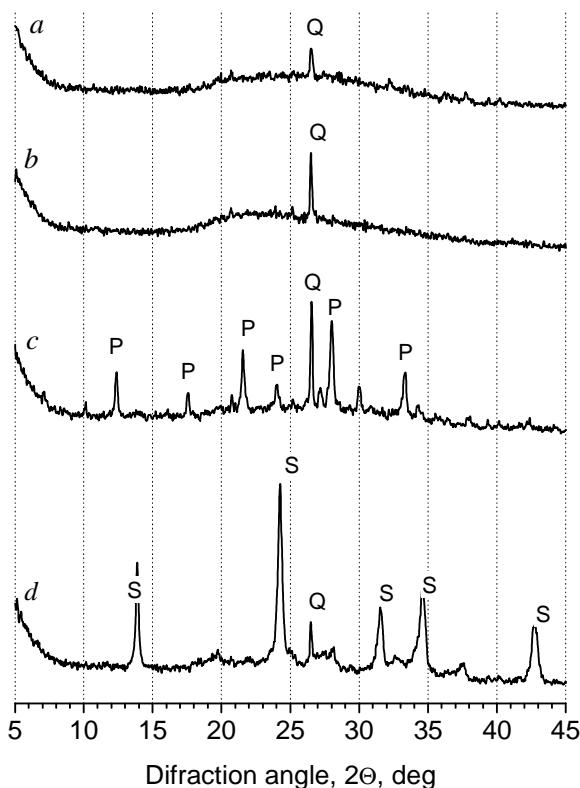


Fig. 2. XRD patterns of mixtures (ii)

$6\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_7: 12\text{NaOH}: 12\text{SiO}_2$. a) after UST; b) after UST and TT; c) after UST, TT and HTC in solution with a concentration of 2 mol/l; d) after UST, TT and HTC in solution with a concentration of 6 mol/l. P is PHI zeolite ($[\text{Na}_6|\text{Al}_6\text{Si}_{10}\text{O}_{32}]$); Q is quartz (SiO_2); S is SOD zeolite ($[\text{Na}_6|\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}]$)

Рис. 2. Рентгенограммы смесей (ii)

$6\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_7: 12\text{NaOH}: 12\text{SiO}_2$. a) после УО; б) после УО и ТО; в) после УО, ТО и ГДК в растворе с концентрацией 2 моль/л; д) после УО, ТО и ГДК в растворе с концентрацией 6 моль/л. Р – ПХА цеолит ($[\text{Na}_6|\text{Al}_6\text{Si}_{10}\text{O}_{32}]$); Q – кварц (SiO_2); S – СОД цеолит ($[\text{Na}_6|\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}]$)

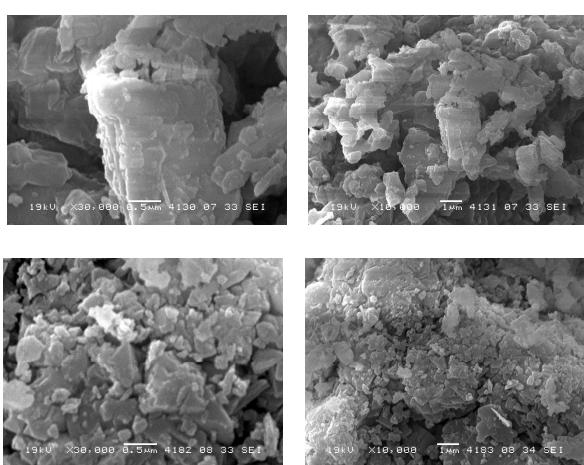


Fig. 4. SEM images of mixtures (ii) $6\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_7: 12\text{NaOH}: 12\text{SiO}_2$. a) after UST; b) after UST and TT; c) after UST, TT and HTC in solution with a concentration of 2 mol/l; d) after UST, TT and HTC in solution with a concentration of 6 mol/l

Рис. 4. СЭМ изображения смесей (ii) $6\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_7: 12\text{NaOH}: 12\text{SiO}_2$. а) после УО; б) после УО и ТО; в) после УО, ТО и ГТК в растворе с концентрацией 2 моль/л; д) после УО, ТО и ГТК в растворе с концентрацией 6 моль/л

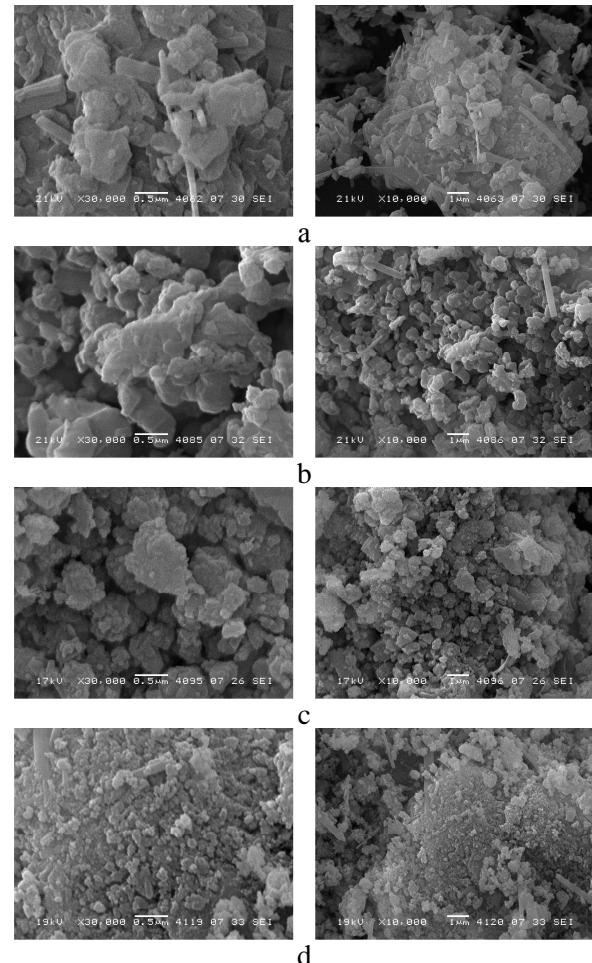
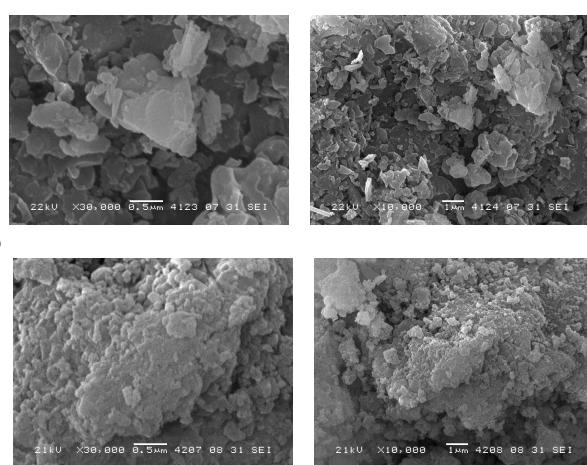


Fig. 3. SEM images of mixtures (i) $6\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_7: 12\text{NaOH}$. a) after UST; b) after UST and TT; c) after UST, TT and HTC in solution with a concentration of 2 mol/l; d) after UST, TT and HTC in solution with a concentration of 6 mol/l

Рис. 3. СЭМ изображения смесей (i) $6\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_7: 12\text{NaOH}$. а) после УО; б) после УО и ТО; в) после УО, ТО и ГТК в растворе с концентрацией 2 моль/л; д) после УО, ТО и ГТК в растворе с концентрацией 6 моль/л



On the IR spectrum of the mixture (i), the band at 1000-900 cm⁻¹ is attributed to the bending vibrations of Si–O and Al–O(H), and bands at 757, 698 and in the range 1200-1000 cm⁻¹ correspond to the stretching vibrations of Si–O and Al–O (Fig. 5, a). The bands at 1490 and 1450 cm⁻¹ are attributed to vibrations of the surface OH groups and band at 1600 cm⁻¹ is ascribed to condensed molecular water. A set of bands in the range 3700-2800 cm⁻¹ responds to the external and internal vibrations of OH groups. On the IR spectrum of the mixture (ii), a similar set of absorption bands was detected (Fig. 6, a), but there are differences. Firstly, there is the band at 540 cm⁻¹ which corresponds to the deformation vibrations of Si–O. Second, all absorption bands have a higher intensities.

All above differences are explained by the presence of a SiO₂ excess in the mixture (ii).

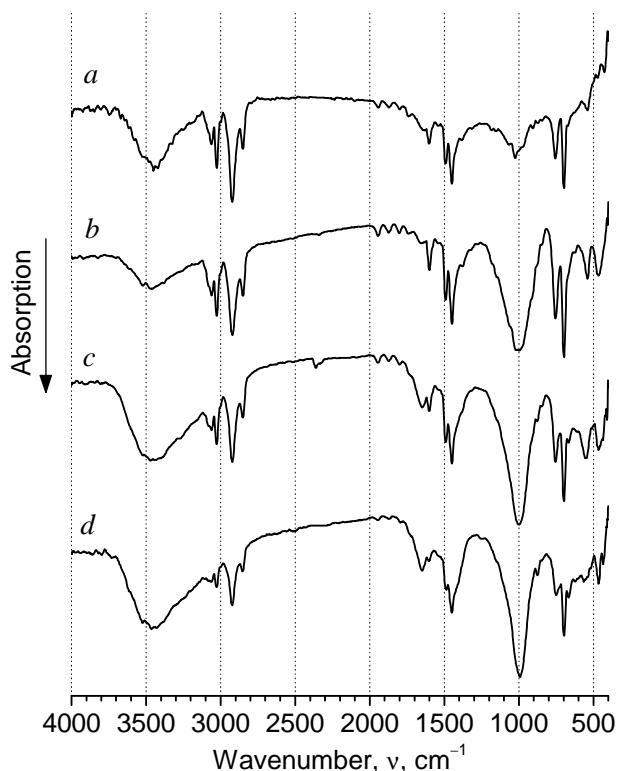
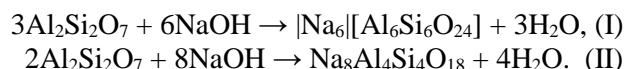


Fig. 5. IR spectra of mixtures (i) 6Al₂Si₂O₇: 12NaOH. a) after UST; b) after UST and TT; c) after UST, TT and HTC in solution with a concentration of 2 mol/l; d) after UST, TT and HTC in solution with a concentration of 6 mol/l

Рис. 5. ИК спектры смесей (i) 6Al₂Si₂O₇: 12NaOH. а) после УО; б) после УО и ТО; в) после УО, ТО и ГТК в растворе с концентрацией 2 моль/л; д) после УО, ТО и ГТК в растворе с концентрацией 6 моль/л

After TT of the mixture (i), the new reflexes were detected on the XRD pattern (Fig. 1, b). These reflexes have been identified as the SOD zeolite ($|\text{Na}_6|[\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}]$) and the sodium aluminum silicate

($\text{Na}_8\text{Al}_4\text{Si}_4\text{O}_{18}$). Thus, the main reactions of solid phase synthesis can be represented as



The presence of the halo and the small intensities of the reflexes suggest that the solid phase reaction doesn't proceed completely. TT of the mixture (ii) does not result in the formation of new crystalline phase (Fig. 2, b).

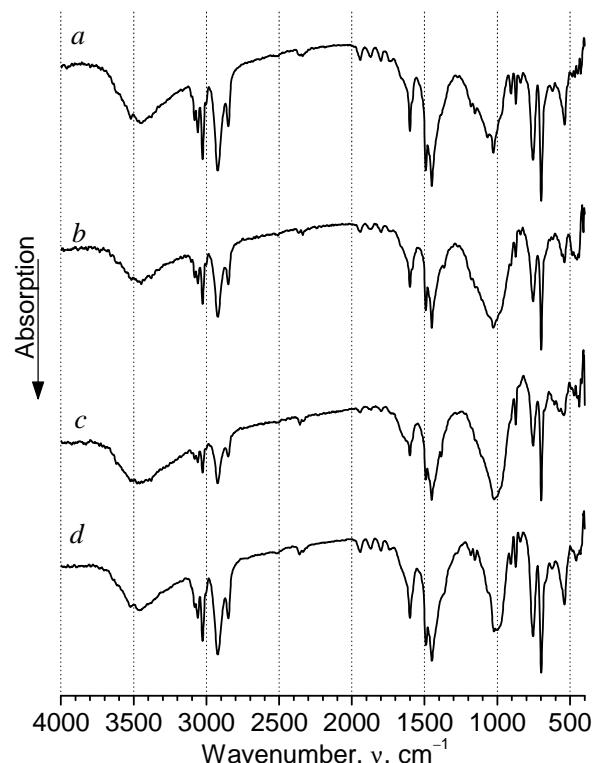


Fig. 6. IR spectra of mixtures (ii) 6Al₂Si₂O₇: 12NaOH: 12SiO₂. a) after UST; b) after UST and TT; c) after UST, TT and HTC in solution with a concentration of 2 mol/l; d) after UST, TT and HTC in solution with a concentration of 6 mol/l

Рис. 6. ИК спектры смесей (ii) 6Al₂Si₂O₇: 12NaOH: 12SiO₂. а) после УО; б) после УО и ТО; в) после УО, ТО и ГТК в растворе с концентрацией 2 моль/л; д) после УО, ТО и ГТК в растворе с концентрацией 6 моль/л

On the SEM images of the mixture (i) after TT, the particles with a size of 0.1-0.5 μm were discovered (Fig. 3, b). It should be noted that the particles have a clear-cut faceting. This is explained by the formation of the new crystalline phases. In the mixture (ii) after TT, the essential changes were not detected (Fig. 4, b).

On the IR spectrum of the mixture (i) after TT, an increase in intensity of all absorption bands is observed (Fig. 5, b). It should be noted the appearance of the new band in the range of 500-435 cm⁻¹, which corresponds to the asymmetric and bending vibrations

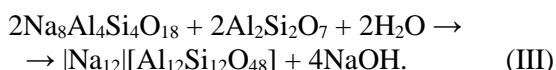
in the TO_4 tetrahedron (where T is Si or Al). A similar pattern is observed on the infrared spectrum of the mixture (ii) (Fig. 6, b). These phenomena confirm proceed of solid state reactions (I) and (II).

HTC of the mixture (i) in 2M NaOH solution leads to an increase in the content of SOD zeolite and to the formation of a new phase of the LTA zeolite ($[\text{Na}_{12}[\text{Al}_{12}\text{Si}_{12}\text{O}_{48}]]$) (Fig 1, c). The parameter a of the crystal lattice of the SOD zeolite is 9.042 Å, and the parameter a of LTA zeolite is 24.763 Å (Table). The experimental values slightly exceed ASTM database data (8.848 and 24.555 Å, respectively). After HTC of the mixture (ii) in 2M NaOH solution, the phase of PHI zeolite ($[\text{Na}_6[\text{Al}_6\text{Si}_{10}\text{O}_{32}]]$) is formed (Fig. 2, c). The lattice parameter a of PHI zeolite is 10.078 Å (10 Å is ASTM data). On XRD pattern, there are also the reflexes of quartz.

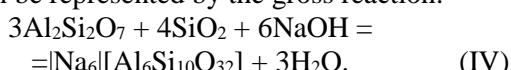
The SEM images (Fig. 3, c) demonstrate that the mixture (i) after HTC in 2M NaOH solution consists of particles with a size of 0.1-0.2 μm, that are combined into aggregates with a size of 0.5 to 1.5 μm. HTC of the mixture (ii) in 2M NaOH solution gives the formation of the clearly faceted crystals with a size of 0.2-0.5 μm, which constitute the solid agglomerates with a size from 1 to 5 μm (Fig. 4, c).

On the IR spectrum of a mixture (i), the band in the range of 600-500 cm⁻¹ is shifted to the high frequency region from 543 to 560 cm⁻¹ (Fig. 5, c). This indicates the formation of double 4-membered rings which are the structural units of the LTA zeolite framework. On the IR spectrum of the mixture (ii), the appearance of new bands in the range of 630-570 cm⁻¹ is detected (Fig. 6, c). These bands correspond to the bending vibrations of the 8-membered rings, which are the basis of the PHI zeolite framework.

Thus, in the HTC process of the mixture (i) in 2M NaOH solution, the formation reaction of SOD zeolite is continued. At the same time in alkaline medium, the zeolitization reaction of the sodium aluminosilicate and the metakaolin occurs. This process can be described by the gross reaction:



In the mixture (ii), HTC in 2M NaOH solution leads to the formation of the PHI zeolite. The process can be represented by the gross reaction:



HTC in 6M NaOH solution results in the formation of SOD zeolite only in both mixtures (i) and (ii) (Fig. 1, d and 2, d). On the diffraction patterns of the mixtures, there are reflexes of quartz. The SEM images of mixtures (i) and (ii) are also similar (Fig. 3, d and 4, d). In both cases, there are particles with a size of 0.1-0.2 μm, that are combined into larger aggregates with the size up to 15 μm. IR spectra of mixtures (i) and (ii) are typical for the SOD zeolite (Fig. 5, d and 6, d). In the range of 820-620 cm⁻¹ there are bands that are attributed to the symmetric and asymmetric stretching vibrations of simple 4-membered rings. The band at 534 cm⁻¹ on the spectrum of the mixture (ii) corresponds to the bending vibrations of SiO_2 , which has been introduced into the mixture in excess. Thus, the result of the HTC in 6M NaOH solution is not dependent on the composition of the starting mixture and the final product is a SOD zeolite, that is formed by the reaction of (I). It should be noted that the lattice parameters of the SOD zeolite are close to ASTM data (Table).

Table
The lattice parameters for the crystalline phases after HTC
Таблица. Параметры решеток для кристаллических
фаз после гидротермальной кристаллизации

The composition of the starting mixture Состав исходной смеси	The concentration of NaOH solution, mol/l Концентрация раствора NaOH, моль/л	Crystalline phase Кристаллическая фаза	The lattice parameter, a , Å Параметр решетки, a , Å
$6(\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2):12\text{NaOH}$	2	LTA	24.763
	6	SOD	9.042
$6(\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2):12\text{NaOH}:12\text{SiO}_2$	2	SOD	8.925
	6	PHI	10.078
		SOD	8.899

CONCLUSIONS

The synthesis processes of the low-modulus zeolite from mixtures $6\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_7:12\text{NaOH}$ and $6\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_7:12\text{NaOH}:12\text{SiO}_2$ using of ultrasonic treatment was investigated by X-ray diffraction, scanning electron microscopy and infrared spectroscopy.

It was shown that ultrasonic treatment of suspensions does not result in a formation of new crystalline phases.

It was found that the thermal treatment of the mixture $6\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_7:12\text{NaOH}$ at 650 °C results in the synthesis of SOD zeolite ($[\text{Na}_6[\text{Al}_6\text{Si}_{10}\text{O}_{32}]]$) and sodium aluminosilicate ($\text{Na}_8\text{Al}_4\text{Si}_4\text{O}_{18}$). The calcination of the mixture $6\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_7:12\text{NaOH}:12\text{SiO}_2$ does not give the formation of new phases.

It was shown that the hydrothermal crystallization of the mixture $6\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_7: 12\text{NaOH}$ in 2M NaOH solution results in the synthesis of LTA zeolite ($[\text{Na}_{12}[\text{Al}_{12}\text{Si}_{12}\text{O}_{48}]]$). It was established that the sodium aluminosilicate is a precursor for the synthesis of LTA zeolite. Crystallization of the mixture with a SiO_2 excess results in the formation of the PHI zeolite.

It was shown that in the process of the hydrothermal crystallization in a 6M NaOH solution in both mixtures, only SOD zeolite is formed.

ACKNOWLEDGEMENTS

The reported study was funded by RFBR according to the research project No 16-03-00163 A.

REFERENCES ЛИТЕРАТУРА

1. Breck D. Zeolite Molecular Sieves. Structure, chemistry and use. New York: Wiley. 1974. 781 p.
2. Johnson E.B.G., Arshad S.E. *Appl. Clay Sci.* 2014. V. 97–98. P. 215–221.
3. Ríos C.A., Williams C.D., Fullen M.A. *Appl. Clay Sci.* 2009. V. 42. P. 446–454.
4. Pavlov M.L., Travkina O.S., Basimova R.A., Pavlova I.N., Kutepov B.I. *Petrol. Chem.* 2009. V. 49. N 1. P. 36–41.
5. Kuttruff H. Ultrasonics fundamentals and applications. London: Elsevier Science Publishers. 1991. 495 p.
6. Gandhi K.S., Kumar R. *Sadhana.* 1994. V. 19. N 6. P. 1055–1076.
7. Askari S., Alipour Sh.M., Halladj R., Farahani M.H.D.A. *J. Porous Mater.* 2013. V. 20. N 1. P. 285–302.
8. Gordina N.E., Prokof'ev V.Yu., Kul'pina Yu.N., Petuhova N.V., Gazahova S.I., Hmylova O.E. *Ultrason. Sonochem.* 2016. V. 33. P. 210–219.
9. Prokof'ev V.Yu., Gordina N.E., Zhidkova A.B., Efremov A.M. *J. Mater. Sci.* 2012. V. 47. N 14. P. 5385–5392.
10. Prokof'ev V.Yu., Gordina N.E. *Appl. Clay Sci.* 2014. V. 101. P. 44–51.
11. Prokof'ev V.Yu., Gordina N.E., Zhidkova A.B. *Russ. J. Appl. Chem.* 2012. V. 85. N 7. P. 1077–1082.
12. Thomas J.M., Vaughan D.E.W. *J. Phys. Chem. Solids.* 1989. V. 50. N 5. P. 449–467.
13. Giacovazzo C., Monaco H.L., Viterbo D., Scordari F., Gilli G., Zanotti G., Catti M. Fundamentals of Crystallography. Oxford: Oxford University Press. 1992. 682 p.
14. Karge H.G., Weitkamp J. Molecular Sieves – Science and Technology. V. 4. Char. I. Berlin: Springer-Verlag. 2004. 625 p.

Поступила в редакцию 14.07.2016
Принята к опубликованию 03.09.2016

Received 14.07.2016
Accepted 03.09.2016

Для цитирования:

Андреевская О.К., Чурсин В.И. Восстановление дихромата натрия в присутствии растительных компонентов. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2016. Т. 59. Вып. 11. С. 77–83.

For citation:

Andrievskaya O.K., Chursin V.I. Reduction of sodium dichromate in presence of vegetable components. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2016. V. 59. N 11. P. 77–83.

УДК 541.49.+543.420.62.+675.024.4

О.К. Андреевская, В.И. Чурсин

Олеся Константиновна Андреевская, Вячеслав Иванович Чурсин (✉)

Кафедра «Технология кожи и меха», Московский государственный университет дизайна и технологий,
ул. Садовническая, 33, стр.1, Москва, Российская Федерация, 115035

E-mail: ooolllee@yandex.ru, mars8848@rambler.ru (✉)

ВОССТАНОВЛЕНИЕ ДИХРОМАТА НАТРИЯ В ПРИСУТСТВИИ РАСТИТЕЛЬНЫХ КОМПОНЕНТОВ

Изучены условия восстановления дихромата натрия в кислой среде в присутствии растительных компонентов. Показано, что температурный эффект реакции восстановления зависит от вида растительного компонента и условий его введения в реакционную смесь. Оптимальным является порционное введение кислоты в реакционную систему. Установлено влияние вида растительного компонента на основные характеристики продуктов синтеза – хромрастительных дубителей. Экспериментально показано отсутствие соединений шестивалентного хрома в коже, обработанной синтезированными дубителями.

Ключевые слова: дихромат натрия, синтез, восстановление, растительные компоненты, дубитель, основность, растительные экстракты

UDC 541.49.+543.420.62.+675.024.4

O.K. Andrievskaya, V.I. Chursin

Olesya K. Andrievskaya, Vyacheslav I. Chursin (✉)

Department of Technology of a Skin and Fur, Moscow State University of Design and Technology, Sadovnicheskaya st., 33, build. 1, Moscow, 115035, Russia,

E-mail: ooolllee@yandex.ru, mars8848@rambler.ru (✉)

REDUCTION OF SODIUM DICHROMATE IN PRESENCE OF VEGETABLE COMPONENTS

The conditions for the reduction of sodium dichromate in an acidic medium in the presence of vegetable components were studied. As reducing agents it was suggested to use extracts of fir, oak and maltodextrin. The effect of flow rate and process of sulfuric acid dosing to the reaction mixture on the temperature in a reactor was investigated. It was shown that the effect of

reducing reaction temperature depends on the type of vegetable components and conditions for its introduction into the reaction mixture. It was established that the main influence on temperature effect of the reduction reaction of sodium dichromate has a pH value of vegetable extracts solution. The portioned introduction of acid to the reaction system provided the optimal conditions. The influence of the type of vegetable component on the main characteristics of synthesis products – chromium vegetable tanning agents - was established. It was shown that by the reduction of sodium dichromate in the presence of vegetable extracts the chromium tanning agent with higher leather-processing properties and resistance to oxidation can be prepared. Plant extracts are oxidized to organic acids which are ligands embedding in the inner sphere of the chromium complexes. It provides their masking properties. The best results on the content in the tanning agent of chromium oxide were obtained at the reduction of dichromate spruce extract. It was established that the cause of lowering the pH tanning agents in the course of dissolution is chromium complexes hydration. The high stability of the synthetic tanning agents to the action of alkaline reagents used in tanning technology to increase the basicity and stability of chromium complexes is connected with protein. The results of chemical analysis combined tannins derived at the reduction of sodium dichromate vegetable extracts, as compared to manufactured on an industrial scale dry chrome tanning agent are given. It was experimentally shown the absence of hexavalent chromium compounds in the skin treated with tanning agents.

Key words: sodium dichromate, synthesis, reduction, vegetable ingredients, tanning agent, vegetable extracts

Растительные экстракты, получаемые из различных частей растений и продуктов их переработки, являются перспективными химическими продуктами благодаря их дешевизне, доступности и высокой реакционной способности. К наиболее распространенным отечественным экстрактам относятся экстракты ивы, дуба, ели и лиственницы [1], за рубежом наибольшее распространение получили экстракты мимозы, каштана, квебрахо [2]. По промышленной технологии хромовые дубители получают восстановлением соединений шестивалентного хрома в кислой среде с использованием в качестве восстановителя диоксида серы [3]. Такие хромовые дубители в технологических процессах кожевенного производства, например, при обработке жижающими составами или в процессе крашения при достаточно высоких температурах (60-65 °C), способны окисляться до соединений хрома (+6), что не соответствует требованиям, предъявляемым к безопасности изделий из кожи. Нормативами ЕС установлены жесткие требования к содержанию водовымываемого хрома (+6) в кожах для одежды и обуви. Поскольку полноценной замены дубящим соединениям хрома нет, альтернативой является максимальное сокращение его расхода в процессе дубления, обеспечение полной отработки дубящего раствора, исключение процесса хромового додубливания. Такая возможность представляется при использовании комбинированных хромрастительных дубителей [4].

Нами было показано, что при восстановлении дихромата натрия в присутствии лигносульфоновых кислот можно получить хромовый дубитель с более высокими кожевенно-технологическими характеристиками и устойчивостью к окислению. В то же время, присутствие в составе лигносульфонатов большого количества сульфогрупп не позволяет получать дубители со степенью основности больше 33-35 %, а кожи комбинированного дубления характеризуются низкой водостойкостью [4].

Целью настоящей работы явилось исследование восстанавливающей способности растительных экстрактов и определение оптимальных условий получения комбинированного хромового дубителя. Известно, что бихромат натрия в кислой среде является сильным окислителем и в присутствии восстановителя переходит в соединение со степенью окисления +3 [3]. Схема восстановления бихромата натрия в присутствии серной кислоты (R – восстановитель) представлена ниже:



В качестве восстановителей можно использовать как органические, так и минеральные соединения. При этом следует принимать во внимание, что для восстановления дихромата натрия расходуется неорганических соединений в 2-4 раза больше, чем органических [5]. Данных о применении в качестве восстановителей растительных экстрактов в литературе нами не обнаружено. При выборе растительных компонентов мы при-

нимали во внимание, что одни из них относятся к классу гидролизуемых (мальтодекстрин), а другие – к классу конденсированных (ель, мимоза). Растворительные экстракты, наряду с восстановливающей способностью, в ходе реакции могут окисляться до органических кислот, которые, встраиваясь во внутреннюю сферу хромовых комплексов, обеспечивают их маскирование.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В качестве исходных соединений использовали бихромат натрия $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (марки «ч»), растворительные экстракты мимозы, ели, и продукт переработки крахмала – мальтодекстрин с декстриновым эквивалентом 17% [6]. Температуру реакционной смеси контролировали с помощью цифрового термометра с выносным датчиком HI 98509 Checktemp 1 фирмы Hanna Instruments. Полноту восстановления хрома оценивали по спектрам поглощения, снятым на спектрофотометре T 80 фирмы PG Instruments. Восстановливающую способность растительных экстрактов определяли ферроцианидным методом [7], основанным на способности редуцирующих сахаров окисляться и восстанавливать в щелочной среде гексацианоферрат (III) калия в гексацианоферрат (II) калия. Основность композиционных дубителей, степень олификации и содержание оксида хрома определяли по стандартным методикам [3].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Известно, что реакция восстановления хрома (+6) в хром (+3) протекает очень энергично и требует соблюдения особых условий и правил безопасности при синтезе хромового дубителя. На практике реализуются два способа восстановления хрома (+6) органическими соединениями. Первый предусматривает добавление восстановителя в смесь дихромата натрия и серной кислоты, второй – введение кислоты в смесь дихромата натрия и восстановителя [5]. На наш взгляд, второй способ более предпочтителен, поскольку в результате частичного окисления восстановителя образуются органические кислоты, способствующие получению маскированных хромовых комплексов, которые при дублении будут обеспечивать равномерное распределение соединений хрома по слоям дермы. Такой эффект был зафиксирован в [4, 8].

На первом этапе работы исследовали влияние количества и способа дозирования серной кислоты в реакционную смесь, приготовленную растворением в воде дихромата натрия и восста-

новителя (растительного экстракта). Расчетное количество серной кислоты вводили по трем вариантам: равными объемами в течение 20 мин, порциями по 3 мл через каждые 5 мин, порциями по 5 мл через каждые 5 мин. Кинетику процесса изучали по тепловому эффекту реакции. В ходе реакции цвет раствора изменялся с темно-оранжевого на зеленый, что является свидетельством восстановления $\text{Cr} (+6)$ в $\text{Cr} (+3)$. Результаты эксперимента приведены на рис. 1.

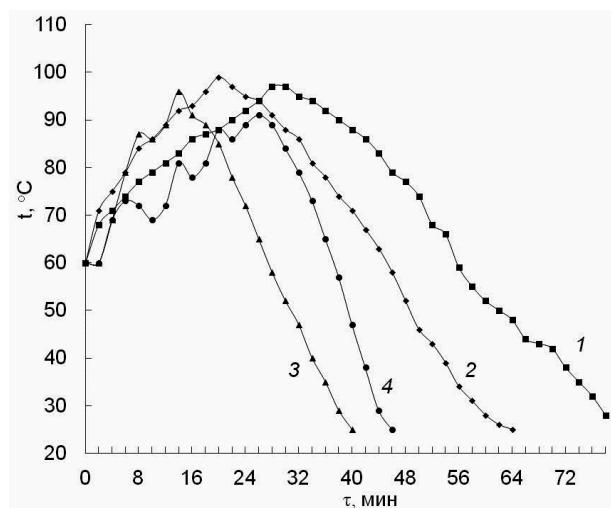


Рис. 1. Влияние вида и режима введения восстановителя на температуру реакционной смеси: 1-экстракт ели 1; 2- экстракт мимозы 1; 3-экстракт ели 2; 4- экстракт мимозы 2
Fig. 1. Influence of a kind and a mode of introduction of reducer on temperature of reactionary mixture: 1- fur-tree extract 1; 2- mimoso extract 1; 3- fur-tree extract 2; 4- mimoso extract 2

Сравнение кинетики изменения температуры реакционной смеси (рис. 1) при синтезе комбинированного дубителя по 1 варианту показало, что в случае использования елового экстракта реакция восстановления бихромата натрия проходит за более короткий промежуток времени: температура смеси достигает 99 °C в течение 20 мин. При восстановлении экстрактом мимозы максимальная температура смеси составляет 97 °C и устанавливается через 30 мин от начала синтеза.

При дробном введении серной кислоты в реакционную смесь повышение температуры происходит ступенчато. Особенно ярко этот эффект проявляется при использовании в качестве восстановителя экстракта мимозы. Для синтеза с участием экстракта ели отмечается более высокая температура реакционной смеси на начальной стадии процесса (96 °C за 10 мин).

Введение большого количества кислоты за такой же промежуток времени на кинетической зависимости проявляется в более значительном

повышении температуры во времени. В данном варианте синтеза температурный эффект от введения предыдущей порции кислоты наблюдался более 5 мин, а выделение тепла при введении следующей порции кислоты накладывается на предыдущий эффект. В результате этого температура реакционной смеси достигает 101-102 °C, что может привести к потере основного вещества из-за перегрева смеси. Исходя из полученных данных, в качестве оптимального варианта введения серной кислоты предложен режим, предусматривающий порционное дозирование в объеме 2 мл каждые 5 мин.

Выбранный режим был испытан при синтезе комбинированного хромового дубителя с использованием в качестве восстановителей экстрактов ели, дуба и мальтодекстрина. Кинетика изменения температуры реакционной смеси в этой серии экспериментов представлена на рис. 2. Следует подчеркнуть, что и в данном варианте синтеза дубителя при использовании экстракта ели наблюдается больший экзотермический эффект, однако максимальная температура синтеза, зафиксированная после введения второй порции кислоты, не превышает 93 °C.

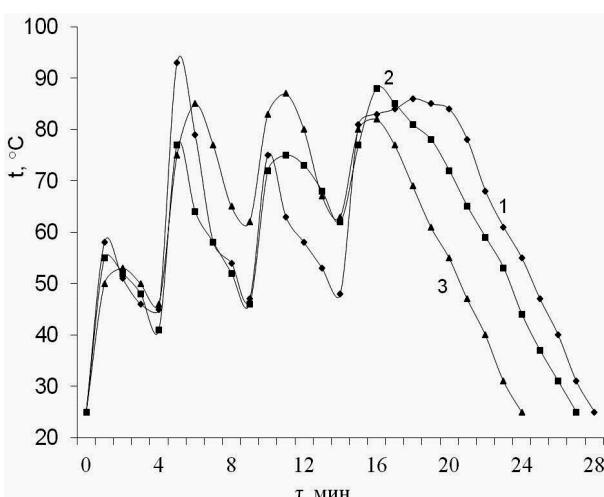


Рис. 2. Изменение температуры реакционной смеси при восстановлении дихромата натрия в присутствии растительных компонентов: 1-экстракт ели, 2-экстракт дуба, 3-мальтодекстрин

Fig. 2. Change in a temperature of reaction mixture at dichromate sodium reduction in the presence of vegetative components:
1- fur-tree extract, 2- oac extract, 3- maltodextrin

Различия в экзотермических эффектах при восстановлении хрома в присутствии растительных экстрактов могут быть обусловлены их химическим строением. Так, высокий тепловой эффект, характерный для систем, содержащих еловый экстракт, вероятно, связан с более низким значением

pH раствора этого дубителя. Другой причиной может быть высокое содержание в еловом экстракте нетанидов (порядка 57%), значительную часть которых составляют сахара, обладающие более высокой редуцирующей способностью.

По данным [1], содержание сахаристых веществ в водных вытяжках коры и древесины дуба в 2 раза меньше, чем в коре ели. Однако, результаты исследования растительных компонентов показали, что наибольшее количество редуцирующих веществ в пересчете на сахарозу содержится в дубовом экстракте (54,5%). В еловом экстракте их содержится 37,5, а в мальтодекстрине – 34,3%. Таким образом, основное влияние на температурный эффект реакции восстановления дихромата натрия оказывает значение pH раствора экстрактов.

Таблица 1
Свойства комбинированных дубителей в зависимости от вида растительного экстракта
Table 1. Properties of combined tannins depending on a kind of a vegetative extract

Вид экстракта	Содержание влаги в жидком дубителе, %	pH 5% раствора	Содержание оксида хрома в сухом дубителе, %	Основность дубителя, %	Степеньオリфикации, %
Ель	45,11	3,21	26,60	52,38	28
Дуб	45,94	3,34	20,26	43,75	31
Мальтодекстрин	48,32	3,02	24,60	47,37	35
СХД	-	2,77	25,0	40,0	-

Поскольку в промышленности используются дубители в виде порошка, реакционную массу после окончания синтеза сушили при температуре 105-110 °C. В результате был получен порошкообразный комбинированный дубитель зеленого цвета. В табл. 1 представлены результаты химического анализа комбинированных дубителей, полученных в результате восстановления дихромата натрия растительными экстрактами, в сравнении с выпускаемым в промышленном масштабе сухим хромовым дубителем (СХД).

Как следует из результатов химического анализа дубителей, полученных при восстановлении дихромата натрия растительными экстрактами, они отличаются от выпускаемых промышленностью порошкообразных хромовых дубителей более высокими значениями pH растворов и показателями основности. Наилучшие результаты по содержанию в дубителе оксида хрома и показате-

лю основности получены при восстановлении дихромата экстрактом ели.

Исследована кинетика растворения комбинированных порошкообразных дубителей в воде и показано, что этот процесс сопровождается гидролизом, в результате которого значение pH раствора дубителя снижается с 3,8 до 3,2. Снижение pH дубителей в процессе растворения объясняется аквацией хромовых комплексов, что приводит к частичному выходу сульфат-ионов из внутренней координационной сферы [9].

Следует отметить высокую устойчивость синтезированных дубителей к действию щелочных реагентов, используемых в технологии дубления для повышения основности и адстрингентности хромовых комплексов по отношению к белку. Из результатов эксперимента, представленных на рис. 3, следует, что появление осадка, фиксируемого визуально по помутнению раствора дубителя, характерно для pH 3,7-4,2, соответственно для мальтодекстрина – 3,75, для экстракта дуба – 3,82, для экстракта ели – 4,2. Минимальной устойчивостью к подщелачиванию характеризуется дубитель, полученный восстановлением дихромата натрия в присутствии мальтодекстрина. Высокая устойчивость к подщелачиванию отмечена для дубителя, синтезированного в присутствии елового экстракта. В целом область pH 3,7-4,3 является технологически регламентируемой и соответствует требованиям, изложенным в методике производства кож хромового дубления.

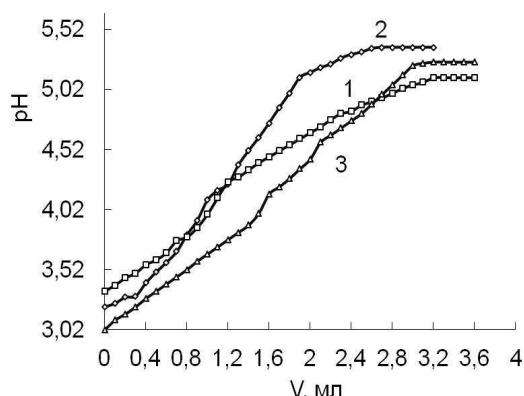


Рис. 3. Потенциометрическое титрование растворов комбинированного дубителя, синтезированного в присутствии растительных экстрактов, раствором 0,1 н NaOH: 1- экстракт ели, 2-экстракт дуба, 3- мальтодекстрин

Fig. 3. Potentiometric titration of solutions of combined tannin synthesized in the presence of vegetative extracts with solution of 0.1 N NaOH: 1- fur-tree extract, 2- oak extract, 3- maltodextrin

Более детальную информацию о процессах, происходящих при действии щелочи на комбинированный дубитель, можно получить, ис-

пользуя метод кондуктометрического тестирования. Как видно из рис. 4, на зависимости электропроводности раствора дубителя от количества введенного щелочного реагента можно выделить три прямолинейных участка. Первый участок характерен для нейтрализации гидроксидом натрия свободных сульфогрупп в комбинированном дубителе. Поскольку содержание их в дубителе определяется количеством серной кислоты, использованной для синтеза, а расход кислоты во всех экспериментах был одинаков, количество щелочи, затраченное на титрование сульфогрупп, примерно равно и соответствует 1,0-1,3 мл.

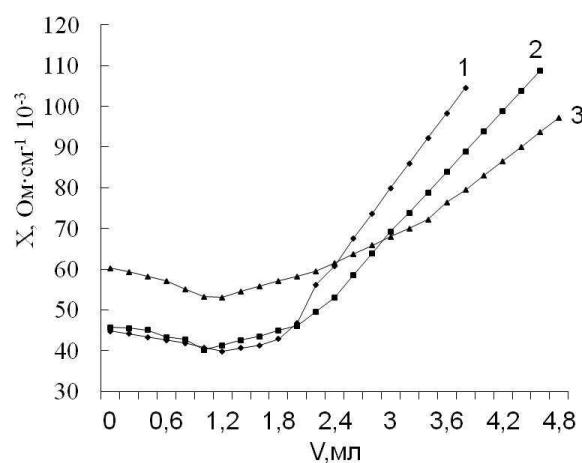


Рис. 4. Кондуктометрическое титрование растворов комбинированного дубителя, синтезированного в присутствии растительных компонентов: 1- экстракт ели, 2-экстракт дуба, 3- мальтодекстрин

Fig. 4. Conductometric titration of solutions of combined tannin synthesized in the presence of vegetative components: 1- fur-tree extract, 2- oak extract, 3- maltodextrin

Второй участок на зависимости, представленной на рис. 4, обусловлен нейтрализацией органических кислот, образующихся в процессе синтеза дубителя за счет окисления органических веществ, содержащихся в растительных дубителях. Принимая во внимание характер этих участков, можно утверждать, что наибольшее количество органических кислот присутствует в составе дубителя, полученного при использовании в качестве восстановителя мальтодекстрина. Для дубителей, полученных при восстановлении бихромата растительными экстрактами, содержание кислот в 2-4 раза меньше. Минимальное количество кислот содержится в комбинированном дубителе, полученном в присутствии елового экстракта.

Причиной этого может быть высокая температура, зафиксированная при восстановлении дихромата натрия в присутствии растительных дубителей, особенно в присутствии елового экс-

тракта, что способствует более полному окислению органических соединений.

Основываясь на результатах предыдущих исследований, можно предположить, что в процессе окисления растительных дубителей бихроматом натрия происходит деструкция полифенольных макромолекул, при этом низкомолекулярные продукты окисления встраиваются во внутреннюю сферу хромового комплекса.

Таким образом, на основании проведенных исследований можно сделать вывод, что свойства комбинированных дубителей при постоянстве состава и соотношения исходных реагентов определяются видом растительного компонента, используемого в качестве восстановителя.

Результаты практического использования комбинированных дубителей в производстве кож хромового дубления подтвердили особенности в их свойствах. Так, максимальное повышение температуры сваривания кожи достигается в процессе дубления комбинированным дубителем с экстрактом ели (прирост 10 °C). Напротив, при дублении комбинированным дубителем на основе мальтодекстрина основной прирост температуры сваривания достигается в процессе пролежки. Это является следствием интенсивного маскирования хромового комплекса органическими кислотами, образующимися при окислении мальтодекстрина в процессе синтеза дубителя, что было установлено в результате кондуктометрического титрования этого дубителя. В целом, независимо от вида комбинированного дубителя, температура сваривания дубленого полуфабrikата после пролежки составляет 103-108 °C, что соответствует требованиям, предъявляемым к кожам для верха обуви.

Анализ данных, представленных в табл. 2, показывает, что все исследованные образцы удовлетворяют требованиям ГОСТ по прочности и

удлинению. Экспериментально установлено отсутствие в коже соединений водовытесняемого шестивалентного хрома. Таким образом, комбинированные дубители, синтезированные путем восстановления дихромата натрия в присутствии растительных компонентов, обеспечивают получение кож с требуемым комплексом показателей и могут быть рекомендованы для производства кож различного назначения.

Таблица 2

Результаты физико-механических испытаний и химического анализа образцов кожи, полученных с использованием комбинированных дубителей
Table 2. Results of physic-mechanical tests and the chemical analysis of samples of the leather received with use of combined tannins

Комбинированный дубитель на основе	Содержание оксида хрома, %	Предел прочности при растяжении, МПа (МПа)	Удлинение, %	
			При нагрузке 9,8 МПа	При разрыве
Экстракта ели	3,21	24,82	35,3	54,9
Экстракта дуба	2,98	26,29	38,8	58,3
Мальтодекстрина	3,02	28,57	39,1	60,3

ВЫВОДЫ

При использовании растительных компонентов для восстановления дихромата натрия в процессе получения комбинированных дубителей свойства этих дубителей определяются видом растительного компонента. Наиболее высокие показатели дубителя по содержанию оксида хрома получены при восстановлении дихромата еловым экстрактом.

Преимущества синтезированных комбинированных дубителей перед существующими сухими хромовыми дубителями проявляются в более высокой степени основности (более 40%), устойчивости к действию щелочных реагентов, маскирующей способности, что обеспечивает требуемые кожевенно-технологические свойства.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Михайлов А.Н.** Коллаген кожного покрова и основы его переработки. М.: Легкая индустрия. 1971. 528 с.
2. **Heidemann E.** Fundamentals of Leather Manufacture. Darmstadt. 1993. 646 p.
3. **Лаврухина А.К., Юнина П.В.** Аналитическая химия хрома М.: Наука. 1979. 219 с.
4. **Черкашин И.В., Чурсин В.И.** Восстановление бихромата натрия в присутствии лигносульфонатов. *Дизайн и технологии*. 2012. № 31. С. 86-91.

REFERENCES

1. **Mikhailov A.N.** Collagen of cutaneous covering and basis of its processing. M.: Legkaya industriya. 1971. 528 p. (in Russian).
2. **Heidemann E.** Fundamentals of Leather Manufacture. Darmstadt. 1993. 646 p.
3. **Lavrakhina A.K., Yunina P.V.** Analytical chemistry of chromium. M.: Nauka. 1979. 219 p. (in Russian).
4. **Cherkashin I.V., Chursin V.I.** Reduction of sodium dichromate in the presence of lignosulfonates. *Dizayn i tekhnologii*. 2012. N 31. P. 86-91 (in Russian).

5. **Флаэрти Ф.О., Родди В.Т., Лоллар Р.М.** Химия и технология кожи. М.: Легкая индустрия. 1978. 504 с.
6. **Липец А.А.** Технология крахмала и крахмалопродуктов. М.: НУХТ. 2003. 168 с.
7. **Мецлер Д.** Биохимия. Т. 2. М.: Мир. 1980. 408 с.
8. **Чурсин В.И., Оболенская К.В.** Использование глиоксала при получении композиционного хромового дубителя. *Журн. прикл. химии.* 2011. Т. 84. Вып. 12. С. 1999-2003.
9. **Ярутич А.П., Борзакова С.С., Богданов Н.В., Макаров - Землянский Я.Я.** Координационная химия сухих хромовых дубителей. *Кожевенно-обувная промышленность.* 2007. № 2. С. 34-35.
5. **Flaerti F.O. Roddy W.T., Lollar R.M.** The chemistry and technology of leather. M.: Legkaya industriya. 1978. 504 p. (in Russian).
6. **Lipets A.A.** Technology of starch and starch products. M: NUKHT. 2003. 168 p. (in Russian).
7. **Mecler D.** Biochemistry. V. 2. M.: Mir. 1980. 408 p. (in Russian).
8. **Chursin V.I., Obolenskaya K.V.** The use of glyoxal in the preparation of a composite chrome tanning agent. *Zhurn. Prikl. Khim.* 2011. V. 84. N 12. P. 1999-2003 (in Russian).
9. **Yarutich A.P., Borzakova S.S., Bogdanov N.V., Makarov - Zemlyanskiy Ya.Ya.** Coordination chemistry of dry chrome tanning agents. *Kozhevenno-obuvnaya promyshlennost.* 2007. N 2. P. 34-35 (in Russian).

Поступила в редакцию 18.04.2016
Принята к опубликованию 13.07.2016

Received 18.04.2016
Accepted 13.07.2016

Для цитирования:

Вершинина И.А., Горнухина О.В., Кувшинова Е.М., Голубчиков О.А. Получение и свойства комбинированных полимерных материалов на основе 3,7,13,17-тетраметил-2,8,12,18-тетраэтил-5,15-бис(4'-нитрофенил)порфирина и его медного комплекса. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2016. Т. 59. Вып. 11. С. 84–91.

For citation:

Vershinina I.A., Gornukhina O.V., Kuvshinova E.M., Golubchikov O.A. Obtaining and properties of combined polymeric materials based on the 3,7,13,17-tetramethyl-2,8,12,18-tetraethyl-5,15-bis(4'-nitrophenyl)-porphyrin and its copper complex. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2016. V. 59. N 11. P. 84–91.

УДК 66-4:691.175.518+661.77

И.А. Вершинина, О.В. Горнухина, Е.М. Кувшинова, О.А. Голубчиков

Ирина Алексеевна Вершинина

Лаборатория новых материалов на основе гетероциклических соединений, Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, ул. Академическая, 1, Иваново, Российская Федерация, 153045

E-mail: vershinina_ia@mail.ru

Ольга Владимировна Горнухина (✉), Елизавета Михайловна Кувшинова,
Олег Александрович Голубчиков

Кафедра органической химии, Ивановский государственный химико-технологический университет,
просп. Шереметевский, 7, Иваново, Российская Федерация, 153000

E-mail: ov_gor@mail.ru (✉), golubch@isuct.ru, kuvshinovae@isuct.ru

ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА КОМБИНИРОВАННЫХ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ 3,7,13,17-ТЕТРАМЕТИЛ-2,8,12,18-ТЕТРАЭТИЛ-5,15-БИС(4'-НИТРОФЕНИЛ)- ПОРФИРИНА И ЕГО МЕДНОГО КОМПЛЕКСА

Получены комбинированные материалы на основе химически активированных полимеров, 3,7,13,17-тетраметил-2,8,12,18-тетраэтил-5,15-бис(4'-нитрофенил)порфирина и его медного комплекса. Методами электронной, ИК спектрофотометрии и атомно-силовой микроскопии исследованы поверхностные свойства модифицированных материалов и определена их антибактериальная активность по отношению к грамотрицательным и грамположительным микроорганизмам.

Ключевые слова: комбинированные материалы, полимеры, химическая активация, порфирины, биологически активные материалы

I.A. Vershinina, O.V. Gornukhina, E.M. Kuvshinova, O.A. Golubchikov

Irina A. Vershinina

Laboratory of New Materials based on Heterocyclic Compounds, G.A. Krestov Institute of Solution Chemistry of RAS, Akademicheskaya st., 1, Ivanovo, 153045, Russia
E-mail: vershinina_ia@mail.ru

Olga V. Gornukhina (✉), Elizaveta M. Kuvshinova, Oleg A. Golubchikov

Department of Organic Chemistry, Ivanovo State University of Chemistry and Technology, Sheremetevskiy ave., 7, Ivanovo, 153000, Russia
E-mail: ov_gor@mail.ru (✉), golubch@isuct.ru, kuvshinova@isuct.ru

**OBTAINING AND PROPERTIES OF COMBINED POLYMERIC MATERIALS BASED
ON THE 3,7,13,17-TETRAMETHYL-2,8,12,18-TETRAETHYL-5,15-BIS(4'-NITROPHENYL)-
PORPHYRIN AND ITS COPPER COMPLEX**

The experimental results showing a possibility of obtaining the combined materials on the basis of polymers with chemically activated surface and 3,7,13,17-tetramethyl-2,8,12,18-tetraethyl-5,15-bis(4'-nitrophenyl)porphyrine and its copper complex are presented. The chemical activation of polymers was shown to result in a change in topography and chemical structure of a near-surface layer. By means of the new functional groups formed on a surface of polymeric matrixes the immobilization of 3,7,13,17-tetramethyl-2,8,12,18-tetraethyl-5,15-bis(4'-nitrophenyl)porphyrine and its copper complex was carried out, and the number of the immobilized compounds was determined. It is shown that conditions of preliminary activation of polymeric matrixes, and conditions of immobilized porphyrine and its copper complex strongly affect efficiency of their binding with a polymeric surface. Research of anti-microbe activity of the modified materials in relation to gram-negative and gram-positive microorganisms was conducted. As the results of the conducted microbiological research it was established that the received materials possess the expressed anti-microbe activity. And, the samples modified by a copper complex show twice greater bactericidal activity than modified by ligands.

Key words: composite (combined) materials, polymers, chemical activation, porphyrines, biologically active materials

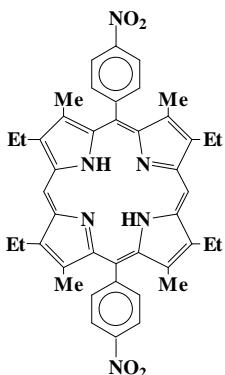
В последнее время значительно возрос интерес к синтетическим полимерным материалам, применение которых связано с жизнедеятельностью человека – медицина, биотехнология, микробиология, косметология, различные отрасли сельского хозяйства и т. д. [1-7]. Круг таких материалов достаточно широк, и одно из важных мест среди них занимают полипропилен [8] и полиэтилентерефталат [9]. Однако сами по себе эти полимеры являются био- [7] и хемоинертными [10], поэтому становится необходимым предварительная активация их поверхности для изменения химической структуры и морфологии поверхностного слоя. Наиболее эффективны в данном случае химические методы, приводящие к образованию

на поверхности полярных групп типа -COOH, -OH, -NH₄⁺ и др., которые могут быть использованы для дальнейшей модификации [11].

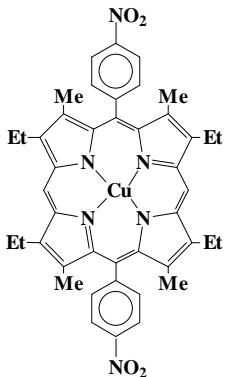
С целью получения комбинированных полимерных материалов с антибактериальными свойствами нами исследован процесс модификации полимеров порфиринами. Порфирины обладают собственной биологической активностью [12], и их области применения весьма разнообразны [13, 14]. Благодаря наличию в молекулах порфиринов реакционных центров как протоно-, так электронодонорного и акцепторного характера, возникает возможность их специфических взаимодействий с химически активными функциональными группами полимеров-носителей [15].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве полимеров-носителей в работе использованы: пленка из изотактического полипропилена (ПП) двухосноориентированная толщиной 20 мкм, нетканый полипропиленовый материал “Спанбонд” (НПП) толщиной 1 мм и удельной плотностью 70 г/м²; лавсановая пленка (ЛВ) толщиной 20 мкм и нетканый лавсановый материал (НЛВ) толщиной 3 мм и удельной плотностью 203 г/м². Для поверхностной модификации ПП и ЛВ образцов были использованы 3,7,13,17-тетраметил-2,8,12,18-тетраэтил-5,15-бис(4'-нитрофенил)-порфирины (Р) и его медный комплекс (CuP) [16].



3,7,13,17-тетраметил-2,8,12,18-тетраэтил-5,15-бис(4'-нитрофенил)-порфирины (Р)
3,7,13,17-tetramethyl-2,8,12,18-tetraethyl-5,15-bis(4'-nitrophenyl)porphyrine (P)



3,7,13,17-тетраметил-2,8,12,18-тетраэтил-5,15-бис(4'-нитрофенил)-порфиринат меди (CuP)
3,7,13,17-tetramethyl-2,8,12,18-tetraethyl-5,15-bis(4'-nitrophenyl)porphyrinate of copper (CuP)

Предварительную химическую активацию поверхности полипропиленовых материалов проводили методом бромирования (методика 1) и бромирования с последующим щелочным травлением (методика 2) [17], поверхность лавсановых материалов активировали 1,25 М водным раствором NaOH при температуре 20-80 °C в течение

0,5-4 ч (оптимальные условия активации: 60 °C, 3 ч) (методика 3).

Электронные спектры поглощения записывали на сканирующем спектрофотометре *Shimadzu UV-1800* с точностью установки длины волн $\pm 0,1$ нм. Измерения проводили в диапазоне длин волн 300-900 нм.

Состав поверхностного слоя материалов исследовали методом инфракрасной спектроскопии многократно нарушенного полного внутреннего отражения (ИК МНПВО). Измерения проводили на ИК-Фурье спектрофотометре “Avatar 360” FT-IR ESP в диапазоне волновых чисел 400-4000 см⁻¹. Спектры регистрировались с накоплением сигнала по результатам 32 сканирований для пленок и 64 сканирований для нетканых материалов.

Структуру и топографию модифицированных пленок исследовали по микрофотографиям поверхности, полученным на атомно-силовом микроскопе *Solver P-47 Pro*. Образцы сканировались в полуконтактном режиме с использованием кантилеверов NSG 11.

Исследования бактериостойкости модифицированных образцов проводились *in vitro* с использованием водной суспензии агар-агара, инфицированного в отношении следующих культур: *Staphylococcus aureus* (золотистый стафилококк); *Escherichia coli* (кишечная палочка); *Bacillus subtilis* (сенная бацилла); *Pseudomonas aeruginosa* (синегнойная палочка) при микробной нагрузке 10⁶ кл/мл. Образцы выдерживали в условиях, оптимальных для роста и развития бактериальных культур, учет результатов проводили через 24 ч [18].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Химическая активация полимерных матриц приводит к изменению как химической, так и физической структуры их поверхности, которые можно охарактеризовать, применяя исследования методами ИК МНПВО и АСМ.

Так, методом ИК спектроскопии определено, что активация лавсановых материалов по методике 3 приводит к образованию полос поглощения в области 3680-3590 см⁻¹ (валентные колебания групп O...H в ассоциированных соединениях). Образуются две полосы поглощения в области 1560 см⁻¹ (симм. и асимм. валентные колебания в RCOO⁻). Кроме того, образуются полосы поглощения в области 1450-1250 см⁻¹ (деформационные колебания групп OH в H-свободных RC(O)-OH), полосы поглощения в области 1050 см⁻¹ и 920 см⁻¹ (валентные колебания групп COC, деформационные колебания групп OH и валентные CO⁻²) [19, 20].

Активация поверхности полипропилена по методике 1 приводит к образованию полосы поглощения в области 600 cm^{-1} , соответствующей валентным колебаниям C-Br [21]. Последующий щелочная гидролиз связей углерод-галоген (методика 2) приводит к тому, что полоса в спектре при 600 cm^{-1} полностью исчезает и появляются широкая и интенсивная полоса в области 3400 cm^{-1} , соответствующая валентным колебаниям OH-групп (внутримолекулярные H-связи в полимерах), и полоса в области $1600\text{-}1680\text{ cm}^{-1}$, соответствующая деформационным колебаниям OH-групп. А также в результате обработки раствором щелочи происходит значительное увеличение концентрации кислородсодержащих групп в поверхностном слое ма-

териала. Так, полоса в области 2900 cm^{-1} , вероятно характеризует O-H валентные колебания в H-связанных RC(O)O-H соединениях, а полоса в области 1740 cm^{-1} соответствует валентным колебаниям карбонильных групп [20, 21].

Исследование структуры активированной поверхности полимеров проведено методом ACM. Так как полипропиленовые и лавсановые пленки имеют пониженную поверхностную жесткость, применяли режим прерывистого контакта ACM, который позволяет значительно уменьшить латеральные силы между зондом и образцом.

На рис. 1 приведены графики распределения агрегатов по размерам на полимерной поверхности (по данным ACM).

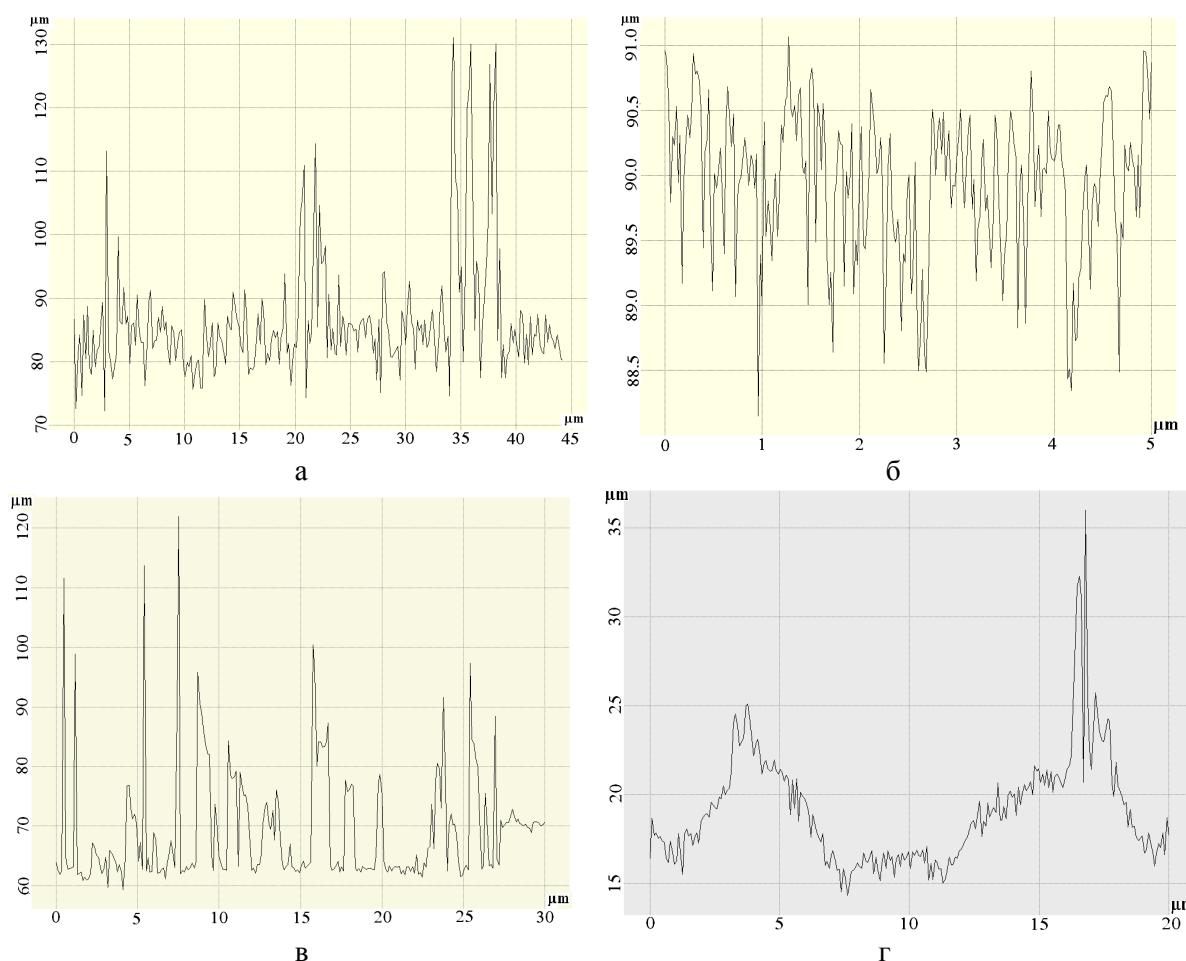


Рис. 1. Распределение по размерам агрегатов на поверхности (по данным ACM): а – ПП исходный; б – ПП активированный по методике 1; в – ЛВ исходный; г – ЛВ активированный по методике 3

Fig. 1. The distribution on the sizes of aggregates on the surface (according to AFM): a – the original polypropylene, б – polypropylene activated by epy method 1; в – original Dacron; г – Dacron activated by the method 3

Так из рис. 1 видно, что химическая активация образцов приводит к изменению рельефа поверхности и гранулометрического состава. Поверхность неактивированных ПП пленок характеризуется наличием крупных пиков и впадин, вы-

сота отдельных агрегатов достигает 10-45 мкм при диаметре 0,8-2,0 мкм (рис. 1а). В результате химической активации полимера происходит сглаживание рельефа поверхности, которое отчетливо видно на рис. 1б, где высота отдельных агрегатов

достигает 1,0-2,5 мкм при диаметре 0,5-1,0 мкм. Для образцов, активированных по методике 2, наблюдается аналогичная картина, высота отдельных агрегатов достигает 1,5-2,5 мкм при диаметре 0,1-0,3 мкм.

Для лавсановых пленок наблюдается аналогичный эффект. Высота отдельных агрегатов достигает 18,0-60,0 мкм при диаметре 0,3-2,0 мкм (рис. 1в) и 4,0-15,0 мкм при диаметре 1,0-5,0 мкм (рис. 1г). Как видно, химически активированные образцы обладают более ровной структурой поверхности как в случае микрогеометрии, так и в случае распределения глобулярных структур.

Из рис. 1 видно, что подобный анализ особенно полезен при исследовании образцов с неоднородными свойствами. Также исследования показали, что образование глобулярных структур при жидкофазном травлении полимеров обусловлено наличием в материале областей с повышенным содержанием поперечных связей, что вполне согласуется с литературными данными [22]. Однако серьезных изменений прочностных характеристик материалов в ходе химической обработки не происходит (потеря массы полимера не превышает 2%).

Конечным результатом такого процесса будет локальная активация отдельных участков поверхности полимерных матриц с образованием химически активных неоднородно гидроксилированных фрагментов, специфически связывающих молекулы порфирина и его металлокомплекса.

Посредством новых функциональных групп, образовавшихся на поверхности полимерных матриц, Р и CuP из их растворов в хлороформе. Определение количества иммобилизованных соединений проводилось по электронным спектрам поглощения на полосах: Р ($\lambda = 417$ нм, $\epsilon = 9,77 \cdot 10^4$ л/(моль·см)) и CuP $\lambda = 407$ нм, $\epsilon = 8,76 \cdot 10^4$ л/(моль·см)).

По данным, полученным из ЭСП, было рассчитано количество иммобилизованных частиц Р и CuP на поверхности полимерной матрицы (см. таблицу). Расчет поверхностной концентрации тетрапиррольных макрогетероциклов проводили по методике, приведенной в [23].

Как показали исследования, промывка образцов в хлороформе уменьшает интенсивность полос поглощения за счет удаления молекул, связанных с полимерной поверхностью слабыми силами физической адсорбции. Соотношение оптических плотностей полос поглощения в спектрах образцов после сорбции и после промывки изменяется в пределах 0,01-0,3 в зависимости от условий предварительной активации полимеров. На

основании полученных данных следует вывод, что иммобилизация Р происходит в основном за счет физической адсорбции. В случае металлокомплекса наблюдается другая картина. Так как наиболее активным в реакционном плане центром в CuP является металл, то в первую очередь стоит ожидать реакции с его участием. Вероятно, иммобилизации CuP на химически активированную поверхность полимерной матрицы происходит по типу экстракоординации [24]. В свою очередь, это предполагает ориентацию CuP параллельно поверхности полимерной матрицы.

Модифицированные материалы были протестированы на бактериостойкость по отношению к патогенной микрофлоре. Результаты данных исследований приведены в таблице.

Из таблицы видно, что модифицированные материалы обладают бактерицидными свойствами по отношению ко всем видам используемых патогенных микроорганизмов.

Как ожидалось, условия предварительной активации полимерных матриц, и условия иммобилизации сильно сказываются на эффективности связывания порфиринов с их поверхностью. Из полученных данных видно, что поверхностная концентрация привитого медного комплекса возрастает в 10 раз относительно поверхностной концентрации лиганда. Также наблюдается зависимость поверхностной концентрации привитого макроцикла от структуры полимерносителя (пленка или нетканый материал). Образцы, модифицированные медным комплексом, показывают вдвое большую бактерицидную активность, чем модифицированные лигандом. Однако можно отметить, что существенная зависимость бактерицидных свойств полученных материалов от поверхностной концентрации привитого МГЦ наблюдается до $\sim 7 \cdot 10^{-15}$ частиц/см².

Таким образом, в количественном отношении антибактериального вещества может оказаться настолько мало, что его отщепление никак не скажется на свойствах полимера-носителя, между тем его вполне достаточно для того, чтобы поражать патогенные микроорганизмы.

ВЫВОДЫ

Методом ИК МНПВО установлено, что химическая активация образцов приводит к изменению химической структуры приповерхностного слоя и образованию химически активных функциональных групп, посредством которых возможно присоединение порфирина и его металлокомплекса.

Таблица

Свойства поверхностно модифицированных полимерных материалов*
Table. Properties of surface-modified polymeric materials*

Материал	Методика активации	Условия иммобилизации	Условия испытаний	Поверхностная концентрация, частиц/ $\text{см}^2 \cdot 10^{-14}$	Диаметр** зоны подавления роста тест-культуры, мм			
					St.au.	E.c.	Bac.s.	Ps.ae.
3,7,13,17-тетраметил-2,8,12,18-тетраэтил-5,15-бис(4'-нитрофенил)порфина								
НЛВ	3	20°C, 12 ч	A	2,87	12	13	12	12
			Б	0,06	10	10	10	11
НПП	2	20°C, 12 ч	A	1,05	12	11	11	11
			Б	0,04	10	10	10	10
	50°C, 4 ч	A	0,87	12	12	12	11	
		Б	0,09	10	11	10	10	
ЛВ	3	20°C, 12 ч	A	1,10	11	12	12	12
			Б	0	Рост под образцом			
ПП	1	20°C, 12 ч	A	1,46	12	11	11	12
			Б	0	Рост под образцом			
	50°C, 4 ч	A	1,35	12	11	11	11	
		Б	0,06	10	10	10	10	
	2	50°C, 4 ч	A	1,25	11	12	11	11
			Б	0,04	10	10	10	10
3,7,13,17-тетраметил-2,8,12,18-тетраэтил-5,15-бис(4'-нитрофенил)порфиринат меди								
НЛВ	3	20°C, 12 ч	A	8,68	21	22	22	21
			Б	5,81	19	18	18	18
	50°C, 4 ч	A	17,97	24	24	22	22	
		Б	6,16	20	19	19	19	
НПП	2	20°C, 12 ч	A	2,52	18	18	18	17
			Б	2,10	18	18	17	17
	50°C, 4 ч	A	2,86	19	19	18	18	
		Б	2,51	18	18	18	18	
ПП	1	20°C, 12 ч	A	1,75	17	16	17	16
			Б	0,15	14	12	14	14
	50°C, 4 ч	A	1,80	17	17	17	16	
		Б	0,90	16	16	16	15	
	2	20°C, 12 ч	A	1,53	17	17	16	16
			Б	0,14	14	12	14	14
	50°C, 4 ч	A	2,52	18	18	18	18	
		Б	0,68	15	15	15	15	

Примечания: * Усредненные данные по 4 опытам, А – непосредственно после иммобилизации макрогетероцикла, Б – после отмыки образцов хлороформом. ** Здесь указывается в том числе и диаметр зоны, занимаемой полимерным образцом (~10 мм)

Notes: * the average data on 4 experiments, A - direct after immobilization of macroheterocycle, B - after cleaning by chloroform.

** Here diameter of the zone occupied by the polymer sample (~10 mm) is also indicated

Методом ACM установлено, что происходит сглаживание рельефа поверхности химически активированных полимеров, высота агрегатов снижается ~ в 10 раз.

Исследован процесс иммобилизации 3,7,13,17-тетраметил-2,8,12,18-тетраэтил-5,15-бис(4'-нитрофенил)порфирина и его медного комплекса на химически активированную поверхность полипропиленовых и лавсановых материалов. Выявлена зависимость поверхностной концентрации иммобилизованных соединений от условий предварительной активации полимеров.

По результатам проведенного микробиологического исследования установлено, что полученные материалы обладают выраженной антимикробной активностью.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда, соглашение № 14-23-00204 (исследование рельефа активированных полимеров и химической природы активированной поверхности) и в рамках выполнения Государственного задания Министерства образования и науки РФ вузом (микробиологические исследования).

ЛИТЕРАТУРА

1. Штильман М.И. Полимеры медико-биологического назначения. М.: ИКЦ Академкинига. 2006. 400 с.
2. Вавилова С.Ю., Гарасько Е.В., Парфенюк В.И., Чуловская С.А. Полипропиленовое термозакрепленное полотно с фунгицидными свойствами. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2014. Т. 57. Вып. 2. С. 87–90.
3. Горчакова В.М., Измайлов Б.А., Савинкин А.В., Осокина О.А. Разработка технологии нетканых материалов с антимикробными и ароматическими свойствами. *Хим. волокна*. 2005. № 2. С. 24–26.
4. Chiellini E., Chiellini F., Cinelli P., Ivanova-IIieva Biobased V. Biobased Polymeric Materials for Agriculture Applications. / Chapter in Biodegradable Polymers and Plastics. 2003. P. 185–210. DOI: 10.1007/978-1-4419-9240-6_13.
5. Akelah A. Polymeric Materials: Preparation and Properties. / Chapter in Functionalized Polymeric Materials in Agriculture and the Food Industry. 2013. P. 1–61. DOI: 10.1007/978-1-4614-7061-8_1.
6. Gebelein C.G., Cheng T., Cosmetic Y.V. Cosmetic, Pharmaceutical and Medical Polymer Applications — the Same Players in Different Games. / Chapter in Cosmetic and Pharmaceutical Applications of Polymers. 1991. P. 1–7. DOI: 10.1007/978-1-4615-3858-5_1.
7. Biomedical Materials. Ed. by R. Narayan. Springer Science+Business Media LLC. 2009. 566 p. DOI 10.1007/978-0-387-84872-3.
8. Khanjanzadeh H., Pirayesh H. Long term hygroscopic characteristics of polypropylene based hybrid composites with and without organo-modified clay. *Eur. J. Wood Prod.* 2013. V. 71. P. 211–218. DOI 10.1007/s00107-012-0661-4.
9. Генис А.В. Тенденции развития мирового и российского рынка полизилентерефталата. *Пластические массы*. 2009. № 7. С. 8 – 17.
10. Сирота А.Г. Модификация структуры и свойств полиолефинов. М.: Химии. 1969. 128 с.
11. Филимошкин А.Г., Воронин Н.И. Химическая модификация полипропилена и его производных. Томск: Изд-во Том. ун-та. 1988. 180 с.
12. Коифман О.И., Агеева Т.А. Порфиринополимеры. М.: Изд-во физ.-мат. литературы. 2006. 194 с.
13. Аверина Н.Г., Яронская Е.Б. Биосинтез тетрапирролов в растениях. Минск: Беларуская наука. 2012. 413 с.
14. Титов Д.В., Генинг М.Л., Цветков Ю.Е. Нифантьев Н.Э. Гликоконьюгаты порфиринов с углеводами: методы синтеза и биологическая активность. *Успехи химии*. 2014. Т. 83. № 6. С. 523–554.
15. Порфирины: спектроскопия, электрохимия, применение. Под ред. Н.С. Ениколопяна. М.: Наука. 1987. 384 с.
16. Кувшинова Е.М., Семейкин А.С., Колодина Е.А. Синтез, физико-химические и координационные свойства нитропроизводных 5,15-дифенилтетраметилтетраэтилпорфина. *ЖОХ*. 2012. Т. 82. № 3. С. 495–500.
17. Вершинина И.А., Горнухина О.В., Пимков И.В., Голубчиков О.А. Использование 5,10,15,20-тетракис(4'-карбоксифенил)порфирина и его кобальтового комплекса для модификации поверхности полипропиленовых материалов, активированных различными химическими способами. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2009. Т. 52. Вып. 11. С. 83–86.
18. Антонов Б.И., Борисова В.В., Волкова П.М. Лабораторные исследования в ветеринарии. Бактериальные инфекции: Справ. / Под ред. Б. И. Антонова. М.: Агропромиздат. 1986. 352 с.
19. Беллами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул. Пер. с англ. под ред. Ю.А. Пентина. М.: ИЛ. 1963. 592 с.

REFERENCES

1. Shtilman M.I. The polymers of biomedical destination. M.: IKC Akademkniga. 2006. 400 p. (in Russian).
2. Vavilova S.Yu., Garas'ko E.V., Parphenyuk V.I., Chulovskaya S.A. Polypropylene thermo- fasten linen with fungicidal properties. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2014. V. 57. N 2. P. 87-90 (in Russian).
3. Gorchakova V.M., Izmaylov B.A., Savinkin A.V., Osokina O.A. Development of technology of nonwovens with antimicrobial and aromatic properties. *Khim. Volokna*. 2005. N 2. P. 24-26 (in Russian).
4. Chiellini E., Chiellini F., Cinelli P., Ivanova-IIieva Biobased V. Biobased Polymeric Materials for Agriculture Applications. / Chapter in Biodegradable Polymers and Plastics. 2003. P. 185–210. DOI: 10.1007/978-1-4419-9240-6_13.
5. Akelah A. Polymeric Materials: Preparation and Properties. / Chapter in Functionalized Polymeric Materials in Agriculture and the Food Industry. 2013. P. 1–61. DOI: 10.1007/978-1-4614-7061-8_1.
6. Gebelein C.G., Cheng T., Cosmetic Y.V. Cosmetic, Pharmaceutical and Medical Polymer Applications — the Same Players in Different Games. / Chapter in Cosmetic and Pharmaceutical Applications of Polymers. 1991. P. 1–7. DOI: 10.1007/978-1-4615-3858-5_1.
7. Biomedical Materials. Ed. by R. Narayan. Springer Science+Business Media LLC. 2009. 566 p. DOI 10.1007/978-0-387-84872-3.
8. Khanjanzadeh H., Pirayesh H. Long term hygroscopic characteristics of polypropylene based hybrid composites with and without organo-modified clay. *Eur. J. Wood Prod.* 2013. V. 71. P. 211–218. DOI 10.1007/s00107-012-0661-4.
9. Genis A.V. Tendencies of development of world and Russian market of polyethylene terephthalate. *Plast. Massy*. 2009. N 7. P. 8-17 (in Russian).
10. Sirota A.G. The modification of structure and properties of polyolefins. M.: Khimya. 1969. 128 p. (in Russian).
11. Filimoshkin A.G., Voronin N.I. Chemical modification of polypropylene and its derivatives. Tomsk: Izd-vo Tom. Un-ta. 1988. 180 p. (in Rusian).
12. Koifman O.I., Ageeva T.A. Porphirinpolymers. M.: Izd-vo fiz.-mat. literature. 2006. 194 p. (in Russian).
13. Averina N.G., Yaronskaya E.B. Tetrapirroles biosynthesis in plants. Minsk: Belaruskaya navuka. 2012. 413 p. (in Russian).
14. Titov D.V., Gening M.L., Tsvetkov Yu.E., Nifantiev N.E. Glycoconjugates of porphyrins with carbohydrates: Methods of synthesis and biological activity. *Usp. Khimii*. 2014. V. 83. N 6. P. 523-554. DOI: 10.1070/RC2014v083n06ABEH004426. (in Russian).
15. Porphyrins: spectroscopy, electrochemistry, application. Ed. by N.S. Enikolopyan. M.: Nauka. 1987. 384 p. (in Russian).
16. Kuvshinova E.M., Semeikin A.S., Kolodina E.A. Synthesis, physicochemical and coordination properties of 5,15-phenyltetramethyltetraethylporphyrin nitro derivatives. *Russ. J. Gen. Chem.* 2012. V. 82. N 3. P. 488–493. DOI: 10.1134/S1070363212030218.
17. Vershinina I.A., Gornukhina O.V., Pimkov I.V., Golubchikov O.A. Use 5,10,15,20-tetrakis(4'-carboxyphenyl)porphyrin and it a cobalt complex for modification of surface of polypropylene materials, activated by various chemical ways. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2009. V. 52. N 11. P. 83-86 (in Russian).
18. Antonov B.I., Borisova V.V., Volkova P.M. Laboratory studies in veterinary medicine. Bacterial infection. Reference-book. Ed. by B.I. Antonov. M.: Agropromizdat. 1986. 352 p. (in Russian).

20. **Наканиси К.** Инфракрасные спектры и строение органических соединений. / Пер. с англ. под ред. А.А.Мальцева. М.: Мир. 1965. 216 с.
21. **Купцов А.Х., Жижин Г.Н.** Фурье-спектры комбинационного рассеяния и инфракрасного поглощения полимеров: Справ. М.: ФИЗМАТЛИТ. 2001. 656 с.
22. **Повстугар В.И., Кодолов В.И., Михайлова С.С.** Строение и свойства поверхности полимерных материалов. М.: Химия. 1988. 192 с.
23. **Горнухина О.В., Агеева Т.А., Голубчиков О.А.** Иммобилизация порфиринов на поверхности полипропиленовых пленок, модифицированных акриловой кислотой. *ЖОХ*. 2009. Т. 79. № 5. С. 832–837.
24. **Березин Б.Д.** Координационные свойства порфиринов и фталоцианинов. М.: Наука. 1978. 280 с.
19. **Bellamy L.J.** The infra-red spectra of complex molecules. London: Methuen & Co. Ltd. New York: John Wiley & Sons, Inc.
20. **Nakanishi K.** Infrared Absorption Spectroscopy. Tokyo: Nakokodo, Holden-Day. 1964. 223 p.
21. **Kuptsov A.H., Zhizhin, G.N.** Fourier-Raman spectra and infrared absorption of polymers: reference-book M.: FIZMATLIT. 2001. 656 p. (in Russian).
22. **Povstugar V.I., Kodolov V.I., Mikhaiylova S.S.** The structure and surface properties of polymeric materials. M: Khimya. 1988. 192 p. (in Russian).
23. **Gornukhina O.V., Ageeva T.A., Golubchikov O.A.** Immobilization of porphyrins on the surface of polypropylene films modified with acrylic acid. *Rus. J. Gen. Chem.* 2009. V. 79. N 5. P. 1004–1009. DOI:10.1134/S1070363209050247.
24. **Berezin B.D.** Coordination properties of porphyrins and phthalocyanines. M.: Nauka. 1978. 280 p. (in Russian).

Поступила в редакцию 30.06.2016
Принята к опубликованию 05.09.2016

Received 30.06.2016
Accepted 05.09.2016

Для цитирования:

Митрофанов А.В., Мизонов В.Е., Tannous K., Camelo A. Теоретическое исследование периодического циркуляционного псевдоожижения. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2016. Т. 59. Вып. 11. С. 92–99.

For citation:

Mitrofanov A.V., Mizonov V.E., Tannous K., Camelo A. Theoretical study of the batch circulating fluidization. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2016. V. 59. N 11. P. 92–99.

УДК 621.927

А.В. Митрофанов, В.Е. Мизонов, К. Tannous, A. Camelo

Андрей Васильевич Митрофанов, Вадим Евгеньевич Мизонов (✉), Arnold Camelo (Колумбия)
Кафедра прикладной математики, Ивановский государственный энергетический университет,
Рабфаковская 34, 153003 Иваново, Россия
E-mail mizonov46@mail.ru (✉)

Katya Tannous

Chemical Engineering School, University of Campinas, Av. Albert Einstein, 500 (Cidade Universitária)
13083-852 - Campinas-SP, Brazil
E-mail: katia@feq.unicamp.br

ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПЕРИОДИЧЕСКОГО ЦИРКУЛЯЦИОННОГО ПСЕВДООЖИЖЕНИЯ

Целью исследования была разработка простой, но информативной модели, позволяющей оценить распределение концентрации частиц и их потоки в периодическом циркуляционном псевдоожиженненом слое. Для этой цели использовалась ячеичная модель, базирующаяся на теории цепей Маркова. Подъемная и опускная части аппарата с циркуляционным псевдоожиженным слоем были представлены одномерными цепями ячеек идеального перемешивания. Эволюция содержания частиц в ячейках описана матрицами переходных вероятностей, разных для подъемной и опускной зон. Считалось, что эти переходные вероятности зависят от текущего содержания частиц в ячейках. Верхние ячейки цепей связаны через сепаратор, отделяющий частицы от газа, который мог быть идеальным или неидеальным, а нижние ячейки – через клапан, контролирующий поток частиц из опускной части в подъемную. Основной целью численных экспериментов с моделью было оценить переходные и установившиеся процессы с учетом взаимного влияния псевдоожижения частиц в подъемной части и их движения вниз в опускной части. Показано, что в некоторых интервалах изменения параметров процесса циркуляционный контур очень чувствителен к ним, а в некоторых интервалах – нет. Также исследован случай изменения скорости седиментации частиц с течением времени, и показано, что это изменение оказывает сильное влияние на эволюцию параметров процесса.

Ключевые слова: псевдоожижение, циркуляционный псевдоожиженный слой, цепь Маркова, скорость газа в свободном объеме слоя, скорость седиментации частиц, вектор состояния, матрица переходных вероятностей, кратность циркуляции

A.V. Mitrofanov, V.E. Mizonov, K. Tannous, A. Camelo

Andrey V. Mitrofanov, Vadim E. Mizonov (✉), Arnold Camelo (Colombia)

Department of Applied Mathematics, Ivanovo State Power Engineering University,
Rabfakovskaya st., 34, Ivanovo, 153003, Russia
E-mail mizonov46@mail.ru (✉)

Katia Tannous

Chemical Engineering School, University of Campinas, Av. Albert Einstein, 500 (Cidade Universitária)
13083-852 - Campinas-SP, Brazil
E-mail: katia@feq.unicamp.br

THEORETICAL STUDY OF THE BATCH CIRCULATING FLUIDIZATION

The objective of the study is to develop a simple but informative model to estimate the particle concentration distribution and their flows in a batch circulating fluidized bed. A cell model based on the theory of Markov chains is used for that. The riser and downer of the circulating fluidized bed apparatus are presented as 1D arrays of perfectly mixed cells. The evolution of particle content in the cells is controlled by the matrixes of transition probabilities, which are different for the riser and downer. It is supposed that these transition probabilities depend on the particle content in the cells. The upper cells of the chains are connected through a gas-solid separator, which can be perfect or not, and the bottom cells are connected through a valve that controls the particle flow from the downer to the riser. The key objective of the numerical experiments with the model was to estimate the transient and steady-state processes in such apparatus taking into account the interference of the processes of particle fluidization in the riser and their downward motion in the downer. In some intervals of the process parameters variation the circulation loop was shown to be very sensitive to them, and in some intervals it is not. The case of time-varying settling velocity of particles was examined too, and it was shown that this variation had the large influence on the process parameters evolution.

Key words: fluidization, circulating fluidized bed, Markov's chain, superficial velocity, particle settling velocity, state vector, transition probabilities matrix, circulation ratio

INTRODUCTION

Fluidized bed reactors are widely used in the chemical and other industries. Development of computer technologies gave an impulse to modeling the process for engineering practice. However, the complexity of the process brought about a broad variety of approaches to modeling it. The comparative analysis of different approaches is presented in our paper [1]. This paper gives preference to the approach based on the theory of Markov chains. It particularly emphasizes the fact that the theory of Markov chains is native to many processes in particle technology. The theory of Markov chains investigates the evolution of probabilities distribution in a sample space, and a real process with particulate solids investigates the evolution of particles distribution over operating volume, or over any other property of the particles. The matrix of

transition probabilities, which is the main operator of this theory, can be compared to a mathematical image of a real process. This approach was successfully used in [2,3] and by some other authors to describe the process of fluidization but the broadest range of its application in particle technology is presented in [4,5]. However, the cited works dealt with the single stage reactors while the circulating fluidized bed reactors are of high industrial importance too. Such reactors allow intensifying the interphase exchange by means of higher gas velocity that is impossible for usual fluidized bed reactors because all particles can be blown out from the bed. A circulating fluidized bed reactor consists of the following main parts: the raiser (the fluidized bed reactor itself), the separator that separates the particulate phase from a fluidizing gas and directs the phase to the downer, the downer,

in which particles move down, and the valve that controls the particle flow from the downer to the bottom of the riser. Thus, the particles can circulate in the apparatus and stay inside it as long as necessary no matter how high the gas velocity in the riser is.

The constantly developing fluidized combustion technology has become competitive with the conventional pulverized coal combustion. Circulating fluidized bed boilers can be a good alternative to pulverized coal boilers due to their robustness and lower sensitivity to the fuel quality. However, appropriate engineering tools that can be used to model and optimize the construction and operating parameters of a circulating fluidized bed reactor still require development [6].

The paper [7] focuses on developing a new comprehensive correlation for better prediction of the solids concentration in the fully developed region of co-current upward gas–solid flow in circulating fluidized bed risers. It is shown that the correlation works well for a wide range of operating conditions, particle properties and riser diameters. However, the interconnection between the riser and downer, the particulate phase circulates in which, and the efficiency of a gas–solid separator were not examined.

A relatively novel hybrid Euler–Lagrange approach to model the dense gas–solid flow combined with a combustion process in a large-scale industrial circulating fluidized bed boiler is presented in [6]. Despite of the fact that calculated results are in good correlation with the industrial experimental data, the circulation itself and its influence on the hydrodynamic state of the apparatus were not objectives of the study in this work.

The experimental study of drying solid materials in the riser of circulating fluidized bed covering a wide range of operating parameters is described in [8]. The effects of initial moisture content, temperature and flow rate of the heating medium, and solid circulation rate on rate of drying was critically examined. It has been observed that the solid materials used in this study exhibits a falling rate period of drying, and the rate of drying is influenced by the temperature and flow rate of the heating medium, solids circulation rate and initial moisture content. The process of circulation was really taken into account in this work but it was a pure experimental study without an attempt to involve any theory.

The interesting experimental work is described in [9] where a phase Doppler particle analyzer was used to measure particle concentration distribution in the riser of circulating fluidized bed. The results help to understand better the local structure of fluidization but, again, only the riser was investigated.

Analysis of the mentioned above and many other publications allow making the conclusion that the circulating fluidized bed is the objective of many research works. However, these works are mostly devoted to experimental (more seldom theoretical) investigation of the process in separate parts of a fluidized bed reactor, and practically never to investigation the circulating loop itself (in particular, to the degree of circulation). Thus, the interference of the process in the riser and downer remains not examined. On the other hand, it is known that in a closed milling circuit this interference can lead to principal changed in the circuit functioning [10]. In particular, the stability of circulation can be lost, and blockage of the mill can happen. Therefore the study of circulating fluidized bed from this viewpoint is an actual scientific and technical problem.

THEORY

The circulating fluidized bed reactor is presented schematically in Fig. 1, left. It consists of the fluidized bed reactor proper 1 with a gas distributor at the bottom (the riser), the gas–solid separator 2, the tube, in which particles move downward (the downer) 3, and the valve 4 that controls the particulate flow to the riser bottom. The gas flow fluidizes the particulate solids, and if its velocity is high enough, particles reach the top of the riser. The separator separates them from the gas and directs them to the top of the downer where they, after falling down, move through the valve to the riser bottom forming the circulation loop.

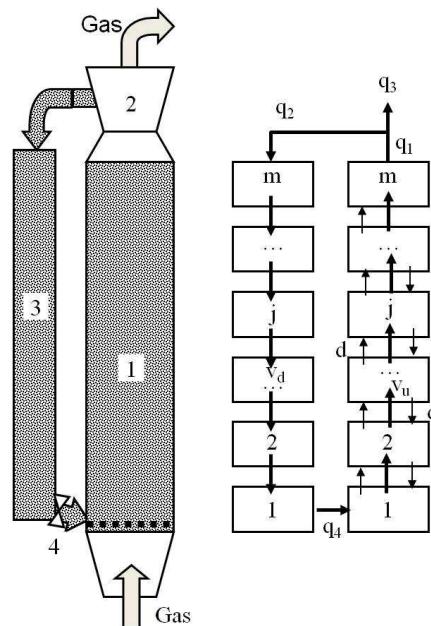


Fig. 1. Schematic presentation of a circulating fluidized bed (left) and its cell model (right)

Рис. 1. Схема циркулирующего псевдоожиженного слоя (слева) и его ячеичная модель (справа)

The structure of the cell model of the process is shown in Fig. 1, right. The riser and downer are presented as two one-dimensional arrays of m perfectly mixed cells. The particle content distribution over a chain can be described by the column state vector $\mathbf{S} = \{S_j\}$ of the size $m \times 1$. The state of the process is observed at discrete moments of time $t_k = (k - 1)\Delta t$ where Δt is the transition duration, and k is the transition number that can be interpreted as the discrete analogue of time. In this case, the evolution of the particle content distribution can be described by the recurrent matrix equation:

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

where \mathbf{P} is the matrix of transition probabilities that distributes S_j over the cells at each time transition. The j -th column of it belongs to the j -th cell and contains the transition probabilities to go to the neighboring cells and to stay within this cell. These probabilities have the symmetrical part d that is related to the pure quasi-diffusion and the non-symmetrical part v caused by particle transportation by the gas flow. The values of d and v can be calculated as: $d = D\Delta t/\Delta x^2$, $v = V\Delta t/\Delta x$ where D is the dispersion coefficient, V is the velocity of particle motion, Δx is the cell height. Thus, the matrix \mathbf{P} is a tri-diagonal matrix. The matrix for the riser differs from the one for the downer, and the processes are to be examined separately.

The process in the riser

It transforms the state vector \mathbf{S}_r of the riser. The basic form of the matrix for the riser \mathbf{P}_r belongs to the closed ergodic chain. Its elements can be calculated as follows:

$$P_{r,j,j+1}^k = v_j^k \left(1 - \frac{S_{r,j+1}^k}{S_{\max}}\right) e + d, \quad j=1, \dots, m-1 \quad (2)$$

$$P_{r,j+1,j}^k = \left|v_j^k\right| \left(1 - \frac{S_{r,j}^k}{S_{\max}}\right) (1 - e) + d, \quad j=1, \dots, m-1 \quad (3)$$

$$P_{r,j,j}^k = 1 - \sum_{i=1, i \neq j}^m P_{r,i,j}^k, \quad i=1, \dots, m, \quad (4)$$

where $e = 1$ if $v_j^k > 0$ and $e = 0$ if $v_j^k < 0$.

Here, v_j^k is the rate of particles motion in the j -th cell. This is the difference between the upward gas velocity and particle settling velocity v_s . However, if the gas superficial velocity is equal to w_s (the gas velocity in the empty riser), the velocity of flow around particles in higher than w_0 due to smaller hydraulic section because of the presence of particles in the cell.

Suppose that each cell can contain the maximum volume S_{\max} of dense packed particles and their porosity in this state is equal to ε . In this case the value of v_j^k can be calculated as:

$$v_j^k = w_s \left(\frac{1}{1 - \varepsilon \frac{S_j^k}{S_{\max}}} - \frac{v_s^k}{w_0} \right) \quad (5)$$

However, this velocity coincides with the corresponding transition probability only if the particulate outflow from the cell j occurs into an empty neighboring cell. If the neighboring cell is filled with particles the transition occurs only into the void volume in the cell. This factor is taken into account by the multiplier in the parenthesis in Eqs. (2, 3). If the neighboring cell is completely filled with particles, the transition into it becomes forbidden. Thus, the evolution of the state vector in the closed chain for the riser after the k -th time transition is described by the recurrent matrix equation

$$\mathbf{S}_r^{k+1} = \mathbf{P}(\mathbf{S}_r^k) \mathbf{S}_r^k, \quad (6)$$

where the transition matrix is state dependent, i.e., the model is non-linear.

The outflow from the upper cell m of the riser (i.e., the part of particles that leaves it during one time transition) is to be calculated separately:

$$q_l^{k+1} = S_{r,m}^{k+1} v_m^k$$

After that, the state $S_{r,m}^{k+1}$ becomes

$$S_{r,m}^{k+1} := S_{r,m}^{k+1} - q_l^{k+1}, \quad (7)$$

where $: =$ is the assignment operator.

This flow q_l^{k+1} goes to the separator, in which its part φ leaves the apparatus, and the part $(1-\varphi)$ goes to the upper cell of the downer ($\varphi = 0$ for the perfect separator).

The process in the downer

It transforms the state vector \mathbf{S}_d of the downer. The basic form of the matrix for the riser \mathbf{P}_d belongs to the closed ergodic chain. The only difference between the processes is that there is no upstream gas flow in the downer, and particles move down with their settling velocities. The elements of the matrix \mathbf{P}_d can be calculated as follows:

$$P_{d,j,j+1}^k = d, \quad j=1, \dots, m-1 \quad (8)$$

$$P_{d,j+1,j}^k = v_s^k \left(1 - \frac{S_{d,j}^k}{S_{\max}}\right) + d, \quad j=1, \dots, m-1 \quad (9)$$

$$P_{d,j,j}^k = 1 - \sum_{i=1, i \neq j}^m P_{d,i,j}^k, \quad i=1, \dots, m \quad (10)$$

The bottom cell of the downer is connected with the bottom cell of the riser through the regulated valve. This valve takes the z -th part of particles in the cell 1 of the downer and directs it into the cell 1 of the riser. Thus, we get:

$$q_4^{k+1} = S_{d,1}^{k+1} z \quad (11)$$

$$S_{d,l}^{k+1} := S_{d,l}^{k+1} - q_4^{k+1} \quad (12)$$

$$S_{u,l}^{k+1} := S_{u,l}^{k+1} + q_4^{k+1}, \quad (13)$$

where $:=$ is the assignment operator.

Eqs. (11)-(13) close the circulation loop and allow calculating the particle content distribution in the entire system.

RESULTS AND DISCUSSION

The objective of the section is to show in numerical experiments how the model works.

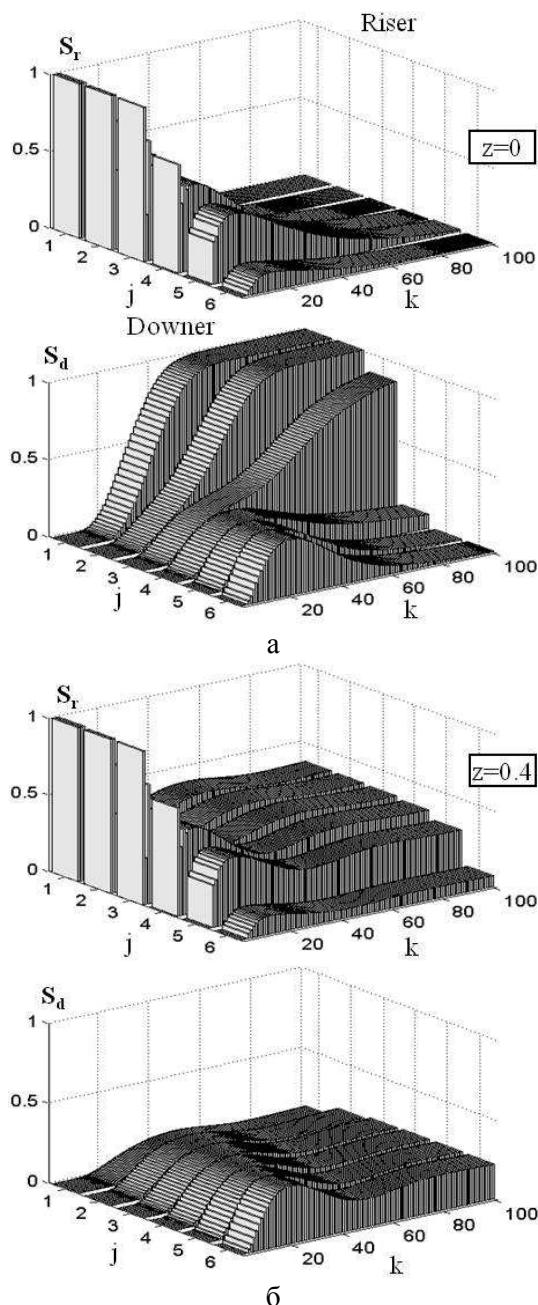


Fig. 2. Particle content distribution at closed ($z=0$) and partly open ($z=0.4$) valve: $w_s=0.4$; $v_s=0.3$; $d=0.1$

Рис. 2. Распределение содержания частиц при закрытом ($z=0$) и частично открытом кране ($z=0.4$): $w_s=0.4$; $v_s=0.3$; $d=0.1$

Fig. 2 illustrates the evolution of particle content distribution in the riser and downer at closed and partly open valve.

The calculations were done for $m=6$ cells. Initially, the particles occupy 3 cells at the bottom of the riser. After beginning of gas supply the bed in the riser expands, reaches the top cell 6, and begins to enter to the top of the downer, in which the particles move down to its bottom. If the valve is closed (the upper graphs) the bed should transit to the bottom of the riser little by little. It can be seen at the graphs: the riser is actually empty but the bottom of the downer is almost fully filled with particles; only small part of them had no enough time to settle.

If the valve is partly or fully open (the lower graphs), the circulation begins, and the steady-state distribution comes asymptotically. The kinetics of the process can be seen at the graph. The steady-state distribution is being reached when the flows q_2 and q_4 become practically equal. The graph of these flows variation with time is shown in Fig. 3.

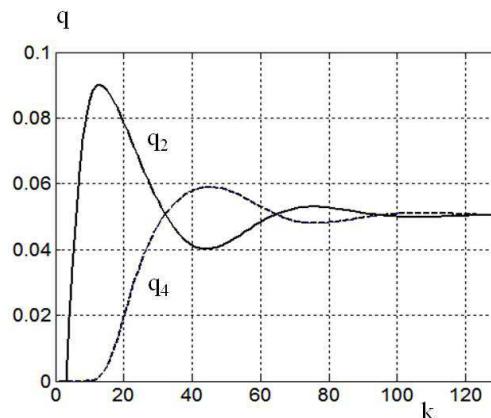


Fig. 3. Stabilization of outflows from the riser and downer:
 $w_s = 0.4$; $v_s = 0.3$; $d = 0.1$; $z = 0.4$

Рис. 3. Стабилизация выходящих потоков в кипящем слое и взваре: $w_s = 0.4$; $v_s = 0.3$; $d = 0.1$; $z = 0.4$

It can be seen that stabilization of outflows from the riser and downer goes like damped oscillations with time delay of one graph with respect to another. The process is practically stabilized after 130 time transitions.

The steady-state hold-up in the riser Q_r and downer Q_d can be calculated as follows:

$$Q_r = \sum_{j=1}^m S_{r,j}^\infty \quad \text{and} \quad Q_d = \sum_{j=1}^m S_{d,j}^\infty \quad (14)$$

and the ratio

$$K_c = \frac{Q_d}{Q_r} \quad (15)$$

can be called as the degree of circulation.

Fig. 4 shows how the degree varies with the gas flow velocity at various position of the valve. The fluidization begins at $w_s = 0.122$; at lower velocity the particles remain in the dense packed state. Until $w_s = 0.212$ the bed expands but still remains within the riser. At higher velocity the circulation begins, and at partly or fully open valve the system reaches the steady state. It is clear physically that the more valve is closed the higher degree of circulation is. For instance, at $z = 0.1$ and $w_s = 0.45$ the degree of circulation $K_c = 1$, i.e., the riser and downer contain equal amount of particles. On the other hand, the degree of circulation grows with the growing gas flow velocity. It is also clear because at high gas velocity the particles pass the riser quickly but they are settling in the downer with the same settling velocity, i.e., the rate of their settling does not grow with the growth of w_s .

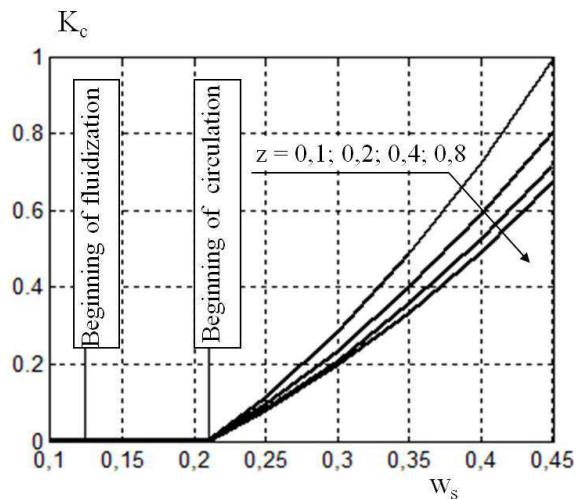


Fig. 4. Influence of the gas flow velocity on the degree of circulation at various z : $v_s=0.3$; $d=0$

Рис. 4. Влияние скорости газового потока на степень циркуляции при различных z : $v_s=0.3$; $d=0$

If the separator is imperfect, the bed loses particles. Fig. 5a-c illustrates how the flows q_2 and q_4 vary with time at different value of φ . Fig. 5a repeats the graph in Fig. 3 because $\varphi = 0$ in this case, and the system reaches the steady-state circulation. However, if $\varphi \neq 0$, the both flows gradually decrease with time tending to zero asymptotically (Fig. 5b,c). It means that asymptotically the bed loses all particles that were loaded into it, the higher φ , the faster at that. At last, Fig. 5d how the hold-up in the riser decreases with time at different value of φ .

The particle settling velocity can vary with time due to thermal or chemical treatment of particles. For example, wet mineral porous particles can change their mass during drying practically without changing their diameter. It means that their effective density

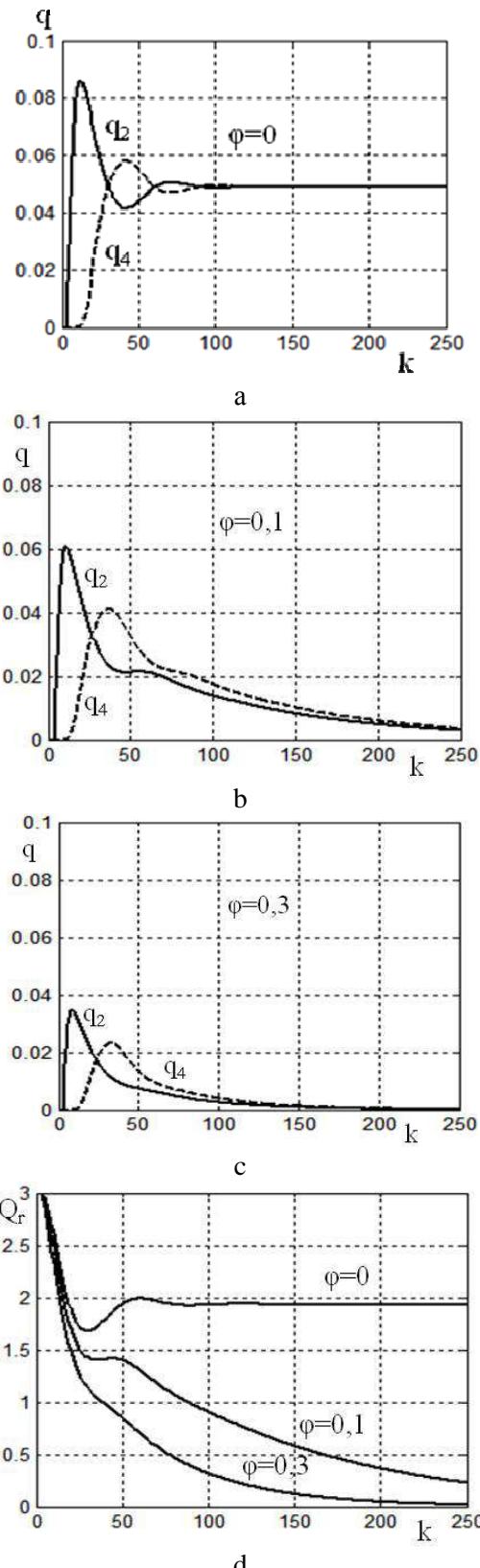


Fig. 5. Variation of outflows from the riser and downer at different values of φ (a-c) and variation of the hold-up in the riser (d): $w_s=0.4$; $v_s=0.3$; $d=0.1$; $z=0.4$

Рис. 5. Изменение выходных потоков в кипящем слое и возврате при различных значениях φ (а-с) и изменения задержки в вертикальном трубопроводе (д): $w_s=0.4$; $v_s=0.3$; $d=0.1$; $z=0.4$

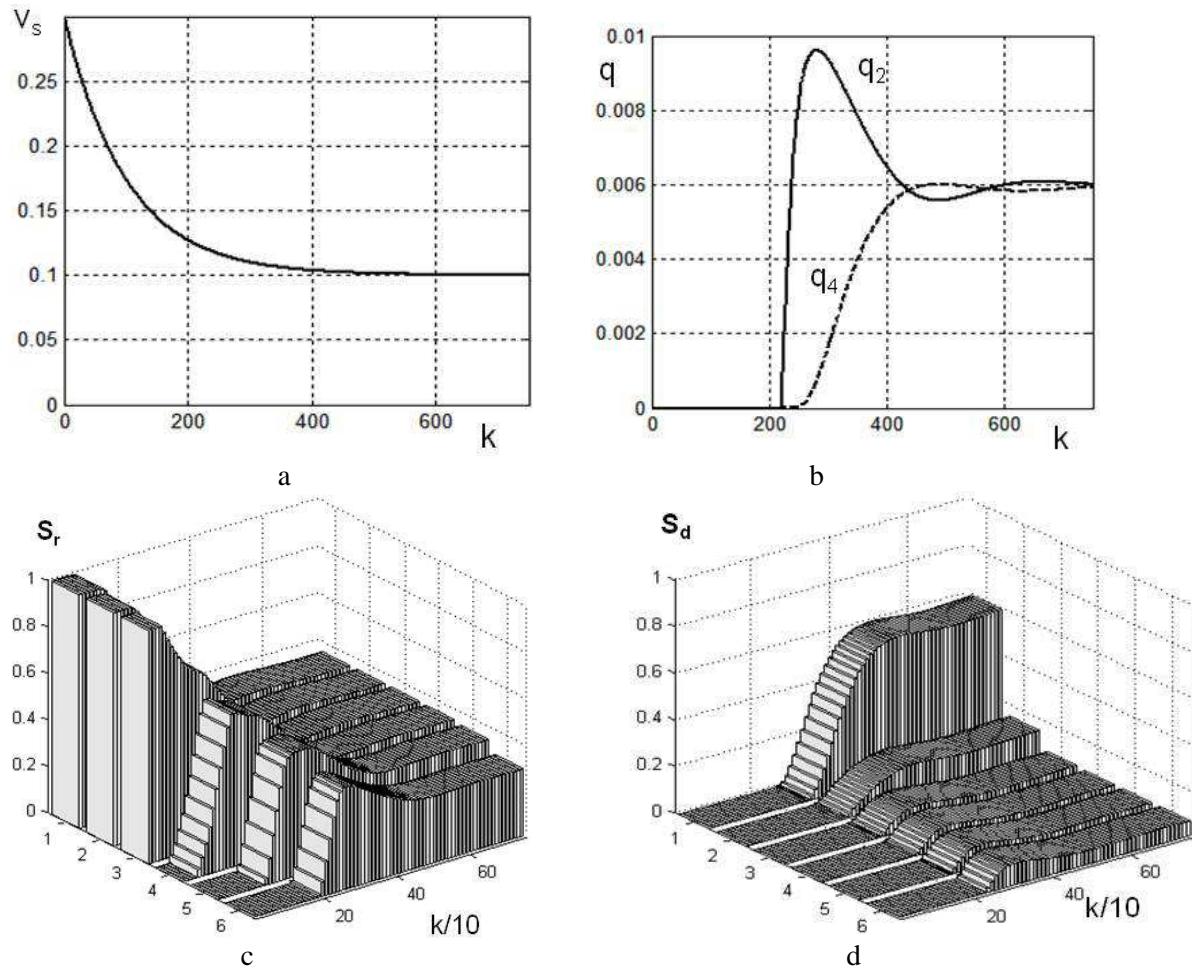


Fig. 6. Process with variable settling velocity: a) settling velocity versus time; b) outflows from the riser and downer; c) evolution of particle content distribution in the riser; d) evolution of particle content distribution in the downer: $w_s=0.1$; $d=0.1$; $z=0.01$

Рис. 6. Процесс с переменной скоростью осаждения: а) скорость осаждения как функция времени; б) выходящие потоки из кипящего слоя и возврата; в) эволюция распределения содержания частиц в кипящем слое; г) эволюция распределения содержания частиц в возврате: $w_s=0.1$; $d=0.1$; $z=0.01$

changes during drying that leads to decreasing of their settling velocity. Suppose that the settling velocity varies with time according to the following formula

$$v_s^k = v_{s1} + (v_{s1} - v_{s2})e^{-b(k-1)}, \quad (16)$$

where v_{s1} and v_{s2} is the initial and asymptotical settling velocity, b is the proportional coefficient.

An example of modeling of such process kinetics is shown in Fig. 6 where the following parameters of the process were used: $v_{s1} = 0.3$, $v_{s2} = 0.1$, $b = 0.01$, $d = 0.1$, $z = 0.01$, $\varphi = 0$ and $w_s = 0.1$ that was taken small enough to demonstrate all specific feature of the process. Fig. 6a simply illustrates how the settling velocity varies with time. It can be seen from Fig. 6c that the bed remains in the dense packed state during 40 time transitions because the settling velocity is much higher than the local gas flow velocity. After 40 time transitions fluidization begins, and the bed expands gradually without circulation until $k = 215$. At

this moment of time the bed reaches the upper cell of the riser and the circulation begins. After that the system gradually transits to the steady-state that corresponds to the asymptotical settling velocity equal to 0.1. Stabilization of outflows from the riser and downer is shown in Fig. 6b.

Thus, the proposed Markov chain model of circulating fluidized bed allows describing practically all characteristics of the process that are needed for industrial application both for the transient and steady-state conditions.

CONCLUSIONS AND PERSPECTIVES

The Markov chain model proposed earlier for a direct flow fluidized bed reactor [1] is generalized to the case of circulating fluidized bed reactor, which can be found in many industries. This model deals with the reactor as a system with distributed parameters and allows describing the transient and steady-

state processes in the bed for particulate solids of constant and variable properties. The apparent advantage of such cell models is low computational time. It takes several minutes to calculate a transient process until it reaches a steady-state (if exists). It opens the way of fast comparison of various variants of the process at different regime and design parameters to find the most appropriate ones for industrial design. The prospective of the model development is its generalization to the case of polydispersed particulate solids and different conditions of particle settling velocity variation in the riser and downer.

ACKNOWLEDGEMENT

This work is supported by the Russian Foundation for Basic Research (project 15-08-01684).

REFERENCES

1. **Mizonov V., Mitrofanov A., Ogurtsov A., Tannous K.** Modeling of Particle Concentration Distribution in a Fluidized Bed by Means of the Theory of Markov Chains. Part. Sci. Technol. 2014. V. 32. N 2. P. 171-178. DOI:10.1080/02726351.2013.839016.
2. **Berthiaux H., Mizonov V.** Applications of Markov Chains in Particulate Process Engineering: A Review. *Canadian J. Chem. Eng.* 2004. V. 85. P. 1143–1168. DOI:10.1002/cjce.5450820602.
3. **Berthiaux H., Mizonov V., Zhukov V.** Application of the theory of Markov chains to model different processes in particle technology. *Powder Technol.* 2005. V. 157. P. 128–137. DOI:10.1016/j.powtec.2005.05.019.
4. **Dehling H.G., Hoffmann A.C., Stuut H.W.** Stochastic models for transport in a fluidized bed. *SIAM J. Appl. Math.* 1999. V. 60. P. 337–358. DOI:10.1137/S0036139996306316.
5. **Dehling H.G., Dechsiri C., Gottschalk T., Wright C., Hoffmann A.C.** A stochastic model for mixing and segregation in slugging fluidized beds. *Powder Technol.* 2007. V. 171. P. 118–125. DOI:10.1016/j.powtec.2006.10.008.
6. **Adamczyka W.P., Wecel G., Klajny M., Kozolub P., Klimanek F., Bialecki R.A.** Modeling of particle transport and combustion phenomena in a large-scale circulating fluidized bed boiler using a hybrid Euler–Lagrange approach. *Particuology*. 2014. V. 16. P. 29–40. DOI:10.1016/j.partic.2013.10.007.
7. **Qi X., Zhu J., Huang W.** A new correlation for predicting solids concentration in the fully developed zone of circulating fluidized bed risers. *Powder Technol.* 2008. V. 188. P. 64–72. DOI:10.1016/j.powtec.2008.03.012.
8. **Balasubramanian N., Srinivasakannan C.** Drying of granular materials in circulating fluidized beds. *Adv. Powder Technol.* 2007. V. 18. P. 135–142. DOI:10.1163/156855207780208600.
9. **Van den Moortel T., Azario E., Santini R., Tadrist L.** Experimental analysis of the gas–particle flow in a circulating fluidized bed using a phase Doppler particle analyzer. *Chem. Eng. Sci.* 1998. V. 53. N 10. P. 1883–1899. DOI:10.1016/S0009-2509(98)00030-X.
10. **Mizonov V., Zhukov V., Korovkin, A., Berthiaux H.** On Possible Instability of Throughputs in Complex Milling Circuits. *Chem. Eng. Process.* 2005. V. 44. P. 267–272. DOI:10.1016/j.cep.2004.02.021.

Поступила в редакцию 01.06.2016
Принята к опубликованию 05.09.2016

Received 01.06.2016
Accepted 05.09.2016

Для цитирования:

Комиссарова М.Р., Кусманов С.А., Белкин П.Н., Дьяков И.Г., Парфенюк В.И. Влияние состава электролита на поверхностные свойства титанового сплава ВТ6 при анодной электролитно-плазменной цементации. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2016. Т. 59. Вып. 11. С. 100–105.

For citation:

Komissarova M.R., Kusmanov S.A., Belkin P.N., Dyakov I.G., Parfenyuk V.I. Effect of electrolyte composition on surface properties of alpha- and beta-titanium alloy after its plasma electrolytic carburizing. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2016. V. 59. N 11. P. 100–105.

УДК 621.785.52

М.Р. Комиссарова, С.А. Кусманов, П.Н. Белкин, И.Г. Дьяков, В.И. Парфенюк

Мария Романовна Комиссарова, Павел Николаевич Белкин, Илья Геннадьевич Дьяков

Кафедра общей и теоретической физики, Костромской государственный университет им. Н.А. Некрасова, ул. 1 Мая, 14, Кострома, Российская Федерация, 156961

E-mail: mariya.komissarova.93@mail.ru, belkinp@yandex.ru, igdyakov@mail.ru

Сергей Александрович Кусманов (✉), Владимир Иванович Парфенюк

Кафедра химии, Костромской государственный университет им. Н.А. Некрасова, ул. 1 Мая, 14, Кострома, Российская Федерация, 156961

E-mail: sakusmanov@yandex.ru (✉), vip@isc-ras.ru

ВЛИЯНИЕ СОСТАВА ЭЛЕКТРОЛИТА НА ПОВЕРХНОСТНЫЕ СВОЙСТВА ТИТАНОВОГО СПЛАВА ВТ6 ПРИ АНОДНОЙ ЭЛЕКТРОЛИТНО-ПЛАЗМЕННОЙ ЦЕМЕНТАЦИИ

Показана возможность повышения сопротивления поверхности титанового сплава ВТ6 коррозии и износу с помощью анодной электролитно-плазменной цементации. Выявлено влияние состава электролита на характер диффузионного насыщения и окисления поверхности, которые определяют способность поверхности к сопротивлению коррозии и износу. Коррозионная стойкость цементованного титанового сплава связана с образованием защитного оксидного слоя, а повышение износостойкости вызвано приработываемостью оксидного слоя и твердостью диффузионного подслоя.

Ключевые слова: титановый сплав ВТ6, электролитно-плазменная обработка, микротвердость, сопротивление коррозии, износостойкость

УДК 621.785.52

M.R. Komissarova, S.A. Kusmanov, P.N. Belkin, I.G. Dyakov, V.I. Parfenyuk

Mariya R. Komissarova, Pavel N. Belkin, Ilya G. Dyakov

Department of General and Theoretical Physics, Nekrasov Kostroma State University, 1 May st., 14, Kostroma, 156961, Russia

E-mail: mariya.komissarova.93@mail.ru, belkinp@yandex.ru, igdyakov@mail.ru

Sergei A. Kusmanov (✉), Vladimir I. Parfenyuk

Department of Chemistry, Nekrasov Kostroma State University, 1 May st., 14, Kostroma, 156961, Russia
E-mail: sakusmanov@yandex.ru, vip@isc-ras.ru (✉)

EFFECT OF ELECTROLYTE COMPOSITION ON SURFACE PROPERTIES OF α - AND β -TITANIUM ALLOY AFTER ITS PLASMA ELECTROLYTIC CARBURIZING

This study is devoted to enhance of wear and corrosion resistance of titanium alloy using plasma electrolytic carburizing in different electrolytes. An X-ray diffractometer and an optical microscope were used to characterize the phase composition of the modified layer and its surface morphology. The hardness of the treated and untreated samples was measured using a micro-hardness tester. The wear of the samples was measured using ball-disk friction under lubricated and dry testing conditions. The effects of electrolyte composition on corrosion resistance of the PEC samples were examined by means of potentiodynamic polarization in a solution of sodium sulfate. Anode carburizing of VT6 titanium alloy in electrolytes containing ammonium chloride, acetone, glycerol, sucrose, and ethylene glycol results in formation of surface layer with TiO_2 (rutile) and solid solution of carbon in titanium. The solid solution formation is confirmed by increase in the micro hardness of diffusion layer. Maximal micro hardness of carburized titanium alloy (450 HV) is reached in the glycerol-based electrolyte after treatment at 900 °C during 5 min. Similar value of micro hardness is observed for the carburizing in acetone-based electrolyte, the lower one for electrolyte containing sucrose. The minimal micro hardness is obtained using the ethylene glycol-based solution. This series of electrolytes are corresponded to their saturation ability. The positive effect of the oxide layer on the corrosion resistance of the material in Ringer's solution is shown. The most decrease in the corrosion current density (2.5 times) and shift of corrosion potential to positive direction from -0.277 V to -0.118 V were established for carburizing in the acetone-based electrolyte owing to protective action of oxide layer. The shift of corrosion potential and reduction of corrosion current density are observed after carburizing in electrolytes containing glycerol or ethylene glycol in a lesser degree. The use of sucrose-based electrolyte leads to increase in the corrosion current density. The results of wear lubricant testing show that wear resistance of titanium samples enhances after carburizing in all electrolytes. The most diminishment of weight loss after testing from 28 mg to 0.3 mg is measured for treatment in electrolyte containing ethylene glycol. Similar value of weight loss is obtained for the carburizing in sucrose-based electrolyte (0.5 mg) and electrolytes containing glycerol (0.9 mg) or acetone (0.7 mg). No correlation between the wear rate and surface micro hardness was found. We can suppose that increase in the wear resistance is associated not only with hardness of diffusive sub-layer but also with good running-in of external layer enriched by titanium oxide.

Key words: alpha- and beta-titanium alloy, plasma electrolytic treatment, micro hardness, wear and corrosion resistance

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время имеется значительный интерес к методам химико-термической обработки титановых сплавов, поверхностные свойства которых могут быть улучшены оксидированием, цементацией и азотированием [1]. Электролитно-плазменная цементация имеет свои преимущества, прежде всего, высокую скорость обработки и низкую стоимость.

Показано, что катодная цементация титана с помощью импульсного тока приводит к повышению коррозионной стойкости. Цементация выполнялась в электролите, содержащем 1100 г/л глицерина при 600 В (коэффициент заполнения 40%) в течение 10-60 мин [2]. Аналогичные ре-

зультаты получены при катодной цементации сплава Ti-48Al-2Cr-2Nb с применением прямоугольных импульсов разных частот и коэффициентов заполнения в глицериновом электролите [3]. Плотность тока коррозии цементованных образцов составила 0,1 мА/см² при частоте 1000 Гц и коэффициенте заполнения 10%, что ниже, чем 0,68 мА/см² у необработанного образца.

Анодная цементация титанового сплава BT2-0 в сахарозном электролите приводит к образованию оксидного слоя (TiO_2 – рутил), выявленного рентгеновским анализом, и раствора углерода в титане, подтверждаемого изменением размера кристаллической решетки [4]. В этом случае поверхностная микротвердость образцов, цемен-

тованных при 800 °C в течение 5 мин и закаливаемых в электролите, достигает 280 HV. Коеффициент трения образцов, обработанных при 750 °C, снижается от 0,46 у необработанного образца до 0,15 у цементованного при наличии смазки. Интенсивность изнашивания цементованного титанового сплава уменьшается на 2 порядка. Кроме того, анодная цементация способствует снижению поверхностной шероховатости за счет анодного растворения. Повышение температуры цементации до 800–900 °C с последующим охлаждением в электролите способствует снижению плотности тока коррозии в растворе Рингера до минимальных значений, характерных для образцов, охлаждаемых на воздухе [5].

В большинстве публикаций для цементации титана и его сплавов используется глицерин. Между тем, известны другие недорогие компоненты, позволяющие проводить эффективную цементацию малоуглеродистых сталей [6]. Поэтому целью данной работы является изучение возможности анодной цементации титана в электролитах, содержащих ацетон, сахарозу и этиленгликоль.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Анодной ЭПЦ подвергались цилиндрические образцы из титанового сплава ВТ6 высотой 15 мм и диаметром 10 мм. Цементация проводилась в водном электролите на основе хлорида аммония (10 мас.%) с добавлением одного из органических компонентов: ацетон, глицерин, сахароза или этиленгликоль (все по 10 мас.%). Обработка образцов осуществлялась в цилиндрической осесимметричной рабочей камере с продольным обтеканием образцов-анодов электролитом. Продолжительность обработки составляла 5 мин, температура – 900 °C. После насыщения образцы охлаждались в электролите (закалка), а затем промывались водой и сушились.

Металлографический анализ осуществлялся с помощью оптического металлографического микроскопа МЕТАМ РВ-21 после шлифования, полирования и травления образцов в растворе плавиковой кислоты (5%) в глицерине в течение 1 мин.

Рентгеновский анализ фазового состава поверхности выполнялся на рентгеновском дифрактометре ARL X'tra (излучение Cu-K α).

Микротвердость измерялась с помощью микротвердомера ПМТ-3М при нагрузке 50 г.

Коррозионные испытания титановых образцов проводили с помощью потенциостата-гальваностата ICP-Pro в трехэлектродной ячейке при скорости сканирования 1 мВ/с. В качестве

противоэлектрода использовался графитовый, в качестве электрода сравнения – хлорсеребряный. Площадь контакта образца с коррозионной средой (0,1 н раствор сульфата натрия) составляла 0,312 см². Непосредственно перед коррозионными испытаниями образцы выдерживались в электролите в течение 2,5 ч для установления постоянного значения коррозионного потенциала.

Массовый износ оценивался на трибометре по схеме «шарик-по-диску» со смазкой «Литол-24» и при ее отсутствии (сухое трение). Нормальная нагрузка составляла 105 Н, скорость скольжения 0,144 м/с, путь трения 100 м с шариком-контртелом из стали ШХ15 диаметром 9 мм.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В процессе анодной обработки в водных электролитах происходит окисление поверхности образца и образование оксидного слоя. По данным рентгеновского анализа после цементации во всех исследуемых электролитах на поверхности титанового сплава образуется рутил (рис. 1). Следует отметить наиболее высокую интенсивность пиков рутила на дифрактограмме после обработки в электролитах с ацетоном и глицерином, что говорит об интенсивном окислении материала анода.

Образование оксидного слоя может происходить как химическим, так и электрохимическим путем:

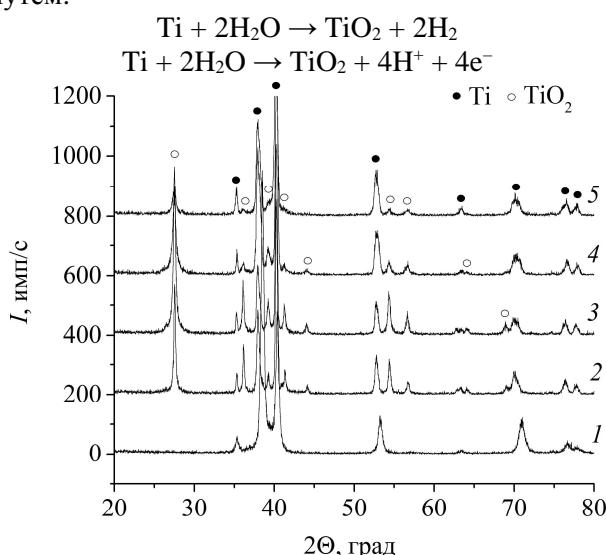


Рис. 1. Дифрактограмма поверхностного слоя титанового сплава ВТ6 до (1) и после анодной электролитно-плазменной цементации в электролитах с ацетоном (2), глицерином (3), сахарозой (4) и этиленгликолем (5)

Fig. 1. X-ray diffraction pattern of surface layer of titanium alloy VT6 before (1) and after anode plasma electrolytic carburizing in electrolytes with acetone (2), glycerol (3), sucrose (4), and ethylene glycol (5)

Результаты металлографического анализа показали образование диффузионного слоя на поверхности образцов (рис. 2). Ввиду отсутствия других фаз, кроме рутила, диффузионный слой представляет собой твердый раствор углерода в исходной структуре.

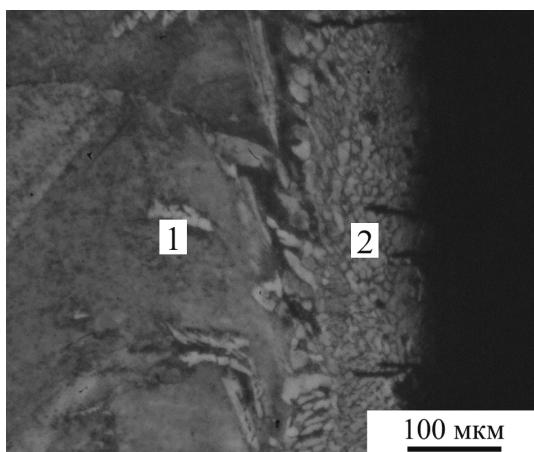


Рис. 2. Микроструктура поверхностного слоя титанового сплава ВТ6 после анодной электролитно-плазменной цементации в глицериновом электролите: 1 – исходная структура, 2 – диффузионный слой

Fig. 2. Typical cross-sectional morphology of titanium alloy VT6 after anode plasma electrolytic carburizing in glycerol-based electrolyte: 1 – initial structure, 2 – diffusion layer

Образование твердого раствора способствует уплотнению кристаллической структуры и повышению микротвердости в поверхностном слое (рис. 3). Микротвердость диффузионного слоя в определенной степени коррелирует с интенсивностью диффузии углерода, которая определяется насыщающим потенциалом парогазовой оболочки. Наибольшее упрочнение происходит при цементации в глицериновом электролите, далее по мере снижения насыщающей способности идут ацетоновый, сахарозный и этиленгликоловый электролиты. Аналогичные данные о насыщающей способности электролитов были ранее получены для цементации стали [7], что свидетельствует об общих закономерностях транспорта углерода из насыщающей среды в структуру стали и титанового сплава.

Результаты коррозионных испытаний образцов в растворе сульфата натрия показали смещение потенциала коррозии в более положительную область после цементации во всех электролитах (табл. 1), что указывает на некоторую тенденцию к повышению коррозионной стойкости за счет образования оксидного слоя, как это было установлено для анодной цементации технического титана [5].

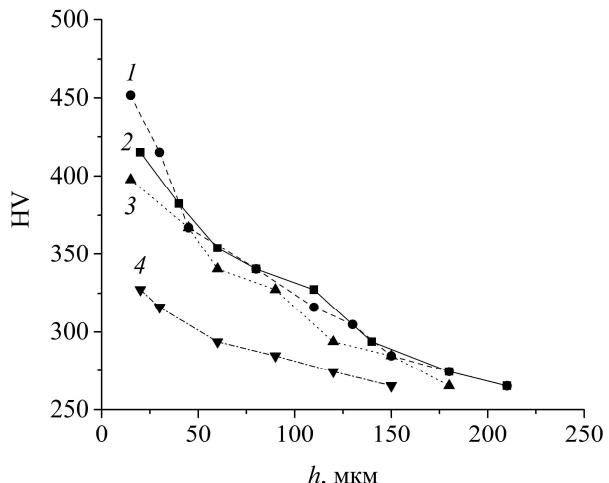


Рис. 3. Распределение микротвердости в поверхностном слое титанового сплава ВТ6 после анодной электролитно-плазменной цементации в электролитах с глицерином (1), ацетоном (2), сахарозой (3) и этиленгликолем (4)

Fig. 3. Micro hardness distribution in the surface layer after anode plasma electrolytic carburizing of titanium alloy VT6 in electrolytes with glycerol (1), acetone (2), sucrose (3), and ethylene glycol (4)

Таблица 1
Коррозионные характеристики титанового сплава ВТ6 после анодной электролитно-плазменной цементации

Table 1. Corrosion parameters of titanium alloy VT6 after electrolyte-plasma cementation

Компонент электролита	$E_{\text{корр}}$, мВ	$j_{\text{корр}}$, мА/см ²
Ацетон	-118	0,21
Глицерин	-182	0,38
Сахароза	-234	0,93
Этиленгликоль	-220	0,32
К	-277	0,54

Примечания: $j_{\text{корр}}$ – плотность тока коррозии, $E_{\text{корр}}$ – потенциал коррозии, К – контрольный образец

Notes: $j_{\text{cor}} = \text{corrosion current density}$, $E_{\text{cor}} = \text{corrosion potential}$, K is untreated sample

Наибольшее сопротивление коррозии наблюдается после цементации в ацетоновом электролите, далее по мере снижения сопротивления коррозии идут образцы, цементованные в глицериновом, этиленгликоловом и сахарозном электролитах. Значение плотности тока коррозии практически коррелирует с потенциалом коррозии и снижается после цементации в электролите с ацетоном, глицерином и этиленгликолем, а после цементации в сахарозном электролите она повышается, что не позволяет рекомендовать электролит на основе сахарозы для повышения сопротивления коррозии.

Трибологические испытания во всех случаях показали снижение массового износа на два порядка величины при трении со смазкой и его повышение при сухом трении (табл. 2).

Таблица 2

Массовый износ титанового сплава ВТ6 после анодной электролитно-плазменной цементации
Table 2. Weight loss of carburized titanium alloy VT6 after its wear testing

Компонент электролита	$\Delta m_{\text{см}}$, г	$\Delta m_{\text{сух}}$, г
Ацетон	0,0007	0,0162
Глицерин	0,0009	0,0169
Сахароза	0,0005	0,0153
Этиленгликоль	0,0003	0,0124
K	0,0280	0,0123

Примечания: $\Delta m_{\text{см}}$ – убыль массы образца при трении со смазкой, $\Delta m_{\text{сух}}$ – убыль массы образца при сухом трении, K – контрольный образец

Notes: $\Delta m_{\text{см}}$ is weight loss of sample for lubricant friction, $\Delta m_{\text{сух}}$ is weight loss of sample for dry friction, K is untreated sample

Можно предположить, что заполнение пор оксидного слоя смазкой, которое обеспечивает прирабатываемость поверхности при контакте с контрателом, совместно с воздействием подслоя с повышенной твердостью способствуют повышению износостойкости при трении со смазкой. В случае испытаний при сухом трении воздействие шарика-контртела приводит к разрушению оксидного слоя. В данном случае убыль массы образца при трении пропорциональна интенсивности окисления, согласно данным рентгеновского анализа (рис. 1), и, соответственно, толщине оксидного слоя.

ВЫВОДЫ

Анодная цементация титанового сплава ВТ6 в электролитах на основе хлорида аммония с добавлением ацетона, глицерина, сахарозы или этиленгликоля приводит к образованию поверхностного слоя, включающего диоксид титана (рутит) и твердый раствор углерода. Образование твердого раствора подтверждается увеличением микротвердости диффузационного слоя. Максимальная микротвердость цементованного титана достигается в электролите с глицерином, примерно такая же с ацетоном, меньшая с сахарозой и наименьшая с этиленгликолем. Указанный ряд соответствует насыщающей способности электролитов.

Показано положительное влияние оксидного слоя на сопротивление материала коррозии в растворе Рингера. Наибольшее снижение плотности тока коррозии (в 2,5 раза) и смещение потенциала коррозии в положительную область было установлено после цементации в ацетоновом электролите.

Трибологические испытания показали снижение массового износа образцов при трении со смазкой от 0,028 г у контрольного образца до 0,0003–0,0009 г после цементации в исследуемых электролитах, вызванное совместным действием оксидного слоя и подслоя с повышенной твердостью.

Источники финансирования: работа выполнена при финансовой поддержке Российского Научного Фонда (контракт № 15-19-20027) Костромского государственного университета им. Н.А. Некрасова.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Zhecheva A., Sha W., Malinov S., Long A.** Enhancing the microstructure and properties of titanium alloys through nitriding and other surface engineering methods. *Surf. Coat. Technol.* 2005. V. 200. P. 2192–2207. DOI:10.1016/j.surfcoat.2004.07.115.
2. **Aliofkhazraei M., Rouhaghdam A.S.** Neural networks prediction of different frequencies effects on corrosion resistance obtained from pulsed nanocrystalline plasma electrolytic carburizing. *Mater. Lett.* 2008. V. 62. P. 2192–2195.
3. **Aliofkhazraee M., Sabour Rouhaghdam A., Shahrabi T.** Pulsed nanocrystalline plasma electrolytic carburising for corrosion protection of α -TiAl alloy. Part 1. Effect of frequency and duty cycle. *J. Alloys Comp.* 2008. V. 460. P. 614–618. DOI:10.1016/j.jallcom.2007.06.007.
4. **Komissarova M.R., Dyakov I.G., Gladii Yu.P.** Effect of Regimes of Anode Plasma Electrolytic Carburising on Tribological Properties of Commercial Pure Titanium. *Mat. Sci. Forum.* 2016. V. 844. P. 133–140. DOI:10.4028/www.scientific.net/MSF.844.133.
5. **Kusmanov S.A., Dyakov I.G., Belkin P.N., Gracheva L.A., Belkin V.S.** Plasma Electrolytic Modification of the VT1–0 Titanium Alloy Surface. *J. Surf. Inv. X-ray Synchr. Neutr. Tech.* 2015. V. 9. N 1. P. 98–104.

REFERENCES

1. **Zhecheva A., Sha W., Malinov S., Long A.** Enhancing the microstructure and properties of titanium alloys through nitriding and other surface engineering methods. *Surf. Coat. Technol.* 2005. V. 200. P. 2192–2207. DOI:10.1016/j.surfcoat.2004.07.115.
2. **Aliofkhazraei M., Rouhaghdam A.S.** Neural networks prediction of different frequencies effects on corrosion resistance obtained from pulsed nanocrystalline plasma electrolytic carburizing. *Mater. Lett.* 2008. V. 62. P. 2192–2195. DOI:10.1016/j.matlet.2007.11.052.
3. **Aliofkhazraee M., Sabour Rouhaghdam A., Shahrabi T.** Pulsed nanocrystalline plasma electrolytic carburising for corrosion protection of α -TiAl alloy. Part 1. Effect of frequency and duty cycle. *J. Alloys Comp.* 2008. V. 460. P. 614–618. DOI:10.1016/j.jallcom.2007.06.007.
4. **Komissarova M.R., Dyakov I.G., Gladii Yu.P.** Effect of Regimes of Anode Plasma Electrolytic Carburising on Tribological Properties of Commercial Pure Titanium. *Mat. Sci. Forum.* 2016. V. 844. P. 133–140. DOI:10.4028/www.scientific.net/MSF.844.133.
5. **Kusmanov S.A., Dyakov I.G., Belkin P.N., Gracheva L.A., Belkin V.S.** Plasma Electrolytic Modification of the VT1–0

6. **Kusmanov S.A., Belkin P.N., D'yakov I.G., Zhirov A.V., Mukhacheva T.L., Naumov A.R.** Influence of Oxide Layer on Carbon Diffusion during Anode Plasma Electrolytic Carburizing. *Prot. Met. Phys. Chem.* 2014. V. 50. N 2. P. 223–229. DOI:10.1134/S2070205114020099.
7. **Кусманов С.А., Дьяков И.Г., Белкин П.Н.** Влияние углеродсодержащих компонентов электролита на характеристики электрохимико-термической цементации. *Вопросы материаловедения*. 2009. Т. 60. № 4. С. 7–14.
6. **Kusmanov S.A., Belkin P.N., D'yakov I.G., Zhirov A.V., Mukhacheva T.L., Naumov A.R.** Influence of Oxide Layer on Carbon Diffusion during Anode Plasma Electrolytic Carburizing. *Prot. Met. Phys. Chem.* 2015. V. 9. N 1. P. 98–104.
7. **Kusmanov S.A., Dyakov I.G., Belkin P.N.** Effect of carbon-containing compounds of electrolyte on characteristics of plasma electrolytic carburising. *Voprosy materialovedeniya*. 2009. V. 60. N 4. P. 7–14 (in Russian).

Поступила в редакцию 27.05.2016
Принята к опубликованию 05.08.2016

Received 27.05.2016
Accepted 05.08.2016

Для цитирования:

Разговоров П.Б. Физико-механические свойства композиций из модифицированного натриевого жидкого стекла и каолина. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2016. Т. 59. Вып. 11. С. 106–111.

For citation:

Razgoverov P.B. Physico-mechanical properties of compositions from modified sodium liquid glass and kaolin. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2016. V. 59. N 11. P. 106–111.

УДК 665.109:54.549

П.Б. Разговоров

Павел Борисович Разговоров (✉)

Кафедра технологии пищевых продуктов и биотехнологии, Ивановский государственный химико-технологический университет, ул. Жиделёва, 1, Иваново, Российская Федерация, 153002

E-mail: razgoverov@isuct.ru (✉)

ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИЦИЙ ИЗ МОДИФИЦИРОВАННОГО НАТРИЕВОГО ЖИДКОГО СТЕКЛА И КАОЛИНА

Установлены реологические характеристики композиций на основе неорганического полимера – натриевого жидкого стекла, модифицированного карбамидом и смешанного в научно-обоснованной пропорции с типовыми неорганическими наполнителями и каолином в пигментной части, при которых обеспечивается повышенное время их жизни (≥ 120 сут.). Выявлено, что введение в композиции до 20 масс. % бутадиен-стирольного латекса и в состав пигментной части, дополнительно к мелу, 15-30 масс. % каолина взамен диоксида титана позволяет получать экономичные и стабильные при хранении материалы, пригодные для защиты и декоративной отделки фасадов зданий и сооружений.

Ключевые слова: модифицированное натриевое жидкое стекло, бутадиен-стирольный латекс, каолин, реологические характеристики, физико-механические свойства

УДК 665.109:54.549

P.B. Razgoverov

Pavel B. Razgoverov (✉)

Departament of Food Technology and Biotechnology, Ivanovo State University of Chemistry and Technology, Zhidelyova st., 1, Ivanovo, 153002, Russia

E-mail: razgoverov@isuct.ru (✉)

PHYSICO-MECHANICAL PROPERTIES OF COMPOSITIONS FROM MODIFIED SODIUM LIQUID GLASS AND KAOLIN

The physic-mechanical properties of the compositions based on inorganic polymer – sodium liquid glass modified with carbamide and mixed in a scientific proportions with typical inorganic additives and kaolin in the pigment part providing the increase in their lifetime (≥ 120 days) was studied. It was revealed that the introduction to the composition of 20 wt. % of styrene-butadiene latex

and introduction to composition of the pigment part additionally of chalk of 15-30 wt. % of kaolin instead of the titanium dioxide allows obtaining cost-effective, storage-stable materials suitable for the protection and decoration of facades of buildings and structures. Rheological characteristics of sustainable materials were the following: full power of flowing is 1.5–2.3 MW/m³; power to the destruction of coagulation structure is 0.45–0.80 MW/m³; consistency constant is 20–36 Pa·s; flow index is 0.30–0.50. The talc should be used as second filler at the preparation of light-colored compositions. Iron minium (Fe_2O_3) is one of the best components for a colored pigment mixture additionally including kaolin (30 wt. %). Recommended weight ratio of iron minium: kaolin is 2: 1. This protective material is characterized by the following parameters: full power of flowing is 1.8–2.1 MW/m³, power for the destruction of coagulation structure is 0.70 MW/m³ and the flow index is 0.50.

Key words: modified sodium silicate, styrene-butadiene latex, kaolin, rheological characteristics, physico-mechanical properties

ВВЕДЕНИЕ

Каолин отечественных месторождений является одним из наиболее доступных и перспективных наполнителей пигментной части силикатных композиций. Стоимость каолина после отмывания и прокаливания, как правило, не превышает 15000 руб./т. С другой стороны, использование в качестве связующего растворов силиката натрия (натриевого жидкого стекла) также является весьма перспективным, поскольку получаемые составы характеризуются нетоксичностью и, при условии грамотного их модифицирования с целью повышения жизнеспособности [1], высоким сроком службы. В качестве добавок-модификаторов к неорганическому полимеру – натриевому жидкому стеклу в [1-3] предлагаются карбамид и бутадиен-стирольный латекс (ЛБС), совместное применение которых обеспечивает не только стабилизацию свойств композиций при хранении, но и положительно сказывается на водоустойчивости таковых после нанесения на минеральную поверхность. Устойчивость к воздействию влаги наполненных каолином композиций, полученных из модифицированного натриевого жидкого стекла и используемых для защиты фасадов зданий и сооружений, имеет первостепенное значение. В связи с вышеизложенным, дополнительно к реологическим характеристикам жидких стекол, обработанных карбамидом [4], необходимо и целесообразно представить физико-механические свойства усложненных систем при критической концентрации в них твердой фазы (каолина и др.), по аналогии с представленными ранее работами [5, 6].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Композиции (Км) для защиты и декоративной отделки фасадов зданий и сооружений приготавливали следующим образом. Натриевое жидкое

стекло с силикатным модулем 2,7-3,2 и плотностью 1,36-1,41 г/см³ обрабатывали карбамидом при 70 °C [2]. К полученному модифицированному продукту (СНК) добавляли бутадиен-стирольный латекс СКС-65-ГП в количестве 18 масс. % [1, 3], после чего смешивали и перетирали с неорганическими наполнителями и пигментами – каолином, мелом, тальком, TiO_2 , Fe_2O_3 . Дисперсность Км для защиты и декоративной отделки фасадов зданий и сооружений допускается в пределах 60-150 мкм по прибору «Клин»; большинство опытных образцов имело степень перетира ≤ 60-80 мкм. Реологические характеристики композиций получали с использованием прибора «Реотест-2» (Германия); их физико-механические свойства изучали по методикам, приведенным в [1].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Как показывают опытные данные, дисперсионные силикатные Км, где каолин является единственным компонентом пигментной части (ПЧ) (табл. 1, Км № 1), обладают достаточно прочной коагуляционной структурой ($N = 1,34 \text{ МВт}/\text{м}^3$) и характеризуются высоким значением константы консистенции ($\eta_0 = 183,2 \text{ Па}\cdot\text{s}$), а также индексом течения 0,15 (табл. 2). При хранении Км в течение 24 ч наблюдается упрочнение структуры, в то время как индекс течения увеличивается в 1,6 раза. О возможности разжижения систем типа каолин – водорастворимый силикат в первые часы хранения имеются сведения в давно опубликованных отечественных трудах [7], а также относительно свежих зарубежных [8] работах. Однако в присутствии ЛБС этот эффект в явной форме не выражен, с учетом возможности его частичной сорбции на поверхности каолина (емкость монослоя 0,36 ммоль/г при расчетном коэффициенте диффузии $\approx 0,41 \cdot 10^{-10} \text{ см}^2/\text{с}$). Пологий участок

реологической кривой для Км № 1 наблюдается при напряжении сдвига до 400–420 Па (рис. 1, а). Хотя физико-механические характеристики материала «СНК–ЛБС–каолин» позволяют наносить его на поверхность без растекания [1], он является неустойчивым к воздействию влаги (табл. 3).

Введение в состав твердой части такой Км традиционных пигментов и наполнителей – мела, талька TiO_2 и Fe_2O_3 – изменяет ход коагуляционных процессов в системе и свойства кристаллизационной структуры после удаления влаги. Так, дополнительное присутствие в ПЧ мела и железного сурика (каолин 50 масс. %, мел 35 масс. %, железный сурик 15 масс. %), при небольшом увеличении влаги (табл. 1, Км № 2), приводит к тому, что константа консистенции уменьшается в 2–3 раза, а индекс течения снижается на 21% (табл. 2). Однако, в отличие от Км № 1, по истечении 24 ч характеристики N и ΔN для Км № 2 возрастают лишь на 15–20 %. Это объясняется тем, что в смеси каолин – мел последний, обладая иным типом упаковки частиц, ослабляет коагуляционные связи в дисперсионной среде. Это сказывается и на поведении реологических кривых, пологий участок которых по оси абсцисс соответствует ≈ 180 Па (рис. 1, б). Прочностные характеристики Км № 2

выше, чем у Км № 1 (табл. 3); также уменьшается вымеливание и в 3,2 раза смыываемость пленки при нагрузке.

Наличие в пигментной части силикатной Км каолина (30 масс. %) и талька (20 масс. %) в отсутствие Fe_2O_3 (табл. 1, Км № 3), при содержании мела 50 масс. %, способствует увеличению прочности коагуляционной структуры по сравнению с Км № 2 приблизительно в 1,5 раза (табл. 2). При этом константа консистенции снижается, индекс течения возрастает вдвое; пологая часть реологической кривой проявляется в диапазоне 300–400 Па (рис. 1в). Таким образом, уменьшение содержания каолина в твердой части Км с 50 до 30 масс. % за счет введения 20 масс. % талька, дает синергетический эффект в отношении прочности коагуляционной структуры, позволяет повысить щелоче- и водоустойчивость Км, на 15 % – твердость получаемой пленки и на 20% снизить ее смыываемость при механическом воздействии под нагрузкой 20 Н (табл. 3). По истечении 24 ч наблюдается некоторое повышение значений N и ΔN для Км № 3 (табл. 2), что указывает на стабилизацию коагуляционных связей между дисперсными частицами.

Таблица 1

Составы композиций из СНК, бутадиен-стирольного латекса с включением различных наполнителей в пигментную часть

Table 1. Compositions of the modified sodium silicate styrene-butadiene latex with the inclusion of various additives in the pigment part

№ Км	СНК, мас. %	Вода, мас. %	ЛБС, мас. %	Неорганические наполнители в пигментной части, мас. %					рН
				Каолин	Мел	Тальк	TiO_2	Fe_2O_3	
1	30,0	12	18	40,0	—	—	—	—	9,2
2	27,0	14	18	20,5	14,4	—	—	6,1	9,2
3	27,0	14	18	12,3	20,5	8,2	—	—	9,1
4	27,0	14	18	6,1	22,5	—	—	12,3	9,3
5	27,0	14	18	—	20,5	8,2	12,3	—	9,2

Таблица 2

Реологические характеристики композиций из СНК, включающих различные неорганические наполнители в пигментной части

Table 2. Rheological characteristics of the compositions from styrene-butadiene latex including different inorganic fillers in the pigment part

№ Км	Полная мощность на течение, N , кВт/м ³		Мощность на разрушение коагуляционной структуры, ΔN , кВт/м ³		Константа консистенции, η_0 , Па·с		Индекс течения, n	
	свеже- пригот.	через 24 ч	свеже- пригот.	через 24 ч	свеже- пригот.	через 24 ч	свеже- пригот.	через 24 ч
1	1341	1968	584	764	183,2	120,0	0,15	0,24
2	956	1133	432	496	60,5	66,1	0,14	0,17
3	1517	2234	452	770	26,8	21,2	0,41	0,43
4	1769	2120	510	691	35,7	21,8	0,31	0,50
5	972	2068	332	801	26,4	56,1	0,27	0,27

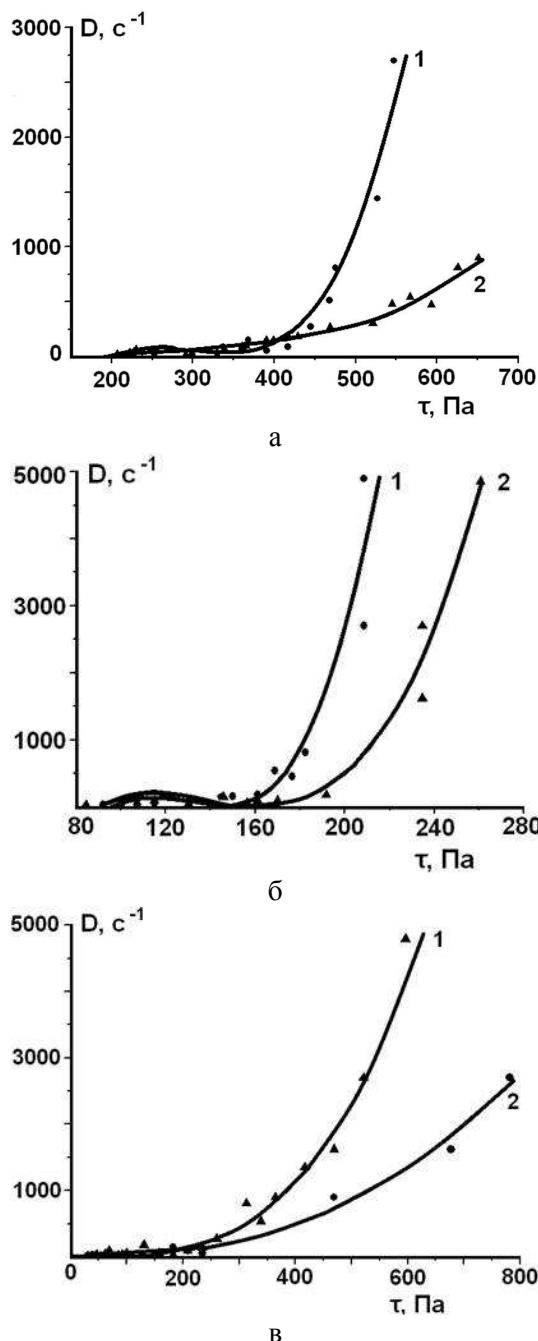


Рис. 1. Кривые течения при 20 °С композиций из натриевого жидкого стекла, модифицированного карбамидом, бутадиен-стирольным латексом и различных неорганических наполнителей: а – каолин; б – каолин – мел – Fe_2O_3 ; в – каолин – мел – тальк; 1 – свежеприготовленная композиция; 2 – композиция после 24 ч хранения

Fig. 1. Flow curves at 20 °C of the compositions from liquid sodium glass modified with carbamide styrene-butadiene latex and various inorganic additives. a – kaolin; б – kaolin – chalk – oxide ferric; в – kaolin – chalk – talc; 1 – freshly prepared composition; 2 – composition after 24 h

С другой стороны, ПЧ, где тальк отсутствует и содержание каолина снижено до 15 масс. %, а в системе превалируют мел (55 масс. %) и Fe_2O_3 (30 масс. %, табл. 1, Км № 4), обеспечивает реологические свойства по сравнению с Км № 3

(рис. 2а). В процессе хранения такой композиции на 35% возрастает прочность коагуляционной структуры (ΔN), а пологий участок на кривой течения (рис. 2а) наблюдается при напряжении сдвига 500-600 Па. Это свидетельствует об упрочнении во времени структуры Км № 4 за счет образования большего числа коагуляционных связей между частицами, что следует, на наш взгляд, отнести на счет действия Fe_2O_3 . Такая композиция, как и Км № 3, водоустойчива и дает твердые пленки (0,34 у.ед.) с малой смываемостью (7,2%) при воздействии на них нагрузки 20 Н (табл. 3), однако менее экономична.

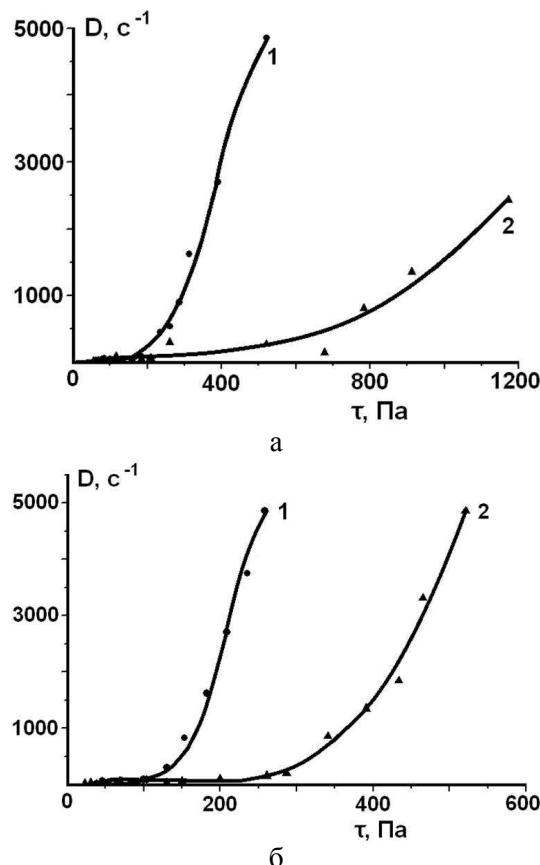


Рис. 2. Кривые течения при 20 °С композиций из натриевого жидкого стекла, модифицированного карбамидом и ЛБС с повышенным содержанием Fe_2O_3 (а) и заменой каолина на TiO_2 (б). Состав ПЧ: а – каолин – мел – Fe_2O_3 ; б – мел – тальк – TiO_2 . 1 – свежеприготовленная композиция; 2 – композиция после 24 ч хранения

Fig. 2. Flow curves at 20°C of the compositions of liquid sodium glass modified with carbamide and styrene-butadiene latex with a higher content of Fe_2O_3 (a) and kaolin replacement on titanium dioxide (b). Components of the pigment part: а – kaolin – chalk – Fe_2O_3 ; б – chalk – talc – titanium dioxide; 1 – freshly prepared composition; 2 – composition after 24 h

Использование взамен каолина диоксида титана (30 масс. %), по сравнению с Км № 3, изначально дает системы с менее прочной (в 1,5 раз) коагуляционной структурой (табл. 2, Км № 5).

Однако при хранении в течение 24 ч мощность на разрушение их также достигает 0,8 МВт/м³. Следовательно, как и в случае введения Fe₂O₃, для стабилизации структуры композиции требуется определенное время. Так, 1 сут. достаточно, чтобы пологая часть реологической кривой сдвинулась по оси абсцисс от 100-125 до 250-300 Па (рис. 2б, кр. 1 и 2). Физико-механические свойства близки к таковым для композиций №№ 3, 4 (табл. 3), однако следует иметь в виду, что титансодержащие составы гораздо дороже (~40000 руб./т), чем композиции, включающие каолин (≤ 15000 руб./т). Полученные данные согласуются с результатами исследований [9], подчеркивающими, что смеси каолина с тальком (соединения алюминия и магния) в растворах латексов так же, по-видимому,

как и в растворах силиката натрия, дают более прочную коагуляционную структуру, чем смеси каолина с мелом или каолин как индивидуальный наполнитель. Давно известно [10, 11], что возможность получения структуры металл (Me) – кислород (O) с минимальными расстояниями высока, если в качестве Me в силоксановой цепочке присутствуют Ni²⁺, Zn²⁺, Mg²⁺, Al³⁺, Fe³⁺ и Ga³⁺. При этом алюминий, входящий в состав каолина в значительном количестве (содержание глинозема 39,5 масс. %), занимает особое место в ряду р-элементов III группы. Ввиду небольшого радиуса и слабой поляризуемости электронного остоява 2p⁶ он обеспечивает наиболее высокую прочность связок [12].

Физико-механические свойства отверженных силикатных композиций, включающих каолин в пигментной части

Table 3. Physico-mechanical properties of the cured silicate compositions including kaolin in the pigment part

№ Км	Время отверждения, ч, не более	Прочность на изгиб, мм	Твердость по маятниковому прибору, у.ед.	Щелочестойкость, через 24 ч	Водоустойчивость, через 24 ч	Смываемость пленки при нагрузке 20 Н, %	Время жизни Км, сут.
1 (100% от массы ПЧ)	8	15	0,27	сильно вымеливает	сильно вымеливает	32,0	120
2 (50% от массы ПЧ)	8	10	0,29	слабо вымеливает	слабо вымеливает	10,2	120
3 (30% от массы ПЧ)	8	10	0,33	без изменений	без изменений	8,3	120
4 (15% от массы ПЧ)	8	10	0,34	без изменений	без изменений	7,2	120
5 (0% от массы ПЧ)	8	10	0,34	без изменений	без изменений	6,7	120

Таким образом, установлено, что введение в композиции на основе модифицированных карбамидом растворов силиката натрия (СНК) бутадиен-стирольного латекса (до 20 масс. %), а в состав пигментной части, дополнительно к мелу, 15–30 масс. % наполнителя каолина взамен TiO₂ позволяет получать экономичные и жизнеспособные (≥ 120 сут.) материалы, которые можно использовать для защиты минеральных поверхностей. Определены реологические характеристики таких жизнеспособных материалов: полная мощность на течение 1,5-2,3 МВт/м³; мощность на разрушение коагуляционной структуры 0,45-0,80 МВт/м³; константа консистенции 20-36 Па·с; индекс течения

0,30-0,50. В качестве второго наполнителя при получении композиций светлых тонов целесообразно использовать тальк, а железный сурик (основное соединение – Fe₂O₃) является одним из лучших компонентов для цветных пигментных смесей, дополнительно содержащих каолин (30 масс. %). Рекомендуемое массовое отношение железный сурик: каолин составляет 2:1. При этом защитный материал, согласно модели Максвелла-Шведова и Кельвина, описанной в [13], характеризуется следующими реологическими свойствами: полная мощность на течение 1,8-2,1 МВт/м³; мощность на разрушение коагуляционной структуры 0,5-0,7 МВт/м³; константа консистенции 22-36 Па·с; индекс течения 0,31-0,50.

ЛИТЕРАТУРА

- Разговоров П.Б. Научные основы создания композиционных материалов из технических и природных силикатов. Автореф. дис. ... д.т.н. Иваново: ИГХТУ. 2008. 32 с.

REFERENCES

- Razgovorov P.B. Scientific bases of creation of the composite materials from technical and natural silicates. Extended abstract of dissertation for doctor degree on technical sciences. Ivanovo. ISUCT. 2008. 32 p. (in Russian).

2. Разговоров П.Б., Игнатов В.А., Коифман З.Ц., Терская И.Н. Исследование механизма модификации жидких стекол мочевиной. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 1993. Т. 36. Вып. 1. С. 68-70.
3. Разговоров П.Б., Игнатов В.А. Строительная силикатная краска на основе модифицированного натриевого жидкого стекла. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 1995. Т. 38. Вып. 1-2. С. 183-185.
4. Разговоров П.Б., Игнатов В.А., Алексеев С.М., Терская И.Н. Реологические свойства модифицированных систем на основе силиката натрия. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 1992. Т. 35. Вып. 11-12. С. 146-149.
5. Захаров О.Н., Прокофьев В.Ю., Разговоров П.Б., Резина Ж.В. Формование сорбента из модифицированной глины месторождений Ивановской области. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2009. Т. 52. Вып. 2. С. 87-90.
6. Прокофьев В.Ю., Захаров О.Н., Разговоров П.Б., Кухоль О.Б. Экструзионное формование блочных сорбентов для очистки растительных масел. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2009. Т. 52. Вып. 3. С. 89-92.
7. Григорьев П.Н., Матвеев М.А. Растворимое стекло. М.: Промстройиздат. 1956. 444 с.
8. Fortuna D.M., Martini E., Renzicchi S. Liquefaction of mixture of glassy porcelain without use of liquid glass. *Ceramic World Review.* 2010. P. 32-36.
9. Пен Р.З., Чендылова Л.В., Шапиро И.Л. Реологические свойства меловальных суспензий. 4. Прочность коагуляционных структур. *Химия растительного сырья.* 2004. № 4. С. 11-15.
10. Сычев М.М. Неорганические клеи. Л.: Химия. 1986. 152 с.
11. Барвинок Г.М., Сычев М.М., Воронович А.Н., Богомолова Н.Н. Связки на основе гидроксохлоридов кобальта, никеля, меди, цинка и кадмия. *Неорг. материалы.* 1979. Т. 15. Вып. 11. С. 2067-2069.
12. Барвинок Г.М., Сычев М.М., Касабян С.Р. О роли «наполнителя» в формировании свойств композиции связка-наполнитель. *Журн. прикл. химии.* 1983. Т. 56. Вып. 1. С. 207-210.
13. Прокофьев В.Ю., Разговоров П.Б., Ильин А.П. Основы физико-химической механики экструдированных катализаторов и сорбентов. М.: КРАСАНД. 2012. 320 с.
2. Razgoverov P.B., Ignatov V.A., Koifman Z.Ts., Terskaya I.N. Study of the mechanism of modification of liquid glasses by urea. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 1993. V. 36. N 1. P. 68-70 (in Russian).
3. Razgoverov P.B., Ignatov V.A. Building silicate paint on the basis of the modified sodium liquid glass. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 1995. V. 38. N 1-2. P. 183-185 (in Russian).
4. Razgoverov P.B., Ignatov V.A., Alekseev S.M., Terskaya I.N. Rheological properties of the modified systems based on sodium silicate. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 1992. V. 35. N 11-12. P. 146-149 (in Russian).
5. Zakharov O.N., Prokofiev V.Yu., Razgoverov P.B., Razina Zh.V. Sorbent forming from modified clay of Ivanovo region field. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2009. V. 52. N 2. P. 87-90 (in Russian).
6. Prokofiev V.Yu., Zakharov O.N., Razgoverov P.B., Kukhol O.B. Extrusion formation of monolithic block sorbents for vegetable oils purification. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2009. V. 52. N 3. P. 89-92 (in Russian).
7. Grigoriev P.N., Matveev M.A. Water-soluble glass. M.: Promstroiyizdat. 1956. 444 p. (in Russian).
8. Fortuna D.M., Martini E., Renzicchi S. Liquefaction of mixture of glassy porcelain without use of liquid glass. *Ceramic World Review.* 2010. P. 32-36.
9. Pen R.Z., Chendylova L.V., Shapiro I.L. Rheological properties of the coaters suspension. 4. The strength of coagulating structures. *Khimiya rastitel'nogo syriya.* 2004. N 4. P. 11-15 (in Russian).
10. Sychev M.M. Inorganic glues. L: Khimiya. 1986. 152 p. (in Russian).
11. Barvinok G.M., Sychev M.M., Voronovich A.N., Bogomolova N.N. Bunches on the basis of cobalt-, nickel-, copper, zinc- and cadmium hydroxychlorides. *Neorg. Materialy.* 1979. V. 35. N 11. P. 2067-2069 (in Russian).
12. Barvinok G.M., Sychev M.M., Kasabyan S.R. About the role of filler in the properties by composition bunch and filler. *Zhurn.Prikl. Khim.* 1983. V. 56. N 1. P. 207-210 (in Russian).
13. Prokofiev V.Yu., Razgoverov P.B., Ilyin A.P. Fundamentals of physic-chemical mechanics of extruded catalysts and sorbents. M.: KRASAND. 2012. 320 p. (in Russian).

Поступила в редакцию 06.07.2016
Принята к опубликованию 05.09.2016

Received 06.07.2016

Accepted 05.09.2016

Для цитирования:

Корышев С.А., Липин А.Г., Липин А.А. Моделирование процесса абсорбции аммиака из парогазовой смеси. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2016. Т. 59. Вып. 11. С. 112–116.

For citation:

Koryshev S.A., Lipin A.G., Lipin A.A. Mathematical simulation of ammonia absorption from a gas-vapor mixture. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2016. V. 59. N 11. P. 112–116.

УДК 66.081.2

C.А. Корышев, А.Г. Липин, А.А. Липин

Сергей Александрович Корышев (✉), Александр Геннадьевич Липин (✉),
Андрей Александрович Липин

Кафедра процессов и аппаратов химической технологии, Ивановский государственный химико-технологический университет, пр. Шереметевский, 7, Иваново, Россия, 153000

E-mail: koryshev@isuct.ru (✉), piaxt@isuct.ru (✉), lipin.a@mail.ru

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА АБСОРБЦИИ АММИАКА ИЗ ПАРОГАЗОВОЙ СМЕСИ

Предложена математическая модель процесса абсорбции аммиака из парогазовой смеси в трубчатом абсорбере, позволяющая прогнозировать параметры процесса, обеспечивающие получение аммиачной воды требуемой концентрации.

Ключевые слова: абсорбция, аммиак, пары воды, моделирование, трубчатый абсорбер

УДК 66.081.2

S.A. Koryshev, A.G. Lipin, A.A. Lipin

Sergey A. Koryshev (✉), Aleksandr G. Lipin (✉), Andrey A. Lipin

Department of Processes and Apparatuses of Chemical Technology, Ivanovo State University of Chemistry and Technology, Sheremetevskiy ave., 7, Ivanovo, 153000, Russia

E-mail: koryshev@isuct.ru (✉), piaxt@isuct.ru (✉), lipin.a@mail.ru

MATHEMATICAL SIMULATION OF AMMONIA ABSORPTION FROM A GAS-VAPOR MIXTURE

Frequently, low concentration ammonia solutions are formed in a number of industries. Obtaining of marketable ammonia water with concentration of 25% from the ammonia solutions is possible by a consecutive carrying out desorption and absorption processes. A desorption of ammonia takes place by an interaction between the ammonia solution flowing on a plates and a steam flow and we obtain steam-gas mixture with concentration higher than in a source solution. And a condensation of water vapor and absorption of ammonia with forming marketable ammonia water takes place into a tubular absorber. The process of ammonia desorption from the steam-gas mixture is took up in this article. A mathematical model of process allowing predicting process parameters for providing ammonia water with required concentration was proposed. At the simulation, the following physical model was used. The steam-gas mixture consisting of water and ammonia vapors enters into a tube bank. Coolant (water) circulates outside of tubes. The wa-

ter vapors are condensed by a contact with an inner surface and then the ammonia absorption occurs by a film of condensate. As the result the ammonia water is accumulated into a cell formed by a tube plate and an absorber bottom and it is exported from apparatus by a condensate extractor. At the simulation we supposed that the flows of water and of gas into the tubes and freezing flow into the outside of tubes move counter under perfect replacement mode. A heat exchange with environment doesn't take place. A mode of apparatus is stationary. The mathematical model consists of equations of material and of heat balance for a surface element, equations of equilibrium pressures of mixture components, equations for calculation of mole fractions of solution components and of partial pressures of steam-gas vapor components. The solution of system of equations was realized in the mathematical application Mathcad by finite-difference method. An ammonia concentration into the solution and the vapor, flow rate of liquid phase and flow rate of ammonia into it, the temperatures of the steam-gas mixture, of the coolant and of the film of solution along the apparatus height was calculated. The dependence of solution temperature at the apparatus output and ammonia concentration into it on flow rate of coolant was determined. The experiments showed the increase in coolant flow rate at the constant initial temperature leads to the decrease in the temperature of the solution and a little increase in ammonia concentration into it at the apparatus output.

Key words: absorption, ammonia, vapor water, mathematic simulation, tubular absorber

В промышленности в ряде производств образуются растворы аммиака низкой концентрации. Например, это имеет место при обработке газов коксовых печей, при санитарной очистке газовых выбросов в производствах минеральных удобрений, при разделении растворов аммонийных солей в электромембранных аппаратах [1-3].

Получение товарной аммиачной воды с концентрацией аммиака 25% из растворов малых концентраций возможно путем последовательного проведения процессов десорбции и абсорбции. В результате взаимодействия аммиачного раствора, стекающего вниз по тарелкам колонны, с паровым потоком происходит десорбция аммиака из жидкой фазы. На выходе из десорбера имеем смесь газообразного аммиака и водяного пара. Концентрация аммиака в этой парогазовой смеси больше, чем в исходном растворе. В трубчатом абсорбере происходит конденсация водяного пара и абсорбция аммиака с образованием аммиачной воды продукционной концентрации.

При моделировании принималась следующая физическая модель процесса. В трубный пучок поступает парогазовая смесь, состоящая из паров воды и аммиака. В межтрубном пространстве циркулирует хладагент (вода). Соприкасаясь с внутренней поверхностью охлаждаемых труб, пары воды конденсируются, и далее происходит абсорбция аммиака пленкой конденсата. В результате в камере, образованной нижней трубной решеткой и днищем, накапливается аммиачная вода, которая с помощью конденсатоотводчика отводится из аппарата. Если начальная концентрация

аммиака в парогазовой смеси более 25%, в трубный пучок подается вода для снижения концентрации аммиачной воды до требуемого значения.

Определение режимно-технологических и конструкционных параметров абсорбера, обеспечивающих полное поглощение аммиака из исходной парогазовой смеси и заданную концентрацию аммиачной воды на выходе из аппарата, является актуальной задачей.

При составлении математической модели процесса принималось, что потоки газа и жидкости в трубном пространстве и поток охлаждающей жидкости в межтрубном пространстве движутся противотоком в режиме идеального вытеснения. Теплообмен с окружающей средой отсутствует. Рассматривается стационарный режим работы аппарата.

Потоки парогазовой смеси и абсорбента движутся сверху вниз внутри труб. Хладагент движется в межтрубном пространстве снизу-вверх. Вертикальная ось координат **z** направлена вниз. Начало отсчета – уровень верхней трубной решетки. Традиционно при математическом моделировании абсорбции в аппаратах с фиксированной поверхностью контакта фаз записывают уравнения, определяющие изменение концентрации компонентов в фазах по высоте аппарата. В данном случае более удобно отслеживать изменение массовых потоков компонентов в жидкой и парогазовой фазах, а затем рассчитывать их концентрации.

Путем составления уравнений материального и теплового балансов для элемента поверхности $dF = \pi d n_{mp} dz$ получены дифференциальные

уравнения, позволяющие прогнозировать изменение расходов аммиака (1) и воды (2) в жидкой фазе и температуры хладагента (3):

$$\frac{dG_{A,L}}{dz} = k_{pA}(P_A - P_A^*)\Pi, \quad (1)$$

$$\frac{dG_{B,L}}{dz} = k_{pB}(P_B - P_B^*)\Pi, \quad (2)$$

$$\frac{dt_{xL}}{dz} = \left(\frac{dG_{A,L}}{dz} q_{abc} + \frac{dG_{B,L}}{dz} r_B \right) / (G_{xL} c_{xL}). \quad (3)$$

В этих уравнениях: $G_{A,L}$, $G_{B,L}$ – массовые расходы аммиака и воды в жидкой фазе, кг/с; z – продольная координата, м; $\Pi = \pi d n_{mp}$ – периметр поперечного сечения трубного пучка, м; k_{pA} , k_{pB} – коэффициенты массопередачи для аммиака и воды, кг/(с·м²Па); P_A , P_B – давления аммиака и паров воды в парогазовой смеси, Па; P_A^* , P_B^* – равновесные значения давления паров аммиака и воды над пленкой раствора, Па; t_{xL} – температура хладагента, °С; q_{abc} – дифференциальная теплота абсорбции; r_B – удельная теплота парообразования, Дж/кг; G_{xL} – расход хладагента, кг/с; c_{xL} – теплопроводность хладагента, Дж/(кг К); d – внутренний диаметр труб, м; n_{mp} – число труб.

Формулы (1) и (2) характеризуют убыль аммиака и паров воды в парогазовой смеси вследствие перехода их в жидкую фазу. При получении уравнения (3) на базе соотношения теплового баланса предполагалось, что выделяющиеся теплота абсорбции и теплота конденсации полностью отводятся к хладагенту.

Краевые условия для уравнений (1)-(3): $G_{A,L} = 0$, $G_{B,L} = 0$ при $z = 0$; $t_{xL} = t_{xL,h}$ при $z = L_{tp}$. В этих соотношениях L – расход абсорбента (воды), кг/с; L_{tp} – длина труб, м.

Равновесное давление аммиака над раствором рассчитывалось по закону Генри:

$$P_A^* = \psi_A \cdot x_A \quad (4)$$

где ψ_A – константа Генри, Па.

$$\psi_A = 133 \cdot 10^{(9,56+0,606x_A)-1922/(t+273)}. \quad (5)$$

Соотношение (5) получено путем обработки опытных данных по равновесию в системе аммиак–вода [4] и хорошо описывают экспериментальные данные в диапазоне $0 \leq x_A \leq 0,25$ и $10 \leq t \leq 100$.

Равновесное давление водяных паров над раствором определяется по закону Рауля

$$P_B^* = P_{nac} \cdot x_B. \quad (6)$$

Зависимость давления насыщенных паров воды P_{nac} от температуры в диапазоне $10 \leq t \leq 100$ аппроксимирована формулой:

$$P_{nac} = 614 \cdot e^{17,25t/(t+238)}. \quad (7)$$

В этих выражениях: x_A , x_B – мольные доли аммиака и воды в растворе; t – температура жидкой фазы, °С.

Мольные доли компонентов в жидкости рассчитываются через их мольные расходы

$$x_A = \frac{G_{A,L} / M_A}{G_{A,L} / M_A + G_{B,L} / M_B}, \quad (8)$$

$$x_B = 1 - x_A, \quad (9)$$

где M_A , M_B – молекулярные массы компонентов, кг/кмоль.

Парциальные давления компонентов в парогазовой смеси пропорциональны их мольным долям y_A и y_B :

$$P_A = P \cdot y_A, P_B = P \cdot y_B, \quad (10)$$

где P – давление в абсорбере, Па.

$$y_A = \frac{G_{A,G} / M_A}{G_{A,G} / M_A + G_{B,G} / M_B}, \quad (11)$$

$$y_B = 1 - y_A, \quad (12)$$

где $G_{A,G}$, $G_{B,G}$ – массовые расходы аммиака и воды в газовой фазе, кг/с.

Расходы компонентов в парогазовой смеси находим из соотношений материального баланса:

$$G_{A,G}(z) = G \cdot \bar{y}_{A,H} - G_{A,L}(z), \quad (13)$$

$$G_{B,G}(z) = G \cdot (1 - \bar{y}_{A,H}) - G_{B,L}(z), \quad (14)$$

где G – расход парогазовой смеси на входе в абсорбер, кг/с; $\bar{y}_{A,H}$ – массовая доля аммиака в парогазовой смеси, поступающей в абсорбер.

При расчете равновесных составов паровой и жидкой фаз за определяющую температуру принимается средняя по толщине температура пленки раствора в произвольном сечении аппарата

$$t_{nL} = 0,5(t_c + t_{cm}) \quad (15)$$

Суммарный перепад температуры в стенке трубы и пограничном слое потока хладагента равен

$$t_{cm} - t_x = q \frac{\delta_{cm}}{\lambda_{cm}} + \frac{q}{\alpha_{xL}}, \quad (16)$$

где q – удельный тепловой поток от пленки раствора к хладагенту, Вт/м²; δ_{cm} , λ_{cm} – толщина (м) и теплопроводность материала стенки трубы, Вт/(мК); α_{xL} – коэффициент теплоотдачи от наружной поверхности трубы к хладагенту, Вт/(м² К).

$$q = \frac{dG_{B,L}}{dz} \frac{r_B}{\Pi} + \frac{dG_{A,L}}{dz} \frac{q_{abc}}{\Pi}. \quad (17)$$

Таким образом, температура стенки трубы со стороны пленки раствора:

$$t_{cm} = t_x + q \left(\frac{\delta_{cm}}{\lambda_{cm}} + \frac{1}{\alpha_{xL}} \right). \quad (18)$$

В состав математического описания включаются также уравнения общего материального и теплового балансов аппарата. Материальный баланс абсорбера, при условии полного поглощения аммиака, выглядит следующим образом:

$$G \cdot \bar{y}_n = (L + G) \cdot x_{A_k}, \quad (19)$$

где G – расход парогазовой смеси, кг/с; x_{A_k} – концентрация аммиачной воды на выходе из абсорбера, мольные доли; L – расход абсорбента (воды), кг/с.

Отсюда находим требуемый расход воды

$$L = G(\bar{y}_n / x_{A_k} - 1). \quad (20)$$

Учитывая, что теплота переохлаждения конденсата водяного пара значительно ниже суммарного значения теплоты абсорбции и конденсации, упрощенный тепловой баланс можно записать так:

$$G \bar{y}_n q_{abc} + G(1 - \bar{y}_n)r_B = G_x c_x(t_{xk} - t_{xn}). \quad (21)$$

Данное соотношение позволяет оценить требуемый расход хладагента (воды)

$$G_x = \frac{G[\bar{y}_n q_{abc} + (1 - \bar{y}_n)r_B]}{c_x(t_{xk} - t_{xn})}. \quad (22)$$

Уравнения (1) – (15) вместе с формулами (17), (18), (20), (22) образуют систему уравнений математического описания процесса абсорбции аммиака из парогазовой смеси в трубчатом аппарате. Решение системы дифференциальных уравнений (1) – (3) проводилось конечно-разностным методом. При этом задавалось некоторое оценочное значение температуры охлаждающей воды на выходе из аппарата: $t_{xn} = t_{xk,k}$ при $z = 0$. В итоге прогнозируются состав раствора на выходе из абсорбера и температура охлаждающей воды на входе в аппарат. Проверяется соответствие заданного $t_{xk,n}$ и рассчитанного $t_{xk}(L_{tp})$ значений начальной температуры охлаждающей воды. Если $|t_{xk,n} - t_{xk}(L_{tp})| > \varepsilon$, где ε – заданная погрешность вычислений, то изменяется принятое значение температуры охлаждающей воды на выходе из аппарата и вычисления повторяются. В противном случае расчет заканчивается. Для уточнения значения $t_{xk,k}$ используется метод половинного деления.

Изложенная математическая модель применена для расчета статических характеристик абсорбера. Алгоритм решения системы уравнений математического описания реализован средствами пакета MathCAD. Некоторые результаты численного эксперимента приведены на рис. 1 – 4. Расчеты проведены для аппарата лабораторного масштаба с диаметром корпуса 0,15 м, имеющего 13 труб с внутренним диаметром 0,021 м. Длина труб 1 м. Давление в аппарате 0,22 МПа. При данных параметрах производительность трубчатого аб-

сорбера составляет 10,5 кг/ч аммиачной воды с концентрацией 25 масс.%. Расход охлаждающей воды 0,56 м³/ч.

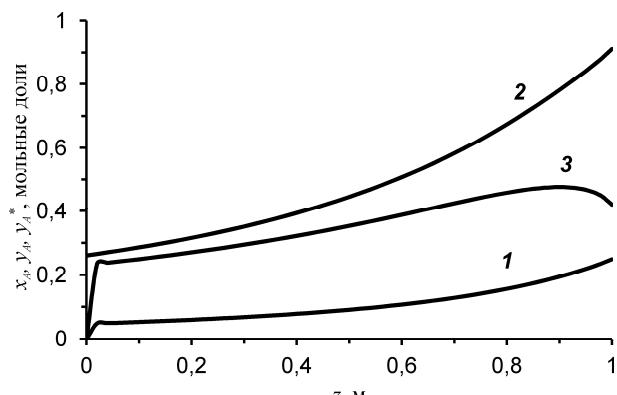


Рис. 1. Изменение концентрации аммиака в растворе (1), в газовой фазе (2) и равновесной концентрации (3) по высоте аппарата

Fig. 1. Change in ammonia concentration in a solution (1), in a gas phase (2) and change in equilibrium concentration (3) along the apparatus height

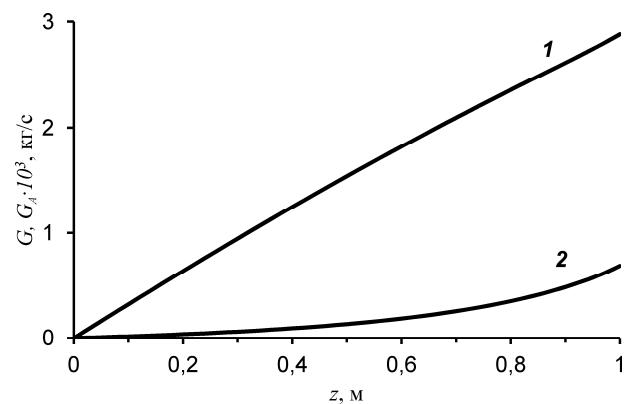


Рис. 2. Изменение расхода жидкой фазы (1) и аммиака в ней (2) по высоте аппарата

Fig. 2. Change in liquid phase consumption (1) and ammonia consumption within liquid phase (2) along the apparatus height

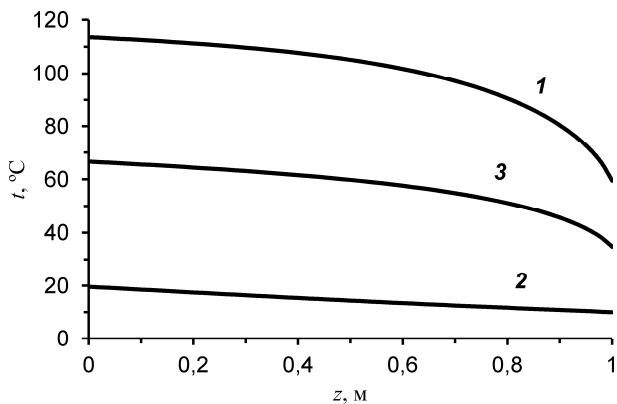


Рис. 3. Изменение температуры парогазовой фазы (1), хладагента (2), пленки раствора (3) по высоте аппарата

Fig. 3. Change in temperature of a gas-vapor mixture (1), of coolant (2), and a solution film (3) along the apparatus height

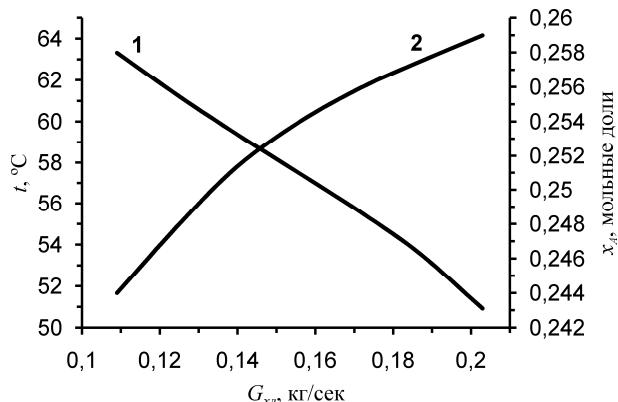


Рис. 4. Зависимости температуры раствора на выходе из аппарата (1) и концентрации аммиачной воды (2) от расхода хладагента

Fig. 4. Temperature dependences of solution at the apparatus output (1) and concentration dependence of ammonia water (2) at the apparatus output on coolant consumption

Графики рис. 1 характеризуют изменение составов газовой и жидкой фаз, а также равновесной концентрации в газовой фазе по высоте аппарата. Положительное направление координаты z совпадает с направлением движения жидкой фазы. Увеличение концентрации аммиака в газовой фазе объясняется уменьшением содержания водяного пара в парогазовой смеси вследствие его конденсации на поверхности охлаждаемых труб.

Равновесная концентрация аммиака в га-

зовом фазе сначала возрастает по мере увеличения его содержания в жидкой фазе, а затем несколько уменьшается вследствие существенного снижения температуры раствора (рис. 3).

Общий расход жидкой фазы по длине трубастет почти по линейной зависимости (рис. 2). Изменение расхода поглощенного аммиака характеризуется кривой с возрастающей крутизной. Такой нелинейный характер зависимости обусловлен увеличивающейся скоростью массопередачи вследствие роста величины движущей силы процесса. Последняя наглядно интерпретируется графически как расстояние между кривыми 2 и 3 рис. 1 по вертикали.

Увеличение расхода охлаждающей воды при неизменной ее начальной температуре приводит к снижению температуры и небольшому увеличению концентрации аммиачной воды на выходе из абсорбера (рис. 4).

Представленная математическая модель и разработанная на ее базе методика расчета трубчатого абсорбера позволяют прогнозировать рациональные режимно-технологические и конструкционные параметры аппарата, обеспечивающие получение аммиачной воды требуемой концентрации и могут быть использованы для предпроектного расчета трубчатого абсорбера.

ЛИТЕРАТУРА

- Бесков В.С. Общая химическая технология. М.: ИКЦ Академкнига. 2005. 452 с.
- Липин А.Г., Бурчу М.П., Липин А.А. Кинетика массопереноса при электродиализе растворов органических веществ и электролитов. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2014. Т. 57. № 1. С. 112-115.
- Липин А.Г., Бурчу М.П., Липин А.А. Очистка растворов органических веществ от электролитов в электромембранным аппарате. *Водоочистка. Водоподготовка. Водоснабжение*. 2015. № 2 (86). С. 20-26.
- Справочник азотчика. Под ред. Е.Я. Мельникова. М.: Химия. 1987. Т. 2. С. 238.

REFERENCES

- Beskov V.S. General chemical technology. M.: IKC Akademkniga. 2005. 452 p. (in Russian).
- Lipin A.G., Burchu M.P., Lipin A.A. Kinetics of mass-transfer at electrodialyse of organic solutions and electrolytes. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2014. V. 57. N 1. P. 112-115 (in Russian).
- Lipin A.G., Burchu M.P., Lipin A.A. Purification of organic solutions from electrolytes into electromembrane apparatus. *Vodoochistka. Vodopodgotovka. Vodosnabzhenie*. 2015. N 2 (86). P. 20-26 (in Russian).
- The Nitrogen Worker's Handbook. Ed. E.Ya. Mel'nikov., M.: Khimia. 1987. V. 2. P. 238 (in Russian).

Поступила в редакцию 22.03.2016
Принята к опубликованию 23.06.2016

Received 22.03.2016

Accepted 23.06.2016

DOI: 10.6060/tcct.20165911.5450

Для цитирования:

Демахин А.Г., Акчурин С.В., Ващенко Г.А., Федоров В.А. Оптимизация экологических и экономических задач при переработке сырья, полученного из реакционных масс люизита, в оксид мышьяка марки «технический». *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2016. Т. 59. Вып. 11. С. 117–123.

For citation:

Demakhin A.G., Akchurin S.V., Vashchenko G.A., Fedorov V.A. Optimization of ecological and eco-nomical tasks at processing raw materials obtained from lewisite reaction masses into commercial arsenic oxide. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2016. V. 59. N 11. P. 117–123.

УДК 623.459.44.8

А.Г. Демахин, С.В. Акчурин, Г.А. Ващенко, В.А. Федоров

Анатолий Григорьевич Демахин

Государственный научно-исследовательский институт промышленной экологии, ул. Московская 66, Саратов, Российская Федерация, 410002

E-mail: demakhin@rambler.ru

Сергей Вячеславович Акчурин (✉)

ООО Национальный инновационно-технологический центр «Экохим», ул. Московская 66, Саратов, Российская Федерация, 410002

E-mail: akchurin.serzh@yandex.ru (✉)

Григорий Александрович Ващенко

ООО УК «ЮГК», шахта «Центральная», Пласт, Челябинская обл., Российская Федерация, 457020

E-mail: grigori1962@mail.ru

Валентин Александрович Федоров

Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Ленинский просп., 31, Москва, Российская Федерация, 119991

E-mail: fedorov@igic.ras.ru

ОПТИМИЗАЦИЯ ЭКОЛОГИЧЕСКИХ И ЭКОНОМИЧЕСКИХ ЗАДАЧ ПРИ ПЕРЕРАБОТКЕ СЫРЬЯ, ПОЛУЧЕННОГО ИЗ РЕАКЦИОННЫХ МАСС ЛЮИЗИТА, В ОКСИД МЫШЬЯКА МАРКИ «ТЕХНИЧЕСКИЙ»

В статье представлены результаты по техническим решениям процесса переработки сырья, полученного из продуктов детоксикации люизита в оксид мышьяка (III). Оптимизация операций вывода из состава системы соединений мышьяка (V) и очистка хлорида натрия от примесей соединений мышьяка позволяют улучшить экономические и экологические показатели всего процесса переработки арсенита натрия гидролизного (АНГ) в оксид мышьяка (III). Совершенствование ряда технологических операций позволило оптимизировать общую схему процесса.

Ключевые слова: технологии переработки, арсенит натрия гидролизный, оксид мышьяка (III), хлорид натрия

A.G. Demakhin, S.V. Akchurin, G.A. Vashchenko, V.A. Fedorov

Anatoliy G. Demakhin

State Scientific-Research Institute of Industrial Ecology, Moskovskaya st., 66, Saratov, 410002, Russia

E-mail: demakhin@rambler.ru

Sergey V. Akchurin (✉)

LLC NITC «Ecochim», Moskovskaya st., 66 , Saratov, 410002, Russia

E-mail: akchurin.serzh@yandex.ru (✉)

Grigori A. Vashchenko

LLC UK «UGC», mine «Central», Plast, Chelyabinsk region, 457020, Russia

E-mail: grigori1962@mail.ru

Valentin A. Fedorov

Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry of RAS, Leninsky prosp., 31, Moscow, 119991, Russia

E-mail: fedorov@igic.ras.ru

OPTIMIZATION OF ECOLOGICAL AND ECONOMICAL TASKS AT PROCESSING RAW MATERIALS OBTAINED FROM LEWISITE REACTION MASSES INTO COMMERCIAL ARSENIC OXIDE

The paper presents original technical solutions for processing the raw materials obtained from the lewisite detoxication products into arsenic (III) oxide. Our optimization of arsenic (V) compounds removal from the system and sodium chloride purification from impurities of arsenic compounds allow improving the economical and ecological parameters of the whole process of hydrolyzed sodium arsenite (HSA) conversion into arsenic (III) oxide. Our improvement of certain technological operations has made possible to optimize the general process scheme.

Key words: processing technologies, hydrolyzed sodium arsenite, arsenic (III) oxide, sodium chloride

In Russia, lewisite is neutralized by means of high-temperature alkaline hydrolysis to form liquid reaction masses. The main lewisite stock was at the storage facility in the Kambarka town (Udmurt Republic). In the process of lewisite detoxication, 42,500 tons of such liquid reaction masses have been obtained. Prior to transporting that amount to the Gorny settlement (Saratov Region), the masses were evaporated to obtain 12,500 tons of dry salts with a trivial name of hydrolyzed sodium arsenite (HSA). This evaporated product was manufactured according to Russian Technical Specification 2622-159-0487202-2005. This is a complex multi-component system containing a number of major components, namely: sodium arsenites and arsenates, sodium chloride, water-insoluble substances (mainly bentonite clay), and other compounds in substantially smaller amounts (organic arsenic compounds, heavy metal oxides and hydroxides, etc.). The product's technical specification does not fully reflect such a complex composi-

tion. Moreover, the actual content of the major components is frequently beyond the technical specification (see Table 1). The most complete examination of the HSA properties is presented in [1].

The above factors and the wide variation range of the major component contents in various HSA batches make hydrolyzed sodium arsenite a variable-composition raw material. Thus, HSA processing requires universal technical solutions capable of considering all the above factors.

The idea of using the lewisite reaction masses (both liquid and HSA) as a new type of arsenic-containing raw material to get commercial products seems to be evident. Nevertheless, hitherto all main developments (except for those by Federal Institute of General Chemical Technology, Moscow [2]) were principally aimed at utilization and subsequent burial. However, the electrolysis method of producing elemental arsenic, proposed by the said institute, does not fully solve the problem of processing relatively

small volumes of the liquid reaction masses (LRM). The developers have failed to puzzle out the complex LRM composition, which has hindered their electrolysis facility to reach its designed capacity with obtaining a product of intended quality.

Table 1**Properties of industrial HSA batches****Таблица 1. Свойства промышленных партий АНГ**

Batch No	Quantity				
	Sodium Arsenite as As ₂ O ₃ , %	Sodium Arsenate, wt, %	NaCl, wt, %	Water-Insoluble substances, wt, %	Total Alkali (as NaOH), wt, %
10	13.2±1.3	14.5±1.9	42.9±2.1	0.5±0.1	27.8±3.3
22	18.1±1.8	13.3±1.4	48.4±2.4	0.7±0.1	25.9±3.1
32	24.0±2.4	6.4±0.8	47.1±2.4	3.5±0.7	24.7±3.0
38	19.4±1.9	10.3±1.3	49.5±2.5	6.7±0.7	21.9±2.6
1	29.9±1.3	2.4±0.3	45.4±2.8	2.4±0.3	23.1±3.7
228	23.5±2.5	10.9±1.4	44.0±2.6	1.8±0.2	26.2±2.6
548	26.6±2.7	8.8±1.3	46.7±3.0	2.3±0.3	24.0±2.8
1266	24.3±2.5	10.7±1.9	43.2±2.6	1.9±0.2	27.1±2.3
1603	24.9±2.5	8.3±1.0	44.3±2.3	2.5±0.4	26.7±3.1
2130	23.3±2.1	7.1±0.9	48.2±2.7	2.2±0.2	26.8±2.9

The complex HSA composition required the development of physical-chemical grounds for the separation processes of the major components, simple methods of their isolation from HAS, and subsequent transformation into arsenic (III) oxide and arsenic [3]. Besides, the problem of transforming large amounts of sodium chloride contained in HSA into a commercial product should be solved. This would eliminate the need of burying it in disposal areas.

The technical solutions developed by the authors have made it possible to design diverse process schemes to produce arsenic oxide and elemental arsenic [4-5]. They allow processing both HSA and the initial substance (LRM).

We propose a more efficient, practically zero-cost method for LRM processing, namely: LRM are used at the first stage of HSA processing (dissolution) as a solvent, instead of water. As the LRM possess the same salt composition as HSA (except unwanted bentonite clay), their usage increases the content of arsenic compounds, thus improving the performance of the process.

It should be noted that attempts were made to implement the electrolysis method only due to the enormous expenditures already spent for its design, hardware support, and starting attempts during six years.

After six years of attempting to run an electrolysis line, the plant was suspended and the LRM were transported to Kambarka and transformed into

HSA. This confirms that the complex composition of these reaction masses makes the problem of their processing non-trivial.

Analysis of the arsenic-compound market shows arsenic (III) oxide and elemental arsenic to be the most demandable products. That is why most of the methods developed for processing the lewelite reaction masses were directed to obtaining these products.

The above facts and the wide area of arsenic (III) oxide application highlight those technologies of HSA processing which are aimed at obtaining this product [6-8]. No technical arsenic oxide is currently produced in the Russian Federation, not to speak of any refined products which were manufactured in the USSR in amounts of up to 2,000 tons per year.

The manufacturing capabilities of the Gorny enterprise can satisfy the entire country's need in raw materials for its glass industry, particularly, for making special optical glasses and fiber-glass products.

We have developed various schemes for HSA processing to obtain commercial arsenic oxide [4, 8, 9], as well as methods and equipment for its purification [10-11].

Among those, let us highlight the process from Ref. 4, which allows:

- performing principal operations in solution under mild conditions;
- providing the block principle of constructing lines of the technical process, with operations in batch mode;
- providing independent operation of each block of the technical process;
- providing the closed-cycle principle for toxic reagents; and
- minimizing the amounts of solid waste and sewage by designing efficient purification systems.

The present paper deals with more rational operations of arsenic (V) compound removal when arsenic (III) compounds are presented in the system, and those of cleaning sodium chloride solutions from arsenic impurities; this will improve the economic performance and increase the environmental safety of the process developed.

Fig. 1 presents the block scheme of the developed process of HSA processing into arsenic (III) oxide.

It should be noted that our technology is based on the block-module approach. It is obvious from the block scheme that the process of separating the complex initial mixture (HSA) into its major components is based on simple, industrially well-proven processes, namely: dissolution, filtration, evaporation, pumping, etc. It is even most important

that the process is based on the closed-cycle principle by arsenic compounds, which almost excludes liquid waste. The implementation of our technical proposals for purification of sodium chloride solutions from arsenic compounds makes it possible to manufacture

arsenic oxide of commercial grade, as well as sodium chloride of industrial grade-highly requested in the petroleum and chlorine industries.

Now consider more thoroughly the operations in each module presented in Fig. 1.

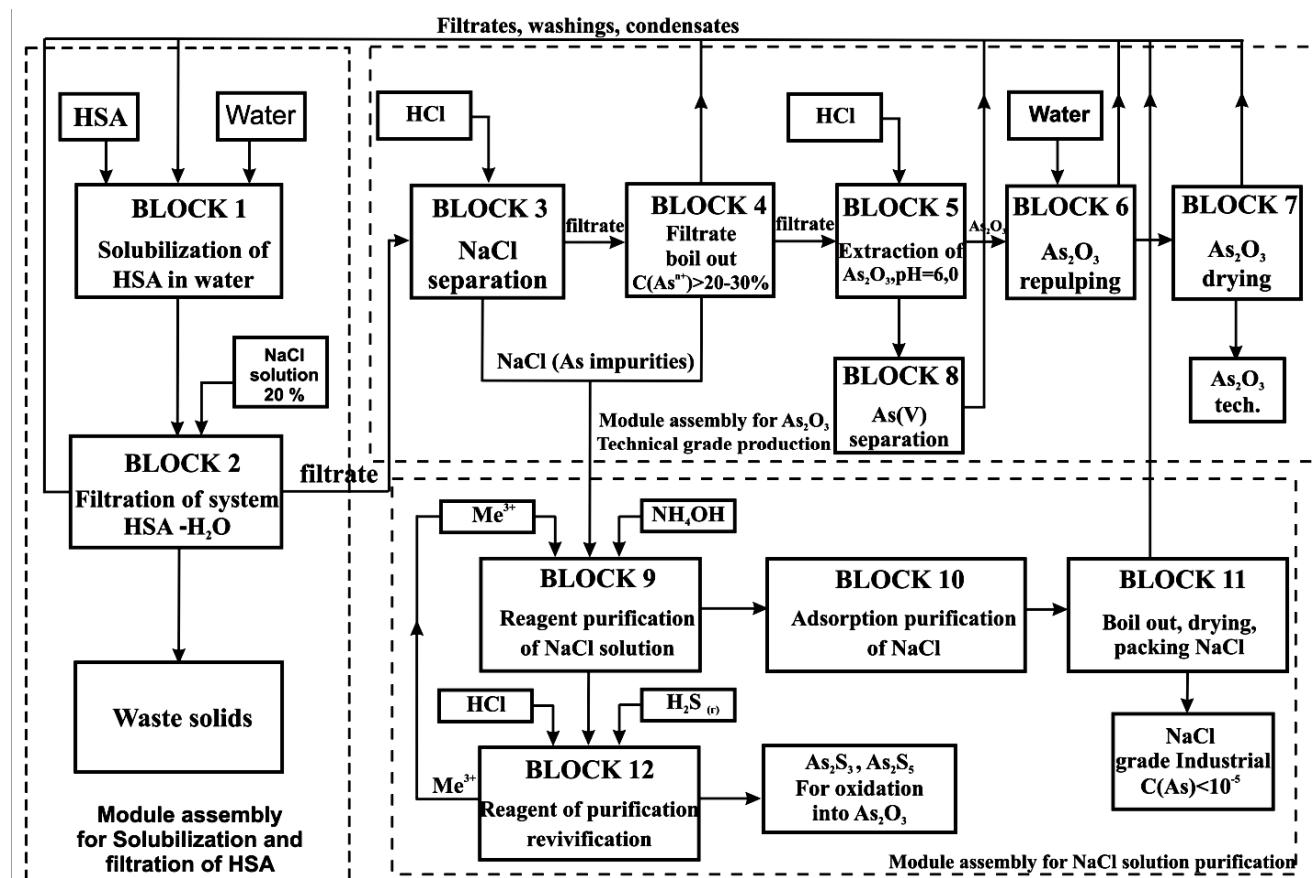


Fig. 1. A general scheme of HSA processing into arsenic (III) oxide
Рис. 1. Общая схема процесса переработки АНГ в оксид мышьяка (III)

Dissolution and filtration module

Because of its hydroscopicity and tendency to caking, the starting material (HSA) is grinded to achieve more thorough extraction of arsenic compounds. Further on, specified amounts of HSA and water in a 1:1 ratio are introduced into the dissolution reactor; at the ambient temperature and under continuous stirring for about three hours, a heterogeneous system is formed, containing a mixture of the dissolved arsenic compounds (sodium arsenite and arsenate), sodium chloride, and alkali. The component ratios are chosen on the basis of our preliminary experiments to estimate the sodium chloride solubility in solutions with arsenic compounds (Fig. 2).

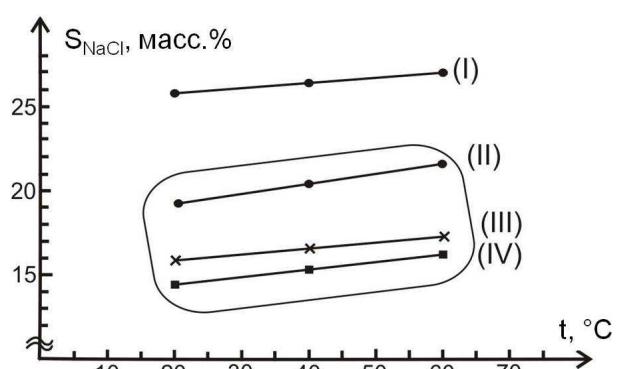


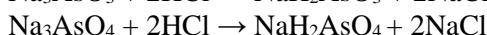
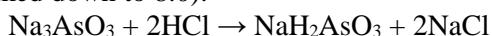
Fig. 2. Solubility lines for sodium chloride in equilibrium with water (I) and the filtrate obtained from various HSA batches:
(II) - batch 10; (III) - batch 1266; (IV) - batch 1
Рис. 2. Области линий растворимости хлорида натрия, находящегося в равновесии с водой (I) и фильтратом, полученным из различных партий АНГ: (II)-10 партия; (III)-1266 партия; (IV)-1 партия

The solid phase consists of bentonite clay with the specified absorbed components of the liquid phase. When equilibrium is attained, the system is transported into a subjacent settler tank for preliminary separation. The liquid phase is filtered sequentially through two Nutch filters with filtering panels of different ratings, which provides a slightly colored but transparent filtrate to be directed to the next module.

After consolidation, the solid phase is transferred from the settler to a separate Nutch filter, squeezed out, rinsed with 20% sodium chloride solution (to remove residual amounts of arsenic compounds), rinsed once again, and transferred to a burial area. The rinsing waters are directed to the HSA dissolution reactor and, starting from the second cycle, are used to dissolve a new HSA portion instead of water.

Module for manufacturing technical arsenic oxide

The highly alkaline filtrate is transferred to a reactor for sodium chloride separation. Under constant stirring, concentrated hydrochloric acid (36 wt.%) is added in single portions. Sequential neutralization of sodium arsenites and arsenates thus occurs to form dihydro compounds. The course of the processes is controlled by the pH of the liquid phase being formed down to 8.0).



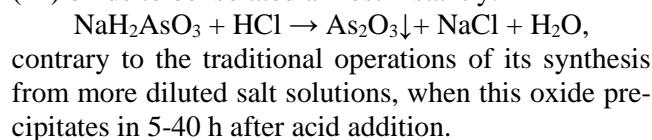
This provides universality of the approach irrespective of the filtrate salt concentrations, their proportions and composition variations in HSA batches.

The generated heterogeneous system is transported from the reactor to a subjacent filter to separate precipitated sodium chloride and a new filtrate.

The sodium chloride on the filter is rinsed with 20% NaCl solution and transported to a reactant purification reactor to prepare a 20–23% solution. The rinsing water is directed to the HSA dissolution reactor to dissolve new amounts of the raw material. The filtrate with mixed sodium dihydroarsenites and dihydroarsenates, sodium chloride and hydroxide is transported to an evaporating apparatus and evaporated to obtain a solution with a sodium dihydroarsenite concentration above 25 wt.% and a solid phase of sodium chloride. The resulting heterogeneous system is transported to the very filter already used to separate NaCl during the previous operation; operations similar to those performed in block 3 are carried out there.

The separated filtrate is transported to the reactor in block 5. Under stirring, hydrochloric acid is added thereto to achieve a pH of 6.0 ± 0.2 (irrespective of the liquid phase variable composition). The formation (by means of evaporation) of a concentrat-

ed solution of sodium dihydroarsenite allows arsenic (III) oxide to be isolated almost instantly:



The heterogeneous system formed in block 5 comprises a mixed precipitate of arsenic (III) oxide and sodium chloride; its liquid phase contains sodium dihydroarsenate, dissolved arsenic (III) oxide, and sodium chloride.

The precipitate is separated on a filter, dried after repulping (to wash out sodium chloride), analyzed for the basic matter content, and directed for further cleaning or packaging. Quality characteristics of the manufactured technical arsenic (III) oxide are presented in Table 2.

Table 2
Quality characteristics of arsenic (III) oxide obtained from several commercial product batches

Таблица 2. Характеристика качества оксида мышьяка (III), получаемого из различных промышленных партий продукции

Batch No	As ₂ O ₃ content, wt.-%	Content of the residue dissolved in aqueous ammonia, wt.-%	As ₂ S ₃ content, wt.-%	Water content, wt.-%	Content of chlorides, wt.-%
10	93.5	2.5	0.15	0.6	1.0
22	94.7	1.5	0.1	0.5	0.7
32	95.1	2.0	0.18	0.7	1.6
38	93.0	3.0	0.15	0.6	1.8
1	94.5	2.0	0.13	0.5	0.8
228	96.0	0.9	0.09	0.8	1.2
548	95.7	1.2	0.12	0.6	1.3

Our mass-spectral analysis of the products has revealed minor metal impurities: V – 79.6; Cr – 4.7; Mn – 2.1; Fe – 227.3; Co – 4.1; Ni – 15.4; Cu – 9.1; and Zn – 17.9 µg/kg. This confirms the value of HSA as a new arsenic-containing raw material and the efficiency of the operations underlying the process of arsenic (III) oxide production.

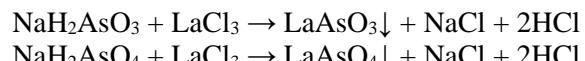
The filtrate contains a mixture of arsenic (III and V) compounds to be separated by means of an economically expedient way. Because of the presence of various forms of arsenic compounds (arsenic (III) in the molecular and anionic forms, and arsenic (V) in the anionic one), this operation is carried out with a lanthanum chloride solution to precipitate the anionic form; this results in the formation of poorly soluble lanthanum arsenite and arsenate.

The precipitate is separated on a filter and transported to block 12 for recycling.

The filtrate contains arsenic (III) oxide, sodium chloride, and water. To design a closed cycle by the toxicant (to eliminate any waste-water problems), the filtrate is transported to the block 4 evaporating unity and, upon removal of a desired water amount, joins the filtrate proceeding from block 3 for final reduction by evaporation.

Purification module for sodium chloride solution

The sodium-chloride purification reactor is filled with precipitated sodium chloride and a required water amount. Specified amounts of lanthanum chloride and sodium hydroxide solutions are added to the solution under stirring; sodium hydroxide is added to maintain the pH within 7.0-7.5. The precipitating agent removes arsenic compounds as insoluble salts:



(hydrogen chloride is bound with ammonium hydroxide to produce ammonium chloride).

The purified solution of sodium chloride is subsequently passed through a column with a specially prepared sorbent (iron oxyhydroxide) to be finally cleaned from arsenic compounds. Due to toxicant minimum amounts in the sodium chloride solution, one portion of the sorbent is enough to clean substantial amounts of the HSA to be processed.

Then, the purified NaCl solution is either delivered to the customers as 20-23% solution or subjected to vacuum evaporation to obtain a commercial product (Table 3).

Table 3

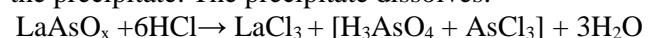
Quality characteristics of our manufactured sodium chloride
Таблица 3. Характеристика качества получаемого хлорида натрия

Index Batch No	NaCl content, wt, %	Water con- tent, wt, %	Water-insoluble residue content, wt, %	Content of sul- phates, wt, %	Iron content, wt, %	Arsenic content, wt, %
10	98.1±1.2	0.6±0.1	0.3±0.05	0.040±0.006	0.10±0.01	0.0030±0.0003
22	98.4±1.1	0.4±0.1	0.1±0.02	0.030±0.005	0.06±0.02	0.0020±0.0002
32	96.8±1.3	0.8±0.1	0.2±0.03	0.040±0.006	0.05±0.01	0.0040±0.0004
38	97.3±1.2	0.7±0.1	0.2±0.03	0.020±0.003	0.07±0.01	0.0040±0.0004

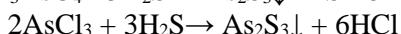
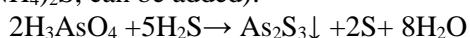
The data presented here confirms that the resulting product corresponds to the grade "Sodium chloride (cooking salt) for industrial consumption" (Russian Technical Standard 18-11-3-85). It can be efficiently used in the chlorine industry (due to the low content of sulfates) or in the petroleum industry for making drilling muds. But what is even more important is that technical solutions have been devised to eliminate the problem of burying contaminated sodium chloride by means of transforming it into a commercial product.

The precipitator regeneration block is a separate block in the module.

The lanthanum arsenate from block 8 and the mixture of lanthanum arsenites and arsenates from block 9 enter the regeneration reactor (hermetically-sealed, acid-resistant); and an estimated amount of concentrated (36 wt.%) hydrochloric acid is added to the precipitate. The precipitate dissolves:



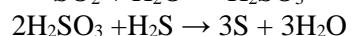
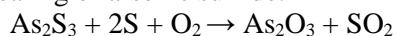
Hydrogen sulfide is then bubbled through the solution (or an estimated amount of ammonium sulfate, $(\text{NH}_4)_2\text{S}$, can be added):



The precipitates of arsenic sulfide and sulfur are filtered out on a Nutsch filter, and the remaining

LaCl_3 solution is directed to blocks 8 and 9 to be used in new precipitation cycles.

The excessive amount of hydrogen sulfide is absorbed by any absorbents available. In our case, this is the sulfurous acid solution obtained during subsequent annealing of arsenic sulfide.



Sulfur is separated on a filter as it accumulates in the hydrogen-sulfide absorbing reactor.

The technology developed by us has the following advantages:

- the technological process can be realized with any plant capacity and, due to the simplicity and efficiency of our technical solutions, allows one to obtain materials at a low prime cost;

- it is important that the technology is highly universal, which provides the possibility of processing almost any industrial HSA batches, however wide the range of composition variations could be;

- the technology developed has almost no analogues in terms of environmentally friendly and technically secure processes;

- in the long view, in the case of conversion of the chemical stockpile disposal facilities, the process can be used (with the same equipment) for treat-

ing the dust-like waste (tailings) from metallurgical plants. This circumstance can be used for solving a global problem, namely, toxic arsenic-containing waste utilization, with the current accumulated amount at a level of hundreds million tons. It is im-

portant that, beside environmental problems, major economic problems can be solved, extraction of ferrous and non-ferrous metal concentrates (alloys) from tailings.

REFE RENCES

1. Demakhin A.G., Akchurin S.V., Rastegayev O.U., Chentsov A.M., Ryzhkov A.V., Malishevskiy A.O. Physical-chemical properties of «sodium arsenite hydrolysis» commercial batches samples. *Teoreticheskaya i prikladnaya ekologiya*. 2013. N 3. P. 81-86 (in Russian).
2. Petrunin V.A. Patent RU N 2009276. 1994. (in Russian).
3. Eliseyev D.A. Physico-chemical grounds of dividing "sodium arsenite hydrolyzed" into base components. Dissertation for candidate degree on chemical sciences. Saratov: Chernyshevsky Saratov State University. 2008. 129 c. (in Russian).
4. Demakhin, A.G., Olskevich V.V., Silnyagin O.A., Shevchenko A.V., Nikiforov G.E. Technological aspects of processing the reaction mass obtained in the detoxification of lewisite, arsenic in commercial products. *Zhurn. Ross. Khim. Ob-va im. D.I. Mendeleva*. 2007. V. LI. N 2. P. 29-31 (in Russian).
5. Demakhin, A.G., Eliseyev D.A., Kuznetsov N.N., Olskevich V.A. Method of processing products of alkaline hydrolysis of lewisite in elemental arsenic and sodium chloride. Collection of scientific works. Saratov military Institute of radiation, chemical and biological protection. 2009. N 12. P. 22-24 (in Russian).
6. Demakhin A.G. Patent RU N 2192297. 2002. (in Russian).
7. Demakhin A.G. Patent RU N 2198707. 2003. (in Russian).
8. Demakhin A.G., Olskevich V.V., Shuiskiy G.N., Kosarev V.V., Silnyagin O.A., Kuznetsov A.N. The recovery reaction of the masses detoxification lewisite. *Problema uichtozheniya i utilizacii oruzhia massovogo porazheniya*. 2005. N 1. P. 18-24 (in Russian).
9. Demakhin A.G., Olskevich V.V., Silnyagin O.A., Ramazanov K.R. The process of obtaining technical and refined arsenic oxide. Collection of scientific works. Saratov military Institute of radiation, chemical and biological protection. 2006. N 6. P. 88-91 (in Russian).
10. Demakhin A.G. RF Patent N 2232719. 2004. (in Russian).
11. Demakhin A.G. RF Patent N 2163889. 2001. (in Russian).

ЛИТЕРАТУРА

1. Демахин А.Г., Акчурин С.В., Растегаев О.У., Ченцов А.М., Рыжков А.В., Малышевский А.О. Физико-химические свойства образцов промышленного гидролизата арсенита натрия. *Теоретическая и прикладная экология*. 2013. № 3. С. 81-86.
2. Петрунин В.А. Патент РФ № 2009276. 1994.
3. Елисеев Д.А. Физико-химические основы разделения гидролизованного арсенита натрия на основные компоненты. Диссертация на соискание уч. степени кандидата хим. Наук. Саратов. СГУ. 2008. 129 с.
4. Демахин А.Г., Олескевич В.В., Сильягин О.А., Шевченко А.В., Никифоров Г.Е. Технологические аспекты переработки реакционных масс, полученных при детоксикации люизита и мышьяка в коммерческие продукты. *Журн. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева*. 2007. Т. LI. № 2. С. 29-31.
5. Демахин А.Г., Елисеев Д.А., Кузнецов Н.Н., Олескевич В.А. Метод переработки продуктов щелочного гидролиза люизита в элементарный мышьяк и хлорид натрия. Сб. научных трудов. Саратовский военный институт радиационной, химической и биологической защиты. 2009. № 12. С. 22-24.
6. Демахин А.Г. Патент РФ № 2192297. 2002.
7. Демахин А.Г. Патент РФ № 2198707. 2003.
8. Демахин А.Г., Олескевич В.В., Шуский Г.Н., Косарев В.В., Сильягин О.А., Кузнецов А.Н. Реакция восстановления масс детоксикации люизита. *Проблема уничтожения и утилизации оружия массового поражения*. 2005. № 1. Р. 18-24.
9. Демахин А.Г., Олескевич В.В., Сильягин О.А., Рамазанов К.Р. Процессы получения технического и очищенного оксида мышьяка. Саратовский военный институт радиационной, химической и биологической защиты. 2006. № 6. Р. 88-91.
10. Демахин А.Г. Патент РФ № 2232719. 2004.
11. Демахин А.Г. Патент РФ № 2163889. 2001.

Поступила в редакцию 07.07.2016
Принята к опубликованию 12.09.2016

Received 07.07.2016
Accepted 12.09.2016

**ПАМЯТИ ПРОФЕССОРА
МИТРОФАНОВА АЛЕКСАНДРА ДМИТРИЕВИЧА
(1946 – 2001 гг.)**

**IN MEMORY OF PROFESSOR
MITROFANOV ALEKSANDR DMITRIEVICH
(1946 – 2001)**

21 Ноября 2016 г исполнилось 70 лет со дня рождения талантливого ученого Александра Дмитриевича Митрофанова.

Вся жизнь Александра Дмитриевича была неразрывно связана с Владимирским политехническим институтом (ныне Владимирским государственным университетом), куда он поступил после окончания школы и где прошел все ступени своей трудовой и научной деятельности от студента и аспиранта до заведующего кафедрой «Технология переработки пластмасс» Владимирского государственного университета, которую возглавлял с 1981 г и до конца жизни.

Научная работа, которой А.Д. Митрофанов занимался всю свою недолгую, но яркую и насыщенную жизнь была посвящена созданию термостойких пористых материалов термообработкой полимеров. В 1978 г в МХТИ им. Д.И. Менделеева он защитил кандидатскую диссертацию, а в 1999 г стал доктором технических наук, через два года получил звание профессора. А.Д. Митрофановым и его учениками проведены разработки *тионерского характера* в области получения карбонизованных пенопластов. На основе различных сополимеров полиакрилонитрила, поливинилформала, синтактных пенопластов на основе фенолоформальдегидных, углеродных микросфер с разнообразными связующими были созданы высокотермостойкие фильтрующие и сорбирующие материалы и высокотемпературная теплоизоляция летательных аппаратов. Разработаны пенокарбидные материалы на основе кремния и титана.

В своей практической работе Александр Дмитриевич поддерживал тесную связь с промышленностью, с отраслевыми и академическими институтами. Тематика проводимых им исследований бы-

ла включена в план ГКНТ СССР, Уральского филиала АН СССР. Ему принадлежит более 100 научных статей, 10 авторских свидетельств, 4 патента, в соавторстве написан учебник «Физика полимеров».

Имя профессора А.Д. Митрофанова известно специалистам не только у нас в стране. Он осуществлял творческое содружество с ведущими научными центрами, вузами и промышленными предприятиями многих зарубежных государств. Работы А.Д. Митрофанова получили дальнейшее развитие во многих исследованиях для создания высокоэффективных методов получения термостойких пенопластов на основе карбидизирующихся систем.

Профессор А.Д. Митрофанова руководил аспирантурой и вел активную научно-педагогическую деятельность. Его заслуги в воспитании и подготовке инженерно-научных кадров неоспоримы. Александр Дмитриевич подготовил 10 кандидатов наук и 2 докторов технических наук. В числе его учеников более 1000 инженеров.

А.Д. Митрофанов был талантливым человеком. Друзья и коллеги знали, что его способности не ограничивались профессиональной деятельностью: он писал стихи, изучал философию народов мира, был широко эрудированным человеком. Всегда простой в общении – он был из тех людей, которые постоянны и не меняются при смене социального статуса.

А.Д. Митрофанов скончался 19 ноября 2001 г. Всем, кто знал Александра Дмитриевича, работал и дружил с ним, очень не хватает этого человека, его жизненной энергии. К сожалению, Александр Дмитриевич Митрофанов рано ушёл из жизни, и многие свои идеи он не успел реализовать. Но созданное им научное направление продолжает развиваться в работах его учеников и последователей.

Коллектив кафедры химических технологий Владимирского государственного университета

СОДЕРЖАНИЕ

ОБЗОРНЫЕ СТАТЬИ

Готкис И.

Некоторые аспекты производства полупроводниковых микросхем: законы Мура, международная технологическая карта для полупроводников и основные вызовы в современной технологии производства интегральных микросхем.....	4
--	---

ХИМИЯ

(неорганическая, органическая, аналитическая, физическая,
коллоидная и высокомолекулярных соединений)

Чан Динь Фиен, С.А. Шлыков, П.М. Вебер

Влияние стерического и орбитального взаимодействий на молекулярную структуру N-производных пиперидина.....	19
--	----

Гусейнова С.Н., Гюльмалиев А.М., Мовсумзаде Э.М.

Расчет термодинамических параметров реакций синтеза циклоди-, циклотри- и циклотетрадиметилсилоксанов	27
---	----

Нгуен Тхи Тху Ха

Восстановление соединений, содержащих связь «азот-кислород», на скелетном никеле в водных растворах 2-пропанола.....	33
--	----

Исаев А.Ю., Беляцкий М.К.

О восстановлении N-(β-цианэтил)бензоморфолина и N-(β-цианэтил)-фенотиазина	40
--	----

**Вердиев Н.Н., Омарова С.М., Алхасов А.Б., Магомедбеков У.Г., Арбуханова П.А.,
Искендеров Э.Г.**

Система LiF – Li ₂ SO ₄ – NaCl	46
--	----

Волокитин О.Г., Скрипникова Н.К.

Расчет кривых плавкости многокомпонентных силикатных систем	50
---	----

Печениюк С.И., Семушкина Ю.П., Гостева А.Н., Домонов Д.П., Кадырова Г.И.

Термическое разложение гексацидокобальтатов гексауреахрома (III)	55
--	----

Шамсутдинов А.Ш., Шеин А.Б.

Катодное выделение водорода на моносилициде кобальта в растворах серной кислоты.....	63
--	----

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

(неорганических и органических веществ,
теоретические основы)

Гордина Н.Е., Прокофьев В.Ю., Хмылова О.Е., Солонинкина С.Г., Кульпина Ю.Н.

Синтез гранулированных низкомодульных цеолитов из метакаолина с использованием ультразвуковой обработки	70
---	----

Андреевская О.К., Чурсин В.И.

Восстановление дихромата натрия в присутствии растительных компонентов	77
--	----

Вершинина И.А., Горнухина О.В., Кувшинова Е.М., Голубчиков О.А.

Получение и свойства комбинированных полимерных материалов на основе 3,7,13,17-тетраметил-2,8,12,18-тетраэтил-5,15-бис(4'-нитрофенил)-порфирина и его медного комплекса	84
---	----

Митрофанов А.В., Мизонов В.Е., Tannous K., Camelo A.	
Теоретическое исследование периодического циркуляционного псевдоожижения	92
Комиссарова М.Р., Кусманов С.А., Белкин П.Н., Дьяков И.Г., Парфенюк В.И.	
Влияние состава электролита на поверхностные свойства титанового сплава ВТ6 при анодной электролитно-плазменной цементации	100
Разговоров П.Б.	
Физико-механические свойства композиций из модифицированного натриевого жидкого стекла и каолина	106
Корышев С.А., Липин А.Г., Липин А.А.	
Моделирование процесса абсорбции аммиака из парогазовой смеси.....	112

ЭКОЛОГИЧЕСКИЕ ПРОБЛЕМЫ ХИМИИ И ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ

Демахин А.Г., Акчурин С.В., Ващенко Г.А., Федоров В.А.	
Оптимизация экологических и экономических задач при переработке сырья, полученного из реак- ционных масс люизита, в оксид мышьяка марки «технический»	117

ПЕРСОНАЛИИ

Памяти профессора Митрофanova Александра Дмитриевича (1946 – 2001 гг.)	124
---	-----

C O N T E N T S

R E V I E W S

Gotkis Y.

Some quick notes about semiconductor chips fabrication: Moor's laws, international technology roadmap for semiconductors (ITRS) and major challenges in the state-of-the art integrated circuit (IC) fabrication 4

C H E M I S T R Y

(inorganic, organic, analytical, physical, colloid
and high-molecular compounds)

Tran D. Phien, S.A. Shlykov, P.M. Weber

The influence of steric and orbital interactions on molecular structure in N-substituted piperidines 19

Guseynova S.N., Gyulmaliev A.M., Movsumzade E.M.

Calculation of thermodynamic parameters of synthesis reactions of cyclodi-, cyclotri-and cyclotetra-dimethylsiloxanes 27

Nguyen Thi Thu Ha

A study on the reduction of compounds containing nitrogen-oxygen bond on skeletal nickel in aqueous solutions of 2-propanol 33

Isaev A.Yu., Belyatskii M.K.

On reduction of N-(β -cyanoethyl)benzomorpholine and N-(β -cyanoethyl)phenothiazine 40

Verdiev N.N., Omarova S.M., Alkhasov A.B., Magomedbekov U.G., Arbukhanova P.A.,**Iskenderov E.G.**

Lif – Li₂SO₄ – NaCl system 46

Volokitin O.G., Skripnikova N.K.

Calculation of melting curves of multi component silicate systems 50

Pechenyuk S.I., Semushina Yu.P., Gosteva A.N., Domonov D.P., Kadyrova G.I.

Thermal decomposition of hexacianocobaltates of hexaureachrome (III) 55

Shamsutdinov A.Sh., Shein A.B.

Cathode hydrogen evolution on cobalt monosilicide in sulfuric acid solutions 63

C H E M I C A L T E C H N O L O G Y

(inorganic and organic substances.
Theoretical fundamentals)

Gordina N.E., Prokof'ev V.Yu., Khmylova O.E., Soloninkina S.G., Kul'pina Yu.N.

Synthesis of granulated low-modulus zeolites from metakaolin using ultrasonic treatment 70

Andrievskaya O.K., Chursin V.I.

Reduction of sodium dichromate in presence of vegetable components 77

Vershinina I.A., Gornukhina O.V., Kuvshinova E.M., Golubchikov O.A.

Obtaining and properties of combined polymeric materials based on the 3,7,13,17-tetramethyl-2,8,12,18-tetraethyl-5,15-bis(4'-nitrophenyl)-porphyrin and its copper complex 84

Mitrofanov A.V., Mizonov V.E., Tannous K., Camelo A.

Theoretical study of the batch circulating fluidization 92

Komissarova M.R., Kusmanov S.A., Belkin P.N., Dyakov I.G., Parfenyuk V.I.

Effect of electrolyte composition on surface properties of α - and β -titanium alloy after its plasma
electrolytic carburizing 100

Razgovorov P.B.

Physico-mechanical properties of compositions from modified sodium liquid glass and kaolin 106

Koryshev S.A., Lipin A.G., Lipin A.A.

Mathematical simulation of ammonia absorption from a gas-vapor mixture 112

**ECOLOGICAL PROBLEMS
OF CHEMISTRY AND CHEMICAL TECHNOLOGY**

Demakhin A.G., Akchurin S.V., Vashchenko G.A., Fedorov V.A.

Optimization of ecological and economical tasks at processing raw materials obtained from lewisite
reaction masses into commercial arsenic oxide 117

PERSONALS

In memory of professor **Mitrofanov Aleksandr Dmitrievich** (1946 – 2001) 124

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/или 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. Все представленные статьи должны быть подготовлены **14 кеглем шрифта "Times New Roman"**, **интервал –1,5**. **Поля:** верхнее-2 см, левое-3 см, нижнее-2 см, правое-1,5 см. Объем статьи не должен превышать 12 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. **Рисунки, таблицы**, а также подписи под рисунками, заголовки и примечания к таблицам **на русском и английском языках** должны размещаться **в тексте статьи**. В раздел "Краткие сообщения" принимаются статьи объемом не более 4-х страниц текста, 1 таблицы и 2-х рисунков. В раздел "Обзорные статьи" принимается материал, объемом не более 30-и 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.

4. **Структура статьи.** 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 название статьи, расширенная аннотация полужирным курсивом (**аннотация не должна полностью дублировать выводы статьи**), отражающая основное содержание статьи, ключевые слова статьи. Далее указывается вся предыдущая информация (ФИО автора, название, расширенная аннотация, ключевые слова) на английском языке. **Аннотация не должна быть меньше 300 слов!** Затем следует текст статьи, в котором должны быть выделены следующие разделы: введение, методика эксперимента, результаты и их обсуждение, выводы. Заканчивается статья списком цитированной литературы в 2 вариантах: 1 вариант включает русские и английские источники в оригинальном написании, 2 вариант – все источники должны быть указаны на английском языке. Под списком литературы справа указываются слова: "Поступила в редакцию". Рукопись должна быть подписана всеми авторами с указанием даты отправки.

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 неидентичности между бумажным и электронным носителями верным считается электронная версия статьи. Электронный носитель должен быть вложен в отдельный конверт, на котором указываются авторы и название статьи.

К статье должны быть приложены:

1. Разрешение (направление) высшего учебного заведения или института Академии наук РФ на опубликование.
2. Документация, подтверждающая возможность открытого опубликования материала статьи.
3. Договор о передаче авторских прав.
4. Сведения об авторах (полностью Ф.И.О., учченая степень, звание, должность, название организации и подразделений, полной адрес организации с указанием индекса, телефон, e-mail) на русском и английском языках. Необходимо указать автора для переписки.

СТАТЬИ НА АНГЛИЙСКОМ ЯЗЫКЕ РАССМАТРИВАЮТСЯ ВНЕ ОЧЕРЕДИ

Оформление литературных ссылок

Все русскоязычные литературные источники должны быть указаны на русском и (отдельным списком) 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, название статьи, сокращенное название журнала, год, номер тома, номер или выпуск, страницы и DOI: 10.6060/2012.01.01.
Например: **Мартынов М.М.** Метод определения химического состава. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2010. Т. 53. Вып. 5. С. 123-125. **Martynov M.M.** Method for determining of chemical composition. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2010. V. 53. N 5. P. 123-125 (in Russian).
- Для книг должны быть указаны фамилии и инициалы всех авторов, название книги, место и наименование издательства, год издания, количество страниц. В английской транскрипции название книги переводится, все остальные выходные данные необходимо указывать транслитерацией. Например: **Мартынов М.М.** Рентгенография полимеров. Л.: Химия. 1972. 93 с. **Martynov M.M.** Radiography of polymers (*переводится*). L.: Khimiya. 1972. 93 p.
- Тезисы докладов и труды конференций: Например: **Мартынов М.М.** Название доклада. Тез. докл. VII Научн. конф. (полное название). М.: Изд-во. 2006. С. 259-262. **Мартынов М.М.** Название доклада. Сб. тр. Название конференции. Т. 5. М. 2000. С. 5-7.
- 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.
- На диссертации и авторефераты ссылаться запрещается.

При оформлении иностранной литературы необходимо придерживаться тех же правил, что и для русскоязычных источников. Вместо символа «№» в английском языке ставится буква «N»

Например: **Martynov M.M.** Method for determining of chemical composition. *Heterocycles*. 2003. V. 7. N 11. P. 1603-1609. DOI: 10.6060/2012.01.01.

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 jpg, 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 **11 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, в круглых скобках необходимо указать размерность на английском языке. Например: ось следует обозначать **t, мин (min)** (а не Время, мин). Экспериментальные кривые должны быть пронумерованы (не буквами) **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 и этики научных публикаций, редакцией не рассматриваются и не возвращаются

Информация об опубликованных номерах размещается на официальном сайте журнала: CTJ.isuct.ru

Редакционная коллегия и редакция журнала в своей деятельности руководствуются международными этическими правилами научных публикаций, включающими правила порядочности, конфиденциальности, надзора за публикациями, учет возможных конфликтов интересов и др., следуя рекомендациям Комитета по этике научных публикаций ([Committee on Publication Ethics](#))

MAIN REQUIREMENTS FOR MANUSCRIPT SUBMISSION

Journal "Izvestiya Vysshikh Uchebnykh Zavedeniy. Seriya "Khimiya I Khimicheskaya Tekhnologiya" publishes the studies of employees of Institutes and Universities of RF, RAS, and CIS and other foreign authors.

The main Journal headings:

1. Inorganic, organic, analytical, physical, and colloidal chemistry and chemistry of high-molecular compounds;
2. Chemical technology of inorganic and organic substances, theoretical foundations;
3. Ecological problems of chemistry and chemical technology;
4. Reviews;
5. Short communications;
6. Scientific and methodological problems;
7. Letters to editorial board;
8. News.

Manuscripts which are submitted to Journal must satisfy the following requirements:

1. The study has to correspond to Journal specialization, to have the certain novelty, to have problem meaning, to have applied value and theoretical foundation. Editorial board solves the question on publication or rejection of article. That decision is final one.

2. The articles have to present the condensed and clear description of results obtained without repetition the same data in the article text, Tables and Figures.

3. At the beginning of article (under a title) in the upper right corner it is necessary to print the index of universal decimal classification (UDC). The article must start with initial and family of authors (not more than 5 persons). After that the organization name where study was carried out and E-mail is pointed out. Before main text the short annotation is printed with the bold italic. The annotation has to reflect the basic content of article. Under annotation it is necessary to write the article key words. The text should be included introduction, description of experimental methods, results and their discussion, and conclusions. The article is finished by the list of references. Under the list of references on the left the department title is written. On the right it is necessary to write "Received to editorial office". The manuscript should be signed by all authors.

4. All submitted papers should be printed with the 14 font of "Times New Roman". The line space is 1.5. Article volume cannot be more than 10 pages of text including references, tables (amount is not more than 4, 8.4 cm of width) and figures (8 cm of width). The amount of figures cannot be more than 4 including figures marked as a,b,c etc. Margins are the following: upper – 2 cm, left – 3 cm, lower – 2 cm, right – 1.5 cm. The volume of short communications is not more than 3 pages of text, 1 table and 2 figures. The volume of Reviews cannot be more than 30 pages. In Letters to editorial board the articles containing newest results are published. The article title and annotation cannot include formulae, abbreviations even in general use. It is necessary to avoid abbreviations which are not in general use. At the first use of abbreviation it is obligatory to decipher it in complete form. Handwritten inserts are not allowed.

5. Authors send the electron carrier with the materials of paper and two printed copies. The content of electronic version and printed one should be identical. In a case of discrepancy of both versions the electron version of the article will not be considered. The electron version will be considered as the right in a case of slight discrepancy of both versions. The electron carrier should be inserted in a separate cover. Authors and article title are indicated on the cover.

To manuscript the following materials should be supplemented:

- Author's families, article title, annotation, figure captions, headlines, and notes for Tables have to be prepared using English and Russian languages! (It is necessary to prepare the separate file on electron carrier and printed copy!)
- Permission of organization for publishing
- Documents confirming the possibility of open publication of article materials
- Recommendation of appropriate department in a form of certified extract from the minutes of department
- Data on authors (Surname, first name, patronymic, scientific degree, title, position, home address, home phone, office phone, E-mail).

Submission of references. It is necessary to submit two versions of references. One of them is Russian and another – English. In Russian version the English and Russian articles are written as is. For English version the Russian publications which are not translated are written with transliteration according to generally accepted international rules. In the end of every such publication it is necessary to write (in Russian)

(see <http://www.cas.org/expertise/cascontent/caplus/corejournals.html>)

•*For Journal paper* - surname, initials for all authors and article title should be pointed as well as abbreviated Journal name, year, volume number or issue, pages and DOI. For example, **Martynov V.V.** Radiography of polymers. *High Energy Chemistry*. 2010. V. 52. N 5. P. 123-125 (in Russian). DOI: 10.6060/2012.01.01. Instead of № symbol it is necessary to use symbol N for English version.

In some cases the Journal has English version. If you use this version it is necessary to write the output data and Journal name as in English version. In this case (in Russian) is not written.

- *For books* it is necessary to write surname, initials for all authors, book title, place and publisher name, year, and amount of pages. For example, **Martynov M.M.** Radiography of polymers. L.: Khimiya. 1972. 93 p. (in Russian). (in Russian) is not written if the book was printed in foreign language (not Russian).
- *Theses of presentations and proceedings of Conference*. For example, Martynov M.M. Title of presentation. Theses of presentations of VII Scient. Conference (Full name). M.: Publisher. 2006. P. 259-262 (in Russian). **Martynov M.M.** Title of presentation. Proceedings of Name of Conference. V. 5. M. 2000. P. 5-7 (in Russian). (in Russian) is not written if the Theses or Proceedings were printed in foreign language (not Russian).
- *Inventors certificate and Patents*. For example, **Martynov M.M.** RF Inventors certificate 652487. B.I. 2000. N 20. P. 12-14; **Martynov M.M.** RF Patent N 2168541. 2005.
- *Deposit manuscript*. For example, **Martynov M.M.** Title. M.: Dep. VINITI. 12.05.98. N 1235;

At submission of foreign literature it is necessary to follow the rules as for Russian literature

Authors should be avoided the references on difficulty accessible publications something like extended abstracts of dissertations, Proceedings of local conferences etc. It is not allowed to use the references on unpublished works and on extended abstracts of dissertations and dissertations itself.

Authors should be used the following regulations:

1. The article has to be submitted applying MS Word for Windows. Text starts from left border. Indention is 15 mm.
2. It is not allowed: style application at text forming; introducing the changes in template or creating the own template; word spacing; application of gaps in front of punctuation marks (including inside of brackets); after punctuation marks the one space is done; application of operation “Insert to the end of page”; making the figures by tools of MS Word.
3. The words inside paragraph necessary to separate by one space. The text should be written without forced hyphens. We ask: do not overload the article with the large amount of formulae, figures, and curves. Apply for formula making in MS Equation (MS Word) the sets (Styles/Sizes) on default only.
4. The graphic materials have to be made as black-and-white. Figures are accepted at applying of MS Excel, Origin only. For making of chemical formulae it is necessary to use ChemWind. Other systems are allowed together with author's distribution disk. Photos are accepted in tif format. Resolution for black and white photos is 300 dpi, for color one – 450 dpi.

The width of figures and formulae cannot be more than 8 cm. Their font has to correspond to 10 font of MS Word. For figures the frames and nets are not allowed. Designation of axis variables (the symbols are used only, then comma, then 1 space, and dimension. For example, t, s) is placed at outer side of figure as well as the numbers. It is not allowed to make these designations into figure field. The experimental curves have to be numbered with italic font. All explanations are given in figure capture only. No legends and comments are allowed in figure field. The figures have to be made using line thickness of not less than 0.75.

The editorial office does not consider the articles submitted without observance of the requirements mentioned above. In this case the manuscripts are not returned.

The information on published issues is placed on Journal official site: CTJ.isuct.ru

The Journal operates in accordance with the international publication ethics principles, including but not limited to privacy policy, vigilance over the publications, consideration of possible conflict of interests, etc. The editorial board follows the recommendations of the Committee on Publication Ethics