

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
АДМИНИСТРАЦИЯ КЕМЕРОВСКОЙ ОБЛАСТИ
КУЗБАССКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ Т.Ф. ГОРБАЧЕВА
КЕМЕРОВСКИЙ НАУЧНЫЙ ЦЕНТР СО РАН
РОССИЙСКОЕ ХИМИЧЕСКОЕ ОБЩЕСТВО ИМ. Д.И. МЕНДЕЛЕЕВА
ЗАО ХК «СИБИРСКИЙ ДЕЛОВОЙ СОЮЗ»

Всероссийская конференция

Химия и химическая технология:
достижения и перспективы

материалы конференции

посвящается
70-летию Кемеровской области

21-23 ноября 2012 г.
г. Кемерово

УДК 54+66

Химия и химическая технология: достижения и перспективы : Материалы Всероссийской конференции. Кемерово, 21-23 ноября 2012 г. / ФБГОУ ВПО «Кузбасский государственный технический университет имени Т.Ф. Горбачева»

ISBN 978-5-89070-873-1

Сборник содержит доклады, представленные на Всероссийской конференции «Химия и химическая технология: достижения и перспективы» (г. Кемерово, 21 – 23 ноября 2012 г.).

Сборник предназначен для научных сотрудников, инженеров, аспирантов, профессоров и преподавателей, работающих в области химии и химической технологии.

Издание сборника докладов производилось в авторской редакции. За содержание представленной информации ответственность несут авторы.

ISBN 978-5-89070-873-1

© Кузбасский государственный
технический университет
имени Т.Ф. Горбачева, 2012

СЕКЦИЯ 1

ХИМИЯ И ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ НЕОРГАНИЧЕСКИХ
ВЕЩЕСТВ И МАТЕРИАЛОВ

УДК 536.7+546.654+546.711/.717+549.73

Б.К. Касенов, А.Ж. Абильдаева, Ш.Б. Касенова, Ж.И. Сагинтаева,
С.Ж. Давренбеков

ТЕПЛОЕМКОСТЬ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ МАНГАНИТО-
ФЕРРИТА $\text{LaSr}_{1,5}\text{MnFeO}_6$ В ИНТЕРВАЛЕ 298,15 – 673 К

* - Химико - металлургический институт им. Ж. Абишева, г. Караганда, Казахстан,
8(7212)433161
hmi2009@mail.ru.

Ферриты отличаются колоссальной величиной электросопротивления [1]. Внимание ученых наряду с ферритами привлекают и манганиты, которые обладают как магнитными, полупроводниковыми и др. свойствами и могут рассматриваться как перспективные материалы в электронных устройствах [2]. Следует отметить, что мало изучены комбинированные соединения, как манганито – ферриты.

Целью работы является исследование теплоемкости манганито - феррита $\text{LaSr}_{1,5}\text{MnFeO}_6$. Синтез осуществляли путем керамической технологии взаимодействия La_2O_3 (марки «ос.ч.»), Mn_2O_3 , Fe_2O_3 и Sr_2O_3 (марки «ч.д.а.») в интервале 800-1200 °С в течение 20 часов с периодическим их перетиранием и перемешиванием и низкотемпературным отжигом при 400 °С.

Рентгенографическим методом нами определено, что данное соединение кристаллизуется в кубической сингонии, со следующими параметрами решетки: $a=20,056\pm0,017$ Å, $V^0=8067,338\pm0,051$ Å³, $Z=8$, $V^0_{\text{эл.яч.}}=1008,423\pm0,06$ Å³, $\rho_{\text{рент.}}=5,887$ г/см³, $\rho_{\text{пикн.}}=5,80$ г/см³.

На калориметре ИТ-С-400 был проведен экспериментальное исследование изобарной теплоемкости $\text{LaSr}_{1,5}\text{MnFeO}_6$ в интервале 298,15-673К. Предел допускаемой погрешности прибора по паспортным данным составляет $\pm 10\%$. Градуировка прибора осуществлялась на основании определения тепловой проводимости тепломера K_T [3, 4]. Для этого были проведены эксперименты с медным образцом и пустой ампулой. Работа прибора проверена определением теплоемкости $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Полученное значение $C_p(298,15)\text{Al}_2\text{O}_3$ [76,0 Дж/моль·К] удовлетворительно согласуется с его справочными данными [79,0 Дж/моль·К] [5]. При каждой температуре (через 25 К) проводились по пять параллельных опытов, результаты которых усреднялись и обрабатывались методами математической статистики [6]. Для значений удельных теплоемкостей рассчитывались среднеквадратичные отклонения ($\bar{\delta}$), а для мольных теплоемкостей – случайные составляющие погрешности (Δ). В табл. 1 и на рис. приведены результаты калориметрических исследований исследуемых нами соединений.

Данные табл. 1 и рис. показывают, что при $T = 423$ К наблюдается λ -образный пик, вероятно, связанный с фазовым переходом II – рода. Данный фазовый переход, вероятно, обусловлен эффектами Шотки, переходом из полупроводниковой проводимости к металлической, а также с изменениями емкости, диэлектрической проницаемости (сегнетоэлектрическими переходами: точки Кюри, Нееля) и др.

Таблица 1. Экспериментальные значения теплоемкостей $\text{LaSr}_{1,5}\text{MnFeO}_6$ [$C_p \pm \bar{\delta}$, Дж/г·К; $C_p^0 \pm \Delta$, Дж/(моль·К)]

Т, К	$C_p \pm \bar{\delta}$	$C_p^0 \pm \Delta$	Т, К	$C_p \pm \bar{\delta}$	$C_p^0 \pm \Delta$
1	2	3	4	5	6
298,15	0,3610±0,0082	172±6	498	0,4108±0,0058	196±4
323	0,3997±0,0121	191±8	523	0,4729±0,0118	226±7
348	0,4717±0,0117	225±7	548	0,5267±0,0138	252±7
373	0,4919±0,0125	235±7	573	0,5963±0,0095	285±4
398	0,5015±0,0092	239±5	598	0,6740±0,0119	322±5
423	0,5239±0,0132	250±7	623	0,7049±0,0136	336±5
448	0,2366±0,0049	113±6	648	0,7189±0,0092	343±4
473	0,3524±0,0100	168±8	673	0,7674±0,0142	366±5

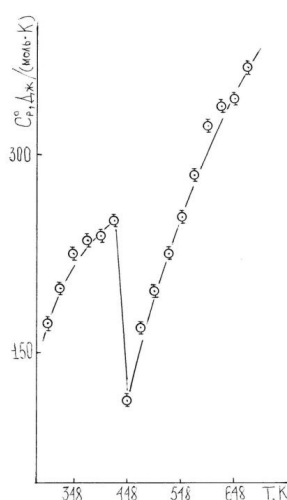


Рисунок - Температурная зависимость теплоемкости $\text{LaSr}_{1,5}\text{MnFeO}_6$

В табл. 2 представлены уравнения зависимостей $C_p^0 \sim f(T)$ исследуемого манганито - феррита, которые рассчитаны с учетом выявленного температуры фазового перехода.

Таблица 2. Коэффициенты уравнений температурной зависимости теплоемкости манганито – ферритов $\text{LaSr}_{1,5}\text{MnFeO}_6$

Коэффициенты уравнения Соединение	$C_p^0 = a + b \cdot T + c \cdot T^2$, Дж/(моль·К)			$\Delta T, K$
	a	$b \cdot 10^{-3}$	$(c \cdot 10^5)$	
$\text{LaSr}_{1,5}\text{MnFeO}_6$	572,88±34,37	-(451,03±27,06)	-(236,44±14,19)	298-423
	2568,84±154,13	-(5482,0±329,0)	-	423-448
	430,41±25,82	161,09±9,66	-	448-673

Расчет $S^0(298,15)$ $\text{LaSr}_{1,5}\text{MnFeO}_6$ проводили с использованием систем ионных энтропийных инкрементов [7]. Затем, на основании экспериментальных данных по теплоемкостям и значения по стандартной энтропии вычислили температурные зависимости термодинамических функций $\text{LaSr}_{1,5}\text{MnFeO}_6$ $S^0(T)$, $H^0(T) - H^0(298,15)$, $\Phi^{xx}(T)$ (табл. 3).

Таблица 3. Термодинамические функции $\text{LaSr}_{1,5}\text{MnFeO}_6$ [$C_p^\circ(T)$, $S^\circ(T)$, $\Phi^{xx}(T)$, Дж/(моль·К); $H^\circ(T)-H^\circ(298,15)$, Дж/моль].

T, K	$C_p^\circ(T)$	$S^\circ(T)$	$H^\circ(T)-H^\circ(298,15)$	$\Phi^{xx}(T)$
298,15	172±10	237±7	-	237±7
300	175±10	238±21	350±21	237±21
350	222±13	269±24	10400±624	239±22
400	245±15	300±27	22140±1329	245±22
450	102±6	325±29	32600±1956	252±23
500	198±12	342±31	40570±2434	260±23
550	260±16	364±33	52100±3126	269±24
600	310±19	388±35	66400±3984	278±25
650	350±21	415±37	82920±4975	287±26
675	367±22	428±39	91900±5514	292±26

Таким образом, впервые экспериментальным методом в интервале 298,15–673 К исследована изобарная теплоемкость $\text{LaSr}_{1,5}\text{MnFeO}_6$. На основании опытных данных выведены уравнения, описывающие их зависимости от температуры. Установлено, что $\text{LaSr}_{1,5}\text{MnFeO}_6$ при 423 К претерпевает λ – образный эффект, вероятно, относящиеся к фазовому переходу II- рода. Расчетными методами оценены значения термодинамических функций $H^\circ(T) - H^\circ(298,15)$, $S^\circ(T)$, $\Phi^{xx}(T)$ исследуемого манганито-феррита.

Список литературы

1. Третьяков Ю.Д. Точечные дефекты и свойства неорганических материалов. М.: Изд-во «Знание», 1974. 64с.
2. Портной К.И., Тимофеева Н.И. Кислородные соединения редкоземельных элементов. М.: Металлургия. - 1986. - 480с.
3. Платунов Е.С., Буравой С.Е., Курепин В.В., Петров Г.С. Теплофизические измерения и приборы. Л.: Машиностроение.- 1986. 256 с.
4. Техническое описание и инструкции по эксплуатации ИТ-С-400. Актюбинск: Актюбинский завод «Эталон».- 1986. 48 с.
5. Robie R.A., Hewingway B.S., Fisher J.K. Thermodynamic Properties of Minerals and Related Substances at 298,15 and (10^5 Paskals) Pressure and at Higher Temperatures.- Washington.- 1978.-456 p.
6. Спиридонов В.П., Лопаткин А.А. Математическая обработка экспериментальных данных. М.: Изд-во МГУ, 1970.- 221 с.
7. Кумок В.Н. Проблема согласования методов оценки термодинамических характеристик. // В сб.: Прямые и обратные задачи химической термодинамики. Новосибирск: Наука. - 1987. - С. 108-123.

УДК 628.164.081.312.32

Л. П. Новикова, В. Д. Овчинников, А. В. Поддубский

ПРОВЕДЕНИЕ ИССЛЕДОВАНИЙ ПО ПРИМЕНЕНИЮ СЛАБОКИСЛОТНЫХ КАРБОКСИЛЬНЫХ КАТИОНИТОВ В ПРЕДВКЛЮЧЕННЫХ Н – КАТИОНИТОВЫХ ФИЛЬТРАХ

Частично-обессоленная вода (ЧОВ) на технологические нужды цехов КООА «Азот» готовится согласно технологическому регламенту в цехе водоснабжения и ка-

нализования (ЦВС и К) методом последовательно проводимых процессов коагулирования, механической фильтрации и двух ступеней ионообменной очистки с промежуточной декарбонизацией. В качестве исходной воды для производства ЧОВ используется вторичная (подогретая) речная вода из цеха Аммиак-2 и речная вода из ЦВС и К.[1]

В 2009 - 2011 годах была проведена реконструкция 4-х из восьми существующих блоков (1-4) ионообменной очистки. Технологическая схема модернизированной установки предусматривает обессоливание воды в одну ступень по противоточной схеме, при этом высокая степень обессоливания воды обеспечивается:

- отсутствием операции взрыхления, вместо которой производится уплотнение материала;

- отключением фильтров на регенерацию не по проскоку ионов, а по количеству обработанной воды с тем, чтобы нижний выходной слой ионита не срабатывался.

Пробег (фильтроцикл) от регенерации до регенерации по техническому заданию составляет: - для катионитового фильтра поз.1(2,3,4)Б - 5500 м³ (кислотная);

- для анионитового фильтра поз.1(2,3,4)В - 10900 м³ (полная). [2]

В ходе эксплуатации модернизированных блоков ХВО установили, что в зимний период в условиях работы на воде с высокой общей жесткостью (более 2 ммоль/дм³), количество воды, пропущенной за фильтроцикл для катионитового и анионитового фильтров, примерно в 2 раза ниже нормы. И как следствие, расход реагентов (серной кислоты и едкого натра) на регенерацию и расход отмывочной воды после регенерации также превышает норму в 2 раза. [3-7]

Руководством КАО «Азот» перед ЦП была поставлена задача отработки технологии умягчения речной воды в холодный период года. По литературным данным одним из наиболее перспективных методов одновременного удаления карбонатной жесткости, щелочности и частичного обессоливания воды является водород – катионирование воды с «голодной» регенерацией: обработка на специальных катионитах, регенерируемых практически стехиометрическим расходом серной или соляной кислоты. Данная технология предусматривает применение слабокислотных (монофункциональных карбоксильных) катионитов, которые характеризуются рабочей динамической обменной емкостью (ДОЕ) по кальцию и магнию – на уровне 1600 – 2600 моль/м³, что обеспечивается их высокой полной обменной емкостью 3800 – 4400 моль/м³. Кроме удаления жесткости и щелочности, слабокислотный катионит способен в определенных условиях извлекать из воды растворенные формы железа за счет его высокой селективности к поливалентным ионам. После исчерпания обменной емкостью катионита необходимо проведение его регенерации. Оптимальным при этом является использование для регенерации соляной кислоты с концентрацией (2 – 4) %. Объем отработанных регенерирующих растворов (ОРР) при этом не превышает (5 – 6) % от часовой производительности водоподготовительных установок (ВПУ), а его состав представлен растворимыми солями хлорида кальция и магния.

При регенерации серной кислотой ее концентрация не должна превышать 0,8 %. Требования к концентрации серной кислоты обусловлены высокой обменной емкостью катионита и реальной опасностью гипсования слоя загрузки при регенерации. Объем ОРР в данном случае составит (10 -12) % от часовой производительности ВПУ, а состав представлен труднорастворимым сульфатом кальция и растворимым сульфатом магния. [8]

Для отработки рабочих условий эксплуатации Н – предвключенных фильтров в цехе опытных производств КАО «Азот» была смонтирована опытная установка, на которой проведены исследования по применению слабокислотных карбоксильных катионитов макропористого типа для умягчения воды при моделировании реальных условий эксплуатации ионообменных фильтров водоподготовок. Исходными данными

для моделирования процесса использовались данные фильтра производства ЧОВ цеха ВС и К.

Процесс умягчения воды на опытной установке проводился по следующим технологическим операциям: умягчение воды, регенерация катионита серной кислотой, промывка катионита.

Для исследований использовались:

- исходная речная вода;
- карбоксильные макропористые катиониты импортного производства: Гранион Д 113 НIG и Гидролайт ZGC 258 (Китай), Purolite C 104 Plus (фирмы Пьюролайт Интернешнл Лтд.) и Тулсион СХО – 12 МР (Индия).

В ходе исследований для всех испытуемых образцов смол были отработаны рабочие условия эксплуатации при следующих режимах моделирования:

- объемная скорость фильтрации – 0,64 л/мин и 1,35 л/мин;
- уровень регенерации – 1,1 от стехиометрии;
- массовая доля серной кислоты на регенерацию – 0,5 % и 0,3 %;

Установлено, что:

- увеличение объемной скорости фильтрации с 0,64 до 1,35 л/мин приводит к неэффективному удалению жесткости из речной воды;
- максимальная степень очистки достигается при использовании на регенерацию серной кислоты с массовой долей (0,28 - 0,33) %;
- промежуточное взрыхление катионита во время фильтроцикла приводит к неэффективной работе фильтра;
- взрыхление катионита подачей воды в нижнюю часть колонны не только перед регенерацией, но и сразу после (перед отмывкой) увеличивает рабочую обменную емкость катионита;
- взрыхление и отмывка катионита после регенерации фильтратом взамен исходной воды увеличивает рабочую обменную емкость катионита.

По результатам работы:

- проведен расчет рабочей обменной емкости всех испытанных катионитов до достижения остаточной величины жесткости речной воды $0,2 \text{ ммоль/дм}^3$ и при заданных величинах фильтроциклов – $1,25 \text{ м}^3$, $1,5 \text{ м}^3$, $1,75 \text{ м}^3$, $2,0 \text{ м}^3$.

- определены оптимальные условия эксплуатации слабокислотных катионитов, которые позволяют стабильно достигать рабочую емкость катионита по кальцию и магнию 2000 ммоль/дм^3 :

- Объемная скорость фильтрации, регенерации и отмывки - $20,3 \text{ ОЗ/час}$;
- Температура фильтрации $(20 - 24)^\circ\text{C}$;
- Концентрация регенерирующего вещества – серной кислоты - $(0,28 - 0,33) \%$;
- Уровень регенерации 1,1 от стехиометрического;
- Взрыхление катионита исходной водой до и после регенерации (перед отмывкой);
- Отмывка катионита после регенерации очищенной (умягченной) водой до достижения молярной концентрации кислоты в фильтрате (менее $0,1 \text{ ммоль/дм}^3$ и жесткости – отсутствие;
- Учитывая соотношение «цена - качество очистки», для загрузки в предвключенные катионитовые фильтры на водоподготовках КОО «Азот» могут быть рекомендованы катиониты Гидролайт ZGC 258 китайского производства или Тулсион СХО – 12 МР (Индия).

Включение в систему очистки воды на модернизированных блоках (1-4) цеха ВС и К предвключенного фильтра со слабокислотным катионитом позволит значительно увеличить фильтроцикл - до 20045 м^3 в теплый период года и 11600 м^3 - в холодный,

при одновременном снижении расхода серной кислоты (100 %) на регенерацию до 2846,9 кг, против 4090,2 кг по действующей схеме (по техническому заданию проектировщиков). [9,10,2]

На основании результатов работы выполнен проект и в ЦВС и К проводится реконструкция установки получения ЧОВ с дополнительным введением в технологическую схему предвключенных фильтров со слабокислотным катионитом.

Список литературы

1. Постоянный технологический регламент № 91 производства частично-обессоленной воды (цех № 31, корпуса 3029,3030), 2001г.
2. Пояснительная записка. «Модернизация ХВО цеха № 31, корпус 3029».
3. Отчет ЦЛ КОО «Азот» «Курирование химводоочистки ЦТВС и К после реконструкции, предусматривающей перевод существующих технологических ниток с прямоточной технологии на противоточную с дополнительным слоем очистки» от 27.10.2009.
4. Заключение ЦЛ от 23.03.2010 «По обследованию работы 2 блока химводоочистки ЦТВС и К после реконструкции, предусматривающей перевод существующих технологических ниток с прямоточной технологии на противоточную с дополнительным слоем очистки».
5. Заключение ЦЛ от 05.08.2010 «По результатам обследования работы установки химводоочистки ЦТВС и К после перевода на противоточную технологию».
6. Заключение ЦЛ от 24.08.2010 «По курированию 1 блока противоточной установки ХВО ЦТВС и К после года эксплуатации».
7. Заключение ЦЛ от 23.03.2011 «По результатам обследования работы 3 блока установки химводоочистки ЦТВС и К после реконструкции, предусматривающей перевод с прямоточной технологии на противоточную с дополнительным слоем очистки».
8. Э. Г. Амосова, П. И. Долгополов, С. П. Журавлев «Применение слабокислотных катионитов в технологии подготовки воды» <http://www.abok.ru>.
9. Отчет ЦЛ КОО «Азот» по теме: «Проведение опытных исследований по применению слабокислотных карбоксильных катионитов в предвключенных Н – катионитовых фильтрах на модернизированных установках ХВО ЦТВС и К» (промежуточный этап) от 31.01.2011.
10. Отчет ЦЛ КОО «Азот» по теме: «Проведение опытных исследований по применению слабокислотных карбоксильных катионитов в предвключенных Н – катионитовых фильтрах на модернизированных установках ХВО ЦТВС и К» (заключительный этап) от 25.04.2011.

УДК 543.421:546.81/:628.29

Т. В. Сарина, В. А. Князева, А. С. Карнаухова

АТОМНО – АБСОРБЦИОННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ СВИНЦА В ПОВЕРХНОСТНЫХ И СТОЧНЫХ ВОДАХ С ПРИМЕНЕНИЕМ МОДИФИКАТОРА МАТРИЦЫ

Вся практическая деятельность человека с самой глубокой древности связана с использованием воды. Только часть используемой человеком воды в процессе испарения возвращается в атмосферу опресненной. Другая ее часть, сбрасывается обратно в реки и водоемы в виде сточных вод, загрязненных отходами производства [1]. В комплексной программе защиты природной среды, в частности гидросферы, большое вни-

мание уделяется борьбе со сбросами промышленных стоков, загрязненных соединениями свинца [2]. Свинец, является ядом, действующим на все живое. Он и его соединения опасны не только болезнетворным действием, но также высоким коэффициентом накопления в организме, малой скоростью и неполнотой выделения с продуктами жизнедеятельности [3]. Согласно Санитарным правилам и нормам по контролю качества питьевой воды свинец относится к санитарно – токсикологическому высокоопасному веществу с ПДК 0,03 мг/дм³ [4]. Концентрации свинца, меньшие предельно допустимых, считаются безвредными и не вызывают признаков отравления. Опасность свинца очевидна, и соблюдение ПДК в производственных и бытовых условиях подлежит строгому аналитическому контролю [3].

На данный момент существует несколько методов определения свинца в воде с применением атомно – абсорбционной спектроскопии. Одним из них является «Электротермическое атомно – абсорбционное определение свинца и кадмия с предварительным мицеллярно-экстракционным концентрированием». Пробу воды подкисляют азотной кислотой и подвергают ультразвуковой обработке. Затем пробу воды подщелачивают, предварительно растворив в ней смесь Trilona X и препарата ПАН в соотношении 1:4, нагревают на водяной бане до помутнения и оставляют охлаждаться до полного расслоения фаз. После этого водную фазу отделяют декантацией, а образовавшуюся мицеллярную фазу разбавляют водой и добавляют в нее модификатор [5]. Другим методом является «Определение свинца в воде пламенной атомно – абсорбционной спектрометрией после хелатирования гексаметиленаммонием – гексаметиленэдитиокарбаматом (ГМА-ГМДК) и экстрагирования диизопропилкетон - ксиленом». К подкисленной азотной кислотой пробе воды добавляют метанольный раствор гексаметиленаммония – гексаметиленэдитиокарбамата и формиатный буферный водный раствор, состоящий из муравьиной кислоты и моногидрата лимонной кислоты. Пробу воды встряхивают и дают отстояться. После отстаивания проводят экстракцию раствором гексаметиленаммония – гексаметиленэдитиокарбамата в диизопропилкетоне, интенсивно встряхивая колбу, дают смеси отстояться. Затем осторожно добавляют воду, пока органический слой не окажется в горле колбы, и отбирают его пипеткой для анализа на атомно – абсорбционном спектрофотометре в режиме пламенной атомизации [6].

Приведенные методы определения свинца в воде являются достаточно трудоемкими по выполнению с применением большого спектра химических реактивов. Актуальной с нашей точки зрения представлялась разработка прямой и простой в исполнении методики определения свинца в поверхностных и сточных водах.

Эксперимент по разработке методики проводился на атомно – абсорбционном спектрофотометре АА-6300 фирмы Shimadzu, оснащенном электротермическим атомизатором. Измерения атомного поглощения свинца проводили при аналитической длине волны 283,3 нм, ширине щели 0,5 нм, токе, подаваемом на лампу, равном 10 мА. Температурная программа состояла из 7 стадий: высушивание пробы (стадия 1) – температура 150⁰С; пиролиз (стадии 2 - 5) – температура 250⁰С (для 2^{ой}), 800⁰С (для 3, 4, 5); атомизация (стадия 6) - температура 2400⁰С; очистка (стадия 7) - температура 2500⁰С. Расход защитного газа – аргона – 0,1 дм³/мин (для стадий 1, 2), 1,0 дм³/мин (для стадий 3, 4, 7). Стадии 5, 6 проводились без продувки аргоном.

В качестве объектов для набора экспериментальных данных использовались пробы природной поверхностной воды со станции осветления КОАО «Азот», сточной воды из сбросного лотка «буферного пруда», ООО «Кузбасский Скарабей», ОАО «Кемвод». Все эти пробы имеют достаточно «богатый» минеральный и солевой состав, в который входят по большей части хлориды в пределах от 50 до 75 мг/дм³, сульфаты в пределах от 80 до 100 мг/дм³, нитраты в пределах от 60 до 80 мг/дм³. В данных пробах содержатся железо, алюминий, медь, цинк, никель, хром, свинец, большое количество

взвешенных веществ. Кроме того в пробы воды могут попадать органические продукты производств КОО «Азот» - фенолы, анилин, бензол, циклогексанол, циклогексанон, капролактан и т.д. Наиболее загрязненной является сточная вода ООО «Кузбасский Скарабей», в которой содержится повышенное содержание взвешенных веществ от 110 до 200 мг/дм³, таких как крахмал и размягченный картон. Прямое определение проб с такой сложной матрицей сильно затрудняет определение свинца. Основным способом устранения мешающего влияния является введение в анализируемые растворы специальных добавок – спектроскопических буферов или так называемых модификаторов матрицы.

К числу наиболее часто применяемым модификаторам относятся смесь нитратов магния и палладия (палладий - магниевый модификатор), непосредственно палладий в элементном состоянии, нитрат магния, фосфат аммония и ряд других. Из них наибольшей популярностью пользуется палладий - магниевый модификатор, оказывающий положительное действие на несколько десятков определяемых элементов в самых различных матрицах [7].

В связи с этим в качестве спектральных буферов нами были опробованы щавелевая, аскорбиновая, уксусная кислоты, гидроксид калия, хлорид палладия, хлорид калия, бромид калия, сульфат магния, бихромат калия, которые в разных соотношениях вводились в сточные воды ООО «Кузбасский Скарабей» и «буферного пруда». Ни одно из вышеперечисленных соединений не оказало стабильного действия на матрицу сточных вод, а сульфат магния, бромид и хлорид калия оказались абсолютно пассивны в отношении свинца. Удовлетворительные результаты были получены при введении в пробы сточных вод хлорида палладия совместно с нитратом магния. Соотношение компонентов смеси и количество вводимого в пробу модификатора подбирались экспериментально. Были приготовлены смеси растворов нитрата магния и хлорида палладия в соотношениях 10:1, 7:1, 5:1, 3:1 и 1:1 и серия проб сточной воды с добавкой ионов свинца в количестве 0,001 мг/дм³. Данная величина добавки была выбрана исходя из предположения, что наибольшее мешающее влияние матрица будет оказывать на определение свинца в концентрации близкой к нижней границе диапазона измерений. Наилучшие результаты были получены при введении в анализируемые пробы модификатора матрицы нитрат магния – хлорид палладия в соотношении 5:1 в объеме 0,1 см³. Относительная ошибка определения находилась в пределах 20 – 25 %. После подбора оптимального соотношения и количества вводимого в пробу модификатора был проведен набор экспериментальных данных по методу «введено – найдено». Для определения свинца пробы воды перед измерением отфильтровывали через фильтр «синяя лента», затем вводили в них добавки ГСО ионов свинца в диапазоне от 0,001 мг/дм³ до 0,1 мг/дм³. Затем мерные колбы вместимостью 25 см³ заполняли на половину исходными пробами без добавки и пробами с добавкой, вводили туда 0,1 см³ раствора модификатора, объем колб доводили пробами до метки, перемешивали и анализировали на атомно - абсорбционном спектрофотометре. Массовую концентрацию ионов свинца определяли по градуировочному графику. Если измерение планировалось проводить более чем через 5 часов после отбора сточных вод, их предварительно консервировали, добавляя на 500 см³ воды 6 см³ концентрированной азотной кислоты с целью предотвратить осаждение нерастворимых форм свинца и улучшить чувствительность определения его растворимых форм. Некоторые результаты экспериментальных измерений представле-

ны в таблице 1. Для примера выбрана сточная вода ООО «Кузбасский Скарабей» как наиболее загрязненная.

Таблица 1. Результаты экспериментальных измерений массовой концентрации свинца в сточной воде ООО «Кузбасский Скарабей» по методу добавок.

Исходная концентрация в пробе без добавки C_x , мг/дм ³	Расчетная концентрация введенной добавки $C_{ист.}$, мг/дм ³	Экспериментальная концентрация добавки $C_{эксп.}$, мг/дм ³	Относительная погрешность результата измерений δ , %
0,0030	0,0010	0,0008	20
0,0022	0,0100	0,0124	24
0,0023	0,1000	0,1243	24

Как видно из таблицы результаты анализов удовлетворительные. Разработанная методика измерений атомно – абсорбционного определения свинца в поверхностных и сточных водах в диапазоне (0,001 -0,1) мг/дм³ является простой в исполнении и не требует проведения дополнительных операций по концентрированию проб для снижения нижнего диапазона измерений.

Список литературы.

1. Новиков, Ю. В., Подольский, В. М. Среда обитания и человек. Часть 2 / М.: «Рарог», 1994. – 3, 5, 38 с.
2. Горина, Ф. А., Житарева, Л. В., Новоковская, Г. И., Самарин, К. М., Томилов, А. П. «Способы очистки сточных вод от соединений свинца и нефтепродуктов». Обзорная информация. Серия «Охрана окружающей среды и рациональное использование природных ресурсов / М.: 1984. – 2 с.
3. Полянский, Н. Г. «Свинец». Аналитическая химия элементов / М.: Наука, 1986. – 13, 14 с.
4. СанПиН 2.1.4.1074 - 01 «Питьевая вода. Гигиенические требования к качеству воды централизованных систем питьевого водоснабжения. Контроль качества». /М.: Минздрав России, 2002. – 7 с.
5. Горбачевский, А. Н., Куцевская, Н. Ф., Дорошук, В. А. «Электротермическое атомно – абсорбционное определение свинца и кадмия с предварительным мицеллярно – экстракционным концентрированием»/ Международный научно – технический журнал «Химия и технология воды», том 31 №4, 2009 – 427 с.
6. Международный стандарт ИСО 8288 «Пламенно – атомно – абсорбционный спектрометрический метод определения кобальта, никеля, меди, цинка, кадмия и свинца» / 1987. – 12 с.
7. Мосичев, В. И., Николаев, Г. И., Калинин, И. П. Металлы и сплавы. Анализ и исследование. Методы атомной спектроскопии. Атомно-эмиссионный, атомно-абсорбционный и рентгенофлуорисцентный анализ. Справочник / СПб: НПО «Профессионал», 2006. - 371, 396 с.

УДК 661.877

Ю.А. Хацринова, А.И. Хацринов

МЕТОД СОВМЕСТНОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ КОБАЛЬТА И МОЛИБДЕНА

Кобальт и молибденсодержащие катализаторы широко используются в нефтехимической и химической технологиях для проведения процессов гидрирования, гидрокрекинга, оксосинтеза и многих других процессов. Остатки и отходы таких химических производств в большинстве случаев содержат небольшие количества кобальта и значительные количества органических веществ, и составляют десятки тысяч тонн в год [1]. Возможность утилизации остатков позволит снизить количество отходов, улучшить экологию промышленных районов, вернуть в технологические циклы ценные соединения кобальта и молибдена. Для этого необходимо разработать способ разделения кобальта и молибдена для использования в кобальтмолибденовых катализаторах.

Объектом исследования в данной работе является катализатор (модифицированный ГО-70) процесса гидроочистки бензиновых, керосиновых, дизельных и вакуумных газойлей от сероорганических примесей. Степень гидроочистки от сероорганических примесей на кобальтмолибденовых катализаторах составляет не менее 99% [2].

Катализатор гидроочистки имеет следующий химический состав, % мас: оксид молибдена (MoO_3) – 15,0-18,0; оксид кобальта (CoO) – 4,0 - 5,0; оксид натрия (Na_2O) – не более 0,08; оксид железа (Fe_2O_3) – не более 0,08; оксид алюминия (Al_2O_3) – все остальное.

С целью получения информации об объекте исследования в работе был проведен дифференциально-термический, ИК-спектроскопический анализ зеленых и синих гранул отработанного кобальтмолибденного катализатора. Дифференциально-термический анализ был проведен в интервале температур 20 – 1000°C при скорости нагрева 10 град/мин. Навеска образцов составила ~ 2г. Результаты анализа для зеленых гранул приведены на рисунке 1, для синих гранул – на рисунке 2.

Из рисунков 1 и 2 видно, что кривые ДТА синих и зеленых гранул различны. На кривой ДТА зеленых гранул наблюдается два эндотермических минимума различной величины при температурах 120°C и 420°C, тогда как, на кривой ДТА синих гранул – один эндотермический максимум при температуре 130°C.

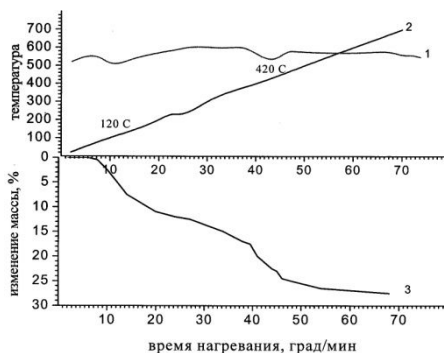


Рисунок 1. – Дериватограмма зеленых гранул отработанного катализатора:
1- кривая ДТА; 2- кривая Т; 3- кривая ТГ.

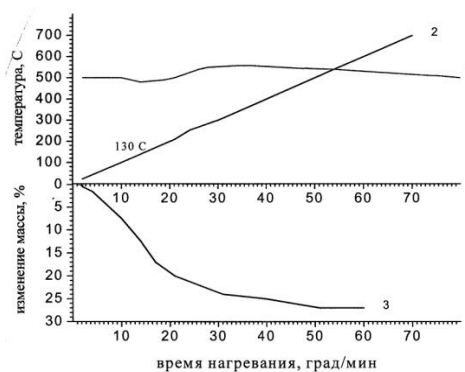


Рисунок 2. – Дериватограмма синих гранул отработанного катализатора: 1- кривая DTA; 2- кривая T; 3- кривая TG.

Образование эндоэффектов в интервале температур (100-160°C) на кривых DTA можно объяснить удалением адсорбционной влаги из исследуемых образцов в процессе нагревания. Образование второго эндотермического эффекта на кривой DTA зеленых гранул можно объяснить удалением кристаллизационной воды из образца при температуре нагрева 400-430°C, количество которой можно определить по кривой TG. По полученным результатам дифференциально-термического анализа можно предположить следующее, что зеленые гранулы представляют собой кристаллогидрат, при нагревании которого происходит удаление кристаллизационной воды, сопровождающееся перестройкой структуры вещества. Для подтверждения предположения был проведен спектральный анализ зеленых и синих гранул отработанного катализатора.

При анализе ИК-спектр синих гранул в области $3600\text{--}3200\text{ см}^{-1}$ наличие ряда полос ($3095, 3300, 3500\text{ см}^{-1}$) присущих валентным колебаниям О-Н группы и при $1630\text{--}1600\text{ см}^{-1}$ полосы, характерной для деформационного колебания Н-О-Н [3]. Тогда как ИК-спектр зеленых гранул в области $3600\text{--}3200\text{ см}^{-1}$ имеет лишь одну широкую полосу, образование которой можно объяснить адсорбцией воды. В спектре зеленых гранул в области $1200\text{--}1000\text{ см}^{-1}$ наблюдается полоса средней интенсивности, в ИК – спектре синих гранул она отсутствует. Для объяснения данного явления было предложено провести нагрев зеленых и синих гранул при температурах 120, 350, 600°C в течение двух часов. На основании полученных результатов дифференциально-термического и ИК-спектроскопического анализа было сделано заключение, что зеленые гранулы представляют собой кристаллогидрат, который при нагревании от 400°C до 600°C полностью теряет воду. Потеря воды гранулами характеризуется изменением цвета с зеленого на синий. Полученные данные соотносятся со свойствами соединений кобальта, согласно которым в процессе нагревания на воздухе в интервале 400-600°C оксид кобальта (II) переходит в оксид кобальта (II,III) с изменением цвета оливково – зеленого на синий [2]. На основании этого факта нами предлагается схема превращения соединений кобальта, полученных осаждением из раствора, при заданном температурном интервале в оксиды кобальта.

Далее отработанный катализатор сплавляли с гидроксидом натрия в массовом соотношении 1:6 и температуре 330°C в течение 120, 180, 240 минут. По результатам сплавления отработанного катализатора с гидроксидом натрия были получены сле-

дующие данные: при 120 мин. масса плава уменьшилась на 6,35%, при 180 мин. на 6,92% и при 240 мин. – на 4,48% от первоначальной. Следовательно, наименьшие потери при сплавлении отработанного катализатора с гидроксидом натрия будут наблюдаться при 330°C в течение 240 мин. Полученные плавы растворили в воде ($V=90$ мл), отфильтровали на вакуум – насосе от осадка серо-белого цвета.

В ИК-спектре осадка в области $1100-900\text{см}^{-1}$ появляется интенсивная полоса, которую можно идентифицировать как полосу, характеризующую координационно-связанную воду с атомами металлов [4]. На основании анализа ИК – спектра и литературных данных было сделано предположение, что серо-белый осадок представляет оксид алюминия (III).

Далее для извлечения кобальта и молибдена из раствора в виде их роданидных комплексов, образующихся в присутствии роданида калия (KSCN) и хлорида олова (II) (SnCl_2), использовали метод экстракции. Для совместной экстракции, на основании свойств роданидных комплексов кобальта и молибдена был подобран общий для них экстрагент – ацетон. Предварительно, для совместного определения молибдена и кобальта в растворе построили градуировочные кривые смесей стандартных растворов молибдена и кобальта в диапазоне длин волн $400\div 670$ нм с помощью фотоколориметра КФК – 2.

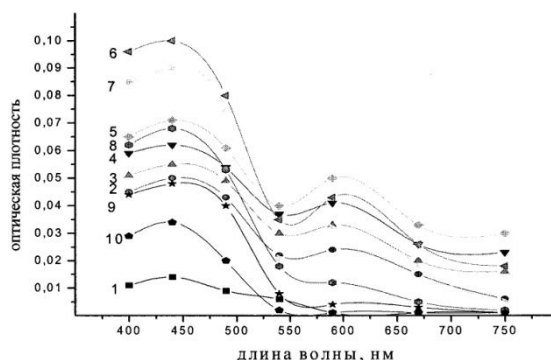


Рисунок 3 - Зависимость оптической плотности от длины волны в смеси стандартных растворов кобальта и молибдена при различной концентрации в них кобальта и молибдена: 1 - 0,1 г/л; 2 - 0,2 г/л; 3 - 0,3 г/л; 4 - 0,4 г/л; 5 - 0,5 г/л; 6 - 0,8 г/л; 7 - 1г/л; 8 - 1,5г/л; 9 - 2,0; 10 - 2,5 г/л

Максимумы светопоглощения в смеси стандартных растворов кобальта и молибдена наблюдаются при длинах волн 440, 590 нм, что позволило предположить образование в смеси комплексов кобальта - $[\text{Co}(\text{SCN})_3]$ и молибдена $[\text{Mo}(\text{SCN})_5]$, описанных в работе [5].

Также на основании экспериментальных данных для смеси стандартных растворов кобальта и молибдена были определены предельные концентрации, при которых совместное определение кобальта и молибдена можно осуществлять по разработанной нами методике. Таким образом в результате анализа экспериментальных данных, был разработан способ разделения соединений кобальта и молибдена. Это позволит эффективно утилизировать отработанные молибденсодержащие катализаторы и вторично использовать выделенные соединения.

Список литературы

1. Перельман Ф.М. Молибден и вольфрам / Ф.М. Перельман, А.Я.Зворыкин- М.: Наука. 1968. – 140с.
2. Химическая технология неорганических веществ: В 2 кн. Кн.2. Учебное пособие / Т.Г. Ахметов, Р.Т. Порфирьева, Л.Г. Гайсин и др. – М.: Высш.шк., 2002. – 533с.
3. Накамото К. Инфракрасные спектры неорганических соединений. – М.: Мир, 1991. – 411с.

Исследование выполнено на кафедре технологии неорганических веществ и материалов ФГБОУ ВПО Казанского национального исследовательского технологического университета.

Авторы: Хацринова Юлия Алексеевна студентка кафедры ТНВиМ КНИТУ тел. 89053113071, E-mail: khatsrinova12@mail.ru,

Хацринов Алексей Ильич заведующий кафедрой ТНВиМ КНИТУ, доктор технических наук, профессор, тел. 8 9872908458, E-mail: khatsrin@mail.ru

УДК 661.525.022

О. М. Владенкова, Л. П. Новикова, О. В. Горелова

СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ МАГНЕЗИАЛЬНОЙ ДОБАВКИ К АММИАЧНОЙ СЕЛИТРЕ НА ОСНОВЕ МИНЕРАЛА БРУСИТА

Аммиачная селитра – универсальное однокомпонентное азотное удобрение, из которого азот, как питательное вещество, легко усваивается растениями. Аммиачная селитра относится к удобрениям с высокой степенью гигроскопичности. При высокой влажности атмосферного воздуха гранулы селитры расплываются, теряя кристаллическую форму.

С целью снижения гигроскопичности продукта применяются различные кондиционирующие добавки, которые вводятся в раствор селитры, кроме того гранулы аммиачной селитры обрабатывают поверхностно–активными веществами (ПАВ). Наиболее эффективной из кондиционирующих добавок, является магниезиальная добавка (МД), которая относится к классу гидрофильных добавок и вводится в процесс в виде раствора нитрата магния. Наличие гидрофильной добавки в аммиачной селитре, способствует адсорбции влаги из растворов соли, это, в свою очередь, уменьшает ее слеживаемость и повышает сыпучесть. [1,2]

На КАО «Азот» многие годы в качестве сырья для приготовления раствора нитрата магния применялись порошки магниезиальные каустические ПМК (г. Сатка) с содержанием от 83 до 90 % MgO, получаемые улавливанием пыли при высокотемпературном обжиге природного магнезита, и выпускаемые по ГОСТ 1216-87 с изм.1,2.

По существующей технологии получение магниезиальной добавки – водного раствора нитрата магния и кальция основано на разложении порошка магниезиального каустического марок ПМК- 83; 87; 90 азотной кислотой с последующей нейтрализацией полученной реакционной массы и отделением готового продукта от осадка (шлама) фильтрацией. Процесс растворения магнезита протекает со значительным выделением тепла, съём которого осуществляется подачей охлаждающей оборотной воды в рубашку реактора. Количество шлама при использовании ПМК-83 достигает (6-7) %, он состоит, в основном, из гидроксидов железа и алюминия, а также труднорастворимых перелога и недожога сырого магнезита. [1,3]

Кроме того ПМК может содержать в составе значительное количество (до 10%) примесей сульфатов (SO_4^{2-}), которые в процессе разложения ПМК в азотной кислоте остаются в растворе нитрата магния в виде малорастворимых солей. В процессе эксплуатации оборудования, сульфатные соли, вводимые раствором нитрата магния в раствор аммиачной селитры, отлагаются на внутренней поверхности трубок теплообменного оборудования (выпарные и доупарочные аппараты) в виде накипи, что приводит к снижению эффективности работы аппаратов и расстройству нормального технологического режима. [3,4]

В связи с уменьшением объемов поставки на КОО «Азот» магнезита марок ПМК для обеспечения бесперебойной работы производства аммиачной селитры в качестве альтернативы ПМК из большого разнообразия магнезитовых порошков ООО «Группа «Магнезит» (Сатка) нами были выбраны магнезит кальцинированный строительный (МКС) – продукт основного обжигового производства и минерал брусит, производителем которого является ЗАО «Кульдурский бруситовый рудник» ЕАО.

По химическому составу содержание основного компонента (MgO) в МКС сравнимо с показателем в магнезите марки ПМК. Строительный магнезит отличается большим содержанием кальция, железа и SiO_2 , меньшим соотношением Mg/Ca , меньшим содержанием примесей сульфатов и хлоридов. По зерновому составу МКС значительно крупнее, чем ПМК – основная фракция представлена частицами (0,09 - 0,2) мм (у ПМК фракция менее 0,09 мм составляет не менее 75%). Синтезы с использованием МКС, в основном, проходят так же, как и на ПМК, растворы нитрата магния получаются хорошего качества, соответствующие нормам ТР по всем показателям, но выход фильтрата на МКС чуть ниже, чем на ПМК $\approx 90\%$, против 93% , выход влажного шлама в 1,3 раза выше, чем на ПМК, причем этот шлам содержит меньше невоскисших оксидов магния и кальция, а больше кремния и железа. В отличие от ПМК строительный магнезит проявляет склонность к сводообразованию, что приводит к осложнениям при его выгрузке и дозировке. [5] Кроме того периодически при переработке отдельных партий порошка марки МКС на установке получения МД столкнулись с проблемой вспенивания и выброса раствора из реактора. Возникающие нарушения технологического процесса приводят к снижению производительности установки по выпуску раствора магнезиальной добавки, загрязнению оборудования и загазованности производственного помещения. Причиной пенообразования при переработке строительного магнезита является наличие в этих партиях магнезитового порошка минерального масла в количестве (0,01-0,1)%, идентифицированного методом ИК-спектроскопии. [6,7]

Брусит - $\text{Mg}(\text{OH})_2$ – природная кристаллическая гидроксид магния, содержит максимально возможное в естественных материалах количество магния (до 69% MgO , 30% H_2O). По сравнению с другими магнезиальными минералами обладает высокой технологичностью и характеризуется следующими положительными свойствами:

- низким содержанием серы (менее 0,01%), что позволит стабилизировать работу выпарных аппаратов и сократить частоту вывода аппаратов на химическую промывку;
- стабильным качеством (не является отходом обжигового производства, потому не содержит труднорастворимого пережога и недожога) и примесей минерального масла;
- низким содержанием оксидов железа. [1,8,9]

Но тепловой эффект реакции получения нитрата магния из $\text{Mg}(\text{OH})_2$ на 30% ниже, чем из MgO - 92,25 кДж/моль против 129,1 кДж/моль [9], что требует, даже при высокой скорости подачи брусита на растворение, дополнительного подогрева реакционной массы до температуры, установленной технологическим регламентом. В условиях действующего производства нет возможности подать теплоноситель в рубашку реактора, потому опытно-промышленные испытания по приготовлению кондициони-

рующей добавки на основе брусита, проведенные на оборудовании и по технологии, рассчитанной на использование ПМК, не имели положительных результатов. Так как произошло неполное вскрытие брусита, и как следствие, получен раствор нитрата магния с низким содержанием основного вещества (7,2 %). Кроме того при фильтрации раствора нитрата магния из брусита с меньшим содержанием шлама на фильтре не образовалось подложки, что привело к снижению производительности фильтров. [10]

Далее в условиях ЦЛ на лабораторной установке были проведены исследования, целью которых являлось разработка способа приготовления магниевой добавки к аммиачной селитре на основе минерала брусита, пригодного для реализации на действующей установке, и учитывающего ранее допущенные недостатки. В основу данных исследований были положены литературные сведения о том, что для улучшения фильтрационных свойств раствора нитрата магния перед взаимодействием с магнием азотную кислоту с массовой долей 56-58% смешивают в определенном соотношении с 20-50% раствором аммиачной селитры. Введенный раствор аммиачной селитры поглощает выделяющиеся при разложении окислы азота, а процесс взаимодействия аммиачной селитры и оксидов азота является сильно экзотермическим. [11,12]

В ходе лабораторных исследований отрабатывались оптимальные условия процесса, обеспечивающие максимальный выход и качество раствора нитрата магния при высоких скоростях разложения и фильтрации и минимальных затратах реагентов. При этом варьировали количество добавки аммиачной селитры от 3 до 15% от количества азотной кислоты, причем использовали как гранулированную аммиачную селитру, так и её концентрированный раствор с массовой долей (60-80)%, являющийся продуктом переработки отходов цеха ГАС и ДМФА на КАО «Азот». Кроме того в ходе исследований установили, что в технологическом процессе можно исключить стадию нейтрализации кислой реакционной массы, проводя процесс в избытке брусита.

Основные технические решения новой технологии следующие:

- необходимую температуру разложения брусита (75-90)⁰С возможно поддерживать за счёт высокоэкзотермичного процесса взаимодействия оксидов азота с аммиачной селитрой, добавляемой в исходную азотную кислоту в количестве – (7-10)% от массы кислоты;
- для нейтрализации кислой реакционной массы и исключения разбавления готового раствора магниевой добавки загрузку брусита требуется увеличить на (7-10) % выше стехиометрического. [9]

Эта технология позволяет после проведения минимальной модернизации отдельных узлов установки получения МД, обеспечить достаточную степень вскрытия брусита, обезвредить выделяемые в процессе разложения оксиды азота, исключить стадию нейтрализации, достичь скорости фильтрации, приемлемой для нормальной производительности установки, уменьшить в 2 раза выход шлама, расширить ассортимент поставщиков сырья для получения магниевой добавки.

Список литературы

1. Постоянный технологический регламент № 106 с изменениями 1-4 по получению магниевой добавки в производстве аммиачной селитры АС-72.
2. Отчет « Использование молотого брусита при производстве аммиачной селитры» ОАО «Невинномысский Азот», ООО «Русское горно-химическое общество», Москва 2007г.
3. ГОСТ 1216 – 87 «Порошки магниевые каустические».
4. «Отчет по поиску причины нестабильной работы цеха №13 и ухудшения качества гранулированной аммиачной селитры», отчет ЦЛ КАО «Азот» 2005г.

5. «О результатах опытно – промышленных испытаний магнезита кальцинированного строительного марки МКС в цехе № 13», отчет ЦЛ КОО «Азот» 2011г.
6. «О результатах лабораторных исследований по выявлению причины пенообразования при переработке магнезита кальцинированного строительного партии 1339 в цехе №13», отчет ЦЛ КОО «Азот» 2011г.
7. «О результатах мониторинга стадии приготовления раствора нитрата магния при переработке порошка МКС из силоса поз. Х-3/2 в октябре 2011г.», отчет ЦЛ КОО «Азот» 2011г.
8. ТУ 1517-001-59074732 – 05 «Молотый брусит».
9. «О лабораторных исследованиях по разработке технологии производства магнезиальной добавки к аммиачной селитре на основе минерала брусита», отчет ЦЛ КОО «Азот» 2008г.
10. Заключение ЦЛ «Результаты опытно-промышленных испытаний брусита в цехе №13», Отчет ЦЛ, II квартал 2002 года.
11. Авторское свидетельство № 1792932 «Способ получения магнезиальной добавки, снижающей слеживаемость аммиачной селитры», Бюл.№40, 30.10.91.
12. Авторское свидетельство № 1687576 «Способ модифицирования аммиачной селитры раствором нитрата магния», Бюл .№ 5, 07.02.93.

УДК 54-386:[546.268.6'763]:[547.822.7'823+547.874.14/15]

К. В. Мезенцев

ОРГАНИЧЕСКИЕ АМИНЫ И ИХ N-ОКСИПРОИЗВОДНЫЕ В СИНТЕЗЕ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Прогресс в технологии новых материалов обусловлен разработками в области химии координационных соединений и получением разнолигандных комплексов d-элементов, обладающих целым рядом интересных свойств. Тиоцианатные комплексы хрома(III) представляют интерес в качестве аналитических реагентов и катализаторов. Гекса(изотиоцианато)хромат (III) калия и тетра(изотиоцианато)диаминхромат (III) аммония (соль Рейнеке) используются в аналитической практике для осаждения ионов тяжелых металлов из растворов и являются основой для получения термочувствительных материалов и двойных комплексных соединений [1].

В тонком органическом синтезе, производстве красителей, фармацевтических препаратов и прекурсоров алифатические и гетероциклические амины и их оксипроизводные широко используются как целевые реагенты и полупродукты [2]. Так, пиридин и его гомологи являются хорошими растворителями органических соединений и неорганических солей. 2-Аминопиридин (α -аминопиридин) является прекурсором в синтезе сульфамидного препарата сульфидина. Меламин (2,4,6-триамино-1,3,5-триазин) – ценный мономер в производстве пластмасс, лаков, ионообменных смол, красителей и других видов химической продукции. Кроме того, меламин применяется при производстве ускорителей роста растений, а до 1978 года во многих странах мира меламин использовался как небелковый источник азота для домашнего скота.

Водные растворы органических аминов обладают заметной щелочной реакцией. Подвергаясь протолизу, амины протонируются с образованием моно- или полизарядных катионов, стабилизирующихся за счёт делокализации заряда. N-оксиды отличаются от соответствующих аминов как электронным строением, так и реакционной способностью и представляют собой O-донорные биполярные ионы.

Взаимодействие компонентов органических систем с неорганическими ионами сопровождается образованием промежуточных продуктов – комплексов ионов металлов с органическими лигандами. Состав образующихся интермедиатов, как правило, непостоянен вследствие термодинамической неустойчивости и кинетической лабильности последних. Использование возможностей комплексообразования для изучения характера межатомных взаимодействий позволяет в ряде случаев выделить и исследовать метастабильные частицы, являющиеся участниками кислотно-основных равновесий. Синтез разнолигандных координационных соединений является актуальным направлением неорганической химии, так как получаемые образцы можно использовать как предшественники для производства полифункциональных материалов с ценными свойствами.

Методики генеалогического синтеза, позволяющие выделить лабильные комплексы из системы растворителей в твёрдую фазу, позволяют получить кристаллические образцы удобные для исследования. Основные представления о природе молекулярных комплексов получают с применением спектральных методов исследования [3–5].

В продолжение изучения свойств координационных соединений хрома (III), нами синтезированы тиоцианатные комплексы с органическими аминами пиридинового и триазинового рядов и N-оксидом пиридина в качестве внешнесферных катионов. Взаимодействие протонированных форм с близкими по размерам комплексными анионами в водно-органических средах приводит к осаждению кристаллических комплексов переменного состава: $(\text{Kat})_3[\text{Cr}(\text{NCS})_6]$ и $(\text{Kat})[\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{NCS})_4]$, где Kat – однозарядный катион. Соединения получены в виде мелкокристаллических окрашенных осадков. Они устойчивы при обычных условиях, хорошо растворимы в полярных растворителях, в растворах в присутствии окислителей разрушаются. Цель настоящей работы заключалась в спектроскопическом исследовании продуктов взаимодействия органических аминов и их N-оксидов с анионными тиоцианатными комплексами хрома (III).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Комплексы составов $[\text{HPy}]_3[\text{A}]$ (I), $[\text{HPy}][\text{A}^*]$ (II), $[\text{HAPy}]_3[\text{A}]$ (III), $[\text{HAPy}][\text{A}^*]$ (IV), $[\text{H}(\text{PyO})_2]_3[\text{A}]$ (V), $[\text{H}(\text{PyO})_2][\text{A}^*]$ (VI), $[\text{H}(\text{PyO})_2][\text{H}_2(\text{PyO})_3][\text{Cr}(\text{NCS})_6]$ (VII), $[\text{H}_3(\text{Mel})][\text{Cr}(\text{NCS})_6]$ (VIII), где Py – пиридин, APy – 2-аминопиридин, PyO – N-оксид пиридина, Mel – меламина, $[\text{A}] = [\text{Cr}(\text{NCS})_6]^{3-}$, $[\text{A}^*] = [\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{NCS})_4]^-$, получены по стандартным методикам.

ИК спектры соединений регистрировали при комнатной температуре с использованием ИК спектрометра System-2000 фирмы Bruker с Фурье преобразованием в интервале $4000\text{--}400\text{ см}^{-1}$. Вещества запрессовывались в таблетки с матрицей KBr.

УФ спектры твёрдых образцов снимали на спектрофотометре Specord UV VIS в области $54000\text{--}13000\text{ см}^{-1}$. Образцы готовили прессованием таблеток с KBr и в виде тонких плёнок в силиконовом лаке.

Электронные спектры поглощения 10^{-3} М растворов комплексов в этаноле записаны на спектрофотометре СФ-2000 в области $190\text{--}1100\text{ нм}$. Спектры молекулярных катионных ассоциатов N-оксида пиридиния и меламина в области $190\text{--}340\text{ нм}$ регистрировали в водных растворах HCl с контролем pH измерительной системой с активным многофункциональным блоком и терминалом InoLab 740.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Условием образования протонированных комплексов в системах, содержащих амины и их N-оксипроизводные, является протолиз. Смещение ионных равновесий достигается подкислением растворов минеральными кислотами. Ассоциативные процессы, усиливающиеся с понижением pH, приводят к образованию объёмных органи-

ческих катионов. Результатом взаимодействия протонированных форм аминов с близкими по размеру изотиоцианатохроматными (III) анионами в водно-органической среде является формирование кристаллических комплексов с низкой энергией сольватации [6].

В ИК спектрах соединений **I–IV** и **VIII** имеются полосы валентных $\nu(\text{CN})$ и $\nu(\text{CS})$ (2060 и 840 см^{-1}) и деформационных $\delta(\text{NCS})$ (465 см^{-1}) колебаний NCS-лиганда, характерные для изотиоцианатных комплексов. Среди полос ИК спектров, характеризующих колебания органических молекул, имеются интенсивные полосы валентных колебаний $\nu(\text{CC})$ (1590 и 1550 см^{-1}) и $\nu(\text{CN})$ (1520 и 1450 см^{-1}), общие для ароматических структур, содержащих пиридиновый цикл. Повышение частот валентных колебаний фрагмента CN на $25\text{--}50\text{ см}^{-1}$ вызвано протонированием гетероциклических молекул по атому азота. NH-фрагменты в структурах катионов проявляются в спектрах соединений слабыми полосами валентных колебаний $\nu(\text{NH})$ около 3080 см^{-1} , причём в Ar и MeI протолизу подвергаются только пиридиновый и триазиновый атомы азота. В последнем случае в зависимости от условий возможно образование как моно-, ди-, так и трёхзарядных ионов. В спектрах наблюдается закономерное уширение полос валентных колебаний $\nu(\text{NH})$ и смещение их в низкочастотную область. В области $3500\text{--}3300\text{ см}^{-1}$ в спектрах соединений **III**, **IV** и **VIII** отмечено сильное поглощение первичной аминогруппы (две полосы $\nu(\text{NH})_{\text{as}}$ и $\nu(\text{NH})_{\text{s}}$), которое в солях первичных аминов наблюдается в области меньших волновых чисел ($3000\text{--}2800\text{ см}^{-1}$). Среди других полос отмечены: $\nu(\text{CNH}_2)_{\text{as}}$ ($1320\text{--}1260\text{ см}^{-1}$), $\nu(\text{CH})$ (975 и 750 см^{-1}), $\nu(\text{NO})$ ($1320\text{--}1200\text{ см}^{-1}$). Характер и интенсивность полос в ИК спектрах соединений не меняются в результате нагревания до $100\text{ }^\circ\text{C}$ и последующего охлаждения.

Растворы исследованных веществ в этаноле окрашены в фиолетовый цвет. ЭСП растворов характеризуются двумя широкими полосами поглощения около 565 и 420 нм , которые относят к d-d-электронным переходам из основного состояния $^4\text{A}_{2g}$ в возбуждённые $^4\text{T}_{2g}$ и $^4\text{T}_{1g}(\text{F})$. Из трёх разрешённых по спину переходов в спектрах наблюдаются только два: $^4\text{T}_{2g} \leftarrow ^4\text{A}_{2g}$ и $^4\text{T}_{1g}(\text{F}) \leftarrow ^4\text{A}_{2g}$. Третий переход $^4\text{T}_{1g}(\text{P}) \leftarrow ^4\text{A}_{2g}$ лежит за пределами спектральной области, охватываемой прибором. Общий вид ЭСП растворов аналогичен спектру раствора $\text{K}_3[\text{Cr}(\text{NCS})_6]$. УФ спектры кристаллических образцов имеют максимумы при 212 (**I**), 223 (**III**) и 236 нм (**VIII**).

В спектрах комплексов **V–VII** присутствует широкая полоса валентных колебаний $\nu(\text{OH})$ ($3600\text{--}3200\text{ см}^{-1}$). В результате делокализации валентных электронов кислорода в молекулярном катионном комплексе $[\text{PyO}\dots\text{H}\dots\text{OPy}]^+$ уменьшаются значения частот валентных колебаний группы OH и снижается их интенсивность. Так для фрагмента $[\text{>N-O}\dots\text{H}\dots\text{O-N<}]^+$ в **V** максимум $\nu(\text{OH})$ зафиксирован при 3460 см^{-1} , а для того же фрагмента в **VII** при 3420 см^{-1} .

Интерпретация ИК спектров соединения **VI** в области $3600\text{--}3000\text{ см}^{-1}$ затруднена, так как фрагменты $\text{>N-O}\dots\text{H}$ и NH_3 , присутствующие в катионной и анионной частях, характеризуются интенсивным поглощением в этой области с близкими значениями волновых чисел [7–8]. Напротив, полосы валентных колебаний $\nu(\text{CH})$ пиридинового цикла чётко разрешены и лежат в области $3080\text{--}2900\text{ см}^{-1}$ (группа полос). Основные характеристические полосы меламинаевого фрагмента в соединении **VIII**: 3333 , 3125 , 1660 , 1560 и 810 см^{-1} .

В ИК спектрах комплексов **VI** и **VII** обнаружены очень интенсивные полосы поглощения, отнесённые к валентным колебаниям $\nu(\text{OH})$: 2855 , 2930 , 3320 см^{-1} для **VI** и 2856 , 2928 , 3313 см^{-1} **VII**. Полученные данные находятся в соответствии с характеристиками гомонуклеарной водородной связи.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, установлено образование молекулярных катионных комплексов гетероциклических аминов и их N-оксипроизводных в результате сольватации и протонизации в водно-органических системах. Выделены соединения, содержащие би- и тримолекулярные катионные ассоциаты, осаждаемые изотиоцианатохроматными (III) анионами. Характер ионно-молекулярных контактов изучен с привлечением спектроскопических методов.

Учитывая универсальный характер ионно-молекулярного взаимодействия, можно ожидать описания большого количества комплексов переменного состава с внешне-сферными органическими азот- и кислородсодержащими лигандами. Физико-химическое исследование подобных соединений актуально, так как позволяет раскрыть новые черты этих классов соединений как лигандов, оценить их кислотно-основные свойства.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Обратимый хромовый термоиндикатор / К. В. Мезенцев, Т. Г. Черкасова // Пат. 2187081 Российская Федерация: МПК⁵¹ 7G01K 11/14; заявитель и патентообладатель Кузбас. гос. техн. ун-т. № 2001106739/28; заявл. 11.03.2001; опубл. 10.08.2002, Бюл. № 22. – 3 с.
2. *Steiner, T.* // *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2002. – P. 48–76.
3. *Накамото, К.* ИК спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений / К. Накамото. – М. : Мир, 1991. – 536 с.
4. *Наканиси, К.* Инфракрасные спектры и строение органических соединений / К. Наканиси. – М. : Мир, 1982. – 328 с.
5. *Смит, А.* Прикладная ИК спектроскопия : основы, техника, аналитическое применение / под ред. А. А. Мальцева. – М. : Мир, 1982. – 327 с.
6. *Мезенцев, К. В., Черкасова, Т. Г.* Кристаллические структуры и физико-химические свойства гекса(изотиоцианато)хроматов (III) протонированных комплексов азотсодержащих гетероциклов // *Ползуновский вестник*, 2008. – № 3. – С. 37–41.
7. *Makowski, M., Liwo A., Wrobel R. et al.* Ab Initio Study of Energetics of Protonation and Hydrogen Bonding of Pyridine N-Oxide and Its Derivatives // *J. Phys. Chem. A.*, 1999. – V. 103. – P. 11104–11108.
8. *Lee, H. M., Kumar, A., Kolaski, M. et al.* Comparison of Cationic, Anionic and Neutral Hydrogen Bonded Dimers // *Phys. Chem.*, 2010. – V. 12. – P. 6278–6287.

Автор: Мезенцев Константин Владимирович, канд. хим. наук, доцент, зав. кафедрой химии и технологии неорганических веществ КузГТУ, тел. 8(3842) 396317, e-mail: mkv.htnv@kuzstu.ru

УДК 542.65+548.5

В. В. Медведев

ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ПРОИЗВОДСТВА ПОРИСТОЙ АММИАЧНОЙ СЕЛИТРЫ

Аммиачная селитра (нитрат аммония) является составной частью многих простейших взрывчатых веществ (ВВ) [1]. Опыты по использованию гранулированной аммиачной селитры (АС) при взрывных работах показали, что применение её в качестве взрывчатого вещества неэффективно без органических добавок [2]. К наиболее распространённым составам относятся смеси, содержащие около 6 % жидкого топлива и 94 %

нитрата аммония (гранулиты (игданиты)). При добавлении дизельного топлива (ДТ) к обычной гранулированной аммиачной селитре, оно мало впитывается гранулами и стекает с их поверхности. Из-за этого не обеспечивается нулевой кислородный баланс, что ведет к низкой эффективности ВВ. Поэтому промышленностью было освоено производство пористой гранулированной аммиачной селитры (ПАС) [2].

ПАС российского и импортного производства отличаются гранулометрическим составом, в меньшей степени пористостью, впитывающей и удерживающей способностями по отношению к дизельному топливу из-за разных технологий производства. В России ПАС получают по методу приллирования высококонцентрированного плава АС с газонасыщением расплава при химическом взаимодействии АС чаще всего с карбонатами различных неорганических солей. При этом в кристаллизующихся каплях расплава возникает дополнительная распределённая усадочная пористость (наиболее дешёвый способ). Зарубежные фирмы получают ПАС в основном методом приллирования увлажнённого (2-3 % влаги) расплава и сушки гранул с проведением циклических модификационных переходов $III \leftrightarrow IV$ (32,3 °C) в кристаллической структуре гранул (дорогой способ).

Основной целью производства ПАС является создание эффективных промышленных взрывчатых веществ. Это достигается за счёт хорошего поверхностного контакта жидкого топлива с пористой гранулированной аммиачной селитрой при проникновении органической добавки внутрь гранул [1]. Производство и применение пористой аммиачной селитры в мире ежегодно увеличивается на 1-2 %.

В условиях развивающейся добывающей промышленности и транспортных коммуникаций в Сибирском регионе, отечественные производители пористой аммиачной селитры заинтересованы в повышении качества производимой продукции. Не менее интересны для них и экспортные возможности. Это требует создания гибкого, более простого и надежного наукоемкого производственного процесса, что способствует повышению конкурентной способности отечественных производителей.

Производители ПАС заинтересованы в производстве продукта с возможностью регулирования его впитывающей и удерживающей способностей по отношению к дизельному топливу, изменением размера (распределением по размерам) и соотношения тупиковых («горячие центры», увеличивающие способность детонации) и сквозных (обеспечивающих увеличение впитывающей и удерживающей способностей) пор в теле гранулы в зависимости от требований заказчика.

На сегодняшний день наиболее современным способом увеличения эффективности бестротилового ВВ является применение ПАС, удерживающей 6 % масс. дизельного топлива (ДТ) в порах гранулы. Это обеспечивает поглощение оптимального (нулевой кислородный баланс) количества ДТ – до 6 % об. (обычная селитра поглощает только 2 % об. ДТ) и, как следствие, высокую эффективность взрывания (повышение энергии взрыва, скорости детонации и снижение газовых выбросов СО и оксидов азота). Также сельскохозяйственная и пористая АС отличаются насыпными плотностями: у пористой – 0,7-0,8 г/см³, у сельскохозяйственной – 1000 г/см³.

Таким образом, при производстве промышленных ВВ на основе пористой АС по сравнению с ВВ на основе сельскохозяйственной АС:

- увеличивается содержание удерживаемого ДТ до оптимального по кислородному балансу (5,6 %);
- снижается удельный расход ВВ на 1 м³ взорванной породы, уменьшается диаметр скважины и, соответственно, снижается себестоимость буровзрывных работ;
- снижаются нежелательные газовые выбросы при взрыве.

ПАС зарубежного производства способна поглотить ДТ больше, чем необходимо для получения смеси с нулевым кислородным балансом (более 6 % об.), что также

нежелательно и ведёт к перерасходу ДТ и повышенным газовым выбросам. Промышленные ВВ, изготовленные из ПАС российского производства, имеющие показатели плотности и гранулометрического состава близкие к параметрам зарубежных образцов, а удерживающую способность по отношению к ДТ на уровне 5,5-6,0 % об., практически не уступают по качеству промышленным ВВ, изготовленным из импортных ПАС. Зарубежные производители, используя свойство полиморфизма получают ПАС методом приллирования увлажненного (до 2-3 % влаги) плава и сушки гранул путём воздействия на них термических циклов нагрев ↔ охлаждение, осуществляя модификационные переходы в кристаллической структуре гранул [2].

Благодаря этому получается продукт, способный впитать необходимое для создания нулевого кислородного баланса количество ДТ. Несмотря на то, что данный продукт обладает хорошей энергией взрыва, эта ПАС имеет повышенную слёживаемость, низкую устойчивость к термическим циклам нагрев ↔ охлаждение $-20 \leftrightarrow 60$ °С и низкую прочность, что в дальнейшем может неблагоприятно сказываться на безопасности взрывных работ. Исходя из выше изложенного, нет необходимости производить ПАС по более дорогостоящей технологии.

Можно получать ПАС повышенного качества методом приллирования. В настоящее время российские заводы, производящие АС сельскохозяйственного назначения, оборудованы отечественными агрегатами АС-60-72М. При минимальной реконструкции существующих агрегатов, добавлением новых аппаратов и стадий, можно переналадить имеющееся производство под выпуск ПАС. Реконструкция позволит заводам реагировать на требования рынка и производить широкий спектр продукции, основу которой составляет ранее производимая АС.

В настоящее время бесспорным достижением является появление смесевых эмульсионных ВВ, состоящих из эмульсии типа АСДТ в различном весовом соотношении, которые обладают большей объемной энергией взрыва и меньшей стоимостью. Суммарные мощности по производству пористой аммиачной селитры в мире составляют 12,8 млн. т. При этом основной потенциал сконцентрирован в Азии (4,4 млн. т – 34 %) и Северной Америке (3,2 млн. т – 25 %) (рис.1) [4].

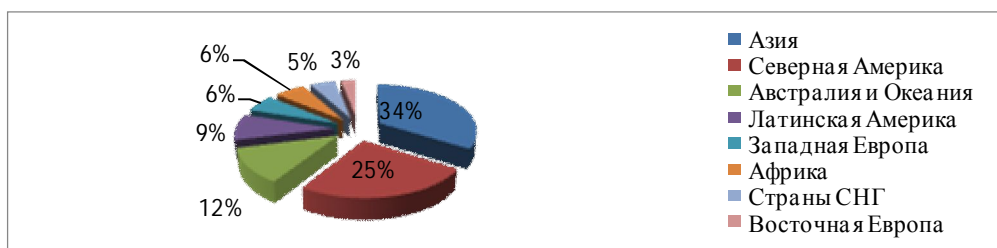


Рис. 1. Географическая структура распределения мощностей по выпуску пористой аммиачной селитры

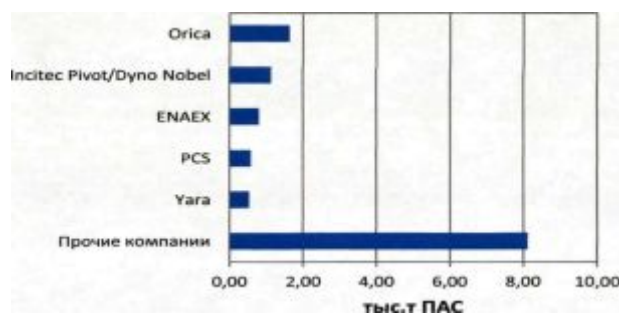


Рис. 2. Мощности крупнейших мировых производителей ПАС

Крупнейшим производителем пористой селитры является компания Orica, владеющая мощностями по выпуску 1,64 млн. т продукта (13 % мирового потенциала), которые расположены в Австралии, Канаде, Мексике и странах Азии (на Филиппинах и Таиланде, где действуют СП) (рис. 2) [4].

Рост производства ПАС в мире обусловлен тенденциями её потребления, в структуре которого доминируют угольная и железорудная отрасли. В целом горнодобывающая промышленность использует свыше 70 % от общего объёма применения продукции в мире.

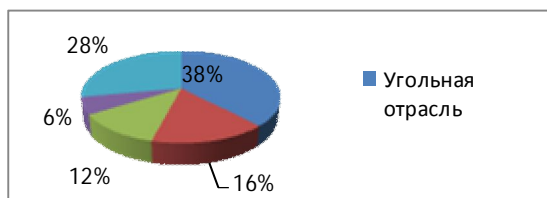


Рис. 3. Структура потребления ПАС

Согласно прогнозу [4], в России ожидается рост потребления аммиачной селитры промышленного назначения: в период 2010–2020 гг. Объём использования продукта увеличится более чем на 20 % (около 2 % в год) и превысит отметку в 1,2 млн. т. Ожидаемый рост потребления аммиачной селитры промышленного назначения в России наряду с сохранением её экспорта открывает перспективы, как для наращивания объёмов производства пористой аммиачной селитры, так и для введения новых мощностей по выработке данного продукта.

Очевидно, что ПАС востребована на рынке, доля её производства и масштабы потребления будут расти. Перспективы расширения производства аммиачной селитры связаны с отработкой энерго- и ресурсоэффективной технологии пористой гранулированной аммиачной селитры в эксплуатирующихся в настоящее время грануляционных башнях агрегатов АС-60-72М, которая по своим качественным и стоимостным характеристикам не уступает мировым производителям.

Список литературы

1. Чернышев, А. К. Аммиачная селитра: свойства, производство, применение / А. К. Чернышев, Б. В. Левин, А. В. Туголуков. – М. : Химия, 2009. – 544 с.
2. Жученко, Е. И. Промышленные взрывчатые вещества. Гранулированные взрывчатые смеси и их применение. – М. : МГТУ, 2003. – 93 с.
3. Иванов, М. Е. Технология аммиачной селитры / М. Е. Иванов, В. М. Олевский, Н. Н. Поляков. – М. : Химия, 1978. – 312 с.
4. Commodities Research Unit // URL : <http://www.crugroup.com>

Автор: Медведев Виктор Викторович, аспирант кафедры химии и технологии неорганических веществ КузГТУ, тел. 8(3842) 396317, e-mail: gizmon777@mail.ru

УДК 54-11:544.653: 544.344.015.22

Г.М. Мокроусов, О.Н. Зарубина

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ФОРМИРОВАНИЕ МЕЖФАЗНЫХ ГРАНИЦ ПОЛУПРОВОДНИКОВ $A^{III}B^V$

В настоящее время полупроводниковые гетероструктуры используются при создании светодиодов, лазеров, фотоприемников широкого спектрального диапазона и пр. Выращивание таких структур проводится методами молекулярно-лучевой эпитаксии,

химического осаждения из паров металлоорганических соединений и жидкофазной эпитаксии. Такие способы, хотя и дают возможность формирования четких границ, являются сложными в аппаратном оформлении.

В настоящей работе исследована возможность формирования гетероструктур типа InAs/InGaAs на поверхности арсенида индия с использованием селективного жидкостного (электро)химического травления и осаждения галлия в жидких средах. При селективном травлении арсенида индия должен происходить преимущественный выход электроотрицательного компонента в травитель и формироваться приповерхностная область кристалла полупроводника, обогащенная вакансиями по индию. Теоретически по таким вакансиям возможно внедрение гетероатомов (например, галлия). Ковалентные радиусы атомов галлия и индия близки, соответственно, 1,27 и 1,44 Å. Выбор условий для такой обработки арсенида индия проводили на основе рассчитанных диаграмм электродный потенциал E – pH для систем InAs–H₂O и GaAs–H₂O [1]. Селективное травление можно осуществить с использованием неокислительных кислых сред. Согласно указанной диаграмме в таких условиях на поверхности InAs неизбежно должен формироваться поверхностный фазовый слой из мышьяка. После формирования приповерхностной области арсенида индия селективным электрохимическим травлением (такие обработки проводились на предыдущих этапах исследования) проводилось осаждение галлия при потенциале, ниже линии формирования арсина на диаграмме InAs–H₂O [1]. При смещении потенциала в катодную область для электрохимического осаждения галлия согласно диаграмме E – pH параллельно должен удаляться мышьяк из поверхностного фазового слоя (с образованием AsH₃). Для проведения обеих стадий подходит кислая среда со значением pH -0,5 и менее, в которой не будет происходить образования окисленных форм компонентов полупроводника на поверхности и гидролиза ионов Ga³⁺ [2]. Слой естественного оксида с поверхности арсенида индия перед проведением обработок удаляли в травителях, содержащих HF [3, 4]. При построении диаграмм не учитываются величины перенапряжения электрохимических реакций, поэтому их надо находить экспериментально.

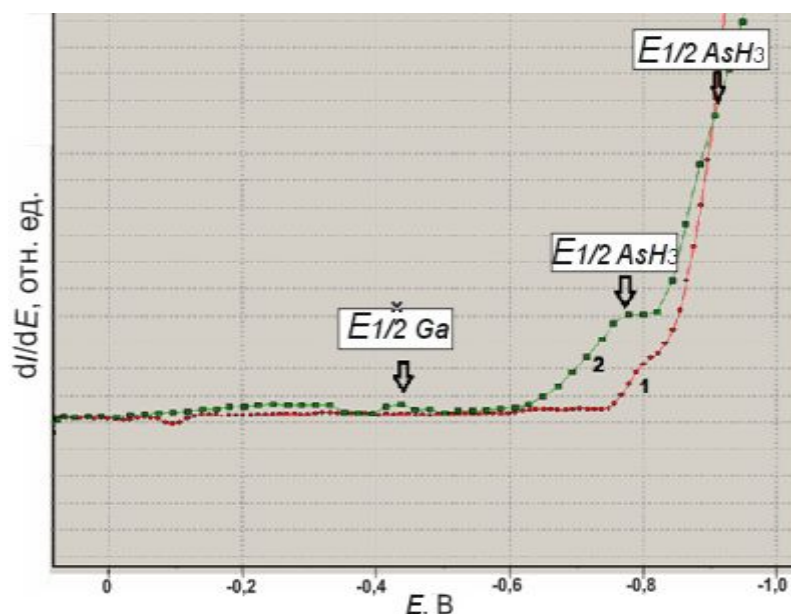


Рис. Катодные дифференциальные вольтамперные зависимости InAs в электролите с pH -0,5, содержащем 0,1 М Ga³⁺, при скорости развертки потенциала 10 (1) и 20 (2) мВ/с.

Для экспериментального подтверждения возможности реализации выбранных условий и уточнения величин потенциалов исследованы электрохимические превращения арсенида индия и потенциалы полуволны электроосаждения галлия при разных скоростях развертки потенциала. Измерения проводились на прижимной трехэлектродной ячейке; в качестве рабочего электрода использовалась пластина полупроводника, а электрода сравнения – хлоридсеребряный электрод. Типичные данные приведены на рисунке. Видно, что потенциал полуволны электроосаждения галлия в пересчете на нормальный водородный электрод составляет -0,65 В. Это соответствует теоретически рассчитанному потенциалу (-0,53 В) реакции $\text{Ga}^{3+} + 3\text{e} = \text{Ga}$ с учетом перенапряжения переноса заряда (0,116 В). Пик с потенциалом полуволны около -0,8 В соответствует потенциалу реакции образования AsH_3 .

Исследования по влиянию условий формирования межфазных границ (поверхностных структур) на арсениде индия, в том числе после термообработки, и способа нанесения галлия на сформированную поверхность проводили путем измерения вольт-амперных характеристик контактов.

Список литературы:

1. Зарубина, О.Н. Межфазные превращения в системе H_2O (рН) – арсенид галлия (индия). Формирование поверхностного фазового слоя на полупроводнике / О.Н. Зарубина, Г.М. Мокроусов // Бутлеровские сообщения, 2009. – Т. 17 – №6. – С. 33–40.
2. Мокроусов, Г.М. Перестройка твердых тел на границах раздела фаз / Г.М. Мокроусов. – Томск: Изд-во Том. ун-та, 1990. – 230 с.
3. Lie, F.L. Rachmady W., Muscat A.J. A comparison of liquid and gas phase surface preparation of III–V compound semiconductors for atomic layer deposition / F.L. Lie, W. Rachmady, A.J. Muscat // Microelectronic Engineering, 2009. – № 86. – P. 122–127.
4. Lie, F.L. Rachmady W., Muscat A.J. $\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}$ (100) native oxide removal by liquid and gas phase $\text{HF}/\text{H}_2\text{O}$ chemistries / F.L. Lie, W. Rachmady, A.J. Muscat // Microelectronic Engineering, 2010. – № 87. – P. 1656–1660.

Авторы: Мокроусов Геннадий Михайлович, д. х. н., профессор Томского государственного университета.

Зарубина Оксана Николаевна, м.н.с., аспирант, Томский государственный университет, 634050, Томск, пр. Ленина, 36, тел.: (3822)42-07-83, e-mail: zon@mail.tsu.ru

УДК 54

Е. Н. Зюзюкина

ЗАКОНОМЕРНОСТИ ОБРАЗОВАНИЯ СМЕШАННЫХ ГИДРОКСИДОВ (Fe , Co)(OH)₂ НАНОРАЗМЕРНЫХ СИСТЕМ Fe-Co

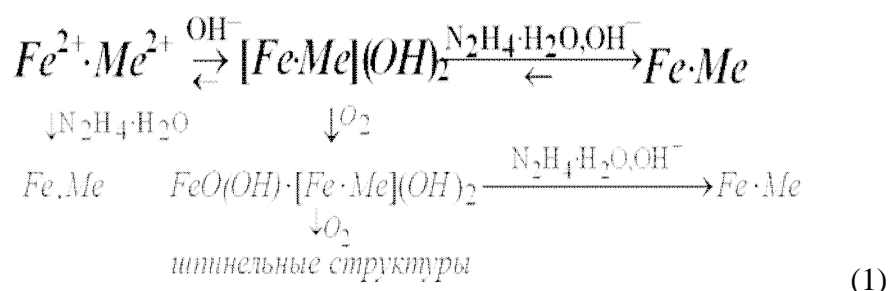
В современном мире, где развитие научно-технического прогресса в области наноматериалов происходит стремительными темпами, возникает высокая потребность создания новых материалов с супер уникальными свойствами по сравнению с уже имеющимися. А это самый главный стимул дальнейшего развития науки в области синтеза высокочистых наноразмерных металлических систем для потребностей электроники и электротехники.

Наноразмерные металлические порошки системы железо–кобальт привлекают все большее внимание исследователей из различных областей химии, физики, биологии

и медицины в виду их широкого применения в промышленности, науки и техники: а именно микро- и наномагнитопроводов, магнитных сенсоров, сред хранения информации, для использования в медицине, магнетохимического выделения радионуклидов, как электродные материалы химических источников тока и электродов суперконденсаторов, а также материалов с памятью формы.

Научная актуальность данной работы определяется уровнем впервые поставленных задач глубокого исследования химизма получения данных порошков, вплоть до выяснения стадийности процесса.

Ранее в нашей лаборатории с помощью рентгенофазового анализа было установлено, что процесс получения НР систем Fe-Co восстановлением водных растворов солей металлов гидразингидратом в щелочной среде представляется следующей схемой (1):



Согласно схеме, синтез НРС Fe-Co протекает через две стадии. На первой стадии с высокой скоростью образуются промежуточные продукты – смешанные гидроксиды металлов (СГМ) предположительного состава (Fe, Me)(OH)₂. За счет диссоциации СГМ, ионы металлов поставляются в раствор, где далее происходит окислительно-восстановительный процесс взаимодействия гидразингидрата с катионами с образованием целевого продукта – взаимные металлические НРС Fe-Co – вторая стадия процесса.

При фильтровании, отмывки и сушки СГМ на воздухе происходит частичное окисление железа (II) с образованием побочных продуктов – оксидно-гидроксидных фаз (ОГФ) переменного состава [Fe, Me](OH)₂·FeOOH и шпинельных фаз (ШФ). Поэтому для предотвращения трансформации СГМ в ОГФ образцы получали в боксе в инертной атмосфере и защищали глицерином.

В связи с этим, Целью выполняемой работы является тщательное исследование процесса формирования и некоторых особенностей промежуточных продуктов при синтезе наноразмерных систем железо-кобальт – смешанных гидроксидов металлов (Fe, Co)(OH)₂.

Для достижения поставленной цели было необходимо решить ряд следующих задач:

- ❖ Получение полупродуктов наноразмерных систем Fe-Co совместным осаждением щелочью солей металлов – гидроксидов (СГМ) состава (Fe, Co)(OH)₂;
- ❖ Определение фазового состава гидроксидов во всем концентрационном диапазоне компонентов;
- ❖ Определение структурных параметров гидроксидов;
- ❖ Установление границ монофазности гидроксидов;
- ❖ Исследование СГМ на окисление при хранении;
- ❖ Изучение побочных окислительных процессов;
- ❖ Определение параметров ОГФ (продуктов побочных окислительных процессов) и исследование их окислительной способности.

Поэтому проводимый нашим коллективом цикл работ по изучению стадийности синтеза наноразмерных порошков металлов системы Fe-Co является, по сути, первым комплексным исследованием.

Для исследования неокисленных смешанных гидроксидов наноразмерной системы Fe-Co была проведена серия экспериментов. Так как Fe^{2+} неустойчивое поэтому, для предотвращения окисления железа на открытом воздухе синтез проводился в инертной атмосфере в боксе при постоянной температуре варьируя соотношения концентраций реагентов (от 0 до 100 масс. % по содержанию железа) и время протекания реакции (10 секунд и 10 минут). Образцы в боксе защищались глицерином, для предотвращения трансформации СГМ в ОГФ.

Фазовый состав и структурные параметры получаемых СГМ определяли методами дифракционной рентгенографии в железном излучении.

Из дифрактограмм видно, что, в соответствии с базой ASTM, рефлексы смешанных гидроксидов во всем масс. % диапазоне проявляются на углах: 40,6; 47,8 и 66,1 град. Факт симметричности косвенно свидетельствует о монофазности смешанных гидроксидов во всем рассматриваемом диапазоне. Это наблюдается при 10 секундном и 10 минутном времени протекания реакции.

Были рассчитаны параметры решетки СГМ, на (рис. 1) приведена зависимость объема элементарной ячейки СГМ от состава.

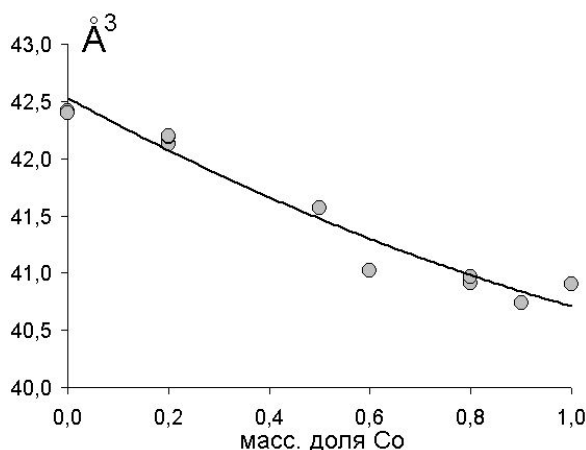


Рис. 1. Зависимость объема элементарной ячейки СГМ от состава системы.

Как видно выполняется линейная зависимость объема от состава, т.е. выполняется правило Вегарда.

Некоторый разброс данных обусловлен тем, что полностью избежать окисления СГМ не всегда удастся, и кислород проникает через защитную пленку глицерина. В результате окисления двухвалентное железо частично переходит в трехвалентное состояние с меньшим размером, что приводит к уменьшению параметров решетки.

Исследования СГ на окисление при хранении показали следующее: на рентгенограммах видно, что сразу после синтеза образуются смешанные гидроксиды и в незначительном количестве присутствует шпинельная фаза. Интенсивность линии ШФ увеличивается с увеличением содержания железа в системе Fe-Co. Затем через несколько часов рефлексы гидроксидов и ШФ сохраняются и дополнительно фиксируются рефлексы ОГФ. Спустя несколько дней рефлексы гидроксидов не наблюдаются, а регистрируются только рефлексы ОГФ и ШФ.

Величина параметров смешанных гидроксидов при хранении уменьшается, что собственно и ожидалось, т.к. происходит постепенный процесс окисления железа в ОГФ ($\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$), несмотря на защиту от атмосферы глицерином, следовательно, рефлексы гидроксидов смещаются в сторону больших углов.

Следующая серия экспериментов была посвящена определению параметров ОГФ (продуктов побочных окислительных процессов) и исследованию их окислительной способности. ОГФ синтезировались на воздухе.

Рентгенограммы синтезированных ОГФ отличаются от рентгенограмм соответствующих СГ с бруситовой структурой только тем, что дифракционные линии смещены в большие углы. Соответственно параметры решетки ОГФ монотонно уменьшаются с увеличением содержания железа от значений, соответствующих параметрам решетки гидроксида кобальта (Рис.2).

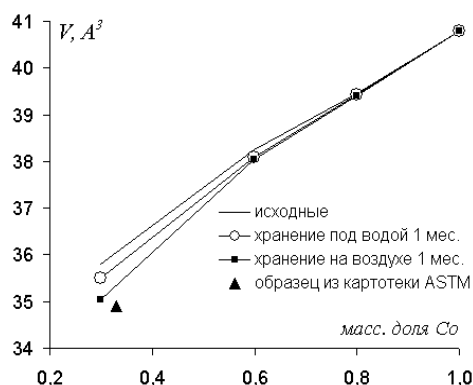


Рис.2. Изменение объема ячейки ОГФ системы Fe-Co при хранении.

При получении и выделении ОГФ обычным порядком, по-видимому, окисляется не сразу все железо. Как показывают эксперименты, при хранении продолжается некоторое уменьшение параметров решетки, особенно заметное в образцах с большим количеством железа. Причем при хранении под водой этот процесс происходит медленнее.

Следует, что выдерживание образцов под водой в течение месяца приводит к окислению ОГФ в меньшей степени, чем при их хранении на воздухе.

Авторы: Зюзюкина Елена Николаевна
аспирант Института углехимии и химического материаловедения СО РАН,
адрес: г Кемерово пр. Советский 18, тел.: 89095139236,
e-mail: e.zyuzukina@yandex.ru

УДК 54-386:546.48+547.318

Ю.Р. Гиниятуллина, Э.С. Татарина, Т.Г. Черкасова

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ КАДМИЯ С ϵ -КАПРОЛАКТАМОМ

Соединения, одновременно содержащие в своем составе несколько металлов, являются одними из возможных предшественников для получения полиметаллических систем. Расширение ассортимента соединений-прекурсоров является важной задачей.

В качестве исходных веществ для синтеза комплексных соединений были использованы кристаллические $\text{CdCl}_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$, ϵ -капролактан марок "хч", а также $\text{K}_3[\text{Cr}(\text{NCS})_6] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, полученный по методике [1].

Образцы комплексов хлорида кадмия с ϵ -капролактамом закристаллизовались из водных растворов $\text{CdCl}_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ и ϵ -капролактама в мольных соотношениях 1:1, 1:2,

1:3, 1:4 и 1:6. Методом рентгенофазового анализа установлено, что индивидуальные соединения кадмия с ϵ -капролактамом соответствуют составу 1:1 (**I**) и 1:2 (**II**). Комплексное соединение кадмия(**II**) с ϵ -капролактамом состава $[\{\text{Cd}(\epsilon\text{-Cpl})_5\}_2\text{Cr}(\text{NCS})_6][\text{Cd}(\epsilon\text{-Cpl})_4\text{Cr}(\text{NCS})_6]$ (**III**) получили путем смешения разбавленных водных растворов исходных веществ при $\text{pH} > 4$ и концентрации исходных растворов $0.125\text{M} < c < 0.5\text{M}$ [2].

Полученные соединения представляют собой мелкокристаллические вещества белого (комплексы **I** и **II**) и сиреневого (комплекс **III**) цвета.

Количество кадмия и гексатиоцианатохромат-иона в соединении **III** устанавливали гравиметрическим методом по сульфату кадмия [3] и гексатиоцианатохромату(**III**) серебра [4] соответственно. Элементный анализ на углерод и водород проводили по стандартной методике сжиганием навески в токе кислорода.

	Cd	$[\text{Cr}(\text{NCS})_6]^{3-}$	C	H
Найдено, %	12.68	29.82	42.56	5.62
Для $\text{C}_{96}\text{H}_{154}\text{Cd}_3\text{Cr}_2\text{N}_{26}\text{O}_{14}\text{S}_{12}$ вычислено, %	12.38	29.38	42.32	5.66

Плотность соединения **III**, определенная пикнометрическим методом в толуоле, составила 1.44 г/см^3 , что находится в соответствии с данными рентгеноструктурного анализа (1.458 г/см^3).

Способы координации лигандов с комплексообразователями установлены ИК-спектроскопическим методом (ИК Фурье-спектрометр System 2000 фирмы Perkin-Elmer, $4000 - 480 \text{ см}^{-1}$, матрица KBr) по смещению основных полос поглощения лигандов.

По данным ИК спектроскопии в состав полученных соединений **I**, **II** и **III** входят ϵ -капролактамы и в состав соединения **III** амбидентатный тиоцианатный лиганд. В комплексах **I**, **II** и **III** наблюдается смещение полосы валентных колебаний карбонильной группы ϵ -капролактама (1665 см^{-1}) в низкочастотную область на 42 , 19 и 41 см^{-1} соответственно. Полосы поглощения $\nu(\text{CN})$ в комплексе **III** составляют 2080 и 2123 см^{-1} , что свидетельствует о наличии как концевых, так и мостиковых NCS групп. Повышение частоты $\nu(\text{CS})$ до 869 см^{-1} (значение $\nu(\text{CS})$ в ионе NCS^- равно 744 см^{-1}) подтверждает координацию с ионом Cr^{3+} через атом азота [5].

Термический анализ соединений **I** и **III** был проведен на воздухе и в инертной атмосфере аргона при скорости нагревания 10 град / мин в интервале температур $25 - 1000 \text{ }^\circ\text{C}$ на синхронном термоанализаторе NETZSCH STA 449 C Jupiter.

Изменение массы вещества **III** в интервале температур $25 - 100 \text{ }^\circ\text{C}$ связано с удалением гигроскопической воды. Массовая доля гигроскопической воды, определенная по разности массы навески исследуемого вещества до и после прокаливания до температуры $105 \text{ }^\circ\text{C}$ составляет 1.31% .

Вещество **III** на воздухе изменяет окраску из сиреневой в темно-зеленую при температуре $120 \text{ }^\circ\text{C}$. Этот переход является необратимым и не сопровождается изменением массы образца. Эндотермический эффект при $120 \text{ }^\circ\text{C}$ связан с разрушением мостиков $\text{Cd} - \text{SCN} - \text{Cr}$. Ряд экзотермических эффектов в интервале температур $240 - 580 \text{ }^\circ\text{C}$ обусловлен разложением молекул капролактама и последующим разрушением ионов $[\text{Cr}(\text{NCS})_6]^{3-}$.

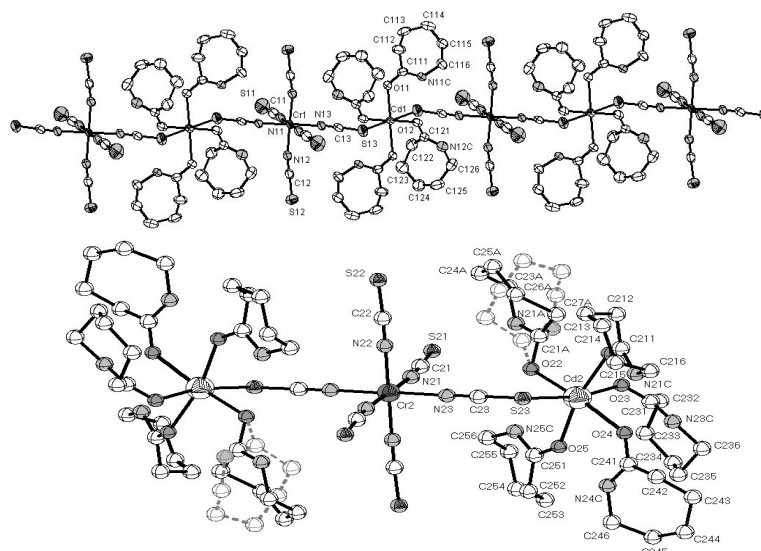


Рис.1.12. Структурные фрагменты в $[\{Cd(\epsilon-Cpl)_5\}_2Cr(NCS)_6][Cd(\epsilon-Cpl)_4Cr(NCS)_6]$: (а) бесконечная цепочка $\{[Cd(Cpl)_4][Cr(NCS)_6]\}^-$ и (б) трехъядерный комплекс $\{[Cd(Cpl)_5]_2[Cr(NCS)_6]\}^+$. Атомы водорода координированных молекул капролактама не показаны для ясности

По данным рентгеноструктурного анализа кристаллическая структура **III** (рис.1) состоит из бесконечных анионных цепочек $[(Cd(\epsilon-Cpl)_4)(Cr(NCS)_6)]_n^-$ и трехъядерных катионных комплексов $[Cd(\epsilon-Cpl)_5]_2[Cr(NCS)_6]^+$, расположенных между цепочками [2].

Список литературы

1. Руководство по неорганическому синтезу. / Под ред. Брауэра Г. М. Т.5. М.: Мир, 1985. - 360 с.
2. Гиниятуллина Ю.Р., Пересыпкина Е.В., Вировец А.В., Черкасова Т.Г., Татарина Э.С. // Журн. неорган. химии. 2012. Т. 57. № 6. С. 881.
3. Шарло Г. Методы аналитической химии. - М.: Химия, 1999. - 975 с.
4. Черкасова Т.Г., Татарина Э.С. // Журн. неорган. химии. 1992. Т. 37. № 1. С. 131.
5. Химия псевдогалогенидов // Под. ред. Голуба А.М., Келера Х., Скопенко В.В. Киев: Вища шк., 1981. - 360 с.

Авторы: Сотрудники кафедры химии и технологии неорганических веществ КузГТУ, г. Кемерово Гиниятуллина Юлия, аспирант

Татарина Эльза Семеновна, к.х.н., доцент, Тел: 89030697010

Черкасова Татьяна Григорьевна, д.х.н., профессор, директор Института химических и нефтегазовых технологий Кузбасского государственного технического университета имени Т.Ф. Горбачева, Тел: 89039407381, e-mail: ctg.htnv@kuzstu.ru

УДК 54-386

И.П. Горюнова, И. В. Исакова, Т.В. Буланова

ТЕТРА(ИЗОТИОЦИАНАТО)ДИАММИНХРОМАТ(III) АММОНИЯ В СИНТЕЗЕ НОВЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Из тетрацидодиаминовых комплексов хрома(III) одним из наиболее известных и подробно изученных соединений является тетра(изотиоцианато)диамминхромат(III)

аммония (соль Рейнеке) состава $\text{NH}_4[\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{NCS})_4] \cdot 2/3\text{H}_2\text{O}$. Свойства и строение данного соединения подробно изучены. Методом рентгеноструктурного анализа установлено, что соль Рейнеке образует кристаллы кубической сингонии. Атом хрома имеет октаэдрическое окружение, состоящее из экваториальных NCS^- и аксиальных NH_3 групп [1]. Кристаллографические сведения о соединениях, содержащих тетра(изотиоцианато)диамминхромат(III)-ион, пока носят ограниченный характер.

Соль Рейнеке, содержащая объёмный комплексный анион, широко применяется в лабораторной практике, используется для осаждения ионов металлов и органических катионов. Пока применение соли Рейнеке и её производных ограничено лишь практикой химического анализа. В то же время можно предположить, что соединения на основе тетраизотиоцианатодиамминхроматных комплексов могут обладать рядом специфических свойств.

Большинство известных соединений с $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{NCS})_4]^-$ -ионом можно ориентировочно разделить на две группы. Первую группу составляют комплексы, в которых в качестве внешнесферных катионов выступают ионы металлов. Вторая группа соединений содержит в своём составе органический катион.

Как правило, органические производные соли Рейнеке образуются за счёт взаимодействия протонированных форм нейтральных органических молекул и тетра(изотиоцианато)диамминхромат(III)-иона. Так, например, органические амины (дифенилгуанидин, о-толилгуанидин и гексаметилентетрамин) в соединениях с солью Рейнеке существуют как органические катионы. Данные выводы были сделаны на основании исследования электронных спектров [2]. В соединениях тетра(изотиоцианато)диамминхромат(III)-иона с диметилсульфоксидом и капролактамом взаимодействие также осуществляется посредством протонирования органических молекул: $[(\text{DMCO})_2\text{H}][\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{NCS})_4]$, $[\text{H}(\text{Cpl})_2][\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{NCS})_4]$ [3, 4]. Исключение составляют некоторые случаи, когда взаимодействие соли Рейнеке с органическим лигандом может происходить за счёт сольватирования: $(\text{NH}_4)[\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{NCS})_4] \cdot 7(\epsilon\text{-Cpl})$ (I), $(\text{NH}_4)[\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{NCS})_4] \cdot 2.5(\epsilon\text{-Cpl}) \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ (II) [4].

Соединения I–II представляют собой кристаллы розового цвета. В ИК спектрах комплексов наблюдаются следующие линии (см^{-1}): $\nu(\text{C}=\text{O}) = 1642$, $\nu(\text{C}-\text{N}) = 1262$, $\nu(\text{N}-\text{H}) = 3219$, $\delta(\text{N}-\text{H}) = 1411$, $\nu(\text{NCS}) = 2087$, $\nu(\text{C}-\text{S}) = 729$, $\delta(\text{NCS}) = 487$. Полученные данные свидетельствуют о том, что комплексы являются изотиоцианатными. РСА показал, что соединения I и II – разные сольваты исходного комплекса (рис. 1, 2). Сольватные молекулы ϵ -капролактама вследствие структурной нежесткости претерпевают конформационную разупорядоченность в обеих структурах. Все структурные единицы вовлечены в разветвленную сетку $\text{BC N(H)} \dots \text{O}$, в структуре II дополняемую также контактами $\text{N(H)} \dots \text{S}$, $\text{O(H)} \dots \text{O}$, $\text{N(H)} \dots \text{N}$. Анионы $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{NCS})_4]^-$ в I занимают две системы центров инверсии. В II два кристаллографически независимых аниона также центросимметричны, третий находится в общем положении. Несмотря на кажущуюся структурообразующую роль ВС, топологически анионная упаковка в обеих структурах соответствует гранецентрированной кубической, в которой пустоты между крупными анионами заняты катионами аммония и сольватными молекулами ϵ -капролактама. Следует отметить, что для соли Рейнеке характерно образование сольватов. Структура несольватированной соли Рейнеке неизвестна, известна только структура гидрата $(\text{NH}_4)[\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{NCS})_4] \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$. По-видимому, соединения I и II образовались вследствие относительно высоких значений pH растворов (4–6), недостаточных для протонирования электроотрицательных атомов молекул ϵ -капролактама, и вследствие склонности соли Рейнеке к образованию сольватов.

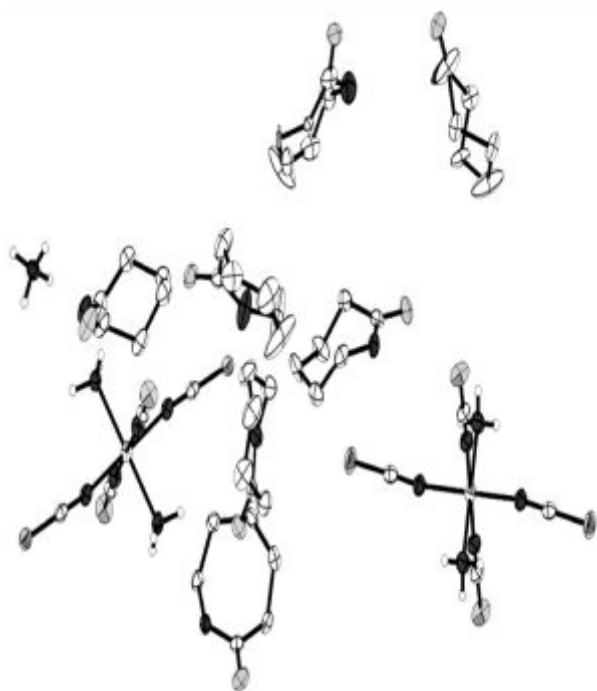


Рис. 1. Кристаллическая структура соединения I.

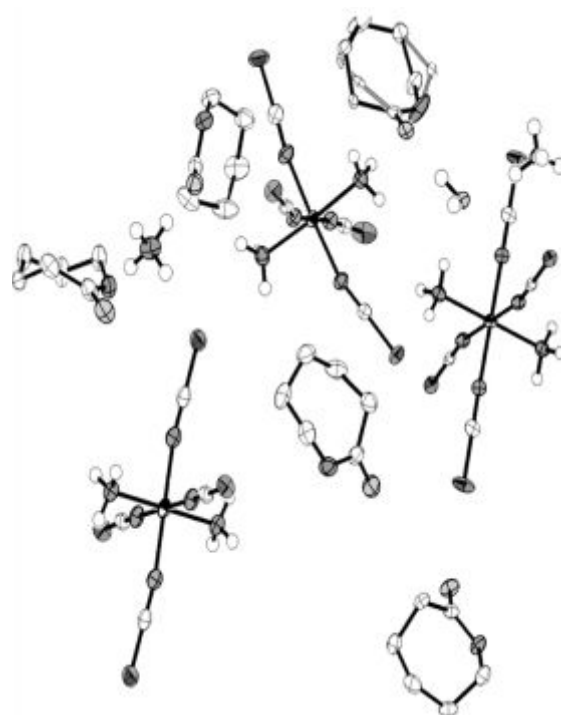


Рис. 2. Кристаллическая структура соединения II

Отдельную и немногочисленную группу тетраизотиоцианатодиаминокхроматных(III) комплексов составляют двойные комплексные соли (ДКС) на основе соли Рейнеке.

Ранее авторами в рамках систематических исследований впервые синтезированы ДКС, содержащие тетра(изотиоцианато)диаминхромат(III)-ион, состава $[\text{Me}(\text{DMCO})_x(\text{H}_2\text{O})_y]_m[\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{NCS})_4]_n$, где $\text{Me} - \text{In}^{3+}, \text{La}^{3+}, \text{Mn}^{2+}$ ($x=4-9, y=0-2$) [5–7]. Данные соединения исследованы дифракционными методами.

В Кембриджской базе структурных данных появились кристаллографические данные новых комплексов, содержащих органический лиганд, анион соли Рейнеке и различные металлы [8].

В продолжение исследований, посвящённых синтезу и исследованию ДКС, нами был получен кристаллический продукт при взаимодействии соли Рейнеке и никотиновой кислоты. Полученное соединение было исследовано химическими и физическими методами: снят ИК спектр, проведён термический анализ, рентгенофазовый анализ.

ИК спектр регистрировали при комнатной температуре с использованием ИК спектрометра System-2000 фирмы Bruker с Фурье преобразованием в интервале $4000-400 \text{ см}^{-1}$. Вещество запрессовывалось в таблетки с матрицей KBr. Сравнительный анализ ИК спектров никотиновой кислоты и её продукта с солью Рейнеке показал, что в области гетероциклического кольца наблюдаются изменения. В ИК спектре полученного соединения отмечается повышение частоты валентных колебаний $\nu(\text{C}-\text{N})$ на 25 см^{-1} . Можно предположить, что никотиновая кислота входит в состав комплекса в протонированной форме по азоту гетероцикла.

Список литературы

1. Takeuchi, Y. Structure of Reineckate Complex Ion / Y. Takeuchi, Y. Saito // Bull. Chem. Soc. Jpn. – 1957. – V.30. – №4. – P.319–325.
2. Lodzinska, A. Preparation and investigation of complexes salts of chromium (III) with hexamethylenetetramine, diphenyl-guanidine and o-tolylbiguanidine and o-tolylbiguanidine / A. Lodzinska, H. Zawadzki, P. Kita // Roczn. Chem. –1975. – V.49. – P.1239–1246.
3. Черкасова, Т. Г. Кристаллическая структура комплекса тетраизотиоцианатодиаминахромата(III) диметилсульфоксония / Т. Г.Черкасова, И. П. Горюнова // Журн. неорганической химии. – 2004. – Т.49. – №1. – С.26–28.
4. Исакова, И. В. Взаимодействие тетра(изотиоцианато)диаминахромата(III) аммония с ϵ -капролактамом в водном растворе. Повторное уточнение структуры $H(\epsilon-CrI_2)_3[Cr(NCS)_6]$ / И. В. Исакова, Е. В. Пересыпкина, А. В. Вировец, Е. В. Черкасова, Т. Г.Черкасова // Журн. неорганической химии. – 2012. – Т.57. – №5. – С.752–759.
5. Черкасова Т. Г. Синтез и кристаллическая структура тетраизотиоцианатодиаминахромата(III) диакватетрадиметилсульфоксидиндия(III) / Т. Г. Черкасова, И. П. Горюнова. // Журн. неорганической химии. – 2003. – Т.48. – №4. С.611–615.
6. Герасимова, Е. А. Синтез и кристаллическая структура разнолигандных комплексов $[Cd(DMSO)_5(NCS)][Cr(NH_3)_2(NCS)_4] \cdot 3DMSO$ и $[Mn(DMSO)_4(H_2O)_2][Cr(NH_3)_2(NCS)_4]_2 \cdot 6DMSO \cdot 2H_2O$ / Е. А. Герасимова, Т. В. Уткина, Е. В. Пересыпкина, А. В. Вировец, Т. Г. Черкасова. // Журн. неорганической химии. – 2009. – Т.54. – №5. – С.751–755.
7. Исакова, И. В. Рентгеноструктурное исследование кристаллических продуктов взаимодействия нитрата лантана(III), тетра(изотиоцианато)диаминахромата(III) аммония и диметилсульфоксида в водном растворе. / И. В. Исакова, Т. Г. Черкасова, Е. В. Пересыпкина, А. В. Вировец // Журн. неорганической химии. – 2012. – Т.57. – №9. С. 1–6.
8. Cambridge Structural System 2012. Version 5.33.

Авторы: Сотрудники кафедры химии и технологии неорганических веществ КузГТУ, г. Кемерово

Горюнова Ирина Петровна, к.х.н., доцент, e-mail: airingu78@mail.ru

Исакова Ирина Валериевна, к.х.н., ст.препод., e-mail: isakovaiv@rambler.ru

Буланова Татьяна Владимировна, к.х.н., ст.препод., e-mail: tana2880@mail.ru

УДК 54-386:[546.732.733]:547.435

Ю.А. Михайленко

СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ СТРОЕНИЯ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ $Co(III)$ С МОНОЭТАНОЛАМИНОМ

Для d-электронов кобальта(III) в октаэдрических комплексах сильного поля лигандов с кубической симметрией возможны три энергетических уровня ($^1A_{1g}$, $^1T_{1g}$, $^1T_{2g}$), в случае ромбической симметрии пять [1]. В результате электронных переходов между термами иона кобальта(III) следует ожидать в видимой области спектра поглощения две полосы у изомера с кубической симметрией и шесть полос у изомера с ромбической симметрией. Различие в спектрах геометрических изомеров можно использовать для обнаружения конфигураций для соединений трисмоноэтаноламинкобальта(III). В связи с этим получены спектры поглощения комплексов.

Экспериментальная часть

Синтез трис-(β -аминоэтилатных) комплексов кобальта(III) осуществляли по методикам, описанным в работах [2, 3]. Электронные спектры поглощения для соединений $[\text{Co}(\text{OC}_2\text{H}_4\text{NH}_2)_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ I, $[\text{Co}_2(\text{OC}_2\text{H}_4\text{NH}_2)_3(\text{HOC}_2\text{H}_4\text{NH}_2)_3][\text{CoCl}_4]\text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}$ II снимали на спектрофотометре SPECORD UV VIS, рабочий диапазон $13000\text{--}30000\text{ см}^{-1}$. ИК спектры образцов регистрировались на ИК спектрометре с Фурье преобразованием FTIR "Tensor 27" фирмы Bruker в интервале частот $4000\text{--}400\text{ см}^{-1}$ с прессованием образцов в таблетки с KBr.

Обсуждение результатов

В электронных спектрах поглощения (ЭСП) I наблюдается две полосы поглощения при 27770 и 20500 см^{-1} , отнесенные к d-d переходам (табл.). Для низкоспиновых комплексов кобальта(III) переходами, разрешенными по спину, являются $^1\text{A}_{1g} \rightarrow ^1\text{T}_{1g}$ и $^1\text{A}_{1g} \rightarrow ^2\text{T}_{2g}$.

Таблица

Характеристика полос поглощения отдельных электронных переходов в комплексах

Соединение	$\nu, \text{см}^{-1}$	Отнесение
I	27770	$^1\text{A}_{1g} \rightarrow ^2\text{T}_{2g}$
	20500	$^1\text{A}_{1g} \rightarrow ^1\text{T}_{1g}$
II	22000	$^5\text{T}_{2g} \rightarrow ^5\text{E}_{2g}$

Следует отметить, что спектр поглощения водного раствора I практически не отличается от спектров соединения *fac*- $[\text{Co}(\text{OC}_2\text{H}_4\text{NH}_2)_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, синтезированного авторами работы [6]. Следовательно, получен октаэдрический низкоспиновый комплекс кобальта(III). Полученные сведения о ЭСП раствора I находятся в соответствии с данными по магнитной восприимчивости комплекса. Известно, что низкоспиновые комплексы кобальта(III) диамагнитны [4, 5]. В ИК спектрах I и II (рис. 1 и 2, соответственно) в области антисимметричного колебания $\delta(\text{NH})$ наблюдается две полосы поглощения при 1610 и 1580 см^{-1} . Кроме того, в области веерного колебания $\delta(\text{NH})$ также наблюдается расщепление полосы. Известно [6], что в случае образования *fac*-изомера в ИК спектрах наблюдается расщепление полос поглощения, для *mer*-изомеров наблюдаются одиночные полосы.

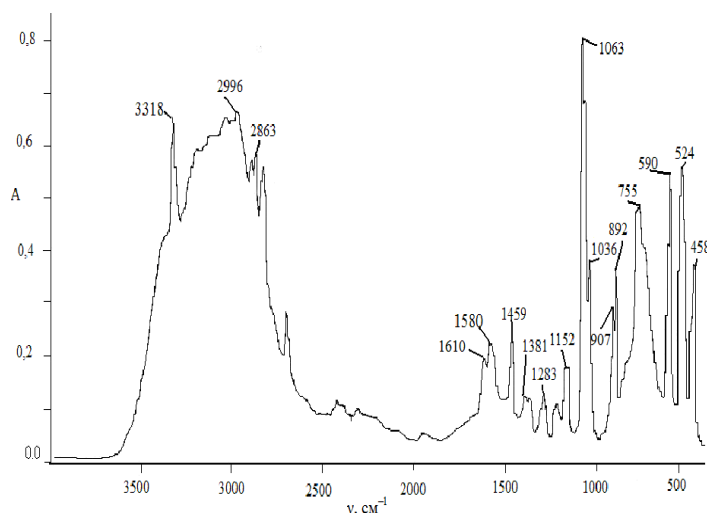


Рис 1. ИК спектр соединения I

Щелочная среда создает условия для существования внутрикомплексных соединений I, при подкислении раствора (pH 4-6) происходит образование биядерного катиона $[\text{Co}_2(\text{OC}_2\text{H}_4\text{NH}_2)_3(\text{HOC}_2\text{H}_4\text{NH}_2)_3]^{3+}$. При уменьшении pH от 12 до 4 полосы по-

глошения сдвигаются в сторону больших волновых чисел, и величины поглощения несколько понижаются. Смещение полос вызвано, вероятно, заменой в комплексах поля лигандов $\text{NH}_2\text{C}_2\text{H}_4\text{O}^-$ на более сильное поле $\text{NH}_2\text{C}_2\text{H}_4\text{OH}$.

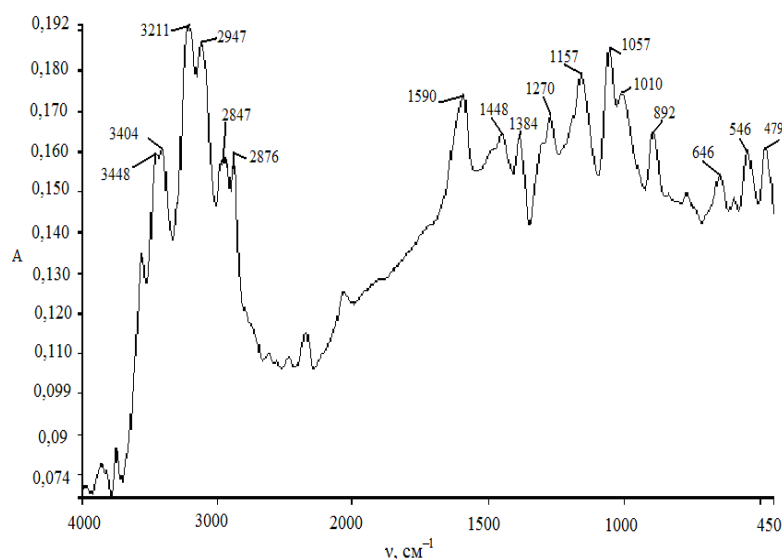


Рис. 2. ИК спектр соединения II

Спектр поглощения водных растворов соединения II характеризуется наличием в спектре асимметричной полосы. В этих условиях соединение имеет кривую поглощения, аналогичную спектрам двухъядерных комплексов [4]. Анион $[\text{CoCl}_4]^{2-}$ в водных растворах разрушается с образованием октаэдрического аквакомплекса [5]. В связи с этим спектр поглощения водных растворов соединения II не содержит интенсивных полос при $16000\text{--}17000\text{ см}^{-1}$, характерных для $(\text{NH}_3\text{C}_2\text{H}_4\text{OH})_2[\text{CoCl}_4]$ [7]. В видимой области спектра поглощения комплекса II должна наблюдаться полоса поглощения, обусловленная d-d переходами в $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ (${}^4\text{T}_{1g(F)} \rightarrow {}^4\text{T}_{1g(P)}$) [4], однако, данная полоса скрыта более интенсивной полосой поглощения кобальта(III) [8].

На основании данных ЭСП и ИК спектроскопии выяснено, что МЭА с кобальтом(III) образует октаэдрические трис-хелатные комплексы *fac*-конфигурации.

Список литературы

1. Степаненко О. Н., Трачевский В. В., Качоровская О. П. Спектроскопические исследования β-аминоэтилатных комплексов кобальта(III) // Коорд. химия. 2001. Т. 27. № 3. С. 193-197.
2. Михайленко Ю. А., Пересыпкина Е. В., Вировец А. В., Черкасова Т. Г. Синтез и структура кристаллов $[\text{Co}_2(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_3(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_3][\text{CoCl}_4]\text{Cl}\cdot\text{H}_2\text{O}$ // Журн. неорган. химии. 2009. Т. 54. № 4. С. 623-626.
3. Михайленко Ю. А., Черкасова Т. Г. Внутрикомплексное соединение кобальта(III) с моноэтаноламином // Вестник Кузбасс. гос. технич. ун-та. 2009. № 2. С. 106-107.
4. Ливер Э. Электронная спектроскопия неорганических соединений. Т. 2. – М.: Мир, 1987. 202 с.
5. Хьюи Дж. Неорганическая химия. Строение вещества и реакционная способность / Под ред. Б. Д. Степина, Р. А. Лидина. – М.: Химия, 1987. 696 с.
6. Удовенко В. В., Степаненко О. Н. О геометрических изомерах трис-[β-аминоэтилата]-кобальта(III) // Журн. неорган. химии. 1968. Т. 14. № 6. С. 1581-1585.
7. Герасенкова А. Н., Удовенко В. В. Комплексные соединения кобальта с моноэтаноламином // Журн. неорган. химии. 1968. Т. 13. № 11. С. 3012-3013.

8. Евреев В. Н., Мурашко С. В. Трехъядерные соединения кобальта с диаминоизопропанолом и диэтаноломином смешанного типа // Журн. неорганической химии. 1974. Т. 10. № 10. С. 2448-2452.

Авторы: Михайленко Юлия Александровна, к.х.н., доцент кафедры химии и технологии неорганических веществ КузГТУ, г. Кемерово,
Тел: 89095165087, e-mail: michalenkoja@mail.ru

УДК 628.16.09

Л. П. Новикова, В. Д. Овчинников, Ю. В. Габова

**РЕЗУЛЬТАТЫ ЛАБОРАТОРНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ ВОЗМОЖНОСТИ
ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ИОС – ОРГАНОПОГЛОТИТЕЛЕЙ
(СКАВЕНДЖЕРОВ) В ПРОЦЕССЕ ОЧИСТКИ ВОДЫ РЕКИ ТОМЬ ДЛЯ
ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ НУЖД**

Надежность и экономичность эксплуатации промышленного оборудования во многом зависит от качества используемой технологической воды, качественная водоподготовка является важным звеном технологических процессов, так как обеспечивает должную работу водопотребляющих узлов и увеличивает срок их службы. При этом из воды требуется удалить не только различные ионы – катионы и анионы, но и другие примеси, чаще всего органические вещества. Причем, чем выше концентрация органических веществ в сырой воде, тем выше концентрация на входе в обессоливающую установку, так как методы коагуляции/флокуляции снижают концентрацию органических веществ, только на 50-80 %. [1]

Органические загрязнения являются источником образования в пароводяном тракте потенциально кислых органических веществ, в основном минеральных и органических кислот, которые усиливают коррозию оборудования. Органические загрязнения имеют различные размеры и молекулярную массу, и могут быть удалены из воды двумя методами: окислением до диоксида углерода и воды или извлечением.

На КОО «Азот» производство деминерализованной воды для технического водоснабжения цехов осуществляется по следующей схеме:

- первичная очистка воды реки Томь на головных сооружениях цеха водоснабжения и канализования (ЦВС и К) при помощи коагуляции и последующего отстаивания. Процесс коагуляции здесь проводится только в паводковые периоды, в остальное время года вода отстаивается в отстойниках насосной станции II -го подъема. В качестве коагулянта используется оксихлорид алюминия ($\text{Al}_2(\text{OH})_5\text{Cl}$).

- осветленная вода подается в сеть предприятия для хозяйственных нужд и для приготовления из нее частично – обессоленной воды (ЧОВ) в ЦВС и К и глубоко – обессоленной воды (ГОВ) в цехах Карбамида и Аммиака. Подогретая речная вода со станции II-го подъема подается на цеховые осветлители, в качестве коагулянта здесь используется сернокислый алюминий, дозируемый в обрабатываемую воду в виде разбавленного раствора с массовой долей (3,0 – 5,0) %. Далее для очистки от механических примесей вода подается на механические фильтры, затем на ионитовую очистку, где происходит обессоливание воды.

Анализ работы установок обессоливания воды для нужд КОО «Азот» показывает недостаточную их эффективность вследствие низкой производительности и высокого расхода реагентов. Это связано, прежде всего, с тем, что предочистка в существ-

вующем исполнении не выполняет и не может выполнять своих функций. Неэффективность предочистки обусловлена следующими причинами:

- недостаточной суммарной площадью поперечного сечения осветлителей для возросшего потребления воды, что приводит к чрезмерно высокой скорости движения фронта воды в осветлителях и к проскоку основной доли взвешенных веществ на фильтры;

- отсутствием подогрева потока исходной воды, что приводит к неэффективной работе коагулянта даже в летнее время. Общеизвестно, что процесс коагуляции эффективно осуществляется в диапазоне температур воды от +20 до +30°C, в противном случае дозирование коагулянта приводит к дополнительному засолению воды, следовательно, к дополнительной нагрузке на ионообменные фильтры.

- неэффективной работой механических фильтров, из-за высокой на них нагрузки, вследствие чего значительное количество взвешенных веществ проходит без задержки через механические фильтры, забивает ионообменные фильтры, увеличивают их гидравлическое сопротивление, и сокращает фильтроциклы.

Неэффективная работа осветлителей и механических фильтров наделяет ионообменные фильтры несвойственной им функцией – очисткой грязного потока воды от механических и органических примесей. В результате неэффективной оказывается работа не только стадии предочистки, но и стадии обессоливания методом ионообмена.

В литературе описаны различные способы предварительной подготовки воды, обеспечивающие лучшие показатели предочистки воды, чем существующие на нашем предприятии, в частности для защиты ионообменных смол обессоливающей установки от вредного воздействия органических веществ могут быть использованы специально подготовленные смолы – органопоглотители (скавенджеры). Этот тип ионообменных смол используется в предвключенных фильтрах, и регенерируются либо щелочью, либо щелочным раствором поваренной соли. Контроль работы фильтра обычно осуществляется по перманганатной окисляемости фильтрата. В настоящее время на рынке ионообменных смол представлен широкий спектр как слабоосновных, так и сильноосновных анионитов – органопоглотителей. Они отличаются основностью, химическим составом и структурой матрицы, дисперсностью, емкостью по органике, методикой регенерации. [2,3,4]

Настоящая работа проводилась с целью изучения возможности проведения процессов сорбции и десорбции органических соединений, взвешенных веществ и железа пористыми анионитами – органопоглотителями из воды реки Томь (напорная станция II-го подъема) в паводковый и межпаводковый периоды взамен стадии осветления воды, проводимой в цехах ВС и К и Карбамид.

Исследования проводились на лабораторной установке в проточном режиме. Работа заключалась в пропускании речной воды с постоянной скоростью через стеклянную колонку с пористой перегородкой ($d=1,7$ см, $H=15$ см), наполненную анионитом – органопоглотителем (10см^3) с регулярным контролем качества фильтрата, с последующей регенерацией ионообменной смолы. Подачу исходной воды и других реагентов для проведения процесса регенерации и отмывки проводили при помощи перистальтического насоса. Скорость подачи воды составляла 18 ОЗ/час. Для исследований использовались:

- речная вода (первичноосветленная), отбираемая в ЦВС и К (корп. 3028);
- сильноосновной макропористый анионит Тулсион А-30 МР производства THERMAX (Индия);
- слабоосновные макропористые аниониты Тулсион А-2Х МР производства THERMAX (Индия) и Леватит МР-62, производства фирмы «Байер».

Испытания проводились по следующим технологическим операциям:

- подготовка анионита к испытаниям (замачивание, перевод в ОН-форму раствором едкого натра с массовой долей 4 %, отмывка дистиллированной водой до отсутствия щелочности по фенолфталеину);

- очистка воды (объемная скорость подачи воды рассчитывалась моделированием реальных условий эксплуатации фильтров II ступени узла приготовления ЧОВ в производственных условиях).

- регенерация анионита с объемной скоростью – 8 ОЗ/час. Высокоосновной анионит регенерировался сощелочным раствором с массовой долей (10 % NaCl + 2 % NaOH), слабоосновные - раствором едкого натра с массовой долей 4 %.

- промывка анионита дистиллированной водой после регенерации до отсутствия щелочности по фенолфталеину.

В процессе работы на каждом образце анионита проведено по (2-3) цикла очистки. Фильтрацию прекращали по проскоку сульфат - ионов в очищенной воде при работе со слабоосновными анионитами или по повышению окисляемости при работе с сильноосновным анионитом. Пробы исходной воды и фильтрата после колонки отбирались (1–2) раза в смену и анализировались на показатели: молярная концентрация общей щелочности, удельная электропроводимость (УЭП), оптическая плотность (D_{330}), pH, перманганатная окисляемость, массовая концентрация взвешенных веществ, $Fe_{общ}$ и ионов: Cl^- , SO_4^{2-} , SiO_3^{2-} .

По окончании циклов очистки речной воды было проверено качество анионитов по показателям: полная статическая обменная емкость (СОЕп) и состояние гранул до осмотического шока (механическая прочность под микроскопом). Для этого аниониты были предварительно переведены в рабочую форму (до уравнивания концентрации регенерирующего вещества на входе и выходе из колонки).

Исследования показали:

- Сорбция взвешенных веществ всеми анионитами составила 100 %.
- Сорбция органических веществ, железа и сульфатов сильноосновным анионитом Тулсион А -30 МР была выше, чем слабоосновными анионитами А-2Х МР и МР-62, соответственно:

- органических веществ по перманганатной окисляемости - на 29,7 % и 13,7 %;
- железа - на 210 % и 46,9 %;
- сульфатов - на 34 % и 62,1%.

- Рабочая емкость по анионам кислот у сильноосновного анионита Тулсион А – 30 МР, составила 933 моль/м³, против 542,4 моль/м³ и 219 моль/м³, соответственно, у анионитов Леватит МР – 62 и Тулсион А - 2Х МР.

- Качество слабоосновных анионитов Тулсион А 2Х МР и Леватит МР – 62 после испытаний (проведения 2-х фильтроциклов) не изменилось. У сильноосновного анионита Тулсион А-30 МР за счет необратимой сорбции органических веществ при удельной нагрузке по воде 8375 м³/м³ уменьшилась на 8,8 % полная статическая обменная емкость, механическая прочность не изменилась.

Таким образом, иониты - органопоглотители могут быть рекомендованы для предочистки первичноочищенной воды (после станции II подъема) на водоподготовках КОО «Азот» вместо стадии осветления в цехах Карбамид и ВС и К. При подборе ионита следует учитывать эффективность очистки, максимальный срок службы смол, а также ценовой фактор по всем реагентам процесса.

Список литературы.

1. Стребкова Н.А. «Изучение поведения органических соединений в процессе сорбции – десорбции на анионитах при водоподготовке», автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата технических наук.

2. В.Д. Гребенюк, А.А. Мазо, «Обессоливание воды ионитами»
3. А.В. Мамченко, А.Б. Вайнман и др. «Технологические характеристики анионитов разных типов при обессоливании воды», «Химия и технология воды», 1997, т. 19, №4.
4. А.В. Мамченко «Сорбция гумусовых соединений ионитами», «Химия и технология воды», 1993, т. 15, № 4.
5. Заключение ЦЛ КОО «Азот» от 31.05.2012 «По результатам лабораторных исследований возможности использования ИОС – органопоглотителей на водоподготовках КОО «Азот».

Авторы: Сотрудники КОО «Азот», Центральная лаборатория:

Овчинников В. Д. , начальник ЦЛ,

Новикова Любовь Павловна, начальник Исследовательской лаборатории №1, (моб. тел. 8-950-275-1033),

Габова Юлия Владимировна, инженер – технолог 2 категории Исследовательской лаборатории №1 (моб. тел. 8-904-998-1055).

УДК 54-386

Н.А. Золотухина

ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПЛЕКСОВ ТЕТРАТИОЦИАНОАТОМЕРКУРАТА (II) КОБАЛЬТА (II) С АЗОТОСОДЕРЖАЩИМИ ЛИГАНДАМИ

Изучение комплексных соединений металлов с нейтральными лигандами имеет большой научный и прикладной интерес. Эти соединения изучаются во многих областях химии. Чрезвычайно широка возможность их применения в науки, техники, сельского хозяйства, медицине и многое другое [1, 2].

В ходе практических исследований для осуществления синтеза и возможности получения новых материалов использовались следующие реагенты: органические растворители - диметиламин (C_2H_7N), триметиламин (C_3H_9N), t-бутиламин ($C_4H_{11}N$) и биметаллическое соединение (тетратиоцианатомеркурат (II) кобальта (II) – $Co[Hg(SCN)_4]$).

Получение тетратиоцианатомеркурата (II) кобальта (II) с азотосодержащими лигандами ($Co[Hg(SCN)_4] \cdot 2L$, где L - C_2H_7N (I), C_3H_9N (II), $C_4H_{11}N$ (III)) описано ранее [3]. Физико-химическое исследование этих веществ показало, что в состав координационных соединений I, II, III входят две молекулы органических растворителей. Синтезируемые соединения плохо растворимы в воде, а при взаимодействии с кислотами начинают разлагаться. Для выяснения особенностей строения этих веществ использовали данные ИК спектрального анализа [3]. ИК спектры комплексов представлены на рис. 1, где видно, что координация тиоцианатной группы с комплексообразователем (предположительно ртути) осуществляется через серу, т. к. происходит понижение частоты валентных колебаний $\nu(CS)$ в соединении I до 644 см^{-1} , II - 637 см^{-1} и III - 743 см^{-1} . Рентгенофазовый анализ подтверждает индивидуальность полученных веществ. Координа-

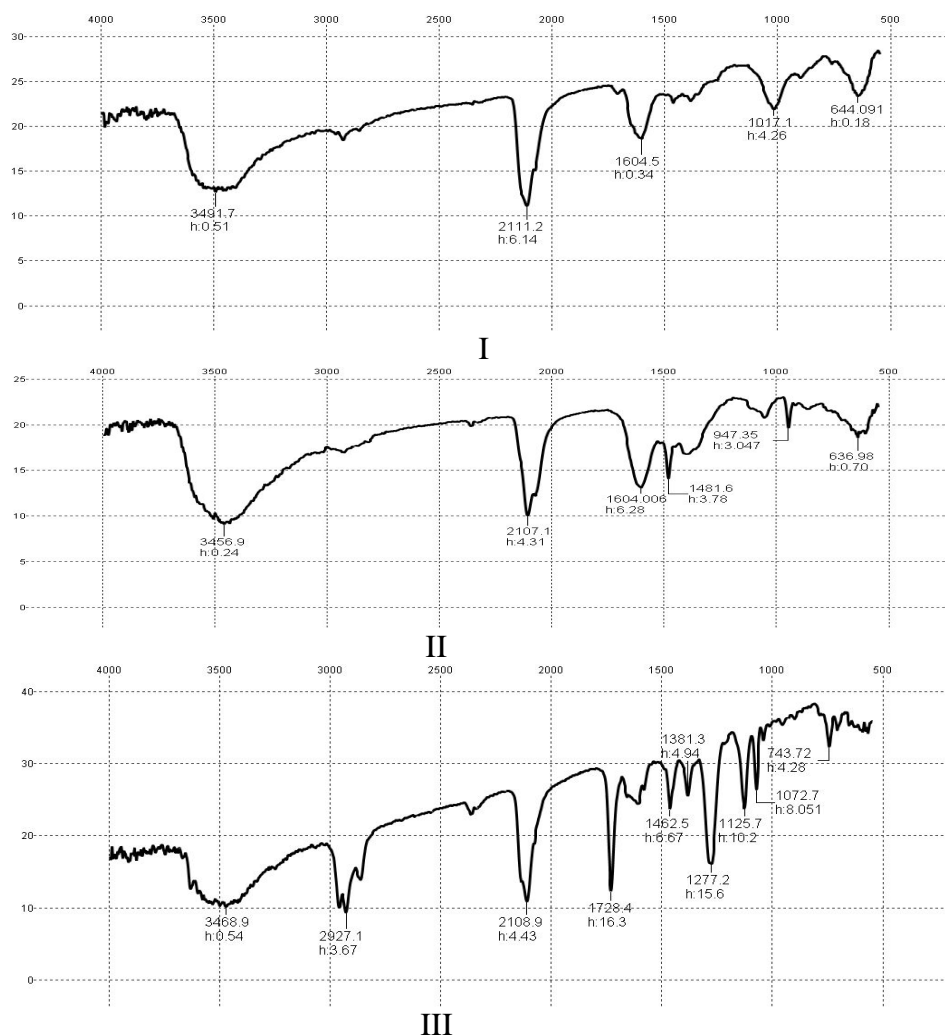


Рис.1. ИК спектры поглощения веществ: I - $\text{Co}[\text{Hg}(\text{SCN})_4] \cdot 2\text{C}_2\text{H}_7\text{N}$,
II - $\text{Co}[\text{Hg}(\text{SCN})_4] \cdot 2\text{C}_3\text{H}_9\text{N}$,
III - $\text{Co}[\text{Hg}(\text{SCN})_4] \cdot 2\text{C}_4\text{H}_{11}\text{N}$

ционные соединения I, II, III имеют хорошо сформированную кристаллическую структуру. Рентгенограммы содержат большое количество линий с максимальной интенсивностью.

Список литературы

1. Голуб, А.М. Химия псевдогалогенидов. – Киев: Выш.шк., 1981. – 360 с.
2. Пилипенко, А.Т. Применение разнолигандных (смешанных) комплексов в аналитической химии / А.Т. Пилипенко, М.М. Тананайко. - Журн. аналит. химии, 1973. Т. XXVIII. Вып.4. - С.745-772.
3. Грищенко Е.В. Тетратиоцианатомеркурата (II) кобальта (II) и никеля (II) с азотосодержащими лигандами / Е.В. Грищенко А.С. Пылаева. – III Всеросс., 56 науч.-практ. конф. «Россия молодая», 2011. – С.211-213.

Авторы: Золотухина Наталья Анатольевна, к.х.н., доцент кафедры химии и технологии неорганических веществ КузГТУ, г. Кемерово,
Тел: 89069783709, e-mail: zvm@mail.ru

УДК 54-386

А. Л. Ворнаков, Т. Г. Черкасова

ПОЛУЧЕНИЕ ИЗОМЕРА ЦИНКАММОНИЙНОГО ШЕНИТА

Шениты, также известные как соли Тьютона, проявляющие эффект Яна – Теллера, используются в качестве прекурсоров в синтезе однофазных многокомпонентных шпинелей различного состава, в качестве минеральных удобрений, а также в различных других областях химии [1]. Общая формула $M_2^I [M^II (H_2O)_6] (SO_4)_2$, где в качестве M^I могут выступать Cs, K, NH₄, Rb, Tl, в качестве металла M^II – Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, Ni, V, Zn. Шениты обладают рядом схожих свойств. Большинство из них кристаллизуется в кубической сингонии и образуют кристаллы октаэдрического габитуса [2].

Американскими учеными Simmons C. J., Hitchman M. A., Stratemeier H., был получен и исследован различными методами анализа цинкаммонийный шенит $(NH_4)_2[Zn(H_2O)_6](SO_4)_2$, синтез которого был осуществлен путем сливания горячих растворов сульфата цинка и сульфата аммония, с последующим выпариванием раствора и кристаллизацией целевого продукта.

По данным рентгеноструктурного анализа цинкаммонийный шенит полученный методом американских ученых имел следующие параметры кристаллической решетки, и пространственную конфигурацию молекулы: пространственная группа P21/a, моноклинная сингония, $a = 9.2360(4)\text{\AA}$, $b = 12.5122(5)\text{\AA}$, $c = 6.2460(3)\text{\AA}$, $\beta = 106.860(4)^\circ$, $V = 690.78(5)\text{\AA}^3$, $Z = 2$, $\rho_{\text{выч}} = 1.93\text{ г/см}^3$. Структура иона $[Zn(H_2O)_6]^{2+}$ выглядит следующим образом [3]:

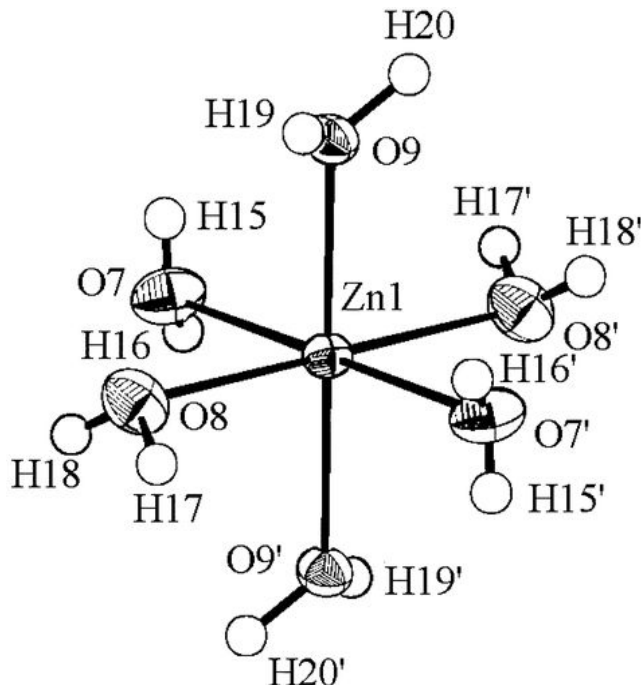


Рис. 1. Ион $[Zn(H_2O)_6]^{2+}$ в $(NH_4)_2[Zn(H_2O)_6](SO_4)_2$

При попытке синтеза $[Zn((CH_3)_2SO)_n][Cr(C_2O_4)_3]_2$ сливанием водных растворов сульфата цинка, диметилсульфоксида и тригидратотриоксолохромата(III) аммония был получен изомер цинкаммонийного шенита, при более мягких и простых условиях. Рентгеноструктурный анализ данного соединения показал следующие результаты:

Вещество кристаллизуется в моноклинной сингонии, $a = 9.28 \text{ \AA}$, $b = 12.57 \text{ \AA}$, $c = 6.25 \text{ \AA}$, $\beta = 106,8^\circ$.

По искаженным параметрам ячейки монокристалла можно судить о изомеризации цинкаммонийного шенита по сравнению с шенитом полученным американскими исследователями.

Выводы:

1. Данный метод имеет большую скорость образования целевого продукта.
2. Отсутствие энергетических затрат на выпаривание целевого продукта, а также на его синтез.
3. Высокая чистота продукта.
4. Для синтеза $[\text{Zn}((\text{CH}_3)_2\text{SO})_n]_3[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]_2$ использование сульфата цинка не рекомендовано, в следствии образовании двойной соли Тьютона.

Список литературы

1. <http://ru.wikipedia>
2. http://www.fnm.msu.ru/documents/51/Ezepov_Shekunova.pdf
3. Simmons C. J., Hitchman M. A., Stratemeier H.. Inorganic Chemistry, V. 39, P. 6124-6126, 2000.

Авторы: Ворнаков Алексей Леонидович, студент гр.ХН-081 кафедры химии и технологии неорганических веществ КузГТУ, г. Кемерово,

Тел: 89049953375, e-mail: Valex1991@bk.ru

Черкасова Татьяна Григорьевна, д.х.н., профессор, директор Института химических и нефтегазовых технологий Кузбасского государственного технического университета имени Т.Ф. Горбачева,

Тел: 89039407381, e-mail: ctg.htnv@kuzstu.ru

УДК 662.74:519.242

Л. Л. Прилепская

ОПЫТ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ МАТЕМАТИЧЕСКИХ МЕТОДОВ И ПРОГРАММИРОВАНИЯ В ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ

Успешное решение многих задач химической технологии в настоящее время связано с оптимальной организацией экспериментальных работ, внедрением новой методологии исследования, математизацией химии. В данной работе использовались методы планирования экспериментов, связанных с технологией коксохимического производства, математическая обработка результатов с применением компьютерного программирования, что позволило осуществить поиск оптимальных технологических параметров при минимальном количестве химических опытов.

Важнейшим фактором, оказывающим влияние на свойства производимого кокса, является правильный подбор углей для коксования. Сырьевая база коксования в настоящее время испытывает дефицит качественных углей. На коксохимических предприятиях для обеспечения достаточной спекаемости шихты и прочности производимого кокса подбор шихты осуществляется путём приближённых замеров по определению спекаемости шихт.

С целью повышения эффективности и точности экспериментов были проведены исследования с использованием математически обоснованного плана. В первой части данной работы представлены результаты по оптимизации состава угольной шихты, по-

лученные путём использования симплекс-решётчатого метода планирования эксперимента [1-3]. В качестве переменных факторов использовались кузнецкие угли марок ГЖ (z_1), КС Березовской ОФ (z_2), участка «Коксовый» (z_3), поступающие на ОАО «Кокс». Использовались матрицы для построения симплексных решёток типа (3; 3) и (3, 4) для получения математических моделей соответственно 3-го и 4-го порядков.

В качестве параметра оптимизации (I) использовался индекс вспучивания (I_B), который определялся по методу ИГИ-ДМетИ [4]. Экспериментальные данные подвергались математической обработке, в результате чего было получено уравнение регрессии третьего порядка [5]:

$$I = 79,5 z_1 + 11 z_2 + 127 z_3 + 250,87 z_1 z_2 - 113,62 z_1 z_3 - 127,12 z_2 z_3 - 86,62 z_1 z_2 (z_1 - z_2) + 363,37 z_1 z_3 (z_1 - z_3) + 453,37 z_2 z_3 (z_2 - z_3) + 2135,82 z_1 z_2 z_3. \quad (1)$$

С целью нахождения оптимальных составов шихт была разработана компьютерная программа на языке Pascal 7.0 English, в которой в качестве математической модели применялось уравнение (1). Программа позволяла найти варианты составов шихт, обеспечивающих заданные значения спекаемости. Так, для обеспечения индекса вспучивания шихты, равного 60 мм, при дефиците на складе предприятия углей марки ГЖ (z_1) можно составить шихту, содержащую 65-70 % угля Березовской ОФ (z_2) и 30-34 % угля участка «Коксовый» (z_3).

Для изучения зависимости между прочностью кускового кокса и составом трехкомпонентных шихт при использовании матрицы типа (3, 4), в которой факторное пространство также представлено правильным симплексом в виде равностороннего треугольника, после проведения эксперимента было составлено уравнение регрессии четвертого порядка. Свойства смеси исследовались в заданных точках решетки симплекса, в которой вершины треугольника соответствуют чистым веществам, стороны – двойным смесям, точки внутри симплекса – тройным смесям. При составлении шихт использовались кузнецкие угли: газовые ОФ им. Кирова (x_1), жирные Абашевской ОФ (x_2) и коксовые Анжерского шахтоуправления (x_3). При этом получена математическая зависимость между прочностью кускового кокса (P) и составом угольной шихты (x_i):

$$P = 79,1 x_1 + 84,2 x_2 + 89,2 x_3 - 16,6 x_1 x_2 - 0,8 x_2 x_3 + 8,2 x_1 x_3 + 16,8 x_1 x_2 (x_1 - x_2) - 23,4 x_2 x_3 (x_2 - x_3) + 2,4 x_1 x_3 (x_1 - x_3) + 22,6 x_1 x_2 (x_1 - x_2)^2 + 29,9 x_2 x_3 (x_2 - x_3)^2 - 4,0 x_1 x_3 (x_1 - x_3)^2 + 12,8 x_1^2 x_2 x_3 + 394,4 x_1 x_2^2 x_3 - 54,7 x_1 x_2 x_3^2. \quad (2)$$

Компьютерная обработка данного уравнения позволила построить график зависимости прочности кускового кокса от состава шихты (см. рис.).

Контурные изолинии на диаграмме соответствуют составам шихт, характеризующимся равной прочностью кускового кокса. Поиск области с оптимальным составом угольной шихты можно осуществить на основе полученной диаграммы с учетом сырьевой базы коксования и технико-экономических показателей работы предприятия.

При необходимости ограничить составы смесей для проведения исследований в более узком диапазоне можно использовать видоизмененный метод планирования эксперимента с выделением локальных участков диаграммы «состав-свойство». Такие выделенные области могут представлять собой неправильный симплекс с известными координатами вершин. В данном исследовании на основании результатов коксований была выбрана область диаграммы ΔABC , которая соответствовала наибольшим значениям прочности кокса. В этой области содержание углей варьировало в

следующих диапазонах (доли): Г17 0,00-0,30; 1Ж26 0,30-0,36; К13 0,34-0,80. Поскольку метод симплексных решеток обычно используют для изучения полных диаграмм, необходимо было провести перенормировку координат диаграммы и принять значения составов шихт в вершинах выделенного треугольника за индивидуальные псевдокомпоненты a_i с тем, чтобы во всей области локального симплекса выполнялось условие: $\sum a_i = 1$.

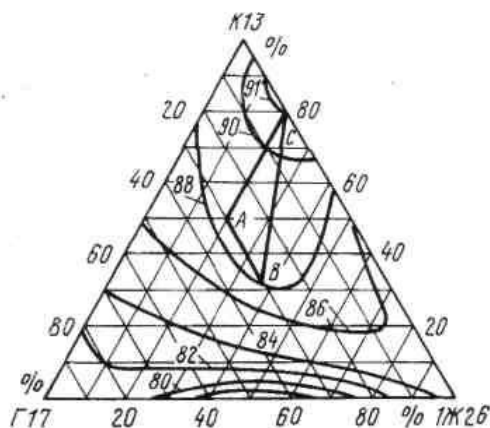


Рис. Влияние состава угольной шихты на прочность кускового кокса

Планирование эксперимента для получения математической модели в виде уравнения регрессии 3-го порядка осуществлялось в системе координат псевдокомпонентов. После подстановки рассчитанных коэффициентов уравнений получили следующие зависимости между прочностью кускового кокса Y_k , его истираемостью Y_u и составом угольной шихты в координатах псевдокомпонентов a_i :

$$Y_k = 88,25 a_1 + 87,18 a_2 + 90,10 a_3 + 1,74 a_1 a_2 + 6,10 a_1 a_3 - 4,72 a_2 a_3 - 31,23 a_1 a_2 a_3; \quad (3)$$

$$Y_u = 10,23 a_1 + 10,85 a_2 + 8,27 a_3 + 0,33 a_1 a_2 - 4,22 a_1 a_3 + 3,85 a_2 a_3 + 1,15 a_1 a_2 a_3. \quad (4)$$

Для практического использования можно перевести a_i в исходные реальные координаты x_i либо выполнить компьютерную обработку непреобразованных уравнений (3) и (4). В данном исследовании построена диаграмма «состав-свойство» в координатах псевдокомпонентов, на которой найдены точки, отвечающие наилучшим показателям прочности кокса. Кроме того, был произведен перевод значений оптимальных составов угольных шихт из псевдокоординат в реальные компоненты. Исследования показали возможность частичной замены коксовых углей более дешевыми газовыми без дополнительного увеличения в составе шихты дефицитных углей марки Ж.. Полученные результаты рекомендованы на ОАО «Кокс» для их внедрения при подборе состава угольной шихты в зависимости от конкретной сырьевой базы коксования.

Список литературы

1. Ахназарова, С. Л. Оптимизация эксперимента в химии и химической технологии. / С. Л. Ахназарова, В. В. Кафаров. – М.: Высш. шк., 1978. – 319 с.
2. Попов, А. М. Информатика и математика: учеб. пособие для студентов вузов / А. М. Попов, В. Н. Сотников, Е. И. Нагаева. – М.: ЮНИТИ-ДАНА, 2008. – 303 с.
- 3.. Информатика и информационные технологии / И. Г. Лесничая [и др.]. – М.: Эксмо, 2005. – 544 с.
4. Обуховский, Я. М. Дилатометрия углей, применяемых для коксования / Я. М. Обуховский, А. М. Шейхет. – М.: Metallurgia, 1967. – 180 с.

5. Прилепская, Л. Л., Бобровников И. А., Швед В. С. Подбор состава угольной шихты для коксования с использованием компьютерного моделирования / Л. Л. Прилепская, И. А. Бобровников, В. С. Швед // Вестн. Кузбасского гос. тех. унив., 2011, №2. – С. 90-91.

Авторы: Прилепская Людмила Львовна, к.х.н., доцент кафедры химии и технологии неорганических веществ КузГТУ, г. Кемерово,
Тел: 89059621069; e-mail: zlaatin@rambler.ru

УДК 666.972

Е.А. Сударев, В.А. Лотов

ИНТЕНСИФИКАЦИЯ ПРОЦЕССОВ ГИДРАТАЦИИ И ТВЕРДЕНИЯ ЦЕМЕНТА В ТЕХНОЛОГИИ БЕТОНОВ

На современном этапе научно-технического прогресса в технологии бетона способы управления процессом его твердения характеризуются комплексными методами, в которых рационально сочетаются различные по природе и параметрам технологические воздействия на бетонную смесь и ее компоненты [1, 2].

Выбор этих воздействий базируется на использовании уравнения Гиббса, которое является выражением объединенного уравнения первого и второго законов термодинамики:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S = P\Delta V + \sigma\Delta s + \mu\Delta n + \phi\Delta q - T\Delta S,$$

где ΔG , ΔH , $T\Delta S$ – соответственно свободная энергия, энтальпийный и энтропийный факторы системы «цемент-вода»;

$P\Delta V$ – работа, совершаемая системой при изменении объема;

$\sigma\Delta s$ – работа, совершаемая системой при образовании новой поверхности;

$\mu\Delta n$ – работа, совершаемая при образовании новых химических соединений;

$\phi\Delta q$ – работа, совершаемая системой при изменении ее электрического потенциала.

Как видно из уравнения на бетонную смесь, а точнее на систему «цемент-вода» можно оказать пять видов воздействий: механическое, дополнительное измельчение, приводящее к изменению поверхностной энергии, химическое, электрофизическое и тепловое. Наибольший интерес представляют воздействия, которые приводят к снижению поверхностной энергии системы ($\sigma\Delta s$) и химического потенциала ($\mu\Delta n$).

Поэтому целью настоящей работы являлось исследование процессов гидратации и твердения цемента путем механохимической активации цементно-песчаной смеси в центробежном смесителе роторного типа (рис.1).

В смесителе перемешивается расчетное количество портландцемента и кварцевого песка с естественной влажностью 3-5 % в течение 30-120 сек, после чего полученная сыпучая цементно-песчаная смесь с конечной влажностью 5-8 % (дополнительное увлажнение) поступает в бетоносмеситель, в который подается крупный заполнитель и остальное количество воды для совместного перемешивания всех компонентов бетонной смеси расчетного состава в течение 3-4 мин.

Сущность этого способа заключается в том, что при поступлении цементно-песчаной смеси в смеситель, формируются два взаимонаправленных потока смеси, движущихся в слое толщиной 10-20 см навстречу друг другу со скоростью 35-40 м/с, в котором частицы цемента и песка соударяются на скорости 70-80 м/с и измельчаются до более тонкого состояния. А так как частицы кварцевого песка обладают более высо-

кой твердостью, то поэтому при скоростном смешении цементно-песчаной смеси, частицы песка выполняют роль абразивных мелющих тел.

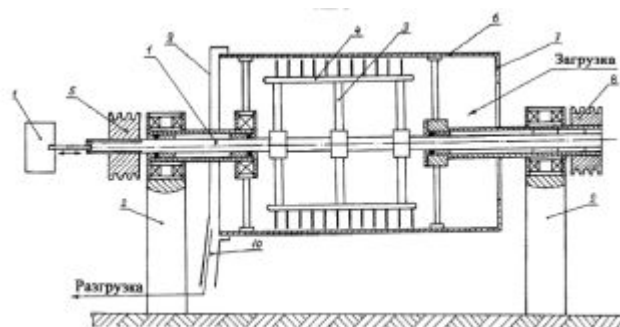


Рис.1. Схема центробежного смесителя роторного типа непрерывного действия
1 - вал, 2 - опорные узлы, 3 - ротор, 4 - гребенки, 5,8 – шкивы, 6 – барабан,
7 – загрузочный порог, 9 – кожух, 10 – разгрузочная точка.

Весьма важно, что при контакте влажного песка и цемента, вода начинает интенсивно взаимодействовать с частицами цемента с образованием в поверхностном слое цементных частиц первичных продуктов гидратации – гидрооксида кальция, гидросиликатов и гидроалюминатов кальция. За счет этого взаимодействия происходит аморфизация и дополнительное диспергирование поверхностного слоя частиц цемента, который легко сдирается частицами песка и образует в цементно-песчаной смеси фракцию высокоактивных частиц нанодисперсного размера.

При интенсивном механическом воздействии на цементно-песчаную смесь происходит также удаление адсорбированного воздуха с поверхности частиц и замещение его пленкой воды толщиной в несколько молекул воды, особенно на свежесформированных плоскостях разрушения частиц. На этих пленках происходит конденсация преимущественно нанодисперсных частиц продуктов гидратации цемента за счет адгезионного взаимодействия и достигается весьма равномерное распределение цемента и воды на поверхности частиц песка во всех микрообъемах цементно-песчаной смеси.

Проверку вышеизложенных подходов при приготовлении бетонной смеси проводили с использованием портландцемента Топкинского завода марки 500Д0 (ГОСТ 10178-85), гравия фракции 5-20 мм (ГОСТ 82690-97), песка для строительных работ с модулем крупности $M_{кр} = 2,41$ (ГОСТ 8736-93) и воды. Химический и минералогический состав портландцемента и компонентный состав бетона, рассчитанный на получение подвижной бетонной смеси с осадкой конуса ОК = 5-11 см и марки бетона 300 представлены в таблице 1-2 [3].

Таблица 1. Химический и минералогический состав портландцемента

Химический состав, мас. %							Минералогический состав, мас. %			
SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	ппп	C ₃ S	C ₂ S	C ₃ A	C ₄ AF
21,36	5,51	4,15	67,15	1,35	1,35	0,24	65,4	14,5	7,5	12,4

Мелкий заполнитель с естественной влажностью 3,5 % (абс.) и портландцемента подавали в смеситель и перемешивали в течение 30 и 120 сек. В процессе перемешивания смесь дополнительно увлажнялась до 8 % с целью достижения наиболее полного смачивания всех частиц смеси пленкой воды. Увлажнение смеси более 8 % нежелательно, так как при этом уменьшается сыпучесть смеси и увеличивается ее налипание на рабочие органы смесителя.

Далее цементно-песчаная смесь подавалась в бетоносмеситель и перемешивалась с гравием и остаточным количеством воды в течение 3-5 мин до получения однородной бетонной смеси, из которой формовали образцы-кубы размером 10×10×10 см, у которых определялась прочность при сжатии после пропаривания по режиму 2 + 7 + 3 ч и после твердения в воздушно-влажных условиях в течение 28 суток.

Составы бетонных смесей и результаты испытаний представленные в таблице 2 подтверждают целесообразность предварительного смешения влажного песка с цементом.

Таблица 2. Составы бетонных смесей и результаты испытаний бетона

№ обр.	Состав бетонной смеси, кг/м ³ бетона					Время перемешивания,		ОК, см	Прочность при сжатии, МПа	
	Цемент	Песок	Гравий	Вода	В/Ц	Песка и цемента в смеси-теле, сек	Бетонной смеси, мин		После пропаривания	После 28 суток
1	320	610	1250	170	0,53	-	5	7	28,6	36,7
2	320	610	1250	170	0,53	30	3	8	31,7	47,2
3	320	610	1250	170	0,53	30	5	7	39,1	51,0
4	320	610	1250	170	0,53	60	3	9	29,4	58,4
5	320	630	1282	150	0,45	60	5	8	39,5	65,2
6	320	630	1282	150	0,45	120	3	9	37,5	64,5
7	272	650	1341	150	0,55	60	3	9	28,3	44,3

Интенсивное и концентрированное механическое воздействие на цементно-песчаную смесь, содержащую небольшое количество воды, сопровождается быстрым ростом температуры смеси до 45-50 °С в течение перемешивания в центробежном смесителе роторного типа, что свидетельствует об интенсификации процессов гидратации цемента. Предварительное и равномерное распределение влаги в цементно-песчаной смеси увеличивает скорость смачивания и распространения оставшейся воды при перемешивании всех компонентов бетонной смеси и позволяет практически в два раза сократить время перемешивания в бетоносмесителе. Однородная, практически дегазированная цементно-песчаная смесь позволяет сформировать в процессе уплотнения плотную и прочную цементно-песчаную матрицу в составе бетона. Анализ поверхностей разрушения бетонных образцов показывает, что их разрушение происходит не только по цементно-песчаной матрице, но и по зернам крупного заполнителя. Использование более прочного заполнителя позволит увеличить прочность бетона. Из данных таблицы следует, что использование предварительного смешения влажного песка с цементом, позволяет увеличить прочность рядового бетона на 29-77 % без применения каких-либо добавок. Снижение расхода цемента на 15 % (состав 7) приводит к уменьшению прочности бетона, тем не менее, она достаточно высокая (44,3 МПа) [4].

Таким образом, на основании проведенного исследования можно сделать вывод, что использование предварительного смешения расчетного количества цемента и увлажненного песка в интенсивном смесителе непосредственно перед приготовлением бетонной смеси является целесообразным.

Список литературы

1. Батраков, В.Г. Модифицированные бетоны. – М. : Стройиздат, 1990. – 396 с.
2. Сватовская, Л.Б. Активированное твердение цементов / Л.Б. Сватовская, М.М. Сычев. – Л. : Стройиздат, 1983. – 160 с.
3. Баженков, Ю.М. Технология бетонных и железобетонных изделий / Ю.М. Баженков, А.Г. Комар. – М. : Стройиздат, 1984. – 672 с.

4. Лотов, В.А. Физико-химические процессы при активации цементно-песчаной смеси в центробежном смесителе / В.А. Лотов, Е.А. Сударев, В.А. Кутугин // Известия вузов. Физика. – 2011 – Т. 54. – № 11/3 – С. 346–349.

Авторы: Сударев Евгений Александрович, аспирант ФГБОУ ВПО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет», 634050, г. Томск, пр. Ленина, 30, e-mail: sudarev@ngs.ru ; sudarev@tpu.ru

УДК 544.032

В.Э. Суровая, Л.Н. Бугерко, Э.П. Суровой, Т.Г. Черкасова

ФОТОСТИМУЛИРОВАННЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В СИСТЕМАХ Bi – Bi₂O₃

Висмут благодаря комплексу положительных свойств (пластичность, невысокая агрессивность к конструкционным материалам в сочетании с химической стойкостью и пожарной безопасностью, наименьшая токсичность из всех тяжелых металлов и др.) широко применяется во многих областях науки, техники, промышленности [1, 2]. Расширение областей применения висмута выдвигает новые научно-технические задачи, поднимает требования к свойствам изделий из висмута и его сплавов.

В работе представлены результаты исследований природы и закономерностей процессов, протекающих в условиях атмосферы в наноразмерных пленках висмута различной толщины ($d = 3 - 55$ нм) в зависимости от времени воздействия ($\tau = 1 - 1800$ минут) при интенсивности падающего света $I = 7,0 \cdot 10^{15}$ квант·см⁻²·с⁻¹.

Образцы для исследований готовили методом термического испарения в вакууме ($2 \cdot 10^{-3}$ Па) путем нанесения тонких пленок висмута на подложки из стекла, используя вакуумный универсальный пост «ВУП-5М». Подложками служили стекла от фотопластинок (ГОСТ 9284 – 59). Образцы экспонировали при температуре 293 К в атмосферных условиях. Источниками света служили ртутная (ДРТ-250) и ксеноновая (ДКсШ-1000) лампы. Для выделения требуемого участка спектра применяли монохроматор МСД-1 и набор светофильтров. Актинометрию источников света проводили с помощью радиационного термоэлемента РТ-0589. Регистрацию эффектов до и после световой обработки образцов осуществляли гравиметрическим (кварцевый резонатор) и спектрофотометрическим (используя спектрофотометр «Shimadzu UV-1700») методами. Измерения фото-ЭДС (U_{ϕ}) проводили на высоковакуумном экспериментальном комплексе. Контактную разность потенциалов (КРП) между образцами висмута, оксида висмута (III) и электродом сравнения из платины измеряли до и после термической обработки образцов при температуре $T = 673$ К в интервале давлений ($P = 1,3 \cdot 10^5 - 1 \cdot 10^5$ Па), используя модифицированный метод Кельвина [3].

При исследовании оптических свойств наноразмерных пленок висмута, нанесенных на стеклянные подложки, до, в процессе и после воздействия света $\lambda = 360$ нм при интенсивности падающего света $I = 7,0 \cdot 10^{15}$ квант·см⁻²·с⁻¹ в атмосферных условиях при $T = 293$ К, прежде всего, было установлено, что спектры поглощения и отражения пленок висмута до облучения существенно зависят от их толщины. В исследуемом диапазоне длин волн ($\lambda = 190...1100$ нм) на спектрах отражения образцов толщиной более 28 нм можно выделить характерные для висмута полосы отражения (при $\lambda \approx 420$ нм, 620 нм и 840 нм) [4, 5]. По мере уменьшения толщины пленок висмута на спектрах поглощения и отражения постепенно перестают проявляться характерные для висмута полосы поглощения и отражения. Для пленок висмута толщиной $d < 28$ нм наблюдается практически бесструктурное поглощение и отражение в диапазоне $\lambda =$

190...1100 нм.

В результате воздействия света при температуре 293 К оптические свойства и масса пленок висмута разной толщины претерпевают существенные изменения. Причем, наблюдаемые изменения в значительной степени зависят от первоначальной толщины пленок висмута, и времени облучения. При $\lambda = 320$ нм наблюдается изобестическая точка. Наряду с уменьшением в интервале $\lambda = 320 - 1100$ нм и увеличением в интервале $\lambda \leq 320$ нм оптической плотности образца формируется спектр поглощения нового вещества. Оцененная по длинноволновому порогу поглощения, который находится при $\lambda \approx 387$ нм, оптическая ширина запрещенной зоны образующегося вещества составляет $E \approx 3,2$ эВ. Полученное значение ширины запрещенной зоны вещества удовлетворительно совпадает с шириной запрещенной зоны оксида висмута (III) [4, 6]. Поэтому, было сделано предположение, что при облучении пленок висмута основным продуктом взаимодействия их с кислородом окружающей среды является оксид висмута (III).

При увеличении толщины пленок висмута наблюдается последовательное уменьшение эффектов изменения оптической плотности образцов во всем исследованном спектральном диапазоне. Для выяснения закономерностей взаимодействия пленок висмута с кислородом окружающей среды (используя результаты гравиметрических исследований, измерений спектров поглощения и отражения пленок висмута разной толщины до и после облучения образцов светом $\lambda = 360$ нм и разной интенсивности) были рассчитаны и построены кинетические зависимости степени превращения $\alpha = f(\tau)$.

Степень фотохимического превращения пленок висмута зависит от первоначальной толщины и времени облучения. Установлено, что с уменьшением толщины пленок висмута наблюдается увеличение степени превращения. В результате сопоставления кривых $\alpha = f(\tau)$ установлено, что степень превращения пленок висмута облучаемых светом $\lambda = 360$ нм значительно больше, чем при термической обработке при $T = 293$ К.

На рис. 1 в качестве примера представлены кинетические кривые степени превращения пленок висмута толщиной $d = 26$ нм.

Из рис. 1 видно, что кинетические кривые степени превращения пленок висмута разной толщины условно можно разбить на несколько участков: линейный ($\alpha = K\tau + A$), обратный логарифмический ($K / \alpha = B - \lg \tau$), кубический ($\alpha^3 = K\tau + B$) и логарифмический ($\alpha = K \lg(B\tau + 1)$), где K – константа скорости формирования оксида висмута (III), A и B – постоянные интегрирования, τ – время взаимодействия.

Наличие соответствующих участков, а также их продолжительность определяется толщиной пленок висмута и интенсивностью падающего света. По мере увеличения толщины пленок висмута и уменьшения интенсивности падающего света наблюдается увеличение продолжительности участков кинетических кривых степени превращения.

Для выяснения причин, вызывающих наблюдаемые изменения спектров поглощения и отражения, а также кинетических кривых степени превращения пленок висмута при воздействии света $\lambda = 360$ нм были измерены $U_{\text{ф}}$ систем $\text{Bi} - \text{Bi}_2\text{O}_3$ и КРП. Из анализа результатов измерений КРП и $U_{\text{ф}}$ было установлено, что в области контакта $\text{Bi} - \text{Bi}_2\text{O}_3$ (из-за несоответствия между работами выхода из контактирующих партнеров) возникает двойной электрический слой. Напряженность электрического поля на границе контакта $\text{Bi} - \text{Bi}_2\text{O}_3$ для пленок висмута различной толщины может составить $\sim 10^6 - 10^7$ В/см. Знак $U_{\text{ф}}$ со стороны оксида висмута – положительный. Генерация $U_{\text{ф}}$ прямо свидетельствует о перераспределении неравновесных носителей заряда и формировании в процессе облучения пленок висмута гетеросистем $\text{Bi} - \text{Bi}_2\text{O}_3$, фотоэлектрические процессы на границе раздела которых обеспечивают наблюдаемые изменения спектров

поглощения, а также кинетических кривых степени превращения. Фотохимические проявления фотоэлектрических процессов в таких системах могут быть вызваны перераспределением под действием контактного поля генерированных светом носителей заряда [4, 7 – 9]. Эти процессы приведут к существенным изменениям условий протекания реакции окисления пленок висмута в системе $\text{Bi} - \text{Bi}_2\text{O}_3$ по сравнению с окислением в атмосферных условиях.

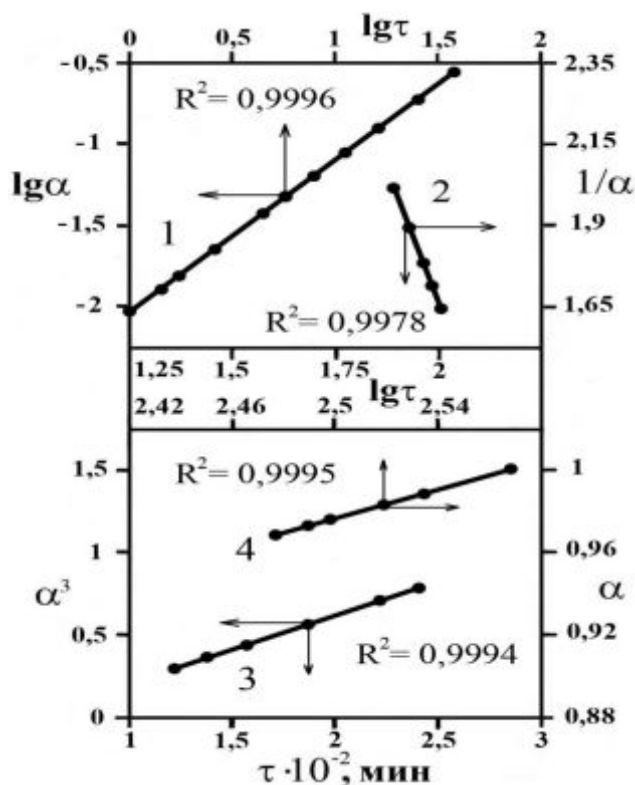


Рис.1. Кинетические кривые степени превращения пленок висмута толщиной $d = 26$ нм: 1 – линейный; 2 – обратный логарифмический закон;

3 – кубический закон; 4 – логарифмический закон

($\lambda = 360$ нм, $I = 7 \cdot 10^{15}$ квант·см⁻²·с⁻¹).

Список литературы

1. Юхин Ю.М. Химия висмутовых соединений и материалов / Ю.М. Юхин, Ю.И. Михайлов. – Новосибирск: СО РАН, 2001. – 361 с.
2. Денисов В.М. Висмутсодержащие материалы: строение и физико-химические свойства / В.М. Денисов, Н.В. Белоусова, Г.К. Моисеев и др. – Екатеринбург: Уро РАН, 2000. – 527 с.
3. Суровой Э.П., Титов И.В., Бугерко Л.Н. Исследование состояния поверхности азидов свинца, серебра и таллия в процессе фотолиза методом КРП / Материаловедение. 2005. № 7. С. 15 – 20.
4. Суровой Э.П., Бугерко Л.Н., Суровая В.Э. и др. Кинетические закономерности термических превращений в наноразмерных пленках висмута // Журн. физ. химии. 2012. Т. 86. № 4. С. 702 – 709.
5. Золотарев В.М. Оптические постоянные природных и технических сред / В.М. Золотарев, В.Н. Морозов, Е.В. Смирнова. - Л.: Химия, 1984. – 216 с.
6. Бьюб Р. Фотопроводимость твердых тел. – М.: ИЛ, 1962. – 558 с.
7. Лазарев В.Б. Химические и физические свойства простых оксидов металлов / В.Б. Лазарев, В.В. Соболев, И.С. Шаплыгин. – М.: Наука, 1983. – 239 с.

8. Surovoy E.P., Bin S.V. Thermal Transformations in Nanodimensional Pb–WO₃ Systems // Journal of Physical Chemistry. 2012. V. 86. № 2. P. 277 – 282.

9. Суровой Э.П., Борисова Н.В. Закономерности фотостимулированных превращений в наноразмерных слоях алюминия / Журн. физ. химии. 2009. Т. 83. № 13. С. 76 – 82.

Авторы: Суровая Виктория Эдуардовна – аспирант кафедры химии и химической технологии неорганических веществ института химических и нефтегазовых технологий ФГБОУ ВПО «Кузбасский государственный технический университет имени Т.Ф. Горбачева». E-mail: sur.vik@mail.ru

Бугерко Лидия Николаевна – к.х.н., доцент кафедры неорганической химии химического факультета ФГБОУ ВПО «Кемеровский государственный университет». E-mail: epsur@kemsu.ru

Суровой Эдуард Павлович – д.х.н., профессор, зав кафедрой неорганической химии химического факультета ФГБОУ ВПО «Кемеровский государственный университет». E-mail: epsur@kemsu.ru

Черкасова Татьяна Григорьевна – д.х.н., профессор, директор института химических и нефтегазовых технологий ФГБОУ ВПО «Кузбасский государственный технический университет имени Т.Ф. Горбачева». E-mail: ctg.htnv@kuzstu.ru

УДК 544.032

В.Э. Суровая, Л.Н. Бугерко, Э.П. Суровой

ВЛИЯНИЕ ВИСМУТА НА ОТРАЖАТЕЛЬНЫЕ СВОЙСТВА MoO₃

Выяснения степени общности процессов, протекающих на границе между металлом, оксидом и окружающей атмосферой, необходимость разработки принципиально новых материалов, стабильных в условиях коррозионного воздействия окружающей среды ставят правомерной и своевременной задачу комплексного исследования влияния размерных эффектов на термостимулированные процессы в индивидуальных и двухслойных наноразмерных слоях Bi, MoO₃ и их гетеросистем.

В настоящей работе представлены результаты исследований процессов, протекающих в условиях атмосферы в индивидуальных и двухслойных наноразмерных слоях висмута, оксида молибдена (VI) различной толщины в зависимости от температуры ($T = 373-673$ К) и времени теплового воздействия ($\tau = 0,02-2560$ мин).

Образцы для исследований готовили методом термического испарения в вакууме ($2 \cdot 10^{-3}$ Па) путем нанесения тонких слоев Bi (3-92 нм) и MoO₃ (5-40 нм) на подложки из стекла, используя вакуумный универсальный пост «ВУП-5М». Двухслойные системы Bi-MoO₃ готовили путем последовательного нанесения слоев MoO₃ на слой Bi (предварительно нанесенный на подложку из стекла). В качестве испарителя использовали лодочки из молибденовой и танталовой жести толщиной $d = 3 \cdot 10^{-4}$ м для приготовления слоев MoO₃ и Bi соответственно. Подложками служили предварительно очищенные стекла от фотопластинок (ГОСТ 9284 – 59). Толщину пленок MoO₃ и Bi определяли спектрофотометрическим, эллипсометрическим (лазерный эллипсометр «ЛЭФ-3М»), микроскопическим (интерференционный микроскоп «МИИ-4») и гравиметрическим (кварцевый резонатор) методами [1,2]. Образцы подвергали термической обработке в сушильном шкафу «Memmert BE 300» и в муфельной печи «Тулячка-3П» в интервале температур 373-673 К. При этом образцы помещали на разогретую до соответствующей температуры фарфоровую пластину и подвергали термической обработке в течение 0,02-2560 мин. в атмосферных условиях. Регистрацию эффектов до и после

термической обработки исследуемых образцов осуществляли гравиметрическим, микроскопическим и спектрофотометрическим (в диапазоне длин волн 190-1100 нм, используя спектрофотометр «Shimadzu UV-1700») методами. Измерения фотоЭДС ($U_{\text{ф}}$) проводили на высоковакуумном экспериментальном комплексе. Контактную разность потенциалов (КРП) между пленками висмута, оксида молибдена (VI) и электродом сравнения из платины измеряли, используя модифицированный метод Кельвина [3].

При исследовании оптических свойств наноразмерных пленок MoO_3 , Bi и двухслойных систем Bi-MoO_3 проведенных в настоящей работе и ранее [2] было установлено, что спектры поглощения образцов до термической обработки в значительной степени зависят от толщины каждого из слоев MoO_3 и Bi . При этом на спектрах поглощения систем Bi-MoO_3 проявляются полосы поглощения индивидуальных пленок MoO_3 и Bi .

При анализе спектров зеркального отражения было установлено, что отражательная способность систем Bi-MoO_3 также зависит от толщины пленок висмута и оксида молибдена (VI). Из рисунка 1 видно, что по мере увеличения толщины пленок висмута наблюдается увеличение отражательной способности системы Bi-MoO_3 в диапазоне $\lambda = 600-1100$ нм. При увеличении толщины пленок MoO_3 (в диапазоне $d=5-33$ нм) и уменьшении толщины пленок Bi (в диапазоне $d=126-3$ нм) отражательная способность системы Bi-MoO_3 в диапазоне $\lambda = 270-450$ нм возрастает. При последовательном уменьшении толщины пленок MoO_3 (в диапазоне $d=33-8$ нм) и увеличении толщины пленок Bi (в диапазоне $d=45-92$ нм) обнаружен «эффект просветления» - отражательная способность стеклянной подложки уменьшается практически до нулевого значения при определенных длинах волн в диапазоне $\lambda = 610-410$ нм.

На рис. 1 в качестве примера представлены спектры отражения гетеросистем Bi-MoO_3 с различной толщиной подслоев до термической обработки.

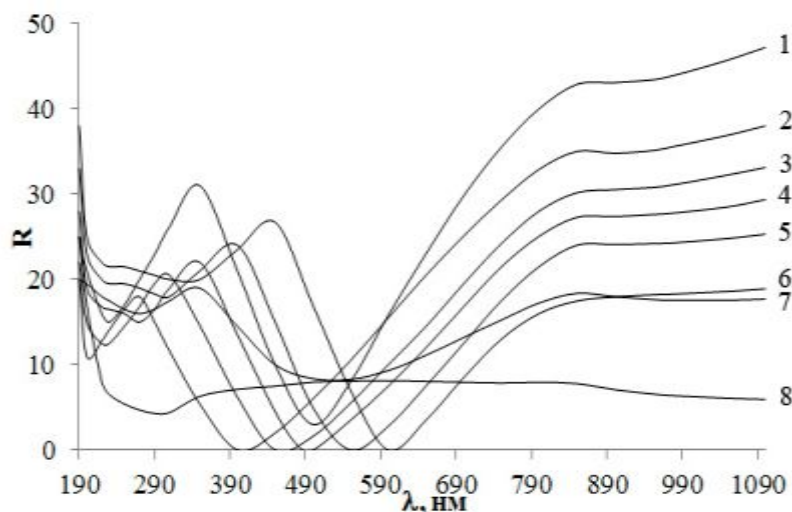


Рис. 1. Спектры отражения чистого стекла (подложки) (8) и систем Bi-MoO_3 толщиной: 1) $d(\text{Bi}) = 126$ нм, $d(\text{MoO}_3) = 24$ нм; 2) $d(\text{Bi}) = 92$ нм, $d(\text{MoO}_3) = 8$ нм; 3) $d(\text{Bi}) = 78$ нм, $d(\text{MoO}_3) = 14$ нм; 4) $d(\text{Bi}) = 63$ нм, $d(\text{MoO}_3) = 18$ нм; 5) $d(\text{Bi}) = 59$ нм, $d(\text{MoO}_3) = 28$ нм; 6) $d(\text{Bi}) = 45$ нм, $d(\text{MoO}_3) = 33$ нм; 7) $d(\text{Bi}) = 25$ нм, $d(\text{MoO}_3) = 11$ нм.

Для выяснения возможного взаимодействия между пленками висмута и оксида молибдена (VI) в процессе приготовления систем Bi-MoO_3 были сопоставлены экспериментальные спектры поглощения систем с рассчитанными спектрами поглощения, полученными суммированием индивидуальных пленок MoO_3 и Bi аналогичной толщины. Рассчитанные и экспериментальные спектры поглощения всех исследованных систем Bi-MoO_3 не совпадают. На экспериментальных кривых в длинноволновой области

спектра в диапазоне $\lambda = 450-1100$ нм проявляется широкая полоса поглощения с максимумом при $\lambda \approx 870$ нм, наличие которого связано с формированием при приготовлении систем дополнительного количества центров $[e(V_a)^{++}]$, где $(V_a)^{++}$ – анионная вакансия [4]. В коротковолновой области спектра в диапазоне $\lambda = 300-450$ нм наблюдается уменьшение оптической плотности и смещение края полосы поглощения системы Bi-MoO_3 в коротковолновую область спектра.

В результате термической обработки систем Bi-MoO_3 (приготовленных из пленок висмута и оксида молибдена (VI) разной толщины) в интервале температур $T = 373-673$ К в атмосферных условиях спектры поглощения и отражения образцов претерпевают существенные изменения. Причем, наблюдаемые изменения спектров поглощения и отражения, а также предельные значения оптической плотности после термической обработки образцов зависят от первоначальной толщины пленок Bi и MoO_3 , температуры и времени термообработки. По мере увеличения температуры, уменьшения толщины пленок оксида молибдена (VI) и висмута при термообработке систем Bi-MoO_3 в диапазоне $T = 373-673$ К наблюдается увеличение эффектов изменения оптической плотности и уменьшение времени достижения ее предельного значения.

Для выяснения характера влияния пленок висмута на термические превращения в пленках оксида молибдена (VI) в процессе термической обработки систем Bi-MoO_3 были рассчитаны, построены и сопоставлены кинетические зависимости степени превращения $\alpha = f(\tau)$ (где τ – время термической обработки) пленок MoO_3 и висмута разной толщины, нанесенных на стеклянные подложки, при различных температурах термообработки. Для расчета значений оптической плотности пленок MoO_3 из экспериментальных спектров поглощения систем Bi-MoO_3 вычитали спектры поглощения индивидуальных пленок висмута, до, и в процессе термообработки систем Bi-MoO_3 и пленок висмута при разных температурах.

Итоговое выражение для определения степени термического превращения центра T_1 в центр T_2 [2]:

$$\alpha = (A_{\text{обр}} - A_{T_1}^1) / (A_{T_2}^1 - A_{T_1}^1),$$

где $A_{T_2}^1$, $A_{T_1}^1$ – предельные оптические плотности при максимальной и минимальной концентрации центров T_2 при $\lambda = 870$ нм.

Было установлено, что степень превращения центра T_2 пленок MoO_3 в системах Bi-MoO_3 зависит от первоначальной толщины пленок Bi и MoO_3 и времени термической обработки. По мере увеличения времени термообработки степень превращения пленок MoO_3 в системах Bi-MoO_3 (рассчитанная по изменению оптической плотности в полосе поглощения центра T_2) возрастает, а с увеличением толщины пленок MoO_3 в системах Bi-MoO_3 степень превращения уменьшается.

Для выяснения причин, вызывающих наблюдаемые изменения металлом отражательных свойств MoO_3 в разных спектральных областях были измерены величина и знак U_{ϕ} для систем Bi-MoO_3 , КРП между MoO_3 , Bi и электродом сравнения из платины в условиях атмосферы ($P = 1 \cdot 10^5$ Па) и высокого вакуума ($P = 1 \cdot 10^{-5}$ Па). Наблюдаемое отличие в значениях работ выхода Bi и MoO_3 свидетельствует о возможности при формировании плотного контакта и установлении в системе Bi-MoO_3 состояния термодинамического равновесия результирующего потока электронов из висмута в оксид молибдена (VI). В процессе облучения светом формируется U_{ϕ} положительного потенциала со стороны слоя MoO_3 . Формирование U_{ϕ} для систем Bi-MoO_3 прямо свидетельствует о разделении неравновесных носителей заряда на границе раздела. Из анализа результатов измерений U_{ϕ} и КРП было установлено, что при создании контакта оксида молибдена (VI) с висмутом в результате электронных переходов со стороны MoO_3 образуется обогащенный электронами антизапорный слой.

Полученные в настоящей работе и ранее [1 – 5] результаты исследований свидетельствуют: во-первых, о контактной природе эффектов изменения висмутом скорости термического превращения пленок MoO_3 .

Список литературы

10. Суровой Э.П., Борисова Н.В. Термические превращения в наноразмерных слоях меди // Журн. физ. химии. 2010. Т. 84. № 2. С. 307 – 313.
11. Суровой Э.П., Бугерко Л.Н., Суровая В.Э. и др. Кинетические закономерности термических превращений в наноразмерных пленках висмута // Журн. физ. химии. 2012. Т. 86. № 4. С. 702 – 709.
12. Суровой Э.П., Титов И.В., Бугерко Л.Н. Исследование состояния поверхности азидов свинца, серебра и таллия в процессе фотолитиза методом КРП / Материаловедение. 2005. № 7. С. 15 – 20.
13. Суровой Э.П., Бугерко Л.Н. Термостимулированное газовыделение из систем азидов серебра – металл // Химическая физика. 2002. Т. 21. № 7. С. 74 – 78.
14. Surovoy E.P., Bin S.V. Thermal Transformations in Nanodimensional Pb– WO_3 Systems // Journal of Physical Chemistry. 2012. V. 86. № 2. P. 277 – 282.

Авторы: Суровая Виктория Эдуардовна, аспирант Кузбасского государственного технического университета имени Т.Ф. Горбачева,

Тел: 89050790163, E-mail: sur.vik@mail.ru

Бугерко Лидия Николаевна – к.х.н., доцент кафедры неорганической химии химического факультета ФГБОУ ВПО «Кемеровский государственный университет». E-mail: epsur@kemsu.ru

Суровой Эдуард Павлович – д.х.н., профессор, зав кафедрой неорганической химии химического факультета ФГБОУ ВПО «Кемеровский государственный университет». E-mail: epsur@kemsu.ru

УДК 544.032

Г.О. Рамазанова, Э.П. Суровой, В.Э. Суровая

ИССЛЕДОВАНИЕ ИЗМЕНЕНИЯ ОПТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ НАНОРАЗМЕРНЫХ СИСТЕМ $\text{In} - \text{MoO}_3$

Изучение закономерностей процессов в наноразмерных гетерогенных системах, наряду с технической актуальностью, может быть полезным инструментом для выяснения механизма процессов превращений в твердых телах. Индий, оксид молибдена (VI) и материалы на их основе широко применяются в различных областях науки, техники, промышленности. В настоящей работе представлены результаты исследований закономерностей и природы процессов, протекающих в условиях атмосферы в индивидуальных и двухслойных наноразмерных слоях оксида молибдена (VI) и индия различной толщины в зависимости от температуры и времени термообработки.

Образцы для исследований готовили методом термического испарения в вакууме ($2 \cdot 10^{-3}$ Па) путем нанесения тонких слоев In (2–147 нм) и MoO_3 (2–71 нм) на подложки из стекла, используя вакуумный универсальный пост «ВУП-5М». Двухслойные системы $\text{In}-\text{MoO}_3$ готовили путем последовательного нанесения слоев MoO_3 на слой In , предварительно нанесенный на подложку из стекла. Толщину пленок MoO_3 и In определяли спектрофотометрическим, эллипсометрическим, микроскопическим и грави-

метрическим (кварцевый резонатор) методами [1-3]. Образцы подвергали термической обработке в муфельной печи «Тулячка 3П» в интервале температур 423-873 К в течение 0.02-3000 мин. в атмосферных условиях. Регистрацию эффектов до и после термической обработки исследуемых образцов осуществляли гравиметрическим, микроскопическим и спектрофотометрическим (в диапазоне длин волн 190-1100 нм, используя спектрофотометр «Shimadzu UV-1700») методами. Измерения фотоЭДС (U_{ϕ}) проводили на высоковакуумном экспериментальном комплексе, включающем электрометрический вольтметр В7-30. В качестве источников излучения применяли ртутную (ДРТ-250) и ксеноновую (ДКсШ-1000) лампы. Контактную разность потенциалов (КРП) между пленками индия, оксида молибдена (VI) и электродом сравнения из платины измеряли, используя модифицированный метод Кельвина.

В результате систематических исследований оптических свойств наноразмерных пленок MoO_3 , In и двухслойных систем In- MoO_3 проведенных в настоящей работе и ранее [2, 3] было установлено, что спектры поглощения образцов до термической обработки в значительной степени зависят от толщины каждого из слоев MoO_3 и In. При этом на спектрах поглощения систем In- MoO_3 проявляются полосы поглощения индивидуальных пленок MoO_3 и In. Для выяснения возможного взаимодействия между пленками индия и оксида молибдена (VI) в процессе приготовления систем In- MoO_3 были сопоставлены экспериментальные спектры поглощения систем с рассчитанными спектрами поглощения, полученными суммированием при каждой длине волны значений оптической плотности индивидуальных пленок MoO_3 и In аналогичной толщины. Рассчитанные и экспериментальные спектры поглощения всех исследованных систем In- MoO_3 не совпадают. На рис. 1 в качестве примера приведены экспериментальные спектры поглощения пленок MoO_3 , In, системы In- MoO_3 и рассчитанный спектр поглощения системы In- MoO_3 . На экспериментальных кривых в длинноволновой области спектра в диапазоне $\lambda = 420-1100$ нм проявляется широкая полоса поглощения с максимумом при $\lambda \approx 870$ нм, а в коротковолновой области спектра в диапазоне $\lambda = 300-420$ нм с минимумом при $\lambda = 350$ нм наблюдается уменьшение оптической плотности.

При термической обработке пленок In (толщиной $d=2-147$ нм) наряду с уменьшением в интервале $\lambda = 300 - 1100$ нм оптической плотности образца формируется спектр поглощения нового вещества – оксида индия (III) [2]. В процессе термической обработки оптическая плотность (A_{T1}) центра T_1 предварительно активированных наноразмерных пленок MoO_3 (толщиной $d=2-71$ нм) в коротковолновой области спектра ($\lambda = 300-480$ нм с максимумом $\lambda = 350$ нм) возрастает и, как следствие, наблюдается смещение края полосы собственного поглощения в длинноволновую область спектра, а оптическая плотность (A_{T2}) центра T_2 в длинноволновой области спектра ($\lambda = 480-1100$ нм с максимумом $\lambda = 870$ нм) уменьшается.

В результате термической обработки систем In- MoO_3 спектры поглощения и отражения образцов претерпевают существенные изменения. Причем, наблюдаемые изменения спектров, а также предельные значения оптической плотности после термической обработки образцов зависят от первоначальной толщины пленок In и MoO_3 , температуры и времени термообработки. По мере увеличения температуры, уменьшения толщины пленок оксида молибдена (VI) и индия при термообработке систем In- MoO_3 наблюдается увеличение эффектов изменения оптической плотности и уменьшение времени достижения ее предельного значения.

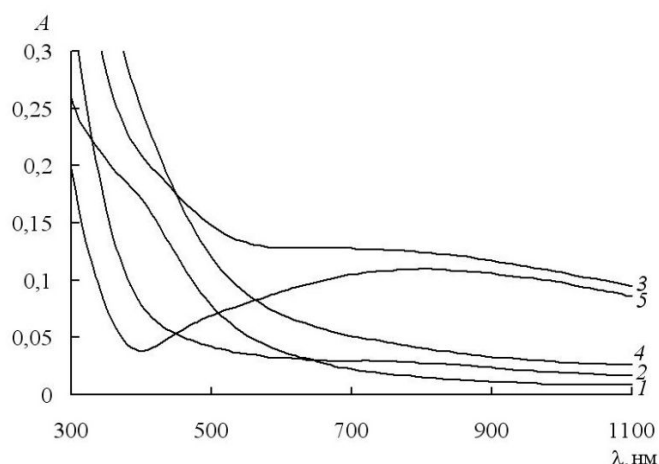


Рис. 1. Экспериментальные (1–3) и рассчитанные (4, 5) спектры поглощения: In-MoO_3 (3, 4), In (1), MoO_3 (2, 5); $d(\text{In}) = 2 \text{ нм}$, $d(\text{MoO}_3) = 17 \text{ нм}$

Для выяснения характера влияния пленок индия на термические превращения в пленках оксида молибдена (VI) в процессе термической обработки систем In-MoO_3 были рассчитаны, построены и сопоставлены кинетические зависимости степени превращения $\alpha = f(\tau)$ (где τ – время термической обработки) пленок MoO_3 , нанесенных на стеклянные подложки и пленки индия. Для расчета значений оптической плотности пленок MoO_3 из экспериментальных спектров поглощения систем In-MoO_3 вычитали спектры поглощения индивидуальных пленок индия до и в процессе их термообработки. При построении кинетических кривых степени превращения центра T_1 в центр T_2 воспользовались подходом, предложенным в [3]:

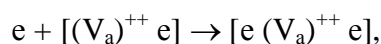
$$\alpha = (A_{T_2}^1 - A_{\text{обр}}) / (A_{T_2}^1 - A_{T_1}^1),$$

где $A_{T_2}^1$, $A_{T_1}^1$ – предельная оптическая плотность центра T_2 и центра T_1 при $\lambda = 870 \text{ нм}$, $A_{\text{обр}}$ – значение оптической плотности образца.

Установлено, что степень превращения центра T_2 пленок MoO_3 в системах In-MoO_3 зависит от первоначальной толщины пленок MoO_3 и In , температуры и времени термической обработки. По мере увеличения времени термообработки степень превращения центра T_2 пленок MoO_3 в системах In-MoO_3 возрастает. Увеличение температуры термообработки (при постоянной толщине пленок MoO_3 и In) приводит к возрастанию скорости термического превращения центра T_2 пленок MoO_3 (рис. 2). При увеличении толщины пленок MoO_3 в системах In-MoO_3 при постоянной температуре термообработки степень превращения во всем исследованном интервале температур уменьшается. Установлено, что скорость превращения центра T_2 пленок MoO_3 в системах In-MoO_3 больше, чем в индивидуальных пленках MoO_3 .

Полученные в настоящей работе и ранее [1, 2] результаты исследований свидетельствуют: во-первых, о контактной природе эффектов изменения индием скорости термического превращения пленок MoO_3 . Для выяснения причин, вызывающих наблюдаемые изменения металлом оптических свойств MoO_3 в разных спектральных областях были измерены величина и знак $U_{\text{ф}}$ для систем In-MoO_3 , КРП между MoO_3 , In и электродом сравнения из платины в условиях атмосферы ($P = 1 \cdot 10^5 \text{ Па}$) и высокого вакуума ($P = 1 \cdot 10^{-5} \text{ Па}$). В результате измерений $U_{\text{ф}}$ для систем In-MoO_3 в диапазоне $\lambda = 300\text{--}1100 \text{ нм}$ было установлено, что в процессе облучения светом формируется $U_{\text{ф}}$ положительного потенциала со стороны слоя MoO_3 . Формирование $U_{\text{ф}}$ для системы In-MoO_3 прямо свидетельствует о разделении неравновесных носителей заряда на границе раздела. Из анализа результатов измерений $U_{\text{ф}}$ и КРП было установлено, что при создании контакта оксида молибдена (VI) с индием в результате электронных переходов со стороны MoO_3 образуется обогащенный электронами антизапорный слой.

Полоса поглощения в диапазоне $\lambda = 300\text{--}400$ нм с максимумом при $\lambda = 350$ нм (центр T_1) в области края собственного поглощения монокристаллов и пленок MoO_3 связана со стехиометрическим недостатком кислорода и обусловлена вакансиями кислорода $((V_a)^{++})$ с одним захваченным электроном $[(V_a)^{++} e]$ (аналог F-центра). Этот центр, видимо, формируется в процессе приготовления пленок MoO_3 различной толщины на стеклянных подложках. Глубина залегания $[(V_a)^{++} e]$ -центра составляет $E_F^1 = 3.54$ эВ. Наблюдаемые изменения на экспериментальных спектрах поглощения систем In-MoO_3 по сравнению с рассчитанными связаны с формированием перехода In-MoO_3 . Мы полагаем, что уменьшение оптической плотности в диапазоне $\lambda = 300\text{--}480$ нм с минимумом при $\lambda = 350$ нм, а также увеличение оптической плотности в диапазоне $\lambda = 480\text{--}1100$ нм с максимумом при $\lambda = 870$ нм в процессе приготовления систем In-MoO_3 взаимосвязанные процессы. В процессе установления термодинамического равновесия из-за несоответствия работ выхода MoO_3 и In электроны из индия переходят в оксид молибдена (VI) на уровни $[(V_a)^{++} e]$ - центра с формированием $[e (V_a)^{++} e]$ - центра [3]:



где $(V_a)^{++}$ – анионная вакансия.

Список литературы

15. Суrowой Э.П., Бин С.В. Термические превращения в наноразмерных системах $\text{Pb} - \text{WO}_3$ // Журн. физ. химии. 2012. Т. 86. № 2. С. 337–343.
16. Суrowой Э.П., Еремеева Г.О. Закономерности формирования наноразмерных пленок системы индий – оксид индия (III) // Неорганические материалы. 2012. Т. 48. № 7. С. 819–824.
17. Суrowой Э.П., Борисова Н.В. Термопревращения в наноразмерных слоях MoO_3 // Журн. физ. химии. 2008. Т. 82. № 11. С. 2120–2125.

Авторы: Рамазанова Галина Олеговна – ассистент кафедры неорганической химии химического факультета ФГБОУ ВПО «Кемеровский государственный университет». E-mail: galina_ego@mail<mailto:epsur@kemsu.ru>

УДК 544.032

Т.М. Заиконникова, С.В. Бин, Э.П. Суrowой, В.Э. Суrowая

ВЛИЯНИЕ ТЕПЛОВОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ НА НАНОРАЗМЕРНЫЕ ПЛЕНКИ ОКСИДА ВОЛЬФРАМА (VI)

Разработка перспективных для науки и практики полифункциональных материалов, изучение их физико-химических свойств, выяснение корреляций между составом, структурой и свойствами соединений представляют значительный интерес для физики и химии твердого состояния. В настоящее время внимание исследователей и технологов различного профиля привлекают наноразмерные материалы. Изучение закономерностей процессов, протекающих в наноразмерных слоях различных материалов наряду с необходимостью создания прочного физико-химического фундамента наноструктурированного состояния вещества, представляется необходимым для получения новых функциональных материалов, обладающих полезными для практического использования свойствами. Среди разнообразных неорганических материалов особое место занимает оксид вольфрама (VI).

В настоящей работе представлены результаты исследований, направленные на выяснение природы и закономерностей процессов, протекающих в условиях атмосферы в наноразмерных пленках оксида вольфрама (VI) различной толщины в зависимости от температуры и времени теплового воздействия.

Образцы для исследований готовили методом термического испарения в вакууме ($2 \cdot 10^{-3}$ Па) путем нанесения тонких (7 - 160 нм) пленок оксида вольфрама (VI) на подложки из стекла, используя вакуумный универсальный пост «ВУП-5М». Подложками служили стекла от фотопластинок, которые подвергали предварительной обработке. Обработанные подложки оптически прозрачны в диапазоне $\lambda = 300 - 1100$ нм. Толщину пленок оксида вольфрама (VI) определяли спектрофотометрическим (спектрофотометр «Shimadzu UV-1700»), микроскопическим (интерференционный микроскоп «МИИ-4»), эллипсометрическим (лазерный эллипсометр «ЛЭФ-3М») и гравиметрическим (кварцевый резонатор) методами. Образцы помещали на разогретую до соответствующей температуры (373 - 573 К) фарфоровую пластину и подвергали термической обработке в течение 1 - 140 минут в сушильном шкафу «Mettler BE 300». Регистрацию эффектов до и после термической обработки образцов осуществляли гравиметрическим и спектрофотометрическим методами. При определении состава газов, выделяющихся при термической обработке образцов в высоком вакууме ($P = 1 \cdot 10^{-5}$ Па), использовали лампу РМО-4С омегатронного масс-спектрометра ИПДО-1. Контактную разность потенциалов (КРП) между пленками WO_3 и электродом сравнения из платины измеряли до и после термической обработки образцов при температуре $T = 550$ К в течение 180 мин и давлениях ($P = 1,3 \cdot 10^{-5} - 1 \cdot 10^{-5}$ Па), используя модифицированный метод Кельвина.

В результате систематических исследований оптических свойств наноразмерных пленок WO_3 было установлено, что спектры поглощения и отражения образцов до термической обработки существенно зависят от их толщины. На рис. 1 приведены представительные спектры поглощения пленок WO_3 разной толщины в диапазоне ($d = 7-160$ нм). Видно, что для образцов разной толщины можно выделить характерные для пленок и монокристаллов WO_3 – коротковолновую $\lambda < 330$ нм и длинноволновую $\lambda > 330$ нм области поглощения. Определение края полосы поглощения пленок WO_3 в значительной степени осложнено из-за наличия полосы поглощения в интервале $\lambda = 300 - 400$ нм с максимумом при $\lambda = 350$ нм. После предварительной термической (в интервале температур $T = 423 - 573$ К в течение $\tau = 140$ мин.) и фотохимической (светом $\lambda = 350$ нм) обработки образцов полоса поглощения в диапазоне $\lambda = 300 - 400$ нм с максимумом $\lambda = 350$ нм практически полностью исчезала. Оптическую ширину запрещенной зоны пленок WO_3 оценивали по формулам, используя спектры поглощения образцов, подвергнутых термической обработке. Установлено, что край полосы поглощения пленок WO_3 находится при $\lambda \approx 320$ нм. Это значение удовлетворительно совпадает с краем полосы поглощения и оптической шириной запрещенной зоны (3,86 эВ), определенным по спектрам диффузного отражения мелкокристаллических порошков и по результатам измерений спектра пропускания тонких нанесенных на кварцевую подложку пленок WO_3 .

В длинноволновой области спектра по мере увеличения толщины пленок WO_3 ($d \approx 7 - 80$ нм) наблюдается бесструктурное увеличение оптической плотности. При дальнейшем увеличении толщины пленок WO_3 ($d \approx 80 - 160$ нм) формируется размытая полоса поглощения с максимумом при $\lambda = 450$ нм, которая по мере увеличения толщины пленок WO_3 постепенно смещается в длинноволновую область спектра. Появление полос поглощения и отражения в длинноволновой области спектра связано с наличием примесей, структурных и собственных дефектов и интерференцией.

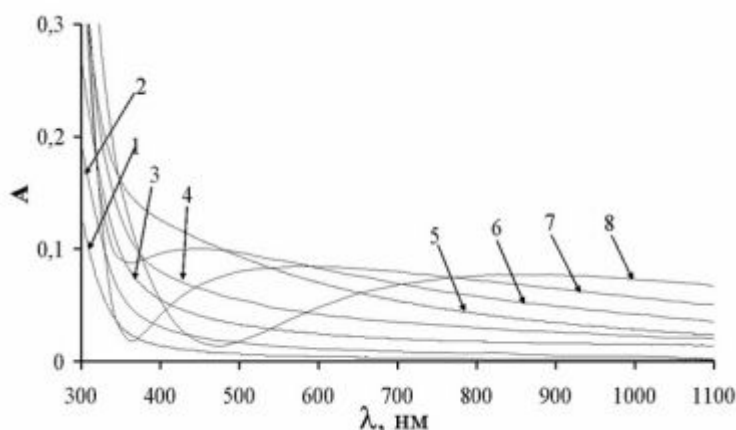


Рис. 1. Спектры поглощения пленок оксида вольфрама (VI) разной толщины: 1) 7 нм; 2) 13 нм; 3) 36 нм; 4) 57 нм; 5) 80 нм; 6) 110 нм; 7) 140 нм; 8) 160 нм

Наблюдаемые изменения спектров поглощения и отражения, а также предельные значения оптической плотности в максимумах полос поглощения, после термической обработки образцов зависят от первоначальной толщины пленок WO_3 , температуры и времени термообработки. На рис. 2 приведены спектры поглощения пленок WO_3 толщиной $d = 25$ нм до и после термической обработки при $T = 523$ К.

Установлено, что в процессе термической обработки оптическая плотность пленок WO_3 в коротковолновой области спектра ($\lambda = 300 - 400$ нм с максимумом $\lambda = 350$ нм (центр T_1)) уменьшается и возрастает в интервале $\lambda = 400 - 1100$ нм с максимумом $\lambda = 850$ нм (центр T_2). Уменьшение оптической плотности пленок в области края собственного поглощения WO_3 приводит к смещению края полосы поглощения в коротковолновую область спектра. При изменении температуры, при которой осуществляли термическую обработку, закономерности изменения спектров поглощения независимо от исходной толщины пленок WO_3 сохраняются. При одинаковой толщине пленок WO_3 с увеличением температуры термообработки имеет место более быстрое возрастание эффектов изменения оптической плотности.

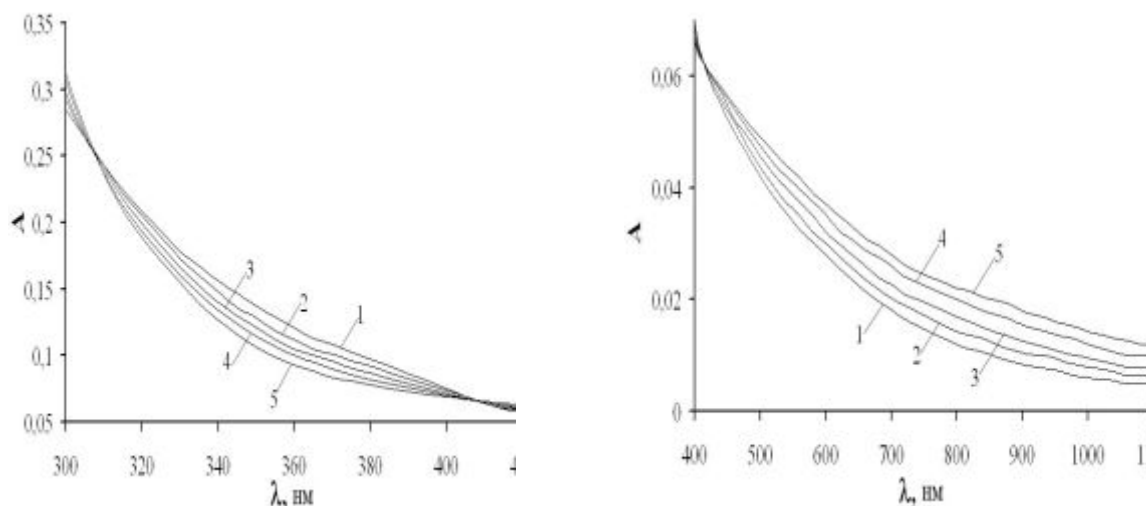


Рис. 2. Спектры поглощения пленки оксида вольфрама (VI) толщиной 25 нм до (1) и после термической обработки при 523 К в течение 1 (2), 3 (3), 6 (4), 10 (5) мин

Для выяснения закономерностей протекания процесса термического превраще-

ния пленок оксида вольфрама (VI) были рассчитаны и построены кинетические зависимости степени превращения $\alpha = f(\tau)$ (где τ – время термической обработки) при различных длинах волн и температурах термообработки.

Было установлено, что степень превращения пленок WO_3 зависит от их первоначальной толщины, температуры и времени термической обработки. По мере увеличения времени термообработки степень превращения пленок WO_3 (рассчитанная по изменению оптической плотности в полосе поглощения центра T_2) возрастает. Для выяснения энергетического строения оксида вольфрама (VI) и причин, вызывающих наблюдаемые изменения его оптических свойств в разных спектральных областях были измерены значения КРП между пленками оксида вольфрама (VI) и электродом сравнения из платины в условиях атмосферы ($P = 1 \cdot 10^5$ Па), высокого вакуума ($P = 1 \cdot 10^{-5}$ Па) и после предварительного прогрева образцов при $T = 550$ К в течение 180 мин.

Из результатов измерений видно, что значения КРП между оксидом вольфрама (VI) и электродом сравнения из платины при понижении давления в измерительной ячейке и после предварительной тепловой обработки образцов в высоком вакууме возрастают. Следует отметить, что наблюдаемые изменения значений КРП после прогрева образцов необратимы в высоком вакууме ($P = 1 \cdot 10^{-5}$ Па). Последующее хранение препаратов при $T = 293$ К в течение нескольких часов в атмосферных условиях приводит к тому, что значения КРП соответствуют измеренным в условиях атмосферы. В результате исследований состава выделяющихся в процессе предварительного прогрева оксида вольфрама (VI) газов было установлено, что основными газообразными продуктами, которые выделяются из образцов WO_3 , являются азот и вода. После прогрева образцов в течение 3 часов выделение газов прекращается. Мы полагаем, что наблюдаемые при понижении давления в ячейке и после предварительного прогрева образцов изменения КРП связаны с десорбцией адсорбированных на поверхности образцов оксида вольфрама (VI) газов.

Скорость процесса термического возбуждения электронов с потолка валентной зоны на уровни $[(V_a)^{++} e]$ - центра достаточно велика, чтобы обеспечить дальнейшие превращения в пленке оксида вольфрама (VI). По-видимому, широкая полоса поглощения в диапазоне с максимумом при $\lambda = 850$ нм, связана с формированием $[e (V_a)^{++} e]$ - центров.

Авторы: Заиконникова Татьяна Михайловна – аспирант кафедры неорганической химии химического факультета ФГБОУ ВПО «Кемеровский государственный университет». E-mail: tanyzaikonnikova@mail.ru <mailto:epsur@kemsu>

Бин Сергей Викторович - к.х.н., м.н.с. ПНИЛ СТТ, кафедра неорганической химии химического факультета ФГБОУ ВПО «Кемеровский государственный университет». E-mail: science21@mail.ru

УДК: 547.288.4

Н.М. Ким, Н.Н. Чурилова, Н.Г. Малюта, А.В. Суховерская

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ОКСИМА 3-ФЕНИЛ-5,5-ПЕНТАМЕТИЛЕН-4-ИЗОКСАЗОЛОНА С СОЛЯМИ МЕТАЛЛОВ СЛАБЫХ КИСЛОТ

Моно- и диоксимы являются реагентами в аналитической химии для обнаружения металлов в растворах, за счет способности образовывать с ними нерастворимые комплексные соединения, а также их используют в координационной химии и экстракционной металлургии [1].

Образование комплексных соединений различного состава с переходными металлами, в которых оксими выступают в качестве лигандов, объясняется наличием амфотерных свойств оксимов (присутствие слабоосновного атома азота и слабокислых гидроксильных групп).

Цель исследования – изучение способности оксима 3-фенил-5,5-пентаметилен-4-изоксазолон (далее оксим) к комплексообразованию с солями металлов слабых кислот (карбонат лития(I), ацетат меди(II), ацетат самария(III)) фотометрическим методом.

Фотометрические исследования взаимодействия оксима с ацетатом меди(II) проводили с использованием спектрофотометра ПЭ-5400 УФ. Спектры поглощения электромагнитного излучения снимали в ультрафиолетовой области в интервале длин волн 200-400 нм.

Были сняты спектры поглощения раствора оксима в этаноле с концентрацией 0,1 мг /мл, раствора карбоната лития (I) в этаноле ($C = 0,05$ мг /мл), раствора ацетата меди (II) в этаноле ($C = 0,05$ мг /мл), раствора ацетата самария(III) в этаноле ($C = 0,05$ мг /мл), а также спектры поглощения смеси оксима и солей металлов.

В качестве раствора сравнения использовали раствор оксима в этаноле с концентрацией 0,1 мг /мл (дифференциальный метод). При этом оптическая плотность чистого оксима исключается из оптической плотности смеси растворов и все поглощения электромагнитного излучения можно отнести за счет образования комплексных соединений: оксима и Li(I), оксима и Cu(II), оксима и Sm(III).

Растворы карбоната лития (I) ($C = 0,05$ мг /мл), ацетата меди(II) ($C = 0,05$ мг /мл), ацетата самария(III) ($C = 0,05$ мг /мл) в изучаемом интервале длин волн (200-400 нм) практически не поглощают электромагнитное излучение, если в качестве раствора сравнения использовать раствор оксима с концентрацией 0,1 мг/мл.

В спектре поглощения смеси карбоната лития(I) ($C = 0,05$ мг /мл) и оксима ($C = 0,1$ мг/мл) наблюдается максимум поглощения при 340 нм, $E = 0,423$.

Максимумы поглощения смеси растворов оксима ($C = 0,1$ мг/мл) и ацетата меди(II) ($C = 0,05$ мг/мл) соответствует длинам волн 220 нм, 250 нм и 300 нм, оптическая плотность в максимумах равна 0,350, 1,120, 0,750. Максимумы в спектрах поглощения смеси растворов оксима и соли меди смещены вправо относительно максимумов поглощения чистого оксима (батохромное смещение).

В спектре поглощения смеси ацетата самария(III) ($C = 0,05$ мг /мл) и оксима ($C = 0,1$ мг/мл) появляются три максимума при 215 нм, 250 нм, 300 нм, которым соответствует значение оптической плотности 0,272, 0,228, 0,121.

Появление максимумов поглощения в смеси соли металла (Li(I), Cu(II), Sm(III)) и оксима, снятых относительно раствора оксима ($C = 0,1$ мг/мл), может указывать на возможность комплексообразования в растворе.

Согласно полученным экспериментальным данным по величине оптической плотности в максимуме поглощения оксим 3-фенил-5,5-пентаметилен-4-изоксазолон проявляет большую способность к комплексообразованию с двухзарядным ионом меди.

Список литературы

1. Dong W.-K. Structural characterization of two copper(II) complexes with oxime-type ligands / W.-K. Domg, Sh.-Sh. Gong, Y.-X. Sun, J.-F. Tong, J. Yao // Журн. структурн. химии. - 2011. – Т. 52. – №5. – С.1043-1049.

Авторы: Суховерская Алена Владимировна, ассистент, к.х.н. ГБОУ ВПО Кемеровская государственная медицинская академия, кафедра биологической, общей, био-

органической химии и клинической лабораторной диагностики, Кемерово, ул.Ворошилова, 22а Тел.: (8-3842) -734952, e-mail: cav-79@yandex.ru

Чурилова Нина Николаевна, к.х.н., доцент каф. ХИТНВ. Кузбасский государственный технический университет имени Т.Ф. Горбачева

Ким Нина Михайловна доцент, к.х.н. Кузбасский государственный технический университет имени Т.Ф. Горбачева, кафедра технологии переработки пластмасс, Тел.: (8-3842) -58-10-06.

Малюта Надежда Григорьевна доцент, к.х.н. Кузбасский государственный технический университет имени Т.Ф. Горбачева, кафедра технологии основного органического синтеза, Телефон (8-3842) - 58-10-55.

УДК 544.774.2

Л.П. Борило, Е.С. Лютова, Л.Н. Спивакова

ЗОЛЬ – ГЕЛЬ СИНТЕЗ СИЛИКОФОСФАТНЫХ ТОНКИХ ПЛЕНОК И ДИСПЕРСНЫХ МАТЕРИАЛОВ

В настоящее время ведутся активные исследования в области синтеза стеклокерамических материалов. Это обусловлено широким спектром физико-химических и целевых свойств таких материалов, а так же увеличением потребностей современного рынка наукоемких технологий в новых материалах. В связи с этим особую актуальность приобретает золь-гель метод синтеза, т.к. обеспечивает высокую степень гомонизации исходных компонентов, чистоту продуктов на всех стадиях синтеза и позволяет снизить энергозатраты. Силикофосфатные стекла, как бинарные, так и поликомпонентные, традиционно используются при получении оптических сред, а в последние десятилетия широкое применение находят в медицине, в качестве биоактивных материалов. Применение именно золь-гель методов при синтезе, в частности, биоматериалов, как показано многими зарубежными исследователями, наряду с технологическими преимуществами оказывает значительное позитивное влияние на биоактивные свойства получаемых материалов.

В связи с этим актуальным является получение тонкопленочных и дисперсных материалов системы $\text{CaO-P}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$ золь-гель методом и изучение свойств.

Материалы получали золь-гель методом из пленкообразующих растворов (ПОР) на основе 96% этилового спирта, тетроэтоксисилана, ортофосфорной кислоты, хлорида кальция, определенного состава на подложках из кремния. Для изучения пленкообразующей способности растворов измеряли их вязкость. Термический анализ исходных веществ и порошков высушенных гидролизированных ПОР проведен на NETSCH STA 499C (в интервале температур 25–1000°C, в качестве эталона использовали прокаленный $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, атмосфера – воздух). Толщину и показатель преломления полученных пленок измеряли на лазерном эллипсометре ЛЭФ–3М ($\lambda = 632,8 \text{ нм}$). Изучение поверхности полученных пленок и их механических свойств проводили с использованием атомно-силового микроскопа (NT-MDT Ntegra Aura) с диаметрами кремниевой иглы 2–5 нм. Инфракрасные спектры изучали для пленок на подложках из кремния, отожженных при разных температурах и регистрировали в области частот 400 – 4000 см^{-1} на спектрофотометре Perkin Elmer FTIR – Spectrometer. Изучение биологических свойств полученных тонкопленочных материалов проводили в искусственных условиях в растворе SBF [1].

На первой стадии проводились исследования физико-химических процессов, протекающих непосредственно в растворах после их приготовления. Измерялась вяз-

кость растворов с различным содержанием тетраэтоксисилана, фосфорной кислоты и хлорида кальция, в пересчете на содержание оксидных систем: SiO_2 20 – 85 мас.%, P_2O_5 5–30 мас.%, CaO 10 – 50 мас.% [2]. Согласно полученным данным, вязкость растворов увеличивается с течением времени в результате процессов гидролиза и поликонденсации. Увеличение в системе содержания фосфорной кислоты приводит к взаимодействию с силанолами через образование шестичленных активных комплексов[3]. С другой стороны вязкость растворов увеличивалась и за счет введения в систему соли кальция, которая стабилизирует силикатный гель и формирует трехмерную структуру.

При увеличении содержания солей кальция в растворе вязкость через 1 сутки после смешения исходных компонентов $\eta_{\text{сyt}}$ изменяется в диапазоне 3,3...4,4 мм²/с.

Получение пленок возможно при достижении значения вязкости 3,8 мм²/с, pH растворов на этой стадии находится в слабощелочной области. Предельное значение вязкости при которой еще возможно получение пленок – около 4,6 мм²/с, что установлено экспериментально для области исследованных составов и обусловлено однородной структурой раствора, находящегося в состоянии золя при pH ~ 5.

Как показал кинетический анализ, процесс получения оксидных тонкопленочных и дисперсных материалов под воздействием температуры происходит в несколько стадий. Сначала происходит удаление физически связанной и химически связанной воды. Вторая стадия обусловлена сгоранием спирта и продуктов термоокислительной деструкции этоксигрупп, а третья стадия связана с полиморфными превращениями SiO_2 .

Наличие характерных полос доказывает присутствие воды в пленках вплоть до 800°C и полное удаление органических соединений при термообработке до 500°C. Структура пленок формируется кремнийкислородными и фосфоркислородными атомными группами, о чем свидетельствует присутствие в ИК-спектре полос 667–680, 590–620, 930–965 и 920–950, 1040–1078. Имеются тетраэдрические группировки SiO_4 и PO_4 .

Группа полос в области 550–750 см⁻¹ отнесена к симметричным колебаниям мостиковых связей Si–O–Si в $[\text{SiO}_4]$ – тетраэдрах. Полосы поглощения в низкочастотной области 400–550 см⁻¹ связаны с деформационными колебаниями концевых связей O–Si–O и колебаниями связей кальция с кислородом в $[\text{CaO}_6]$ –октаэдрах.

По методу Метцера-Горовица были рассчитаны кинетические параметры. Более низкие значения энергии активации для первых стадий от 33 до 56 кДж/моль позволяют предположить, что в это время происходит удаление физически адсорбированной воды и растворителя, в то время как энергия активации последующих стадий от 150 до 245 кДж/моль характерна для химических процессов, связанных с полиморфными превращениями SiO_2 .

Данные проведенных исследований показали, что толщина полученных пленок находится в пределах от 84 до 89 нм, показатель преломления от 1,41 до 1,45. Результаты атомно-силовой микроскопии показали, что при высоком содержании SiO_2 в пленке образуется однородное пленочное покрытие. Уменьшение содержания кремния до 50 % в системе приводит к образованию покрытий с достаточно равномерно расположенными кристалловидными образованиями диаметром до 10...11 мкм и высотой не более 2 мкм на расстоянии от 1 до 30 мкм. Пленки с содержанием SiO_2 в системе менее 50 масс.% получаются неоднородными и имеют области отслоения пленки от подложки. Как известно, биологической активностью обладают составы с соотношением Ca/P 1,6. Из полученных исследования был выбран оптимальный состав для получения биоактивных покрытий для системы SiO_2 – P_2O_5 – CaO с содержанием исходных компонентов 52 – 18 – 30 масс. % соответственно.

Исследования биологических свойств в растворе SBF показали, что на начальном этапе погружения образцов наблюдался стремительный рост pH среды в первые сутки, а затем – возрастание было не столь существенным. Увеличение pH создало благоприятную атмосферу на кристаллизацию апатита на поверхности материала. Быстрое высвобождение ионов щелочных и щелочноземельных ионов из раствора, а также увеличение pH свидетельствует о высокой реакционной способности исследуемых образцов. В ходе эксперимента была измерена масса образцов (рис.1).

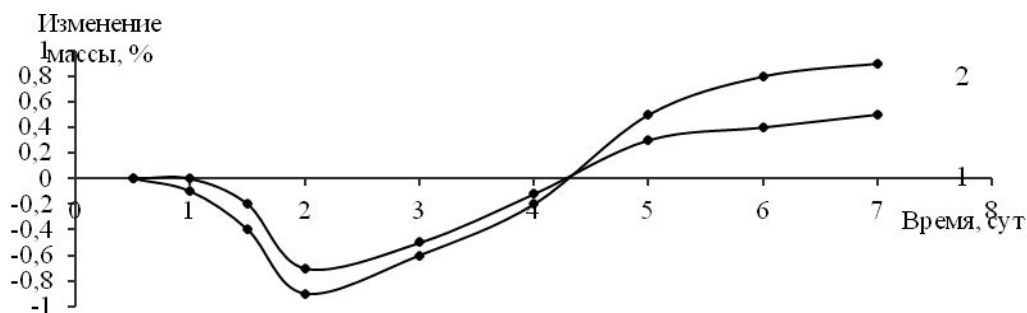


Рис. 1 – Изменение массы образцов, полученных методом вытягивания на кремневой пластине после погружения в SBF

1 – время созревания ПОР 2 суток; 2 – время созревания ПОР 7 суток.

Как видно из рисунка, в первый день погружения в SBF массы образцов не меняются. По истечению суток начинается уменьшение массы на 0,8 – 0,6 %, это свидетельствует о растворении покрытия в среде раствора SBF. После двух суток выдержки в растворе начинается непрерывный рост массы образцов.

Структурные изменения на поверхности образца после погружения на 2 и 4 недели в SBF были проанализированы с использованием метода растровой электронной микроскопии и представлены на рис. 2. Микрофотографии обеспечивают визуальное свидетельство формирования поверхностного слоя на образце, который растет при погружении в SBF в течение 4 недель.

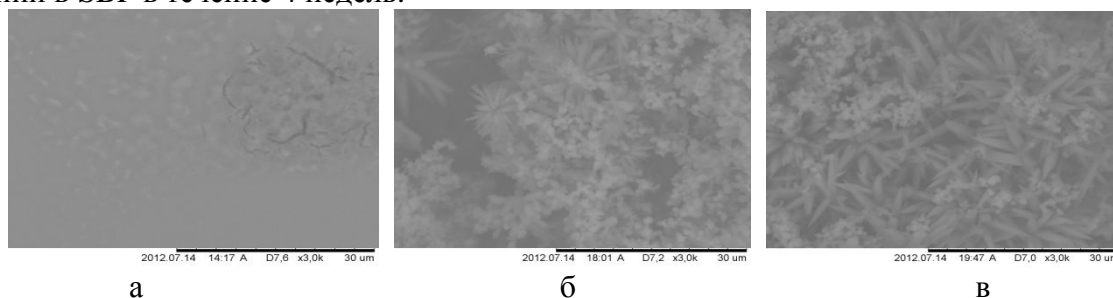


Рис. 2 – Микрофотографии и элементный анализ поверхности пленки на кремневой подложке, полученной методом вытягивания

а – образец до погружения; б – после погружения на 2 недели

Данные рентгеноспектрального микроанализа показывают увеличение концентрации ионов Са и Р до и после погружения в SBF, происходит рост и укрупнение частиц на поверхности образца. Для образцов до погружения в SBF на поверхности материала незначительное количество ионов Са и Р – 1,9 и 0,6 масс.% соответственно. При погружении в SBF на поверхности материалов увеличивается содержание ионов Са и Р на 6 – 7 и 14 – 19 масс.% соответственно.

Список литературы

1. Pereira MM, Clark AE, Hench LL. Homogeneity of bioactive sol-gel derived glasses in the system $\text{CaO-P}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$.// J Material Synthesis Proceedings 1994. – № 2(30) – p.189–196.

2. Петровская Т.С., Борило Л.П., Верещагин В.И., Козик В.В. Структура и свойства нанопродуктов системы $\text{SiO}_2 - \text{P}_2\text{O}_5$. // Стекло и керамика. – 2008 – № 11. – С.29 – 33.
3. Шабанова Н.А., Попов В.В., Саркисов П.Д. Химия и технология нанодисперсных оксидов. – М.: ИКЦ «Академия», – 2006. – 309 с.

Авторы: Борило Людмила Павловна, профессор кафедры неорганической химии, д.т.н., Национальный исследовательский Томский государственный университет, г.Томск, пр. Ленина 36, Тел.: 89138121019, e-mail: katyaivanova@sibmail.com

УДК 546.62'41

Т.М. Наливайко, Л.А. Селюнина, Л.Н. Мишенина

СИНТЕЗ АЛЮМИНАТА КАЛЬЦИЯ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МИКРОВОЛНОВОГО ИЗЛУЧЕНИЯ

Возникший в последнее время научный и практический интерес к материалам, обладающим люминесцентными свойствами, обусловлен широкими возможностями их применения в светотехнике и оптоэлектронике. Одними из таких материалов являются алюминаты щелочноземельных металлов, активированные редкоземельными ионами. К настоящему времени известно много способов получения алюмината кальция, включая твердофазное спекание оксидов, гидроксидов или карбонатов, полимерный процесс осаждения и горения в растворе, СВС – синтез. Данные процессы реализуются при высоких температурах и зачастую не позволяют получать материалы с контролируемым фазовым составом и размером частиц. В связи с этим поиск новых методов синтеза алюмината кальция является актуальной задачей, направленной на получение новой информации о свойствах этих соединений, которая может способствовать расширению возможности их практического применения.

Золь-гель метод – один из способов, позволяющих изменять морфологию и свойства синтезируемых материалов, за счет варьирования таких параметров как природа и соотношение исходных компонентов, время и температура образования геля, условия обработки геля и прекурсора.

Данная работа направлена на получение алюмината кальция золь-гель методом, используя различное соотношение исходных компонентов и микроволновое излучение для обработки геля.

Для синтеза алюмината кальция использовали: в качестве источника катионов – нонагидрат нитрата алюминия (Al^{3+}) и тетрагидрат нитрата кальция (Ca^{2+}), в роли хелатообразующего и полимеризующего агента – моногидрат лимонной кислоты (H_4Cit) и этиленгликоль (Еg) соответственно. Водные растворы реагентов смешивали в мольном соотношении $\text{Ca}^{2+} : \text{Al}^{3+} : \text{H}_4\text{Cit} : \text{Eg} = 1 : 2 : 3 : 0; 1 : 2 : 3 : 1,5; 1 : 2 : 6 : 0; 1 : 2 : 6 : 1,5$. Для высушивания геля использовали микроволновое воздействие мощностью 90, 360 и 600 Вт. С целью формирования кристаллического алюмината кальция, синтезированный прекурсор отжигали в муфельной печи SNOL 6/1300 при 1000 °С в течение 1 часа со скоростью нагрева 5 град/мин. Идентификацию полученного продукта проводили методом рентгенофазового анализа на дифрактометре ДРОН-3М с использованием $\text{CuK}\alpha$ – излучения. Морфологию поверхности исследовали на растровом электронном микроскопе HITACHI TM – 3000.

Анализ дифрактограмм показал, что в продуктах, полученных при различных условиях синтеза, содержится моноалюминат кальция моноклинной модификации. Рентгенограммы образцов, полученных при различной мощности микроволнового воздействия, с последующим высокотемпературным отжигом, идентичны. Дифракционные картины содержат четкие и узкие пики, имеющие высокую интенсивность, что в совокупности с незначительной долей аморфной фазы, свидетельствует о достаточной степени совершенства кристаллической структуры целевого продукта.

Благодаря хорошей проникающей способности, микроволновое излучение взаимодействует с молекулами и ионами по всему объему облучаемого объекта и позволяет удалять влагу из твердых, в том числе высокопористых образцов, тем самым изменяя их свойства. Результаты растровой электронной микроскопии показали, что образцы, полученные с использованием микроволнового излучения мощностью 90 и 600 Вт, содержат большой разброс частиц по размерам. Гранулы образца, синтезированные путем отжига прекурсора, обработанного при 360 Вт имеют хорошо сформированную округлую форму размером до 2 мкм (рис. 1).

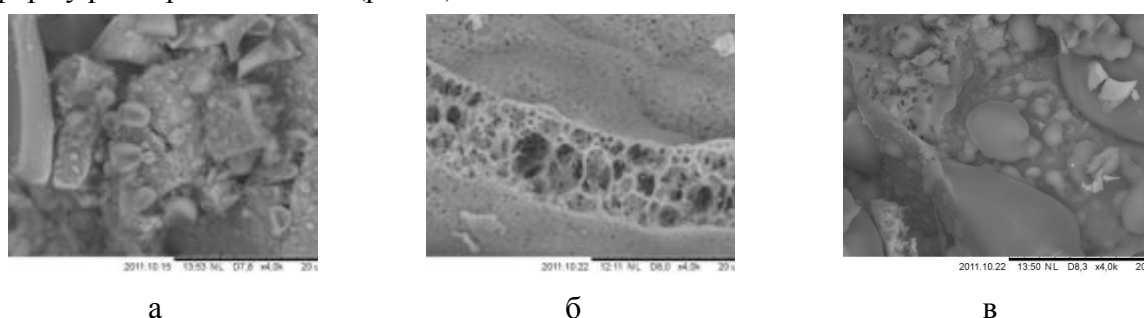


Рис. 1. Микрофотографии поверхности алюмината кальция, полученного при мольном соотношении исходных компонентов $\text{Ca}^{2+} : \text{Al}^{3+} : \text{H}_4\text{Cit} = 1 : 2 : 3$ при 15-минутной термообработке геля микроволновым излучением мощностью: а) 90; б) 360; в) 600 Вт

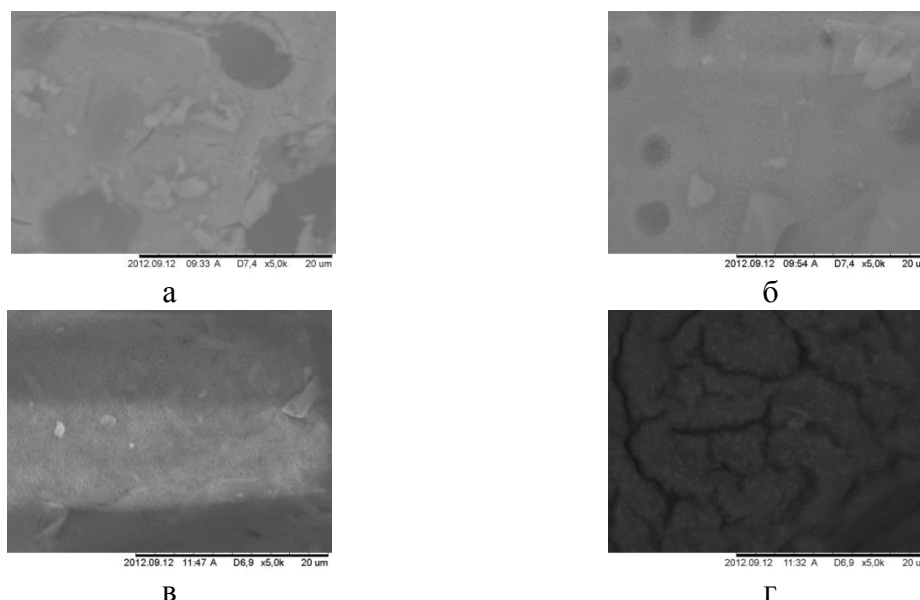


Рис. 2. Микрофотографии образцов алюмината кальция, полученных отжигом прекурсоров, высушенных под воздействием микроволнового излучения, синтезированных при мольном соотношении $\text{Ca}^{2+} : \text{Al}^{3+} : \text{H}_4\text{Cit} : \text{Eg}$: а) 1 : 2 : 3 : 0; б) 1 : 2 : 3 : 1,5; в) 1 : 2 : 6 : 0; г) 1 : 2 : 6 : 1,5

Введение в систему полимеризующего агента – этиленгликоля и увеличение количества лимонной кислоты до трех моль, приводит к лучшей сформированности и равномерному распределению частиц по размерам. Одновременное введение избытка лимонной кислоты и многоатомного спирта способствует образованию многофазного продукта. Все продукты синтеза представляют собой совокупность плохо сформированных частиц различной формы, что свидетельствует о высокой скорости протекания процесса разложения прекурсора и достаточно большом газовыделении. При стехиометрическом содержании лимонной кислоты поверхность более однородна, чем с её избытком, что связано со спокойным протеканием процесса разложения органического прекурсора. Наличие этиленгликоля приводит к образованию развитой поверхности, связанной с более сложным строением полимерного каркаса.

Авторы: Наливайко Татьяна Михайловна, студент. Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Национальный исследовательский Томский государственный университет». Российская Федерация, 634050, г. Томск, пр. Ленина, 36.

Тел.: 89528916709, e-mail: shaldyata@mail.ru

Селюнина Лилия Александровна, аспирант. Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Национальный исследовательский Томский государственный университет». Российская Федерация, 634050, г. Томск, пр. Ленина, 36.

Тел.: 89234079112, e-mail: SeluninaL@sibmail.com

УДК 546.05

С.Е. Киселев, О.В. Салищева, А.А. Дитц

ТЕРМИЧЕСКАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ ДИМЕРНЫХ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ПЛАТИНЫ(II) С ГЛИЦИНОМ, АЛАНИНОМ И ВАЛИНОМ

Среди многочисленных комплексных соединений особое место занимают комплексы платиновых металлов, используемые в различных областях науки и технике, таких как гетерогенный катализ, водородная энергетика, электроника, приборостроение, медицина и многих других. Многоядерные комплексы используются в качестве предшественников для получения наноструктурированных функциональных материалов. Термическим разложением гетеромногоядерных комплексов получены биметаллические тонкодисперсные порошки. Нанесение многоядерных комплексов на оксидный носитель позволило использовать их в качестве гетерогенных катализаторов для очистки выхлопных газов двигателей внутреннего сгорания. Известны многоядерные комплексы платины и палладия, проявляющие противоопухолевую активность.

Ранее были синтезированы биядерные комплексы платины (II) с α -аминокислотами (LH) глицином, аланином, валином: $[\text{Pt}_2(\text{L})_2(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)_2]$, в которых атомы платины связаны между собой посредством амнокислотных лигандов [1].

В продолжение изучения свойств биядерных комплексов платины (II) была исследована их термическая устойчивость, а также проведена сравнительная оценка данных термического анализа димерных и мономерных комплексов платины (II) с аминокислотами и свободных аминокислот.

Термический анализ исследуемых соединений проведен на синхронном термоанализаторе STA 449 F3 Jupiter®, представляющем собой совмещенный ТГА/ДСК/СТА анализатор. Конструкция прибора позволяет одновременно регистрировать изменения

массы образца и процессы, сопровождающиеся выделением или поглощением тепла.

Исследование термического разложения выполнено при скорости нагрева 10 град/мин на воздухе в платиновых тиглях с платина-платинородиевой термопарой в интервале температур 25-1000°C с использованием оксида алюминия в качестве эталона. Масса образцов составляла от 10 до 20 мг. Кривые синхронного термического анализа построены с помощью программного обеспечения NETZSCH Proteus.

Анализ термограмм показывает, что все комплексные соединения являются термически устойчивыми до температуры 200°C. Свыше 200°C происходит отщепление аммиачных лигандов и разложение анионной части. Дальнейшее увеличение температуры ведет к разложению аминокислотных лигандов, что соответствует процессам декарбоксилирования, дезаминирования, с максимальной скоростью потери массы ~ 300°C.

Разложение мостиковых аминокислотных лигандов протекает практически при тех же температурах, что и свободных аминокислот, однако на ДСК-кривых димерных и мономерных комплексов платины наблюдаются экзотермические эффекты, на кривых свободных аминокислот – эндотермические. Установлено, что введение алифатической части в скелет аминокислоты приводит к сглаживанию экзотермических пиков на кривых ДСК.

Конечным продуктом термолиза димерных и мономерных комплексов является платиновая чернь, масса остатка при температуре свыше 800°C соответствует вычисленному содержанию платины в анализируемом комплексе.

Список литературы

1. Салищева, О.В. Димерные комплексные соединения платины(II) с глицином, аланином и валином [Электронный ресурс] / О.В. Салищева, С.Е. Киселев, Н.Е. Молдагулова // Современные проблемы науки и образования. - 2011. - №5. – Режим доступа к журн.: <http://www.science-education.ru/99-4816>, свободный. – Загл. с экрана.

УДК 546.62'41

Л.А. Селюнина, Л.Н. Мишенина

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ФОРМИРОВАНИЯ АЛЮМИНАТА КАЛЬЦИЯ

Теоретическое и экспериментальное обоснование поиска новых материалов, обладающих необходимыми свойствами, имеет большое значение для решения задач современного материаловедения. В основе решения этой задачи лежит комплексное физико-химическое исследование конкретных систем, включающее изучение взаимосвязи «состав-структура-свойства». К системам, привлечшим пристальное внимание исследователей - материаловедов в последние годы, относятся алюминаты щелочноземельных металлов, которые находят широкое применение в качестве огнеупоров, структурной керамики, промышленных катализаторов, обусловленное высокой термической устойчивостью, химической инертностью, механической прочностью. Алюминаты, активированные ионами редкоземельных элементов, представляют собой люминесцентные материалы, обладающие высокой интенсивностью излучения и длительным временем послесвечения.

Золь-гель метод - это один из наиболее динамично развивающихся методов формирования оксидных керамических материалов различного назначения. Отличительной особенностью метода является эффективное управление параметрами процесса, и вследствие этого – заданными характеристиками получаемых веществ: размером частиц, структурой и морфологией, а также их свойствами.

Смеси компонентов для получения сложного оксида готовили из водных растворов нонагидрата нитрата алюминия (Al^{3+}), тетрагидрата нитрата кальция (Ca^{2+}), моногидрата лимонной кислоты (H_4Cit) и этиленгликоля (Eg).

При выборе соотношения исходных реагентов основывались на данных фазовой диаграммы [1]. Исходные компоненты, содержащие катионы кальция и алюминия, брали в стехиометрическом соотношении, мольное соотношение лимонная кислота (H_4Cit) : суммарное количество катионов ($\text{Ca}^{2+} + \text{Al}^{3+}$) составляет 3 : 1, соотношение этиленгликоля (Eg) : суммарное количество катионов ($\text{Ca}^{2+} + \text{Al}^{3+}$) – 3 : 1.5. Зависимость параметров и морфологии поверхности конечного продукта от состава исходного раствора исследовали путем добавления двукратного избытка лимонной кислоты и удаления этиленгликоля из реакционной смеси.

Фазообразование алюмината кальция включает несколько стадий: образование золя; гелеобразование; получение прекурсора, удалением растворителя при высушивании; обжиг прекурсора и формирование алюмината кальция.

С помощью газохроматографического анализа, определили время расходования полимеризующего агента – этиленгликоля и лимонной кислоты в процессе получения золя; методом вискозиметрии исследовали скорость гелеобразования и взаимосвязь времени гелеобразования с морфологией поверхности конечного продукта. ИК-спектроскопическое исследование высушенного прекурсора позволило определить связи образованные на стадии гелеобразования. При последующей термической обработке на приборе для термического анализа NETZSCH STA 449C установили основные стадии формирования алюмината кальция (рис. 1), параллельное исследование ИК-спектров промежуточных образцов позволило проследить динамику разрушения связей, принадлежащих исходным компонентам и цитратному комплексу и образование новых связей принадлежащих алюминату кальция. Идентификацию конечного продукта проводили методом рентгенофазового анализа. Морфологию поверхности исследовали на растровом электронном микроскопе HITACHI TM – 3000.

Для протекания реакции этерификации растворы подвергли термической обработке при 130 °С в сушильном шкафу. Для определения временного диапазона нагрева, исследовали скорость расходования полимеризующего агента и лимонной кислоты методом газохроматографического анализа. В результате проведенного исследования определили, что образование комплексов лимонной кислоты и металлов протекает мгновенно, об этом свидетельствует прямая линия на хроматограмме, полученной для раствора состоящего из нитрата алюминия, нитрата кальция и лимонной кислоты с мольным соотношением $\text{Ca} : \text{Al} : \text{H}_4\text{Cit} = 1 : 2 : 3$, постоянство рН на протяжении всего процесса также свидетельствует о значительной скорости комплексообразования. На хроматограмме системы со стехиометрическим соотношением исходных реагентов в присутствии этиленгликоля пик лимонной кислоты изначально отсутствует, что говорит о её полном взаимодействии с нитратами металлов с образованием цитратных комплексов. При этом, содержание этиленгликоля постепенно уменьшается в ходе реакции и полностью исчезает через 90 минут после добавления, из чего можно сделать вывод о необходимости выдерживания раствора в течение 1,5 часов перед тем как удалять растворитель при более высокой температуре.

Кроме того, нами была предпринята попытка установить влияние избытка лимонной кислоты на процесс гелеобразования. Результат газохроматографического ис-

следования системы с двукратным количеством лимонной кислоты, свидетельствует о том, что она не участвует в реакции этерификации с этиленгликолем, а остается в неизменном виде до окончания процесса, при том, что спирт полностью расходуется в конкурирующей реакции с оставшимися –COOH группами образовавшегося комплекса.

Результаты вискозиметрии показали, что в системах без этиленгликоля наблюдается закономерное увеличение вязкости при добавлении избытка лимонной кислоты. Наличие полимеризующего агента способствует небольшому увеличению скорости гелеобразования к середине процесса термической обработки. Значительное отличие проявляется к восьмидесятой минуте в системах с многоатомным спиртом. Несмотря на данные газохроматографического исследования, свидетельствующие об отсутствии взаимодействия избытка лимонной кислоты с промежуточными продуктами синтеза, её присутствие способствует увеличению вязкости системы с избытком лимонной кислоты и наличием этиленгликоля, тогда как вязкость системы со стехиометрическим соотношением реагентов сопоставима со значениями вязкости растворов не содержащих этиленгликоль. К моменту израсходования полимеризующего агента ход кривых изменения вязкости значительно меняется и этиленгликоль в системе со стехиометрическим количеством лимонной кислоты сильно ускоряет реакцию полимеризации, в то время когда избыток лимонной кислоты препятствует гелеобразованию и снижает вязкость системы.

Практические исследования показали, что время созревания геля влияет на морфологию конечного продукта. Для исследования этой зависимости изучали процесс гелеобразования, параллельно проводили анализ поверхности отожженного образца. Полученные результаты свидетельствуют о лучшей сформированности частиц в том случае, когда обработку прекурсора проводили в день достижения точки гелеобразования. В целом, наблюдается тенденция к уменьшению размера частиц с увеличением времени старения геля.

Пошаговая термическая обработка и ИК-спектроскопическое исследование промежуточных продуктов синтеза позволили заключить, что при низких температурах происходит удаление растворителя из объема образца, а также разложение нитратов с выделением кислорода и диоксида азота, на что указывает появление полос поглощения в ИК-спектрах при 1385, 1744, 829 см^{-1} , соответствующих нитрат-иону, которые исчезают к 273 $^{\circ}\text{C}$ и снижение интенсивности полос при 3600-3100 и 1360 см^{-1} , принадлежащих адсорбированной и кристаллизационной воде.

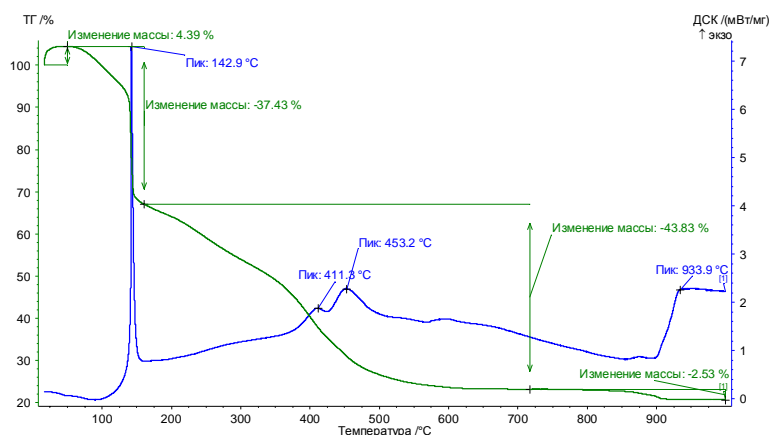


Рис.1. Термограмма образца, полученного при мольном соотношении исходных реагентов $\text{Ca}^{2+} : \text{Al}^{3+} : \text{H}_4\text{Cit} : \text{Eg}$ (1 : 2 : 3 : 1,5)

Идентификация конечного продукта выполнена при помощи рентгеноструктурного анализа. После прокаливании при 1000 °С продукт на 100 % состоит из моноклинного CaAl_2O_4 о чем свидетельствуют параметры кристаллической решетки. Дифракционные картины содержат четкие и узкие пики, имеющие высокую интенсивность, что в совокупности с незначительной долей аморфной фазы, свидетельствует о достаточной степени совершенства кристаллической структуры целевого продукта.

Список литературы

1. Douy A Crystallization of Amorphous Precursors in the Calcia–Alumina System: a Differential Scanning Calorimetry Study / A. Douy, M. Gervais // J. Am. Ceram. Soc., 2000. – V. 83 – P. 70–76.
2. Накамото К. ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений: Пер. с англ. – М.: Мир, 1991. – 536 с.
3. P.N.M. dos Anjos. Study of structure and optical properties of rare-earth-doped aluminate particles prepared by an amorphous citrate sol-gel process/ P.N.M. dos Anjos, E.C. Pereira, Y. G. Gobato // J. of Alloys and Compd. – 2005. V 391. – P. 277.

Авторы: Селюнина Лилия Александровна, аспирант. Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Национальный исследовательский Томский государственный университет». Российская Федерация, 634050, г. Томск, пр. Ленина, 36.

e-mail: SeluninaL@sibmail.com

УДК 546:539.216.2

А.С. Бричков, В.Ю. Бричкова, В.В. Козик

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА СОЗРЕВАНИЯ ПЛЕНКООБРАЗУЮЩИХ РАСТВОРОВ НА ОСНОВЕ ТЕТРАБУТОКСИТИТАНА, ТЕТРАЭТОКСИСИЛАНА И ШЕСТИВОДНОГО ХЛОРИДА КОБАЛЬТА (II)

Золь-гель метод получения тонких пленок, при всей своей простоте и доступности, скрывает в себе уникальные возможности управления на молекулярном уровне протекающими в пленкообразующем растворе процессами, позволяя предопределять структуру и свойства синтезируемых материалов. Однако, для воспроизводимого синтеза тонкопленочных композиций с необходимым набором физико-химических характеристик и функциональных свойств должны быть тщательно оптимизированы как качественный состав исходного пленкообразующего раствора, так и концентрационные соотношения входящих в него соединений. Такой подход особенно актуален при получении каталитически активных пленок диоксида титана, модифицированных оксидами кремния и кобальта, что обусловлено чрезвычайно высокой гидролизуемостью используемых в синтезе прекурсоров TiO_2 и SiO_2 .

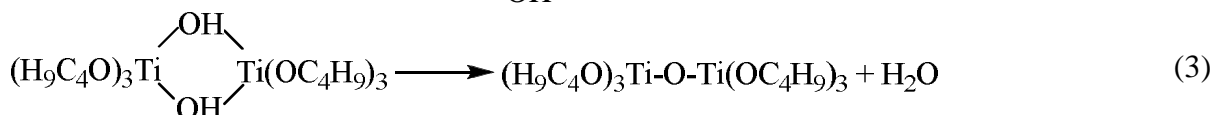
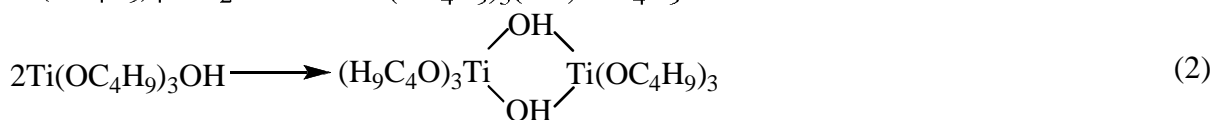
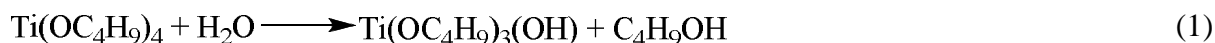
Целью настоящей работы являлось установление влияния концентрации воды, кислоты, тетраэтоксисилана и соли кобальта на процесс созревания титансодержащих пленкообразующих растворов, их реологические характеристики и стабильность во времени.

Пленкообразующие растворы (ПОР) готовили на основе бутилового спирта, тетрабутоксититана (ТБТ), тетраэтоксисилана (ТЭОС), воды и соляной кислоты. Кинематическую вязкость ПОР исследовали с помощью стеклянного вискозиметра типа ВПЖ-

2. Для получения сведений о структуре молекулярных систем в растворе использовали методы фотонной корреляционной спектроскопии (ФКС) и электрофореза.

В литературе встречается противоречивая информация о скорости взаимодействия ТБТ с водой. Так, авторы работы [1] утверждают, что реакция между дистиллированной водой и тетрабутоксититаном идет медленно по границе раздела двух этих не смешивающихся жидкостей. В работе [2], наоборот, говорится о высокой скорости взаимодействия ТБТ и воды, что согласуется с полученными нами результатами. В растворе алкоксид активно гидролизует с образованием гидроксопроизводных, конденсирующихся в гидроксоолиго- и гидроксополимеры различной молекулярной массы с трехмерными и тетрамерными структурными единицами [3]. Индикатором всех этих процессов является изменение вязкости растворов.

Как видно из представленных зависимостей (рис. 1), увеличение концентрации воды в растворе приводит к существенному сокращению его «времени жизни». Вода является инициатором процесса гидролиза ТБТ (уравнение (1)). Образующиеся гидроксопроизводные тетрабутоксититана вступают в реакцию конденсации (уравнения (2) – (3)), катализаторами которой служат ионы лиония $C_4H_9OH_2^+$.



Процессы диссоциации по кислотному типу, свойственные структурам со связью через оловые OH-мостики [4], приводят к повышению в растворе концентрации ионов $C_4H_9OH_2^+$, о чем свидетельствует постепенное понижение pH свежеприготовленного раствора. В результате, молекулярная масса формирующихся полимеров увеличивается, а вязкость раствора быстро растет.

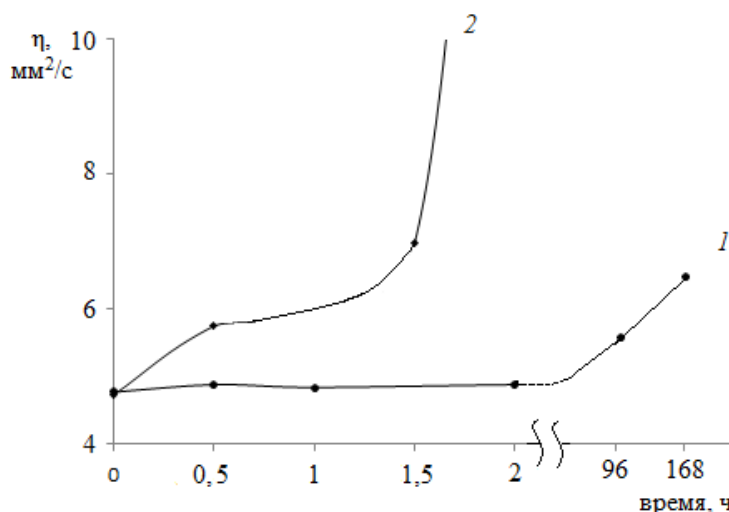


Рис. 1. Изменение во времени кинематической вязкости ПОР состава бутанол – ТБТ – $CoCl_2$ – HCl – H_2O . $c(H_2O)$, моль/л: 1 – 0,23; 2 – 0,83

Исследование влияния кислотности среды на стабильность пленкообразующих растворов во времени показало, что увеличение в них концентрации HCl с 0,001 до

0,02 моль/л приводит к быстрому гелеобразованию – в течение 2 ч раствор становится непригодным для синтеза пленок (рис. 2).

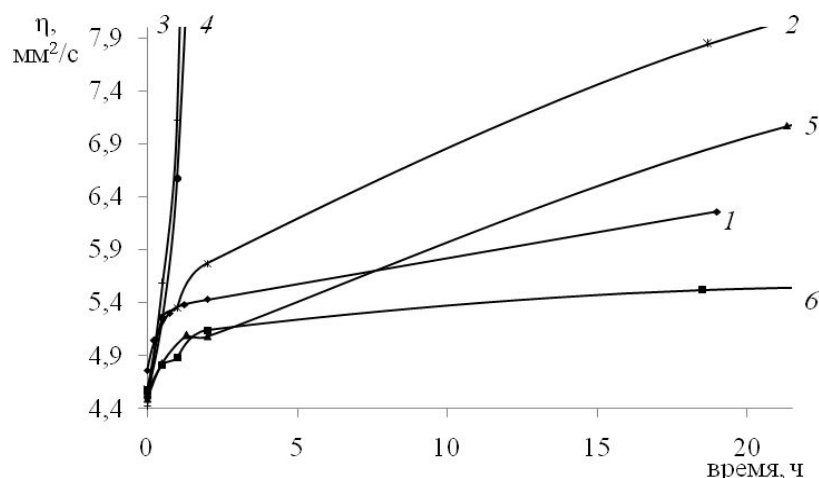


Рис. 2. Зависимость кинематической вязкости ПОР состава бутанол – ТБТ – H_2O – HCl от концентрации соляной кислоты, моль/л:
1 – 0,001; 2 – 0,01; 3 – 0,02; 4 – 0,04; 5 – 0,05; 6 – 0,06

Это явление обусловлено не только каталитическим ускорением процессов конденсации формирующихся гидроксопроизводных тетрабутоксититана. На основании электрофоретических исследований ПОР с концентрацией соляной кислоты 0,001 моль/л установлено, что коллоидные частицы в нем заряжены положительно – объемные легко деформируемые ионы лиония адсорбируются на поверхности агрегата мицеллы. При увеличении концентрации кислоты в растворе до 0,01 моль/л концентрация потенциалопределяющих ионов ($C_4H_9OH_2^+$) и противоионов (Cl^-) также растет. Это приводит к сжатию двойного электрического слоя и, следовательно, к уменьшению размера частиц дисперсной фазы, о чем свидетельствуют результаты фотонно-корреляционной спектроскопии пленкообразующих растворов (см. табл.). Из-за снижения энергетического барьера, препятствующего слипанию коллоидных частиц при их столкновении, в растворах образуются более крупные частицы дисперсной фазы, что объясняет наблюдаемый рост кинематической вязкости ПОР (рис. 2, кривые 2 – 3). Более кислые растворы ($c(HCl) > 0,02$ моль/л) характеризуются стабильностью реологических характеристик на протяжении 3 – 4 месяцев (рис. 2, кривые 5 – 6). Электрофоретическими исследованиями показано, что в таких растворах коллоидные частицы заряжены отрицательно.

Таблица. Данные метода ФКС для ПОР состава бутанол – ТБТ – H_2O – HCl . $t = 22^\circ C$.
Время созревания растворов 17 сут

$c(HCl)$, моль/л	Время корреляции, $\tau_c \cdot 10^4$, с	Коэффициент трансляционной диффузии, $D_T \cdot 10^8$, cm^2/s	Размер частиц, r , нм	Индекс полидисперсности, I_p
0,001	$6,53 \pm 0,38$	$4,27 \pm 0,25$	$17,81 \pm 0,45$	$0,94 \pm 0,06$
0,01	$5,66 \pm 0,30$	$4,92 \pm 0,29$	$15,60 \pm 0,89$	$0,95 \pm 0,09$
0,06	$3,03 \pm 0,76$	$9,70 \pm 2,58$	$8,97 \pm 0,16$	$0,91 \pm 0,19$

Установлено, что введение в раствор ТЭОС и хлорида кобальта (II) способствует стабилизации ПОР, содержащих тетрабутоксититан.

Список литературы

1. Синтез нанодисперсного диоксида титана из тетрабутоксититана / Д.А. Жеребцов [и др.] // Журнал Неорганической химии. – 2010. – Т. 55. – № 12. – С. 1963–1969.
2. Казаков Д.А. Исследование процесса гидролиза тетра-н-бутоксид титана в водно-спиртовой среде / Д.А. Казаков, А.В. Портнова, С.А. Онорин // Химия и хим. Технология. – 2010. – Т. 53, вып. 11. – С. 9-13.
3. Лучинский Г.П. Химия титана. – М.: Химия, 1971. – 471 с.
4. Плетнев Р.Н. Гидратированные оксиды элементов IV и V групп / Р.Н. Плетнев [и др.]; под ред. Ю.В. Егорова. – М.: Наука, 1986. – 160 с.

Исследование выполнено на кафедре неорганической химии Химического факультета ФГБОУ ВПО «Национального исследовательского Томского государственного университета».

УДК 54-386:546.494.654.655.656.657.659:547.318

А.В. Тихомирова

**СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ЙОДОМЕРКУРАТОВ(II)
ОКТА(ε-КАПРОЛАКТАМ)ЛАНТАНОИДОВ(III) ЦЕРИЕВОЙ ГРУППЫ**

Интерес к йодомеркуратам комплексов металлов с органическими лигандами начали проявлять довольно давно. Основан он, прежде всего, на многообразии структур, которые образуются из одних и тех же реагентов, главным образом за счёт образования полимерных цепей. Также известно, что некоторые координационные соединения ртути проявляют термохромные и полупроводниковые свойства [1-5], также возможно использование соединений ртути в лазерной технике. В Кембриджском банке структурных данных (КБСД) наиболее часто упоминаются соединения, содержащие анионы $[\text{HgI}_4]^{2-}$, $[\text{Hg}_2\text{I}_6]^{2-}$ и $[\text{HgI}_3]^-$ [6], однако есть данные и о других йодомеркуратах полимерного строения [7–9].

ε-Капролакта́м ($\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NO}$) выбран как лиганд циклического строения, обладающий гибкостью.

Цель данной работы – получение, изучение строения и свойств айодомеркуратов(II) окта(ε-капролакта́м)лантаноидов(III) цериевой группы.

Экспериментальная часть

В качестве исходных веществ использованы гексагидрат нитрата лантана(III), ε-капролакта́м марок «х.ч.» и тетрайодомеркурат(II) калия, синтезированный по методике [10].

Двойные комплексные соли (LRC) выделены в виде бледно-жёлтых мелкокристаллических порошков (ДКС празеодима – в виде бледно-зелёного мелкокристаллического порошка) при смешении 1,25М водных растворов тетрайодомеркурата(II) калия и ε-капролакта́ма в интервале pH 5-7 с последующим добавлением растворов солей соответствующих лантаноидов(III). Мольное соотношение компонентов $\text{Ln}^{3+}:[\text{HgI}_4]^{2-}:\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NO}=1:3:8$. Необходимо соблюдать данный интервал pH и описанный порядок сливания, чтобы избежать образования ионных комплексов тетрайодомеркурат-иона с катионом капролакта́ма при более низких значениях кислотности среды.

Состав комплекса установлен химическим анализом на компоненты. Содержание лантаноидов определено гравиметрически, осаждением в виде оксалатов с последующим прокаливанием (чтобы избежать влияния на результат присутствия оксалата ртути(II)), углерода и водорода – методом Либиха, сжиганием навески в токе кислорода, ртути – методом рентгеновской флуоресценции.

Для решения вопроса координации органического лиганда был использован ИК-спектроскопический метод. ИК-спектр соединения снят на инфракрасном Фурье-спектрометре Perkin-Elmer 2000 для образцов в виде таблеток с матрицей KBr.

Для подтверждения индивидуальности полученного соединения проведён рентгенофазовый анализ на дифрактометре ДРОН-УМ1 на $\text{CuK}\alpha$ -излучении.

В целях изучения термической устойчивости ДКС сняты дериватограммы на синхронном термоанализаторе STA 449 C Jupiter в интервале температур 25 – 1000°C в смеси с оксидом алюминия 1:1. Скорость нагрева 10°C/мин.

Плотность определена пикнометрическим методом в толуоле [6].

Результаты и их обсуждение

Результаты гравиметрического исследования представлены в табл. 1

Таблица 1

Результаты химического анализа

Соединение Ln		La	Ce	Pr	Nd	Sm
Ln, %	найдено	5,05	4,96	4,83	5,08	5,25
	вычислено	4,98	5,02	5,05	5,16	5,36
C, %	найдено	21,63	20,28	20,32	20,24	20,37
	вычислено	20,65	20,65	20,64	20,64	20,58
H, %	найдено	3,12	3,1	3,03	3,07	3,05
	вычислено	3,16	3,16	3,15	3,15	3,14
Hg, %	найдено	21,35	21,29	21,14	21,23	21,07
	вычислено	21,58	21,57	21,56	21,54	21,5

В ИК-спектрах комплексов (рис.1) наблюдается смещение $\nu(\text{CO})$ ϵ -капролактама в низкочастотную область на 40 см^{-1} , что отражает понижение кратности связи $\text{C}=\text{O}$ в результате смешения π -электронов к атому кислорода при образовании координационной связи с соответствующим ионом лантаноида(III) [11].

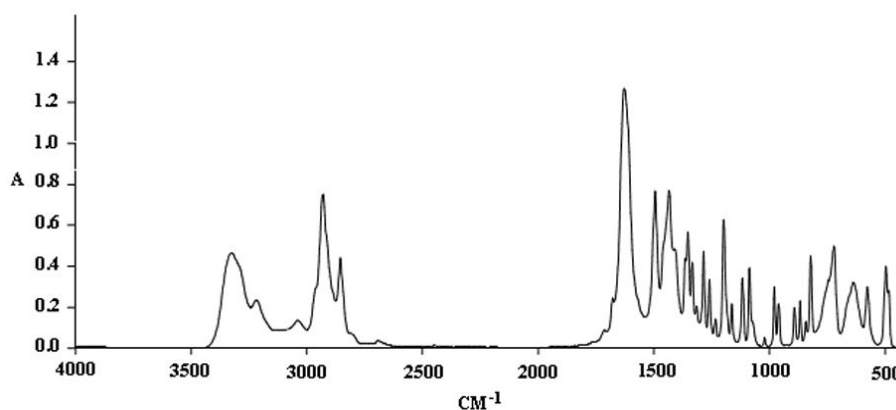
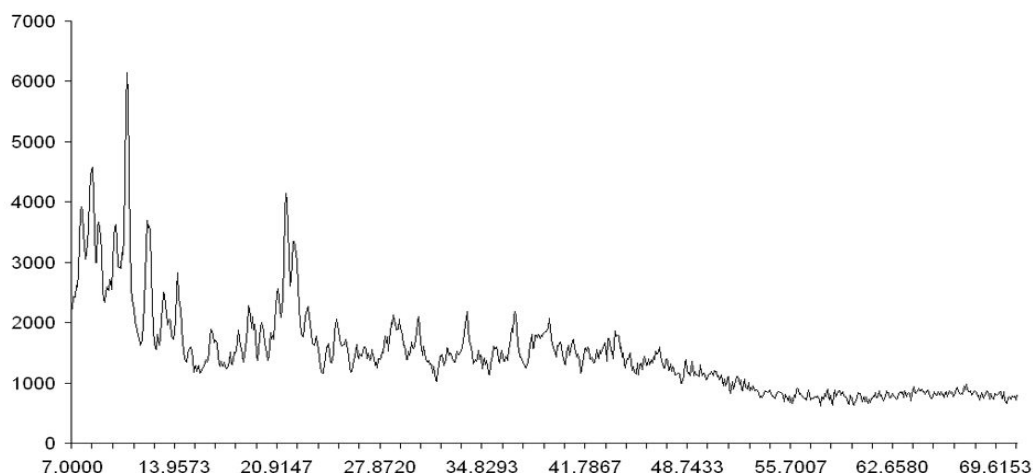


Рис.1. ИК спектр комплекса $[\text{Ln}(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NO})_8]_2[\text{Hg}_2\text{I}_6]_3$

Анализ дифрактометрических данных координационных соединений не выявил наличия примесей исходных компонентов. ДСК изоструктурны (рис.2).

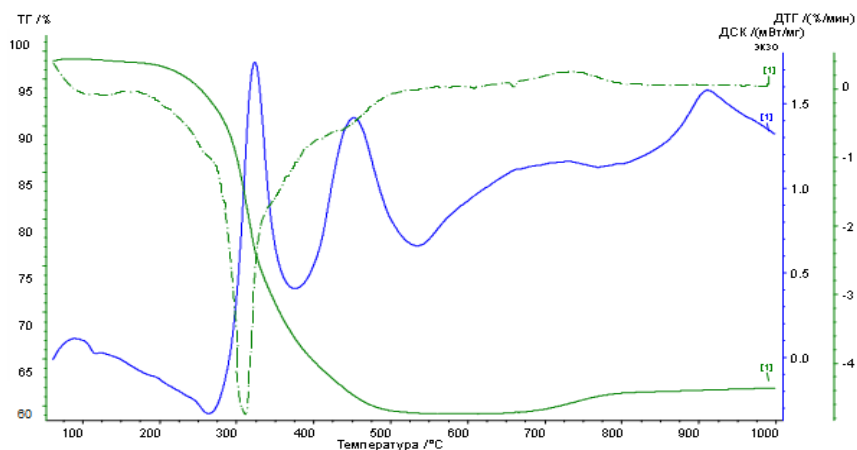
Рис.2. Рентгенограмма комплекса $[\text{Ln}(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NO})_8]_2[\text{Hg}_2\text{I}_6]_3$

Термическое разложение соединений протекает ступенчато в интервале температур 100 – 1000 °С в атмосфере воздуха [12]. Картина разложения соединений идентична (рис. 3.).

Эндоэффекты до начала потери массы связаны с плавлением образцов.

При плавлении цвет соединений меняется с жёлтого на чёрный.

Существенная потеря массы начинается после плавления, на что указывают экзоэффекты 300 – 375 °С и 400 – 530 °С. По достижении 550 °С происходит практически полное разложение координационных соединений, ртутный анион разлагается вместе с органической составляющей. Далее происходит небольшое увеличение массы, характеризующееся двумя экзоэффектами в районе 675 – 910 °С, и соответствующее образованию светло-жёлтых оксидов лантаноидов(III), о чём свидетельствует остаточная масса образцов, а также рентгенофазовый анализ прокалённых остатков.

Рис. 3. Кривые ТГ (а) и ДСК (б) для $[\text{Ce}(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NO})_8]_2[\text{Hg}_2\text{I}_6]_3$.

Для выявления процессов, происходящих во время термического разложения, были сняты ИК спектры координационных соединений, нагретых в интервале температур каждого эндо и экзоэффекта.

Результаты определения плотности ($\rho \cdot 10^{-3}$, кг/м³) соединений [13] представлены в табл. 2.

Таблица 2

Результаты определения плотности

Вещество	Плотность, кг/м ³ (d±0,03)·10 ⁻³
[La(C ₆ H ₁₁ NO) ₈] ₂ [Hg ₂ I ₆] ₃	2,43
[Ce(C ₆ H ₁₁ NO) ₈] ₂ [Hg ₂ I ₆] ₃	2,43
[Pr(C ₆ H ₁₁ NO) ₈] ₂ [Hg ₂ I ₆] ₃	2,45
[Nd(C ₆ H ₁₁ NO) ₈] ₂ [Hg ₂ I ₆] ₃	2,46
[Sm(C ₆ H ₁₁ NO) ₈] ₂ [Hg ₂ I ₆] ₃	2,48

Комплексы растворим в ацетоне, ацетонитриле, этиловом спирте, диметилсульфоксиде, диметилформамиде, нерастворим в толуоле, разлагается в минеральных кислотах, в разбавленных водных растворах подвергается гидролизу.

Список литературы

1. Ketelar J.A.A. // J. Phys. Chem. 1964. V. 68. № 2. P. 327.
2. Ketelar J.A.A. // Faraday Trans. 1978. V. 7. № 5. P. 874.
3. Zhilyaeva E.I. // Synthetic Metals – 1996 – V. 79, P. 189 – 192.
4. Zhilyaeva E.I. // Synthetic Metals – 2005 – V. 150, P. 245 – 250.
5. Zhilyaeva E. I. // Molecular Crystals and Liquid Crystals – 2007 – V., P.151/[503] –161/[513]
6. Allen F.N. // Acta Crystallogr. 2009. V.58. P.380.
7. Geselle M., Paulus H., Pabst I. // Z. Kristallogr. 1993. V. 208. P. 305.
8. Svensson P.H., Kloo L. // Inorg. Chem. 1999. V. 38. P. 3390.
9. Черкасова Т.Г., Аносова Ю.В., Шевченко Т.М. // Журн. неорг. химии. 2004. Т. 49. № 1. С. 22.
10. Горичев И.Р., Зайцев Б.Е., Ключников Г.Г. Руководство по неорганическому синтезу. М.: Химия, 1997. – 317с.
11. Winkler F. K. Medium-ring compounds. Caprolaktam: structure refinement/ F.K. Winkler, J.D. Dunitz // Acta Cris. 1975. V.31. № 1. P. 268-269.
12. Золотов Ю.А. Основы аналитической химии. / Ю.А. Золотов, Е.Н. Дорохова, В.И. Фадеев. М.: Высш.шк., 2000. – 494 с.
13. Кляхин В.А. Об определении плотности тяжелых минералов пикнометрическим методом / Материалы по генетической и экспериментальной минералогии. – СО АН ССР г. Новосибирск: Наука, 1965. – 303-313с.

Автор: Тихомирова Анастасия Владимировна – аспирант кафедры химии и технологии неорганических веществ КузГТУ. Тел: 89049610268

УДК 544.653.1

Н.В. Усольцева, В.В. Коробочкин

ОЦЕНКА НАИБОЛЕЕ ЭФФЕКТИВНОГО ПУТИ НЕРАВНОВЕСНОГО ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО СИНТЕЗА СИСТЕМЫ Cu–Al–O

Понятие метод синтеза, как известно, включает в себя совокупность операций, обеспечивающих практическое осуществление поставленной цели. В рамках одного метода синтеза может быть разработан ряд способов, каждый из которых имеет свои

особенности. Способы могут иметь различия как на стадии синтеза, так и на стадии последующей за синтезом обработки. Тем не менее, они сохраняют специфические особенности метода, лежащего в их основе.

Оксиды металлов находят широкое применение в различных отраслях народного хозяйства. Одним из малораспространенных методов синтеза является неравновесный электрохимический синтез [1]. В настоящее время исследуется возможность его использования для получения оксидов различных металлов, а также оксидных систем, в частности медь-алюминиевой оксидной системы.

Установлено, что медь-алюминиевая оксидная система может быть получена из продуктов электрохимического окисления меди и алюминия двумя способами – карбонатным и оксидным. Различия указанных способов состоят в условиях проведения отмывки продукта синтеза от ионов электролита и последующей сушки. Карбонатный способ заключается в отмывке продуктов электролиза посредством декантации с последующей сушкой в среде воздуха. В соответствии с оксидным способом продукт электролиза подвергается экспресс-отмывке, например центрифугированием, и сушке при минимальном остаточном давлении. При этом оксидный способ включает в себя ряд стадий, требующих дополнительного оборудования. Исходя из этого, цель данной работы заключается в оценке наиболее эффективного пути неравновесного электрохимического синтеза медь-алюминиевой оксидной системы.

Рентгенограммы сухих продуктов представлены на рис. 1. Согласно результатам РФА независимо от способа синтеза продуктом окисления алюминия является слабо окристаллизованный бемит. Природа прекурсора оксида меди определяется условиями обработки образца после синтеза. Продукт, полученный карбонатным способом, содержит гидрат основного карбоната меди-алюминия ($Cu - Al / LDH$) и основной карбонат меди – малахит $Cu_2(OH)_2CO_3$. Оксидный способ позволяет сохранять фазовый состав продукта электролиза и получать оксидный прекурсор (Cu_2O). Карбонаты образуются за счет атмосферного оксида углерода (IV), поскольку его парциальное давление достигает минимального давления образования основных карбонатов [2]. При этом основные карбонаты меди являются достаточно устойчивыми соединениями.

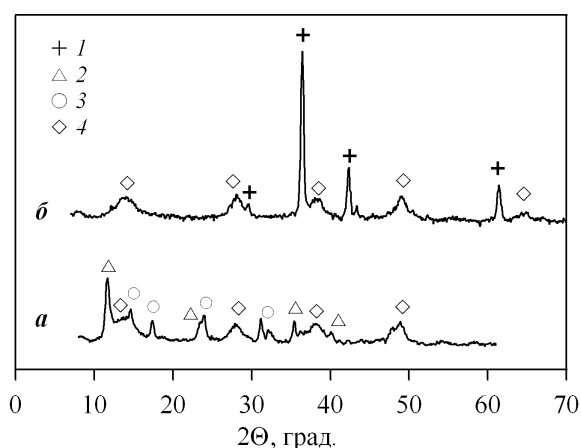


Рис. 1. Рентгенограммы прекурсоров медь-алюминиевой оксидной системы, полученных карбонатным (а) и оксидным (б) способами
(1 – Cu_2O , 2 – $Cu_2(OH)_2CO_3$, 3 – $Cu - Al / LDH$, 4 – $AlOOH$)

Сопоставление результатов РФА образцов, прокаленных при температурах до 800 °С, с результатами дифференциально-термического анализа исходного образца (SDT Q600, НАЦ НИ ТПУ), представленными на рис. 2, показало, что разложение фаз, входящих в состав исходного образца, происходит в интервале температур от 70 до

500 °С. Постепенное протекание процессов в широком интервале температур оказывает положительное влияние на характеристики получаемого материала.

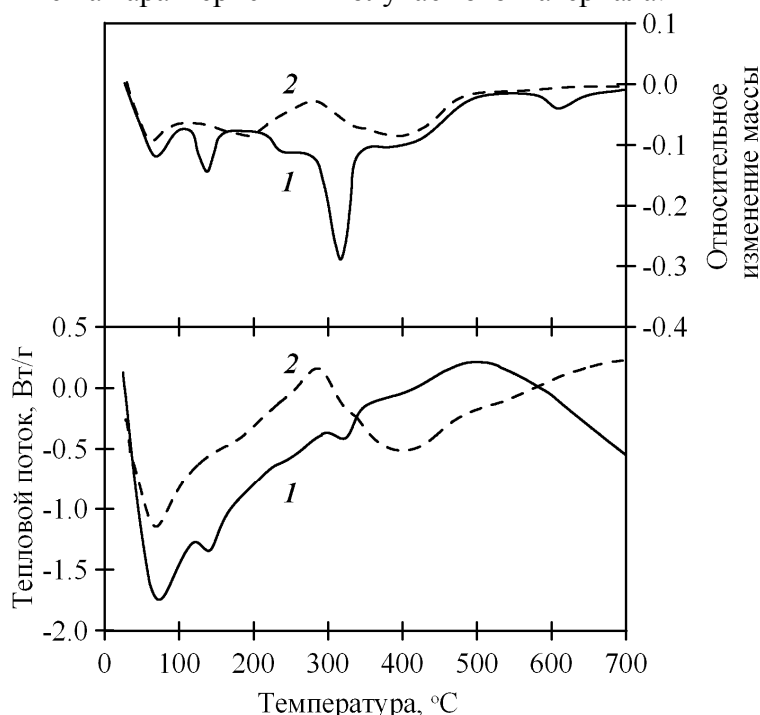


Рис. 2. ДСК-ДТГ-анализ прекурсоров медь-алюминиевой оксидной системы, полученных карбонатным (1) и оксидным (2) способами

В прекурсор, полученном карбонатным способом, с ростом температуры происходит удаление физически связанной воды (до 100 °С), разложение $\text{Cu} - \text{Al/LDH}$ (100–150 °С), разложение $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ (200–350 °С), дегидратация бемита (250–500 °С) и кристаллизация образующихся фаз. $\text{Cu} - \text{Al/LDH}$ положительно сказывается на свойствах полученной при его термообработке оксидной системы, поскольку приводит к разложению данного соединения с образованием промежуточных стехиометрических и нестехиометрических смешанных оксидов металлов, обладающих высокой термической стабильностью и большой удельной поверхностью, мезопорами регулярной геометрии, узким распределением частиц по размерам [3].

Термообработка прекурсора, полученного оксидным способом, сопровождается окислением оксида меди (I) до оксида меди (II). Повышенная реакционная способность прекурсора, полученного оксидным способом, как одна из характеристик наноматериалов, иллюстрируется температурой окисления оксида меди (I) по реакции $2\text{Cu}_2\text{O} + \text{O}_2 = 4\text{CuO}$. На кривой ДСК четко приписывается экзоэффект с максимумом при температуре ~ 290 °С. Это достаточно низкая температура для указанной реакции, характерная для окисления наноразмерных частиц.

Аморфная структура бемита в составе образцов иллюстрируется электронной микроскопией. Микронные агломераты бемита образованы существенно более мелкими пластинами. На поверхности фазы бемита равномерно распределены микронные агрегаты пластинок в форме цветков ($\text{Cu} - \text{Al/LDH}$) и сростки иголок ($\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$) (карбонатный способ) и округлые агломераты Cu_2O с размерами до 500 нм (оксидный способ).

Знание характеристик пористой структуры и их изменения при термообработке имеет большое значение для предвидения эксплуатационных характеристик полученного материала. Значения удельной поверхности образцов, приведенные в таблице 1,

определялись с помощью быстродействующих анализаторов сорбции газов NOVA 2200-е, принадлежащих УНЛ химической инженерии НГТУ (карбонатный способ) и кафедре Технологии силикатов и наноматериалов НИ ТПУ (оксидный способ).

Таблица 1. Зависимость удельной поверхности прекурсоров медь-алюминиевой оксидной системы от температуры

Способ синтеза	Температура, °С				
	110	250	400	650	800
	Удельная поверхность, м ² /г				
1. Карбонатный	226,8	244,0	278,2	254,4	183,4
2. Оксидный	169,0	160,9	169,6	137,0	82,8

Оба способа позволяют получать прекурсор оксидной системы с высоким значением удельной поверхности. Однако, согласно данным, приведенным в таблице 2, термообработка оказывает менее негативное влияние на удельную поверхность образца, полученного карбонатным способом. В соответствии с теорией спекания разложение основного карбоната меди и выделение даже небольшого количества паровой или газовой фазы препятствуют деградации пористой структуры материала, как следствие унижению удельной поверхности материала.

Таблица 2. Изменение удельной поверхности прекурсоров медь-алюминиевой оксидной системы

Способ синтеза	Температура, °С			
	< 250	250–400	400–650	650–800
	Изменение удельной поверхности*			
1. Карбонатный	7,6	14,0	–8,6	–27,9
2. Оксидный	4,8	5,4	–19,2	–39,5

* расчет по формуле $\frac{S_{\text{уд.}T_1} - S_{\text{уд.}T_2}}{S_{\text{уд.}T_1}} \cdot 100, \%$

Обобщение результатов анализов прекурсоров медь-алюминиевой оксидной системы, полученных неравновесным электрохимическим способом, подтверждает предположение об отсутствии необходимости приведения процесса при условиях, исключающих образование основных карбонатов.

Список литературы

1. Килимник, А.Б. Электрохимические процессы на переменном токе / А.Б. Килимник, Е.Э. Дегтярева // Вестник ТГТУ. – 2006. – Т. 12. – № 1А. – С. 92–106.
2. Vink, B.W. Stability relation of malachite and azurite // Mineralogical Magazine. – 1986. – V. 50. – P. 41–47.
3. Handbook of Layered Materials. Edited by Scott M. Auerbach, Kathleen A. Carrado, Prabir K. Dutta. Marcel Dekker, Inc.: New York, 2004. – 646 p.

Авторы: Усольцева Наталья Васильевна, инженер. Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Национальный исследовательский Томский политехнический университет», Россия, 634050, г. Томск, проспект Ленина, дом 30, e-mail: usoltseva.nv@mail.ru

УДК 54-386:546.766:547.327

А.А. Бобровникова, Т.Г. Черкасова, Э.С. Татарина

**СИНТЕЗ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ
ТЕТРА(ИЗОТИОЦИАНАТО)ДИАММИНХРОМАТОВ(III) КОМПЛЕКСОВ
ЛАНТАНОИДОВ ЦЕРИЕВОЙ ГРУППЫ С
ЕКСАМЕТИЛФОСФОРТРИАМИДОМ**

Металлорганические координационные соединения редкоземельных элементов (РЗЭ) являются одним из наиболее перспективных классов химических соединений. Сочетание в одной молекуле ионов металлов и органических лигандов открывает широкие возможности целенаправленного изменения состава и строения координационных соединений, способствует созданию перспективных полифункциональных материалов [1, 2].

Интерес представляет исследование новых химических соединений РЗЭ, стабилизированных фосфорорганическим лигандом - гексаметилфосфортриамидом (НМРА), используемом в качестве лиганда в комплексах на основе щелочных [3], щелочноземельных [4], переходных металлов [5], металлоидов [6], актиноидов [7], но слабо изученным относительно образования кристаллических структур с рейнекат-анионом и комплексным катионом – РЗЭ с НМРА. Все это дает основание к изучению новых производных соли Рейнеке. Поэтому предпринята попытка синтеза и определения состава твердых комплексных соединений тетра(изотиоцианато)диамминхроматов(III) комплексов лантаноидов(III) цериевой группы с гексаметилфосфортриамидом, установления закономерностей изменения структур и свойств соединений.

В качестве исходных веществ для синтеза координационных веществ выбраны нитрат лантана(III) $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, полугидрат тетра (изотиоцианато) диамминхромата (III) аммония (соль Рейнеке) $\text{NH}_4[\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{NCS})_4] \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ и гексаметилфосфортриамид НМРА $(\text{CH}_3)_2\text{N})_3\text{PO}$ марок «х.ч.».

Разработаны условия синтеза соединений. Установлено, что в водной среде, при значениях pH близких к нейтральному, образуется, в виде осадка, соединение состава $[\text{LaL}_4(\text{NO}_3)_2][\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{NCS})_4]$, где L – $((\text{CH}_3)_2\text{N})_3\text{PO}$ [8, 9] в растворе, подкисленном до pH 2 – кристаллосольват $(\text{NH}_4)[\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{NCS})_4] \cdot 4\text{L}$ [10, 11].

Проведены исследования полученных соединений современными взаимодополняющими физико-химическими методами: ИК - спектроскопией, термогравиметрическим, количественным химическим элементным, рентгенофазовым, рентгеноструктурным (РСА), дифференциальным термическим анализами.

Соединения имеют достаточно хорошо сформированные кристаллические структуры. РСА показал, что соединение $(\text{NH}_4)[\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{NCS})_4] \cdot 4\text{L}$ представляет собой сольват тетра(изотиоцианато)диамминхромата(III) аммония. В структуре присутствуют комплексные ионы NH_4^+ , $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{NCS})_4]^-$ и сольватные молекулы $((\text{Me}_2\text{N})_3\text{PO})$. Вещество кристаллизуется в тетрагональной сингонии, пр. гр. $P^- 42_1c$, $a = 15.8594(3) \text{ \AA}$, $c = 11.1675(2) \text{ \AA}$, $\beta = 90^\circ$, $V = 2808.86(9) \text{ \AA}^3$, $Z = 2$, $\rho_{\text{выч}} = 1.245 \text{ г / см}^3$ [10].

Выяснено, что связь с комплексообразователями в катионах осуществляется через атомы кислорода органических лигандов, роданидная группа – изотиоцианатная [12,13].

Исследование термических свойств позволило выявить многостадийный процесс термодеструкции: с десорбцией координированной молекулы аммиака, термолизом молекул НМРА, анионных частей комплекса и медленное окисление продуктов разложения соединения [14, 15].

Список литературы

1. Черкасова, Т. Г. Дизайн, синтез и перспективы получения новых материалов на основе моно- и полиядерных комплексов с тиоцианатными анионами / Т. Г. Черкасова, Э. С. Татарина, К. В. Мезенцев, Е. В. Черкасова, И. В. Исакова, А. А. Бобровникова, С. В. Кочнев, Ю. Р. Гиниятуллина // Материалы II-ой Международной Казахстанско-Российской конференции по химии и химической технологии. – Караганда, 2012. – С. 272.
2. Черкасова, Т. Г. Синтез и физико-химическое исследование координационных прекурсоров для получения функциональных материалов / Т. Г. Черкасова, Э. С. Татарина, Е. В. Черкасова, И. В. Исакова, И. П. Горюнова, А. В. Тихомирова, А. А. Бобровникова. // Материалы I-ой Международной Российско-Казахстанской конференции по химии и химической технологии. – Томск, 2011. – С. 214.
3. Wei, X.-H. Synthesis and structures of the 2-(dimethylsilyl)pyrimidine derivatives (Ar = Ph, C₆H₄Bu^t-4; X = H, SiMe₃, Li(hmpa)₂, K(thf)₃; n = 1, 2) / X.-H. Wei, P. B. Hitchcock, M. F. Lappert // J. Organomet. Chem. – 2008. – V. 693. – P. 3256.
4. Clegg, W. Solid state structures and dynamic solution equilibria of bis(dibenzylamido)magnesium complexes aggregation on stoichiometry and denticity of donor solvent / Wlegg, F. J. Craig, K. W. Henderson, A. R. Kennedy, R. E. Mulvey, P. A. O'Neil, D. Reed // Inorg. Chem. – 1997. – V. 36. – P. 6238.
5. Suss-Fink, G. Mono and oligonuclear vanadium complexes as catalysts for alkane oxidation: synthesis, molecular structure, and catalytic potential / G. Suss-Fink, L. G. Cuervo, B. Therrien, H. Stoeckli-Evans, G. B. Shul'pin // Inorg. Chim. Acta. – 2004. – V. 357. – P. 475.
6. Fun, H.-K. A dihydrate complex of molybdosilicic acid and hexamethylphosphoramide, [(CH₃)₂N₃PO]₅[H₄SiMo₁₂O₄₀]·2H₂O / H.-K. Fun, K. Chinnakali, B.-C. Yip, J.-Y. Niu, J.-P. Wang, X.-Z. You // Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun. – 1998. – V. 54. – P. 327.
7. Kepert, D. L. Structure and stereochemistry in *f*-block complexes of high coordination number. Part 2. The [M(unidentate ligand X)₄(unidentate ligand Y)₄] system : crystal structure of tetrakis(hexamethylphosphoramide)tetrakis(isothiocyanato)uranium(IV) / D. L. Kepert, J. M. Patrick, A. H. White // J. Chem. Soc., Dalton Trans. – 1983. – P. 385.
8. Бобровникова А. А. Изучение взаимодействия соли Рейнеке с нитратом лантана в гексаметилтриамидофосфате / А. А. Бобровникова // Общероссийская с международным участием научная конференция “Полифункциональные химические материалы и технологии”, г. Томск, 22-24 мая 2012 г. – С. 109-110
9. Бобровникова А. А. Соединение лантана(III) с гексаметилтриамидофосфатом и рейнекат ионом / А. А. Бобровникова // Тезисы докладов VI Всероссийской конференции молодых ученых, аспирантов и студентов с международным участием. – Санкт – Петербург, 2012. – С. 148
10. А.А. Бобровникова, Е.В. Пересыпкина, А.В. Вировец, Т.Г. Черкасова, Э.С. Татарина. Синтез и кристаллическая структура тетра(гексаметилфосфортриамид)сольвата тетра(изотиоцианато)диамминхромата(III) аммония. / Бобровникова А.А., Пересыпкина Е.В., Вировец А.В., Черкасова Т.Г., Татарина Э.С. // Журн. неорг. химии (в печати).
11. Бобровникова, А. А., Черкасова, Т. Г., Татарина Э. С. Синтез и физико-химическое исследование тетра(гексаметилфосфортриамид)сольвата тетра(изотиоцианато)диамминхромата(III) аммония / А. А. Бобровникова, Т. Г. Черкасова, Э. С. Татарина. // Тезисы докладов VI конференции молодых ученых “Теоретическая

и экспериментальная химия жидкофазных систем”. Иваново, 8-12 ноября 2011. – С. 16-17.

12. Бобровникова, А. А. Синтез и ИК-спектроскопический анализ рейнекатов лантаноидов цериевой группы с гексаметилтриамидофосфатом / А. А. Бобровникова // Ползуновский вестник, 2010. – № 3. – С. 71-73.

13. Бобровникова, А. А., Тихомирова А. В. Синтез и ик-спектроскопическое исследование тетра(изотиоцианато)диам-минхроматов(III) и дийодомеркуратов(II) комплексов лантаноидов(III) с органическими лигандами [Текст] / А. А. Бобровникова, А. В. Тихомирова // Материалы III международной научно-практической конференции “Достижения молодых ученых в развитии инновационных процессов в экономике, науке, образовании”. – Брянск, 2011 г. – С. 249.

14. Бобровникова, А. А., Исакова, И. В., Татарина, Э. С. Исследование кристаллических продуктов взаимодействия соли рейнеке с гексаметилтриамидофосфатом и ϵ -капролактамом / А. А. Бобровникова, И. В. Исакова, Э. С. Татарина. // Ползуновский вестник, 2011. – № 4 – 1. – С. 42-45.

15. Бобровникова, А. А., Черкасова Т. Г. Термический анализ тетра(изотиоцианато)диаминхромата (III) динитратотетра(гексаметилфосфортриамид)лантана(III) / А. А. Бобровникова, Т. Г. Черкасова. // Изв. вузов. Химия и хим. технология (в печати).

Авторы: Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Кузбасский государственный технический университет имени Т.Ф. Горбачева».

Институт химических и нефтегазовых технологий

Кафедра химии и технологии неорганических веществ

Бобровникова Алена Александровна – аспирант

тел. 8-913-307-66-38; e-mail: bobrownickowa.al@yandex.ru

Черкасова Татьяна Григорьевна – д.х.н., проф., директор ИХНТ

тел. (384-2) 39-69-85; e-mail: ctg.htnv@kuzstu.ru

Татарина Эльза Семеновна – к.х.н., доцент, доцент каф. ХИТНВ

тел. (384-2) 39-69-85

УДК 54-386

Е.В. Черкасова

ДВОЙНЫЕ КОМПЛЕКСНЫЕ СОЛИ ИОННОГО СТРОЕНИЯ С ГЕКСАИЗОТИОЦИАНОАТОХРОМАТ(III)-АНИОНОМ

Технологический прогресс невозможен без создания новых поколений функциональных материалов, получаемых на основе синтезированных химических соединений и их композиций. Большие возможности для получения веществ с разнообразными физико-химическими свойствами представляют двойные комплексные соли (ДКС). Они используются в качестве молекулярных и ионных предшественников, катализаторов, аналитических реагентов, термочувствительных пигментов.

Для получения полифункциональных материалов интерес представляют гекса(изотиоцианато)хроматы(III) комплексов лантаноидов(III) с ϵ -капролактамом. Инертный объемный гекса(изотиоцианато)хромат(III)-анион предоставляет хорошие возможности для прямого синтеза ДКС. Комплексы лантаноидов(III) с ϵ -капролактамом были мало изучены, а во всех немногочисленных известных структурах отмечается разупо-

рядоченность ϵ -капролактамовых лигандов. В Кембриджском банке структурных данных имелось лишь одно соединение, в котором координационное окружение иона лантаноида(III) составляют только молекулы ϵ -капролактама.

Нами осуществлен синтез гекса(изотиоцианато)хроматов(III) комплексов лантаноидов(III) смешиванием водных растворов $K_3[Cr(NCS)_6] \cdot 4H_2O$ с ϵ - $C_6H_{11}NO$ в интервале pH 4-6 с последующим добавлением водного раствора соли лантаноида(III). При этом выпадают бледно-сиреневые мелкокристаллические осадки (выход 69-75%), состав которых по данным химического анализа соответствует формуле $[Ln(\epsilon-C_6H_{11}NO)_8][Cr(NCS)_6]$ ($Ln = La^{3+}, Ce^{3+}, Pr^{3+}, Nd^{3+}, Sm^{3+}, Eu^{3+}, Gd^{3+}, Tb^{3+}, Dy^{3+}, Ho^{3+}, Er^{3+}, Tm^{3+}, Yb^{3+}, Lu^{3+}$). Особенности строения комплексов установлены ИК спектроскопическим методом по смещению основных полос поглощения лигандов. Смещение $\nu(CO)$ карбонильной группы ϵ - $C_6H_{11}NO$ ($1666,7 \text{ см}^{-1}$) в низкочастотную область до $1618,3$ - $1628,6 \text{ см}^{-1}$ свидетельствует о координации органических лигандов с комплексообразователями через атом кислорода. Значения $\nu(CN)=2082,2$ - $2092,9$, $\nu(CS)=824,4$ - $827,1$ и $\delta(NCS)=480,1$ - $481,9 \text{ см}^{-1}$ характеризуют изотиоцианатную роданидную группу. Вещества имеют низкую растворимость в воде (порядка 10^{-3} моль/л), нерастворимы в *n*-углеводородах, спиртах, ацетоне, хорошо растворимы в ДМСО и ДМФА.

Кристаллические структуры веществ изучены методом РСА монокристаллов, полученных при изотермическом испарении на воздухе разбавленных водных растворов порошков комплексов. Вследствие конформационной гибкости молекулы ϵ -капролактама и, соответственно, сильной тенденции к разупорядочению в кристаллической структуре, в основном, дифракционные эксперименты проведены при низких температурах. Монокристаллы комплексов $[Ln(\epsilon-C_6H_{11}NO)_8][Cr(NCS)_6]$ имеют сильную тенденцию к двойникованию с образованием сrostков. Анион $[Cr(NCS)_6]^{3-}$ имеет типичное строение с октаэдрической координацией атома хрома. Координационные полиэдры ионов лантаноидов(III) представляют собой искаженные квадратные антипризмы (рис 1,2).

Комплексы составов $[Ln(\epsilon-C_6H_{11}NO)_8][Cr(NCS)_6]$ кристаллизуются в различных структурных типах. Соединения La^{3+} , Pr^{3+} , Nd^{3+} , Gd^{3+} изоструктурны, кристаллизуются в триклинной сингонии, пр. гр. $P\bar{1}$.

Несмотря на различную симметрию, кристаллические упаковки комплексов подобны NaCl (рис.3). Молекулярные структуры всех комплексов ионного типа.

Термическое разложение комплексов изучено при нагревании на воздухе и в инертной атмосфере. Кривые нагревания $[Ln(\epsilon-C_6H_{11}NO)_8][Cr(NCS)_6]$ в инертной атмосфере и на воздухе имеют сходный характер и однотипны для комплексов разных Ln^{3+} . Соединения не плавятся, устойчивы в атмосфере гелия до 235°C . Вначале происходит разложение катионных частей комплексов с отщеплением молекул ϵ - $C_6H_{11}NO$ (235 - 352°C), одновременно с этими процессами при температурах выше 300°C начинается разрушение анионов. Разложение веществ практически завершается до 600°C . При нагревании веществ до 200 - 210°C происходит обратимое изменение окраски комплексов из бледно-сиреневой в темно-зеленую, последовательность протекающих процессов термолиза та же, что и в инертной атмосфере. Интерпретация процессов термолиза подтверждается ИК спектроскопическими характеристиками твердых продуктов разложения при 100 , 300 и 400°C . Методом РФА установлено, что продукты разложения на воздухе комплексов РЗЭ при 1000°C представляют собой смеси Ln_2O_3 и Cr_2O_3 .

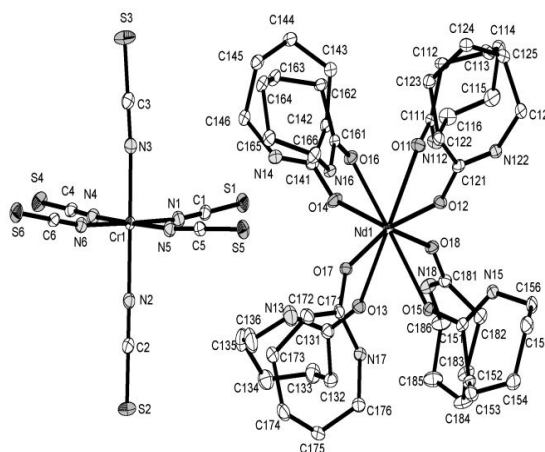


Рис.1. Строение и нумерация атомов в координационном соединении $[\text{Nd}(\epsilon\text{-C}_6\text{H}_{11}\text{NO})_8][\text{Cr}(\text{NCS})_6]$

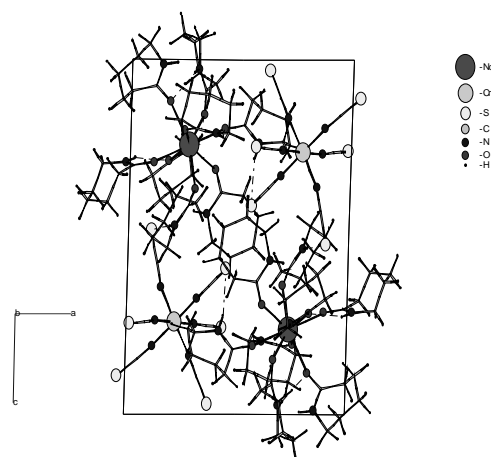
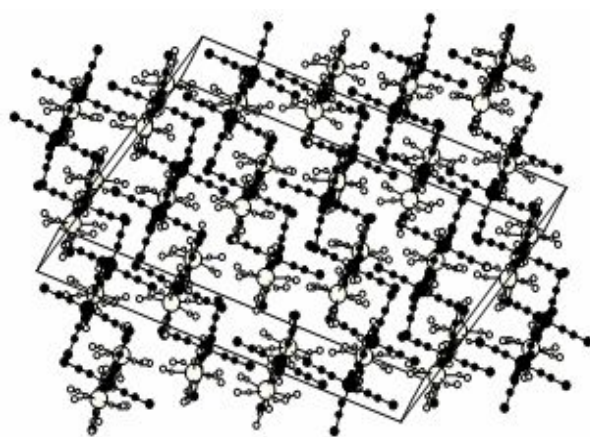
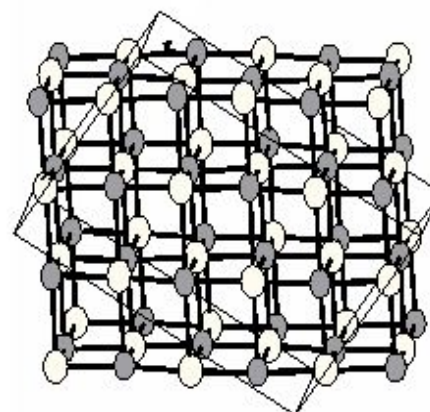


Рис.2. Упаковка структурных единиц в кристалле $[\text{Nd}(\epsilon\text{-C}_6\text{H}_{11}\text{NO})_8][\text{Cr}(\text{NCS})_6]$



(а)



(б)

Рис. 3. Кристаллическая упаковка в соединении $[\text{Er}(\epsilon\text{-C}_6\text{H}_{11}\text{NO})_8][\text{Cr}(\text{NCS})_6]$ (капролактамовые кольца опущены) (а) и мотив упаковки (б). Тонкие линии показывают края ячейки

Свойства веществ позволяют рекомендовать их к использованию в качестве термочувствительных материалов, а также как прекурсоры для низкотемпературного получения высокодисперсной смешанной оксидной керамики [1].

Список литературы

1. Черкасова Е.В. Синтез и физико-химическое исследование координационных прекурсоров для получения функциональных материалов / Е.В. Черкасова, Т.Г. Черкасова, Э.С. Татаринова, И.В. Исакова, И.П. Горюнова, А.В. Тихомирова, А.А. Бобровникова. - Матер.1-й Российско-Казахстанской конф. по химии и хим.технол. Томск, 26-29 апр. 2011 // Нац. исслед. Томск.политехн.ун-т, с.214-216.

Авторы: Черкасова Е.В., к.х.н., доцент каф. ХитНВ. Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Кузбасский государственный технический университет имени Т.Ф. Горбачева», Тел.:89069231223, e-mail: cherkasovaliza@mail.ru

УДК 54-386

Т.Г. Черкасова

ДВОЙНЫЕ КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ-ПЕРСПЕКТИВНЫЕ ПРЕКУРСОРЫ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ И НАНОКОМПОЗИТОВ

Кузбасский государственный технический университет им Т.Ф. Горбачева

Развитие новых, в том числе нанотехнологий, обеспечивается проведением планомерных фундаментальных исследований, связанных с получением, изучением строения, свойств и реакционной способности новых химических соединений - молекулярных и ионных предшественников. В качестве прекурсоров большие возможности предоставляют двойные комплексные соединения (ДКС), то есть вещества, состоящие из комплексных катионов и комплексных анионов, где центральными атомами являются разные металлы. На протяжении многих лет основным научным направлением кафедры химии и технологии неорганических веществ Института химических и нефтегазовых технологий Кузбасского государственного технического университета является синтез и исследование ДКС переходных металлов, р - элементов и лантаноидов с тиоцианатными анионами, полидентатность которых позволяет получать соединения разнообразных структурных типов и физико-химических свойств. В качестве лигандов в комплексных катионах использованы нейтральные азот- и серосодержащие органические вещества. Инертные объемные анионы удобны для прямого синтеза ионных и полимерных двойных комплексных соединений (ДКС), являющихся, в свою очередь, прекурсорами для получения функциональных материалов, в частности, термоиндикаторов и тонкодисперсных смешанных оксидных порошков, а также служить платформой, обеспечивающей благоприятные условия для формирования трехмерных надмолекулярных структур, в процессах самосборки которых активное участие принимают водородные связи [1-4]. Известно, что координационные полимеры способны переплетаться с образованием пространственно неразделимых, но химически не связанных конгломератов, кристаллы которых имеют особые физико-химические свойства [5,6].

В водных растворах комплексных анионов при взаимодействии с органическими молекулами ($p_H \leq 3$) получены соединения с внешнесферной координацией протонированных органических катионов [2-5]. Атом водорода в катионах состава $[HL_2]$ (L-органические молекулы) локализован в центре инверсии, и, таким образом, находится точно между атомами кислорода двух связанных симметричной водородной связью молекул органических лигандов (рис.1). Анионы $[Cr(NH_3)_2(NCS)_4]^-$ и $[Cr(NCS)_6]^{3-}$ имеют типичное строение. Окружение иона хрома(III) в первом случае представляет собой искаженный октаэдр, вытянутый вдоль одной из осей. Координационный полиэдр иона Cr^{3+} во втором случае - практически идеальный октаэдр. В водно-органических средах при значениях p_H , близких к нейтральному, получены ДКС, содержащие гекса(изотиоцианато)хромат(III)-, тетра(изотиоцианато)диамминхромат(III)-анионы [7-9]. Кристаллические структуры комплексов изучены методом РСА, установлено, что большинство соединений кристаллизуются в триклинной или моноклинной сингониях, определены кристаллографические характеристики веществ. Синтезированы как ионные, так и полимерные ДКС (рис.2), строение их интерпретируется на основе концепции ЖМКО [9,10].

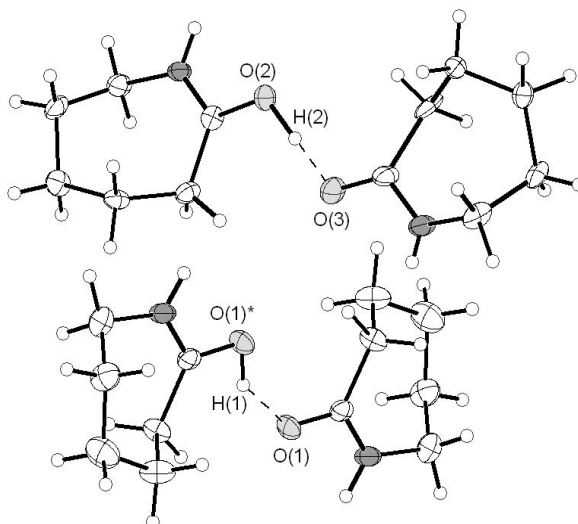


Рис.1. Независимые катионы $(HCpl_2)^+$ в $(HCpl_2)_3[Cr(NCS)_6]$

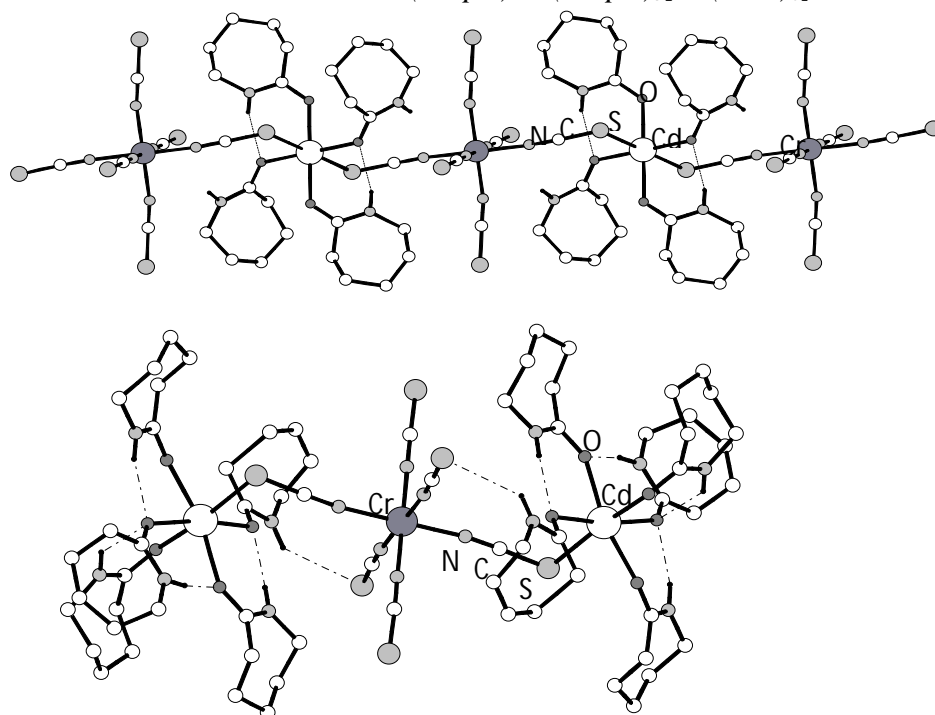


Рис.2. Структурные фрагменты в комплексе кадмия: бесконечная цепочка $\{[Cd(Cpl)_4][Cr(NCS)_6]\}^-$ и трехъядерный комплекс $\{[Cd(Cpl)_5]_2[Cr(NCS)_6]\}^+$

По данным РСА кристаллическая структура комплекса состоит из бесконечных анионных цепочек $[(Cd(\epsilon-C_6H_{11}NO)_4)(Cr(NCS)_6)]_n^-$ и трехъядерных катионных комплексов $[Cd(\epsilon-C_6H_{11}NO)_5]_2[Cr(NCS)_6]^+$, расположенных между цепочками. Анионные цепочки образуются за счет мостиковой функции двух тиоцианатных групп различных октаэдров $Cr(NCS)_6$, связанных с катионами кадмия через атомы серы, находящиеся в транс-положении. Координационное окружение кадмия дополняется до октаэдрического четырьмя атомами кислорода молекул $\epsilon-C_6H_{11}NO$. Трехъядерные катионные комплексы построены подобно анионным цепочкам, но в окружении кадмия находится только одна изотиоцианатная группа, а остальные пять координационных мест заняты молекулами $\epsilon-C_6H_{11}NO$. В кристалле анионные цепочки и катионные комплексы связаны за счет кулоновских взаимодействий. Исследования термического поведения комплексов различного строения показали, что обратимый термохромизм с изменением

окраски из светло-сиреневой в темно-зеленую при нагревании и охлаждении характерен только для ионных комплексов. Обратимый термохромный эффект установлен для гекса(изотиоцианато)хроматов(III) комплексов лантаноидов(III) с ϵ -капролактамом [11,12].

При нагревании веществ до 473-483К происходит изменение окраски комплексов из бледно-сиреневой в темно-зеленую, при охлаждении образцов окраска восстанавливается, то есть эффект изменения цвета является обратимым. Эти процессы наблюдаются визуально при нагревании образцов в препаративных условиях, они не сопровождаются изменением массы образцов. Комплексы не плавятся, выдерживают множество циклов нагревания \leftrightarrow охлаждения. Обратимое изменение окраски объясняется, по-видимому, структурными изменениями в соединениях при нагревании вследствие сильной тенденции к разупорядоченности органических лигандов. При термическом разложении соединений на воздухе образуются тонкодисперсные смешанные оксидные порошки при относительно невысоких температурах, что перспективно для получения функциональной керамики.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Черкасова Е.В., Черкасова Т.Г., Татарина Э.С. // Изв. вузов. Химия и хим. технология, 2011. Т.54.- Вып.1.- С.21-23.
2. Черкасова Е.В., Черкасова Т.Г., Исакова И.В. // Изв. вузов. Химия и хим. технология, 2011.- Т.54.- Вып.6.- С.35-38.
3. Черкасова Е.В., Патраков Ю.Ф., Трясунов Б.Г., Черкасова Т.Г., Татарина Э.С.// Журн. неорганической химии, 2009.- Т.54.- Вып.10.- С.1700-1704;
4. Черкасова Е.В., Черкасова Т.Г., Татарина Э.С. //Патент РФ № 2301974,2007.
5. Eddaoudi M., Kim J., Rosi N. et al.// Science, 2002.- V.295.- P.469-471.
6. Блатов В.А. // Журн. структ. химии, 2009.- Т.50.- Вып.1.- С.166-168.
7. Вировец А.В., Пересыпкина Е.В., Черкасова Е.В., Подберезская Н.В., Черкасова Т.Г.// Журн. структ. химии, 2009.- Т.50.- Вып.1.- С.144-155.
8. Черкасова Е.В., Вировец А.В., Пересыпкина Е.В., Черкасова Т.Г.//Журн. неорганической химии.2009.-Т.54.-Вып.2.-С.315-320.
9. Исакова И.В.,Пересыпкина Е.В., Вировец А.В., Черкасова Е.В., Черкасова Т.Г.// Журн. неорганической химии.2012.-Т.57.-Вып.5.-С.752-759.
10. Гиниятуллина Ю.Р.,Пересыпкина Е.В., Вировец А.В., Черкасова Т.Г., Татарина Э.С.// Журн. неорганической химии.2012.-Т.57.-Вып.6.-С.881-884.
11. Черкасова Т.Г., Черкасова Е.В.,Татарина Э.С. // Патент РФ № 2290648,2006.
12. Черкасова Т.Г., Черкасова Е.В. // Патент РФ № 2443707,2012.

Автор: Черкасова Татьяна Григорьевна – д.х.н., проф., директор ИХНТ. Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Кузбасский государственный технический университет имени Т.Ф. Горбачева».

Институт химических и нефтегазовых технологий,

Тел.: (384-2) 39-69-85, 89039407381; e-mail: ctg.htnv@kuzstu.ru

УДК 54

Т.М. Шевченко, И.П. Горюнова

О РОЛИ ХИМИИ В ГУМАНИТАРНОЙ ПОДГОТОВКЕ СТУДЕНТОВ

Этот материал представляет собой размышления авторов о роли химии как науки в гуманитарной подготовке студентов.

Слово «гуманитарный» означает имеющий отношение к человечеству, общественному бытию и сознанию. Гуманитарные науки – это общественные науки в отличие от естественных и технических. Традиционно химию относят к естественным наукам. А как учебная дисциплина химия относится к общетехническим и общинженерным дисциплинам. Нам представляется возможным рассматривать положение химической науки на границе естественных и общественных наук. Мы убеждены, что в процессе обучения студентов химии, можно оказывать влияние на гуманитарную составляющую в формировании молодого поколения.

Заметим, что речь идет об очень молодых людях – студентах первых курсов технического вуза всех направлений, включая нехимические специальности.

Бесспорно, что достаточно высокий уровень знаний, а также определенных навыков в области химии является важной частью общей культуры человека. Так, знания об основных физико-химических закономерностях и свойствах веществ определяют культуру поведения человека в быту, отношение к своему здоровью и к окружающему миру. Например, очевидно, что пища – это не только необходимый источник энергии для организма, но и в некоторой степени яд; лекарство не только лечит, но иногда губит; некоторые строительные материалы, выполняя основное назначение, могут выделять вредные для живых организмов вещества. Знания в области химии позволяют определить допустимые границы использования тех или иных веществ.

Химия способствует формированию мировоззрения человека. Например, такие понятия как атом, вещество, материя, закон сохранения вещества и энергии и другие понятия позволяют глубже понимать окружающий мир. Представление о строении атома, особенно если оно рассмотрено в историческом аспекте, по нашему мнению, прекрасно иллюстрирует положение о том, что процесс познания неисчерпаем как атом, а мир вечен и бесконечен.

В процессе обучения химии происходит нравственное совершенствование личности. Например, в программе курса «Химии» есть двухчасовая лекция «Химия окружающей среды», её мы начинаем со стихов в прозе о том, как может быть беспомощна природа перед деяниями человека. Надеемся, что стихи производят эмоциональное воздействие на слушателей.

На примерах показываем, что развитие химической науки и химической промышленности, а также связанных с ними других отраслей делает жизнь человека с одной стороны более комфортной, с другой стороны – пагубно воздействует на окружающий мир.

Подчеркиваем, что по мере ускорения темпов научно-технического прогресса воздействие человека на окружающий мир может оказаться критическим не только для природы, но и для самого человека.

Возникающие экологические проблемы тесно связаны не только вопросами технологии, но экономики, права, морали, эстетики, медицины, образования, и решаться могут они только комплексно и только всесторонне образованными и нравственными специалистами.

Надеемся, что в результате такого подхода к обучению будет складываться у студентов доброжелательное отношение к окружающему миру, гармоничное взаимодействие человека и окружающей среды, общества и природы.

Есть возможность по-другому посмотреть на человеческий организм, с привлечением полученных знаний по химии.

Человеческий (вообще любой живой) организм – это биохимическая система, существование которой возможно в определённых условиях. Воздействие таких факторов как температура, свет, звук, радиация, энергия окружающих людей, различных веществ неизбежно приводит к изменению в организме молекулярных структур и энергетики.

Доказано, что химические вещества (пища, лекарства, ксенобиотики) влияют на сознание, психику, характер, поведение человека, рост живых организмов.

Доказано, что энергетика положительных и отрицательных эмоций влияет на живой организм. Люди располагают энергией мощностью свыше 10^9 кВт. По сравнению с энергией Солнца (10^{23} кВт) эта величина ничтожна, но является достаточной, чтобы учитывать её влияние на другие живые организмы и на процессы, происходящие в окружающем мире.

Понятие химического равновесия можно перенести и на биосистему. При изменении вышеперечисленных факторов нарушается состояние равновесия, в системе устанавливается новое равновесие, при новых условиях. Постепенные и незначительные изменения условий существования равновесия делают незаметными изменения в живых организмах. Так происходит старение биосистемы (в частности человека), а привыкание к этим изменениям приводит к её эволюции.

При значительном или длительном незначительном воздействии на равновесную систему может наступить такой момент, когда система выходит из равновесия. Процессы становятся необратимыми, что сопровождается нарушением обмена веществ, возникновением болезней и даже преждевременным летальным исходом.

Если учитывать действие внутренних и внешних факторов и создавать благоприятные условия существования для живого организма, то открываются более широкие перспективы управления процессами, происходящими в нём. Иначе можно сказать, что здоровый образ жизни продлевает жизнь. Это тезис, который необходимо проводить в течение всего процесса обучения студентов.

В курсе «Химия» студенты знакомятся с понятием энтропия, которая отвечает за порядок в мире атомов. Можно показать, что с проблемами порядка и беспорядка мы сталкиваемся в любой области знаний, а также в мире людей. Правила порядка и беспорядка являются важнейшими элементами научного подхода к изучению физических, биологических и социальных явлений.

С вопросами порядка и беспорядка сталкиваются исследователи, разрабатывающие теории игр, изучающие законы наследственности, ведущие социологические исследования.

Ученые убедительно доказывают, что макроскопическим порядком обладают суждения людей о спортивных достижениях (измеренных в баллах), о понятии добра и красоты.

Таким образом, есть возможность незаметно перейти от темы о порядке и беспорядке (энтропия) в мире атомов к важнейшей проблеме о порядке и беспорядке в мире людей.

Стремление системы к термодинамическому равновесию, то есть, когда нет обмена энергией, это ЖИЗНЬ, а само же термодинамическое равновесие – смерть.

Не эквивалентен ли данный тезис философскому тезису «человек рождается, чтобы умереть» или «с момента рождения человека наступает его смерть».

Связывая в процессе обучения вопросы химии с биологическими, мировоззренческими, философскими и, наконец, с житейскими, подавая информацию эмоционально, воздействуя не только на разум, но и на чувства слушателей, преподавателю открывается возможность через техническую дисциплину такую как «Химия» активно участвовать в процессах формирования и совершенствования личности. И тогда почему бы не поставить науку химию хотя бы на границу между техническими и гуманитарными науками.

Авторы: Шевченко Тамара Михайловна, к.х.н., доцент кафедры химии и технологии неорганических веществ, КузГТУ, тел.: 8-960-932-5655;

Горюнова Ирина Петровна, к.х.н., доцент, кафедры химии и технологии неорганических веществ, КузГТУ тел.: 8-905-960-7873, e-mail: airingu78@mail.ru

УДК 544.3.032

Г.Т. Щечков, М.А. Тихонов, Р.С. Иванов

ВЛИЯНИЕ ВЛАЖНОСТИ НА ОКИСЛЕНИЕ АМОРФНОГО КРАСНОГО ФОСФОРА

Окисление аморфного красного фосфора (α -Р_к) (ГОСТ 8655-75) кислородом и парами воды относится к классу малоисследованных и сложных топохимических реакций, в которых с твердым телом взаимодействуют сразу два газообразных реагента О₂ и Н₂О и образуется 5 продуктов реакции: 3 конденсированных (ортофосфорная - Н₃РО₄, фосфористая - Н₃РО₃, фосфорноватистая - Н₃РО₂ кислоты) и 2 газообразных (РН₃, Н₂) [1,2]. Способность фосфора к окислению приводит к нарушению гарантированных сроков хранения и деградации физико-химических свойств композитов на его основе. Поэтому задача изучения кинетики окисления красного фосфора кислородом и парами воды вызывает не только практический, но и научный интерес.

Задачи работы – изучить кинетику накопления, концентрацию и соотношение конденсированных продуктов окисления (Н₃РО₄, Н₃РО₃, Н₃РО₂) α -Р_к в зависимости от относительной влажности (ϕ) при температуре 40 °С.

Окисление фиолетовой фракции α -Р_к (30-80 мкм, m – 4г.) вели в статических условиях в эксикаторах емкостью 1,8 литра. Фракционирование производили методом седиментации [3]. Фиксированную влажность создавали серной кислотой с концентрацией, соответствующей относительной влажности 20%, 40%, 70%, 80% и 90% [4]. Влажность 0% и 100% создавали соответственно над Р₂О₅ и водой. Эксикаторы выдерживали в термостатируемом шкафу при температуре 40 ± 1.5 °С. Через определенные промежутки времени бюксы диаметром 20мм извлекали из эксикатора, их содержимое промывали 100 мл дистиллированной водой на фильтре Шотта №5 и фильтрат анализировали на содержание фосфорных кислот [4].

Кинетика накопления кислот - продуктов окисления α -Р_к в виде общего фосфора (в пересчете на Н₃РО₄) при влажностях атмосферы 20, 40, 70, 80, 90 и 100% представлена на рисунке 1.

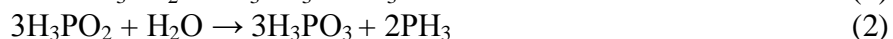
Кинетика накопления общего фосфора (рис. 1) имеет σ -образный вид при всех значениях влажности. Мы полагаем по классической кинетике, что до 4 суток процесс протекает в кинетической области, в интервале 4-5 суток – в переходной области и далее в диффузионной области.

Кинетика накопления H_3PO_2 (рис 1.) в зависимости от влажности имеет вид кривой с максимумом. При этом характерно, что чем выше относительная влажность, тем раньше наблюдается максимум. Эта закономерность обусловлена двумя причинами.

1) Кислоты фосфора, образующиеся на поверхности красного фосфора, очень гигроскопичны. Поэтому с увеличением парциального давления паров воды толщина пленки смеси кислот будет расти быстрее за счет ускорения скорости сорбции H_2O , что в свою очередь увеличивает скорость процессов окисления, протекающих с участием кислорода и паров воды. С достижением определенной толщины пленки конденсированных продуктов окисления на поверхности красного фосфора доступ кислорода к поверхности твердого реагента затрудняется и наблюдается резкое замедление процесса, т.е. окисление переходит из кинетической области в диффузионную.

2) Снижение скоростей окисления H_3PO_2 в H_3PO_3 обусловлено разбавлением растворов H_3PO_2 сорбируемой влагой. В литературе [2] указано, что H_3PO_2 на воздухе способна к медленному окислению, при этом разбавленные растворы окисляются медленнее концентрированных [5].

Максимум на кривой накопления H_3PO_2 наблюдается на 4 сутки при всех влажностях, а максимальная концентрация кислоты - при $\varphi = 100 \pm 5\%$. Резкое снижение концентрации H_3PO_2 после 4 суток вызвано преобладанием скорости реакций диспропорционирования (1) и гидратации (2) над скоростью реакции ее образования.



Следует отметить, что H_3PO_3 находится в твердом виде ($T_{\text{пл.}} = 70,7^\circ\text{C}$) [2], что так же снижает скорость окисления H_3PO_2 .

Максимальное количество H_3PO_3 наблюдается на 5 сутки окисления, затем уменьшается, что мы связываем с превращением H_3PO_3 в H_3PO_4 по реакциям (3,4). Максимальная концентрация H_3PO_3 , в отличие от H_3PO_2 , наблюдается при $\varphi = 70 \pm 5\%$. Кривые накопления H_3PO_2 и H_3PO_3 хорошо коррелируют.



Реакции (3) и особенно (4) резко ускоряются выше соответственно 60 и 130 $^\circ\text{C}$, что отмечено в работе [6] по выделению H_2 и PH_3 .

Образование H_3PO_4 в интервале (1-7 суток) протекает в кинетической области без признаков диффузионного торможения. Как и в случае с общим фосфором и H_3PO_3 , количество кислоты в зависимости от влажности проходит через максимум при $\varphi = 70 \pm 5\%$.

Наблюдаемые закономерности образования фосфорных кислот свидетельствуют наряду с работой [7], что окисление $\alpha\text{-P}_k$ начинается с участием H_2O и O_2 при этом одновременно образуются три фосфорные кислоты за счет последовательно-параллельных процессов превращения $\text{H}_3\text{PO}_2 \rightarrow \text{H}_3\text{PO}_3 \rightarrow \text{H}_3\text{PO}_4$ с выделением H_2 и PH_3 .

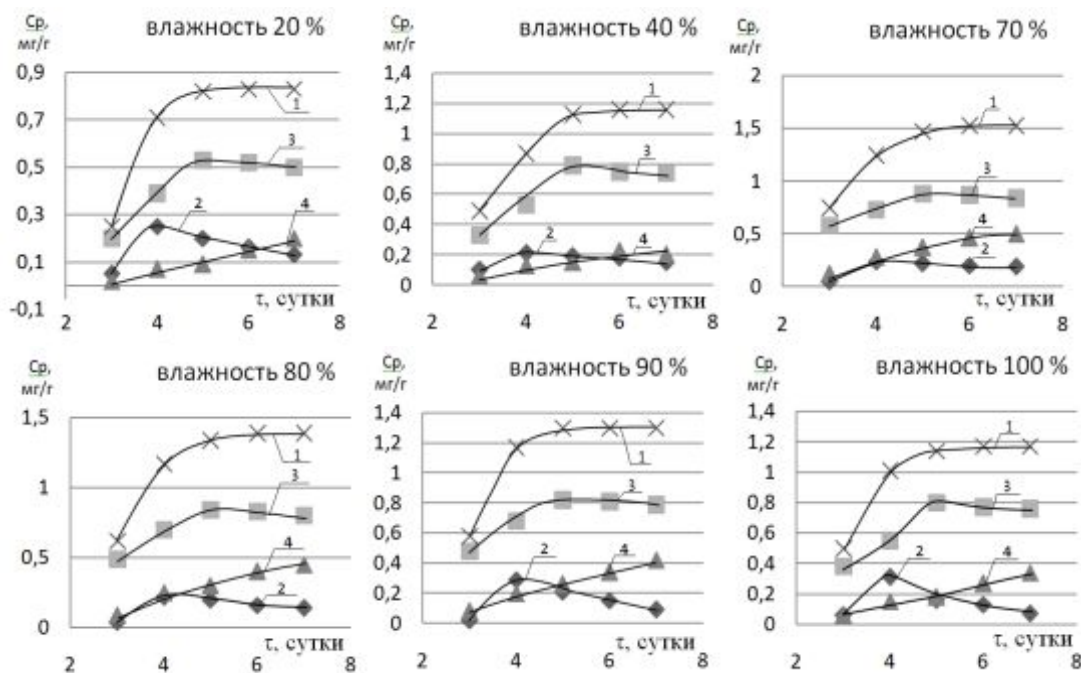


Рисунок 1. Кинетика накопления продуктов окисления $\alpha\text{-P}_k$ при 40°C в виде общего фосфора (сумма кислот в пересчете на H_3PO_4) при различных влажностях атмосферы.

1,2,3,4 – соответственно: H_3PO_4 (сумма кислот), H_3PO_2 , H_3PO_3 , H_3PO_4 .

Показано, что $\alpha\text{-P}_k$ практически не окисляется в сухой атмосфере. Прохождение кривых накопления общего фосфора через максимум при $\varphi = 70 \pm 5\%$ мы связываем с достижением точки росы для системы $\alpha\text{-P}_k$ -кислоты. Для $\alpha\text{-P}_k$, точка росы согласно расчетам, также находится в области 70% [8].

Снижение скорости окисления $\alpha\text{-P}_k$ (сумма кислот – 1) выше (60 – 75%) влажности обусловлено переходом реакции окисления в диффузионную область, где процесс лимитируется либо диффузией окислителя O_2 через пленку кислот [7], либо диффузией продуктов окисления H_2 и PH_3 через ту же пленку.

Установлено, что реакция окисления значительно ускоряется за счет участия H_2O в процессе, но лишь до определенной влажности $\varphi = 60 - 75\%$, далее с увеличением влажности скорость процесса снижается вследствие того, что образуется сплошная пленка продуктов реакции и толщина ее будет расти быстрее за счет сорбируемой воды. В итоге доступ кислорода к поверхности красного фосфора затрудняется и скорость окисления в целом снижается.

Установлено, что молярное соотношение продуктов окисления ($\text{H}_3\text{PO}_4:\text{H}_3\text{PO}_3:\text{H}_3\text{PO}_2$) на 7 сутки при влажности 70% и $T = 40^\circ\text{C}$ составляет 0,33:0,55:0,12, при дальнейшем увеличении влажности соотношение изменяется в сторону увеличения H_3PO_4 , уменьшения H_3PO_2 , а доля H_3PO_3 держится на одном уровне.

Список литературы

1. Везер В.Д. Фосфор и его соединения. – М.: Иностранная литература, 1962. – 688 с.
2. Бродский А.А., Ершов В.А., Бланкштейн В.А., Таланов Н.Д. Переработка фосфора. – Л.: Химия, 1985, 200 с.
3. Коузов П.А. Основы анализа дисперсионного состава промышленных пылей и измельченных материалов. – Л.: Химия, 1983. – 232 с.

4. Мойжес И.Б. Руководство по синтезу в производстве фосфора, фосфорной кислоты и удобрений. – Л.: Химия, 1973. – 215 с.
5. Г.Т. Шечков. Исследования термостабильности фосфороватистой кислоты // Ползуновский вестник. – 2009, № 3. С. 286-288.
6. Шечков Г.Т., Ляпин Н.С. Превращения красного фосфора при циклических термических воздействиях // Тез. докл. семинара «пластическая деформация материалов в условиях внешних энергетических воздействий». – Новокузнецк. 1988, С. 234-235.
7. Шечков Г.Т., Ройзман Е.В., Косенкова А.Н. Стадийность окисления красного фосфора на воздухе. – Тез. докл. к научно-практ. конф. «Химизация нар. хоз-ва важное условие ускорения научно-технического прогресса». Барнаул.: 1987., Ч.1., С. 28-30.
8. Чибитько В.Н., Винокуров В.М., Шечков Г.Т. Влияние влажности на окисление красного фосфора. – Тез. докл. к научно-техн. конф. «Композиты – в народное хозяйство России». Барнаул. 1997, С. 68-71.

УДК 546.05:533.9.082.74

Л.А. Рассказова, Н.М. Коротченко

СРАВНЕНИЕ СВОЙСТВ РАЗЛИЧНЫХ ИОНЗАМЕЩЕННЫХ ГИДРОКСИАПАТИТОВ, ПОЛУЧЕННЫХ ПО СВЧ-ТЕХНОЛОГИИ

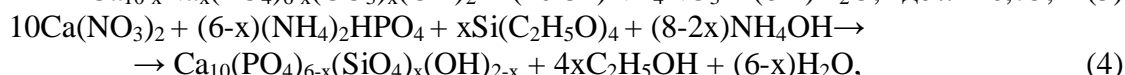
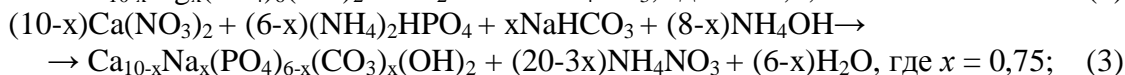
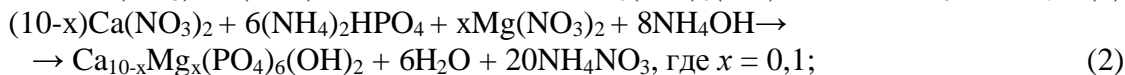
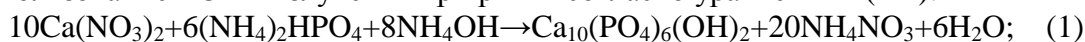
Задача создания биологически активных материалов, способных заменить костную и зубную ткани, весьма актуальна в последние годы, что связано с прогрессирующим ростом числа заболеваний опорно-двигательного аппарата и проблемами стоматологии. На сегодняшний момент наиболее распространенными биоматериалами являются различные фосфаты кальция, к главным из которых относятся апатиты кальция – $\text{Ca}_{10}(\text{ZrO}_4)_6\text{X}_2$ (ZrO_4 – 1-3-валентные анионы PO_4^{3-} , SiO_4^{4-} , SO_4^{2-} и др.; X – 1-2-валентные анионы F^- , Cl^- , OH^- , CO_3^{2-} и др.) [1] и композиты на их основе [2]. Известно, что минеральные фазы природной костной ткани, дентина и эмали содержат значительное количество биологически важных элементов, так как катионные и анионные замещения в гидроксиапатите (ГА) оказывают значительное влияние на его взаимодействие с протеинами, клетками и внеклеточными жидкостями организма [3]. При синтезе частично замещенных ГА специально вводят в его структуру некоторые ионы с целью либо компенсации заряда, либо для регулирования физико-химических свойств (например, растворимости). Таким образом, вопрос об изоморфных замещениях в гидроксиапатитах представляется весьма актуальным.

В связи с этим целью данной работы является синтез и исследование свойств ионзамещенных ГА. Были выбраны следующие гидроксиапатиты:

- магнийзамещенный (МГА). Магний играет важнейшую роль в физиологических процессах. Доказано, что МГА проявляет высокую остеокондуктивность и резорбцию (растворение) с течением времени [4];
- карбонатзамещенный (КГА). Карбонат-ион – это один из ионов, содержащихся в кости в наибольшем количестве (от 2,3 % до 8 % в зависимости от возраста кости). Установлено, что при использовании КГА увеличивается скорость биорезорбции и остеоиндукции (стимулирования образования новой кости) в организме [5];
- кремнийзамещенный (КрГА). Силикатные группы в ГА существенно повышают скорость остеогенеза *in vivo* при имплантировании керамики, при этом частичное замещение фосфатных групп силикатными уменьшает размер зерна и изменяет струк-

туру границ зерен ГА-керамики, повышает скорость ее растворения в жидкостях организма, ускоряя тем самым процесс ремоделирования по механизму осаждения ГА из внеклеточных жидкостей [6].

Синтез всех образцов ГА, МГА, КГА и КрГА проводился по жидкофазной методике с использованием СВЧ-излучения при pH 11 согласно уравнениям (1-4):



где $x = 0,1$ и $0,33$ (второе значение соответствует предельно возможному содержанию силикат-иона в ГА при условии сохранения электронейтральности).

По методике жидкофазного осаждения исходные реагенты смешивались в стехиометрических соотношениях, далее подвергались СВЧ-обработке и высушивались на воздухе при 90°C до постоя

нной массы. Таким образом получен ряд образцов 1-5 (табл. 1) ионзамещенных ГА.

Таблица 1. Условные обозначения синтезированных образцов незамещенного и ионзамещенных гидроксиапатитов

Образец гидроксиапатита	Условное обозначение
Незамещенный	Образец 1
Магнийзамещенный, $x = 0,10$	Образец 2
Карбонатзамещенный, $x = 0,75$	Образец 3
Кремнийзамещенный, $x = 0,10$	Образец 4
Кремнийзамещенный, $x = 0,33$	Образец 5

ИК-спектры поглощения оригинальных образцов (без дополнительной обработки) регистрировали на ИК-Фурье спектрометре Nicolet 6700 в диапазоне $4000-400\text{ см}^{-1}$. Морфологию поверхности образцов и дисперсность определяли по микрофотографиям, полученным на энергодисперсионном микроанализаторе QUANTEX-70 при увеличении в 3000 раз. Растворимость порошков определяли методом трилонометрического титрования иона кальция в присутствии индикатора эриохрома черного Т с аммиачным буфером.

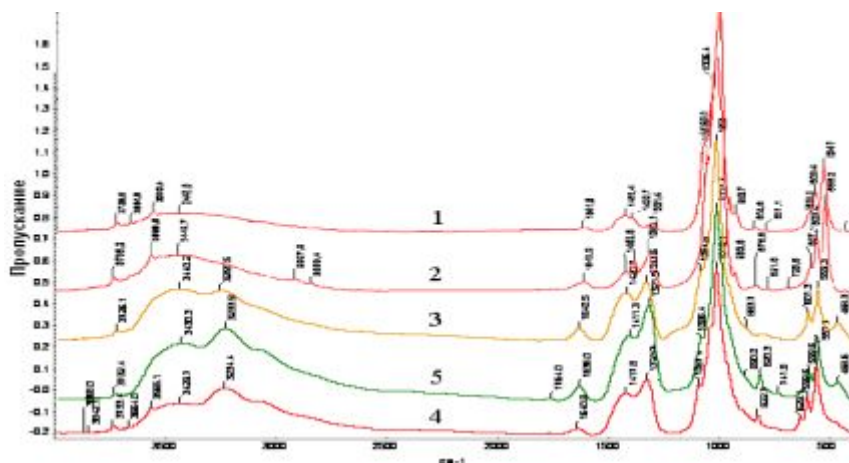


Рис. 1. ИК-спектры образцов гидроксиапатита 1-5

В ИК-спектрах всех образцов 1-5 (рис.1) определены полосы, соответствующие валентным ν_1 , ν_3 и ν_4 колебаниям фосфатных групп в интервалах волновых чисел соответственно $955-962$, $1020-1080$ и $520-660\text{ см}^{-1}$. Полосы колебаний OH^- -групп при $3440-$

3570 см^{-1} соответствуют адсорбированной воде. Также имеются полосы в интервале 1300-1650 см^{-1} , относящиеся к колебаниям связей C=O в карбонатных группах. Наличие карбонатных групп в структуре образцов 1, 2, 4 и 5 связано с адсорбцией углекислого газа из атмосферы воздуха в процессе синтеза. В ИК-спектрах образцов 4 и 5 имеется полоса, относящаяся к колебаниям SiO_4^{4-} -групп при 888 см^{-1} , но ее интенсивность низка. Видно, что при введении силикат-иона в структуру ГА увеличивается пик, соответствующий колебаниям O-H, что может быть связано с хорошей способностью силикат-ионов к гидратации.

Дисперсность синтезированных порошков определяли по микрофотографиям методом секущей при помощи программы Adobe Photoshop CS5. Образцы ГА представляют собой порошкообразную смесь агломератов размером до 500 мкм, состоящих из зерен размером около 0,5-1 мкм. Распределение частиц для всех образцов гидроксиапатита является одномодальным; пики локализованы во всех образцах в области 0,5-1 мкм. Анализ найденных значений дисперсности порошков ГА позволяет сделать вывод о том, что модифицирование его структуры биологически активными ионами не оказывает существенного влияния на дисперсность выделенных порошков.

Рассчитанные значения растворимости (ПР), а также средние рассчитанные (из трех параллельных) значения рПР и доверительные интервалы для них с надежностью 95 % приведены в таблице 2.

Таблица 2. Значения растворимости образцов 1-5 в воде при pH=7, T=20°C, I = 0,1

Образец ГА	ПР	рПР
Образец 1	$2,4 \cdot 10^{-61}$	$60,8 \pm 3,5$
Образец 2	$2,1 \cdot 10^{-48}$	$47,8 \pm 4,4$
Образец 3	$4,2 \cdot 10^{-58}$	$57,4 \pm 3,2$
Образец 4	$3,4 \cdot 10^{-51}$	$50,3 \pm 6,1$
Образец 5	$3,9 \cdot 10^{-53}$	$52,4 \pm 5,3$

Видно, что модифицирование гидроксиапатита различными ионами значительно (~ на 3-13 порядков) увеличивает растворимость порошка в воде, что, по-видимому, связано с микронапряжениями и деформациями, возникающими в кристаллической решетке ГА при введении иона с большим или меньшим радиусом.

Выводы

Проведен жидкофазный синтез ион-(магний-, карбонат-, кремний-) замещенных порошков гидроксиапатита с использованием СВЧ-излучения. Определены морфология, дисперсность, растворимость и характер связей в структуре порошков ГА. Методом ИК-спектроскопии установлено, что синтезированные образцы имеют все связи, характерные для природного гидроксиапатита. Показано, что введение биологически активных ионов значительно увеличивает растворимость порошков в воде при pH 7 и I = 0,1, но при этом не оказывает особого влияния на величину их дисперсности.

Список литературы:

1. Данильченко С.Н. Структура и свойства фосфатов кальция с точки зрения биоминералогии и биоматериаловедения // Вісник СумДУ. Серія Фізика. Математика. 56 механіка, 2007. – № 2. – С. 103–110.
2. Баринов С.М. Керамические и композиционные материалы на основе фосфатов кальция для медицины // Успехи химии, 2010. – №79. – С. 15–32.
3. Бакунова Н.В., Фомин А.С., Фадеева И.В., Баринов С.М. Нанопорошки кремнийсодержащих гидроксиапатитов // Журнал неорганической химии, 2007. – Т. 52, № 10. – С. 1594–1599.

4. *Фадеева И.В., Шворнева Л.И., Баринев С.М., Орловский В.П.* Синтез и структура магнийсодержащих гидроксилпатитов // Журн. неорг. материалы, 2003. – Т.39, №9. – С.1102–1105.
5. *Филиппов Я.Ю., Е.С. Климашина, В.И. Путляев и др.* Получение композиционных материалов на основе карбонатзамещенного гидроксипатита // Перспективные материалы, 2011. – Т.12. – С.224–231.
6. *Porter A.E.* Nanoscale characterization of the interface between bone and hydroxyapatite implants and the effect of silicon on bone apposition // J. Micron, 2006. – № 37. – P. 681–688.

Авторы: Рассказова Людмила Алексеевна, аспирант 1 года обучения, ХФ НИ ТГУ, каф. неорг. химии

Коротченко Наталья Михайловна, к.х.н., доцент каф. неорг. химии НИ ТГУ

Национальный Исследовательский Томский Государственный Университет

E-mail: ly_2207@mail.ru

УДК 546.05

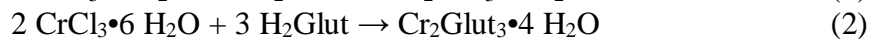
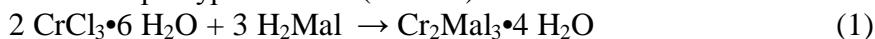
Д.Ю. Гринюк

СИНТЕЗ КОМПЛЕКСОВ ХРОМА(III) С ЯБЛОЧНОЙ, ГЛУТАМИНОВОЙ И АМИНОУКСУСНОЙ КИСЛОТАМИ

Для современной неорганической химии и материаловедения весьма актуальными задачами являются не только синтез новых видов веществ и материалов, но и модифицирование свойств уже полученных материалов и веществ.

Недостатки некоторых важных элементов, таких как хром, способствуют развитию определенным болезням [1,2]. Дефицит хрома может быть следствием диеты с низким содержанием хрома, возраст, беременность, высокий уровень глюкозы и стресс [3,4]. Так же дефицит хрома у людей и животных приводит к нарушению толерантности к глюкозе, повышенный уровень глюкозы в крови, гиперхолестеринемия и развитие бляшек аорты [5]. Но хром плохо усваивается в организме и поэтому требуется разработка синтеза хрома с органическими лигандами, которые, после исследования на *in vivo* и *in vitro* должны разрешить эту проблему.

По изученным материалам и опыта синтеза комплексных соединений составили методику синтеза данных солей хрома(III). Методика получения малата, глутамината и глицината хрома(III) основана на трех уравнениях (схемах) соответственно:



Навеску $\text{CrCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ растворяем в 10 мл H_2O , навеску кислоты разбавляем в 10 мл H_2O и доводим pH~4,0 водным аммиаком ($\text{H}_2\text{O} : \text{NH}_4\text{OH} = 1:2$) при постоянном перемешивании. Затем по каплям вносим в раствор хлорида хрома(III) раствор кислоты, перемешивая и доводим pH до 4 (в смеси общий объем 20 мл). Переливаем в выпарительную чашку и выпариваем на водяной бане на половину и измеряем pH. После охлаждения измеряем pH (~1) и доводим до pH 3,5 (раствор выдерживаем до установления равновесия). Высаливание: добавляем к смеси 35 мл спирта (этанол) и 20 мл уксуса. Прозрачный маточник сливаем, а осадок промываем этанолом. Оставляем сушиться на воздухе.

Термический анализ проводим путем сушки соли в бюксе при 120°С 3 часа, затем переносим в тигель и прокаливаем при 800°С. Рассчитываем процентное содержание H₂O, Cr₂O₃ и лиганда кислоты (по разности). Данные синтеза и анализа солей хрома(III) представлены в табл. 1.

Таблица 1. Данные анализа солей хрома (III) с яблочной, глутаминовой и аминоксусной (H₂Mal, H₂Glut, HGlyc) кислотами.

Соединения	H ₂ O, %		Cr ₂ O ₃ , %		Лиганд, %	
	Найдено по нагреву при 120° и по ТГ	Вычленно	Найдено по нагреву при 120° и по ТГ	Вычленно	Найдено (по разности)	Вычленно
Cr ₂ Mal ₃ *4 H ₂ O	11,30; 12,8	12,58	11,30; 12,8	26,56	70,91	69,24
Cr ₂ Glut ₃ *4 H ₂ O	12,20;	11,77	12,20;	24,86	71,93	71,21
CrGlyc ₃ *2 H ₂ O	11,50;	11,60	11,50;	24,50	72,95	71,63

Для выявления характера связи исследуемых солей хрома(III) с органическими кислотами: яблочной, глутаминовой и аминоксусной, был проведен ИК спектроскопический анализ, так же были сняты ИК-спектры соответствующих кислот. Образцы малата хрома глутамината хрома, глицината хрома и кислот снимали на спектрофотометре Nicolet 6700. Степень заполнения навесок солей составила не более 0,05 г.

Таблица 2. Отнесение полос поглощения ИК-спектров яблочной, глутаминовой, аминоксусной кислот и солей хрома(III) (малат, глутаминат и глицинат хрома)

Функциональная группа	ν, см ⁻¹					
	H ₂ Mal	Cr ₂ Mal ₃	H ₂ Glut	Cr ₂ Glut ₃	HGlyc	CrGlyc ₃
–COO ⁻	1681,8	1556,3	1510,3	1583,8	1606,0	1580,1
Cr–O–	-	601,6	-	598,0	-	591,7
H ₂ O	-	3182,6	-	3043,3	-	3027,1
–CH–OH	1358,9	1320,7	-	-	-	-
C–N (RNH ₂)	-	-	1150,6	1148,0	1111,2	1117,9
N–H (RNH ₂)	-	-	909,4	906,7	864,5	870,1

Из табл. 2 видно, что на ИК - спектрах глутамината хрома, глицината хрома и малата хрома наблюдается исчезновение колебания –O–H (полосы поглощения карбоксильной группировки у кислот находятся в интервале 1710 – 1550 см⁻¹) и появление колебания группы COO⁻ (полосы поглощения 1556,3; 1583,8 и 1580,1 см⁻¹ соответственно). Так же нет доказательства связи Cr–N, но появляются пики, соответствующие образованию связи металл–кислород. Это доказывает образование химической связи хрома с депротонированными группами кислот (полосы поглощения 601,6; 598,0 и 591,7 см⁻¹ соответственно). Так же на ИК-спектрах солей хрома присутствует область полос поглощения от 3500 до 2500 см⁻¹, что указывает на наличие кристаллизационной воды.

Список литературы

1. Оганян А.А., Неелова О.В. Биологическая роль хрома, применение дихромата калия в фармацевтическом анализе // Успехи современного естествознания, 2011. – № 8 – С. 227-227.
2. Михеев М.И. Хром и его соединения. Вредные химические вещества. Неорганические соединения элементов V–VIII групп. – Л.: Химия, 1989. – С. 297–313.
3. Simonoff M., Llabador Y., Hamon C., Peers A.M., Simonoff G.N. Low plasma chromium in patients with coronary artery and heart diseases // Biol. Trace Elem. Res., 1984.– V.6. – P. 431.

4. Mertz W. Chromium occurrence and function in biological systems // *Physiol. Rev.*, 1969. – № 49. – P. 163.

5. Anderson R. Chromium Metabolism and Its Role in Disease Processes in Man // *Physiol. Biochem.*, 1986. – V. 4. – P. 31.

Автор: Гринюк Диана Юрьевна, лаборант-исследователь на кафедре неорганической химии ХФ НИ ТГУ Национальный Исследовательский Томский Государственный Университет г. Томск, проспект Ленина 36, 634059; E-mail: trane_999@mail.ru

УДК 543.544.45

Е.А. Пахнутова, Ю.Г. Слизов

**СИНТЕЗ И ФИЗИКО - ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИХ СОРБЕНТОВ НА ОСНОВЕ СИЛИКАГЕЛЕЙ,
МОДИФИЦИРОВАННЫХ ХЕЛАТАМИ МЕТАЛЛОВ**

Создание новых хроматографических материалов, отличающихся улучшенными структурно-сорбционными и аналитическими характеристиками, является одним из направлений развития газовой хроматографии на современном этапе, как метода качественного и количественного анализа объектов природного и антропогенного происхождения.

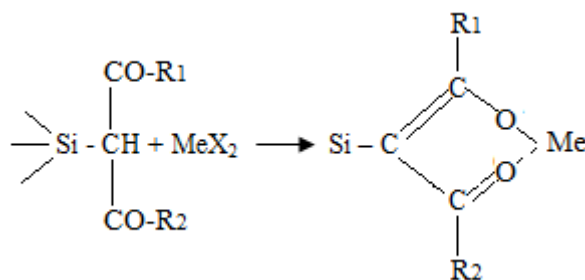
Среди модификаторов поверхности особенно выделяются координационные соединения хелатного типа. Так, склонность хелатов к проявлению различных специфических межмолекулярных взаимодействий сорбент - сорбат, а также значительная термическая стабильность по сравнению с обычными координационными соединениями, делает их перспективными для получения многофункциональных высокоселективных сорбентов и неподвижных фаз.

Использование данных материалов в газохроматографической практике позволяет значительно расширить круг аналитических возможностей метода при решении задач разделения сложных смесей органических соединений и открывает дополнительные перспективы их применения для сорбционного концентрирования микропримесей. В связи с этим особую актуальность приобретает создание сорбентов, модифицированных внутрикомплексными соединениями, и изучение их структурных, сорбционных и хроматографических характеристик, а также физико-химических закономерностей их взаимодействия с сорбатами различного типа в процессе газохроматографического разделения. Отсутствие достаточного количества данных о характере изменения свойств сорбентов в зависимости от типа хелата, условий модифицирования и обоснованных выводов о диапазоне возможностей направленного изменения свойств таких материалов определяет необходимость их детального систематического исследования.

В работе представлен способ синтеза хелатсодержащих хроматографических сорбентов с привитыми слоями ацетилацетоната никеля, никель – малонового и ацетоксусного эфиров методом последовательной сборки на поверхности носителя через стадию хлорирования силикагелей.

В качестве матрицы были использованы силикагели марок Силохром С-120 и Силипор 200, выбор которых обусловлен рядом их преимуществ перед органополимерными сорбентами, в числе которых устойчивость к механическим, термическим и химическим воздействиям. Их поверхность покрыта гидроксильными группами, которые в значительной степени обуславливают способность к целенаправленному модифицированию.

Активацию (гидроксילирование) поверхности силикагелей проводили кипячением в разбавленной азотной кислоте в течение 2 часов с последующей сушкой при 200 °С в течение 6 часов. Хлорировали поверхность сорбентов с использованием хлористого тионила SOCl_2 в присутствии хлористого метилена. Избыток растворителя отгоняли при пониженном давлении. В качестве лигандов - модификаторов использовали ацетилацетон, ацетоуксусный и малоновый эфиры, при этом для проведения химической реакции на поверхности сорбента, были синтезированы их натриевые соли. На стадии введения лиганда полученные натриевые соли растворяли в диметилформамиде (ДМФА) и наносили на поверхность хлорированного силикагеля путем постепенного испарения летучего растворителя из раствора. Данный метод обеспечивает наиболее равномерное покрытие поверхности носителя. На заключительном этапе модифицированный носитель обрабатывали этанольным раствором хлорида никеля. Структура синтезированного сорбента представлена следующим образом:



Исследованы структурные и хроматографические свойства полученных сорбентов физико-химическими методами:

- определена удельная поверхность полученных образцов; показано, что при нанесении хелата удельная поверхность и пористость сорбентов уменьшается;
- методом ИК - спектроскопии доказано закрепление комплексов на поверхности силикагелей;
- по результатам термического анализа определена термическая устойчивость закрепленных на поверхности комплексов и интервал рабочих температур полученных сорбентов;
- растровой электронной микроскопией рассмотрено распределение модифицирующих хелатов на поверхности Силохрома С – 120 и Силипора 200.

Проведена сравнительная оценка полярности данных сорбентов с использованием коэффициентов полярности Роршнайдера и термодинамических параметров тестовых соединений, которая позволяет сделать более детальные заключения о характере межмолекулярных взаимодействий и селективности. Определены относительные параметры удерживания и индексы Ковача для соединений различных классов, а также влияние природы и количества модифицирующих хелатов на диффузионные процессы.

Показана возможность использования полученных хроматографических материалов в широком интервале температур от 40 до 250 °С для газохроматографического разделения насыщенных, олефиновых и ароматических углеводородов, спиртов, альдегидов, кетонов и других типов органических соединений.

Автор: Пахнутова Евгения Андреевна: аспирант

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Национальный исследовательский Томский государственный университет». Российская Федерация, 634050, г. Томск, пр. Ленина, 36.

E-mail: kirichenkozhenya160189@yandex.ru

СЕКЦИЯ 2

ХИМИЯ И ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ
И МАТЕРИАЛОВ

УДК 547.39+544.424.2

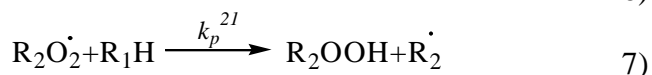
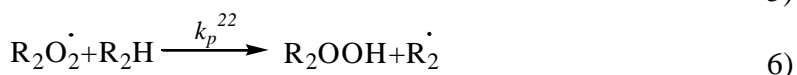
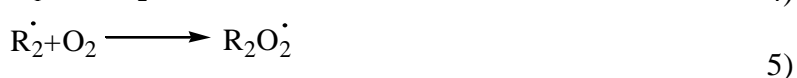
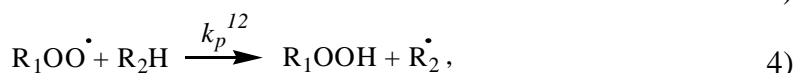
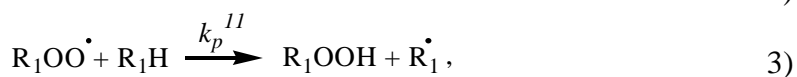
Г.Г. Боркина, Ю.В. Непомнящих, А.Л. Перкель

ОЦЕНКА РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ НЕКОТОРЫХ
 α,β -НЕНАСЫЩЕННЫХ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ И ИХ ЭФИРОВ
МЕТОДОМ МАЛЫХ ДОБАВОК

Образование α,β -ненасыщенных кислот и их эфиров в процессах жидкофазного окисления насыщенных углеводородов и их кислородных производных молекулярным кислородом связано с вовлечением в радикально-цепной процесс насыщенных карбоновых кислот и их эфиров происходит при окислении по β -СН-связям [1-3]. В условиях радикально-цепного процесса возможны дальнейшие превращения α,β -ненасыщенных кислот и их эфиров, в том числе и по радикально-цепному механизму.

Цель настоящей работы – оценка на примере *транс*-2-гексеновой кислоты и метил-*транс*-2-гексеноата реакционной способности СН-связей α,β -ненасыщенных кислот и их эфиров по отношению к кумилпероксирадикалу.

Для решения поставленной задачи был использован метод малых добавок [4]. Его применение для случая непредельных соединений наиболее предпочтительно, поскольку он позволяет избежать присутствия высоких концентраций гидропероксидных групп, способных взаимодействовать с двойными связями. Процесс соокисления малой добавки органического соединения (R_2H) и кумола (R_1H) может быть представлен кинетической схемой [4]:



Если измерить расходование R_2H и скорость окисления (V_v) бинарной смеси ($[R_1H]+[R_2H]$) (при $[R_1H] \gg [R_2H]$), то величину константы скорости продолжения цепей при этом можно рассчитать по известному уравнению [5]:

$$k_p^{12} = \frac{k_p^{11}[R_1H]\ln([R_2H]_t/[R_2H]_0)}{2([R_2H]_0 - [R_2H]_t) - AV_v}, \quad (11)$$

где $A = \frac{2[1 - \exp(-k_d t/2)]}{k_d}$; t – время реакции, с; k_p^{11} – константа скорости взаимодействия

пероксирадикала $R_1OO\cdot$ с R_1H , л/(моль·с), для изопропилбензола $k_p^{11} = 1.4$ [6]; $[R_1H]$ – начальная концентрация вещества R_1H (изопропилбензола), М; $[R_2H]_0$ и $[R_2H]_t$ – начальная и текущая концентрации малой добавки, М.

Опыты по окислению изопропилбензола в присутствии малых добавок *транс*-2-гексеновой кислоты и её метилового эфира проводили при 348 К, в качестве инициатора использовали АИБН. Концентрация изопропилбензола составляла $[R_1H] = 7,2$ М, за расходованием малой добавки следили путём измерения её концентрации. Экспериментальные данные, необходимые для расчёта константы скорости продолжения цепей при соокислении *транс*-2-гексеновой кислоты или её метилового эфира с кумолом приведены в табл. 1 и 2.

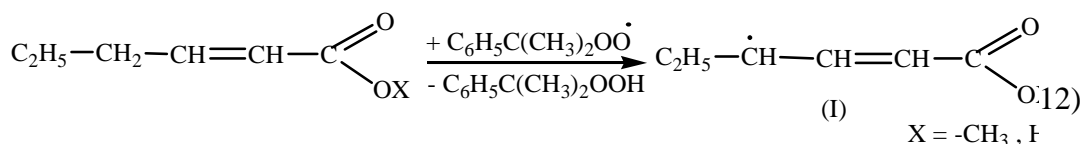
Таблица 1. Данные опытов соокисления кумола с *транс*-2-гексеновой кислотой

№	Время окисления, мин	$[АИБН] \times 10^2$, М	$[R_2H] \times 10^2$, М	Расход R_2H , %	$V_v \times 10^5$, моль/л×сек	k_p^{12} , л/ моль×сек
1	85	5	4,2	25	5,98	11,26
2	30	8	4,9	11	6,78	10,76
3	45	6	3,0	12	5,10	10,68
4	30	8	2,5	12,5	7,88	10,23
5	40	5	2,1	13	6,80	10,52
$k_p^{12} \text{ ср} \pm \Delta$, л/ моль×сек (n=5, P=0,95)						10,7±0,5
s_r						0,04

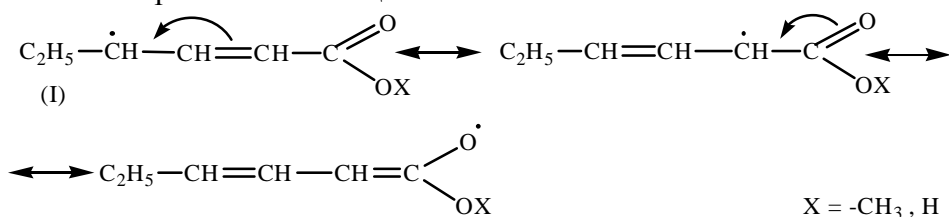
Таблица 2. Данные опытов соокисления кумола с метиловым эфиром *транс*-2-гексеновой кислотой

№	Время окисления, мин	$[АИБН] \times 10^2$, М	$[R_2H] \times 10^2$, М	Расход R_2H , %	$V_v \times 10^5$, моль/л×сек	k_p^{12} , л/ моль×сек
1	80	8	6,06	9,6	6,08	3,70
2	95	5	6,06	14	4,62	6,40
3	100	2	6,06	11	3,23	6,80
4	80	8	2,90	20	7,48	7,14
5	90	5	2,90	14	5,92	5,15
6	100	2	2,90	6	4,05	2,92
$k_p^{12} \text{ ср} \pm \Delta$, л/ моль×сек (n=6, P=0,95)						6,4±1,4
s_r						0,14

Если предположить, что окисление *транс*-2-гексеновой кислоты и метил-*транс*-2-гексеноата происходит преимущественно по СН-связям в α -положении к двойной связи:



то парциальные константы скорости взаимодействия кумилпероксирадикалов с этими СН-связями составят (5,4±0,2) л/моль×сек и (3,2±0,7) л/моль×сек для кислоты и эфира соответственно. Парциальная константа α-СН-связи в молекуле циклогексена при этой же температуре составляет 1,8 [7]. Это свидетельствует о том, что функциональные группы в изучаемых соединениях повышают реакционную способность СН-связей в α-положении к двойной связи. Вероятно, это связано с дополнительной стабилизацией углеродцентрированного радикала (I) за счёт участия карбоксильной и сложноэфирной групп в его мезомерной стабилизации:



При этом полученные данные (табл. 1 и 2) показывают, что активирующее воздействие карбоксильной группы выше, чем сложноэфирной.

Список литературы

1. *Непомнящих, Ю.В.* Образование пероксида водорода при окислении карбонилсодержащих соединений по β-СН-связям / Ю.В. Непомнящих, И.М. Носачёва, А.Л. Перкель // Кинетика и катализ. - 2004. - Т.45, № 5. - С. 814-821.
2. *Непомнящих, Ю.В.* Реакционная способность СН-связей метилгексаноата по отношению к трет-бутилпероксирадикалу / Ю.В. Непомнящих, С.В. Пучков, А.Л. Перкель, О.И. Арнацкая // Кинетика и катализ. - 2012. - Т.53. - № 2. - С.163-169.
3. *Непомнящих, Ю. В.* Идентификация и количественное определение продуктов инициированного пероксидом кумила окисления бутановой кислоты / Ю. В. Непомнящих, Г.Г. Боркина, С. В.Пучков, А. Л. Перкель // Вестник КузГТУ. - 2011. - № 2. - С. 81-90.
4. *Опейда И. А.* Определение константы скорости реакции взаимодействия пероксирадикала с молекулами органических соединений / И. А. Опейда, В. И. Тимохин, М. А.Симонов, А. М. Романцевич // Кинетика и катализ. - 1983. - Т.24. - № 6. - С.1499 - 1503.
5. *Акимов, А.А.* Реакционная способность 2-гидроксициклогексанонона по отношению к кумилпероксирадикалу / А.А. Акимов, А.Л. Перкель // Ползуновский вестник. - 2009. - №3. - С. 63-66.
6. *Кучер, Р.В.* Совместное окисление циклогексана и некоторых органических соединений / Р.В. Кучер, В.И. Тимохин, Н.А. Кравчук, А.П. Покуца, Р.И. Флонт, Д.С. Луцик // Нефтехимия. - 1987. - Т. 27, № 5. - С. 661-668.
7. *Landolt-Börnstein.* Radical Reaction Rates in Liquids. Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology. New Series. Group 2 (Atomic and Molecular Physics) / Ed. H. Fischer. - Berlin: Springer-Verlag, Vol. 13.Subv. d, 1984. - 431p.

Авторы: Боркина Галина Глебовна, ведущий инженер каф. технологии основного органического синтеза КузГТУ, Тел. 3842-39-63-35.

Непомнящих Юлия Викторовна, к.х.н., доцент каф. технологии основного органического синтеза КузГТУ, Тел. 3842-39-63-35.

Перкель Александр Львович, д.х.н., профессор каф. технологии основного органического синтеза КузГТУ, Тел. 3842-39-63-35 e-mail: pal.toos@kuzstu.ru.

УДК 547.39+547.462.3+54.062

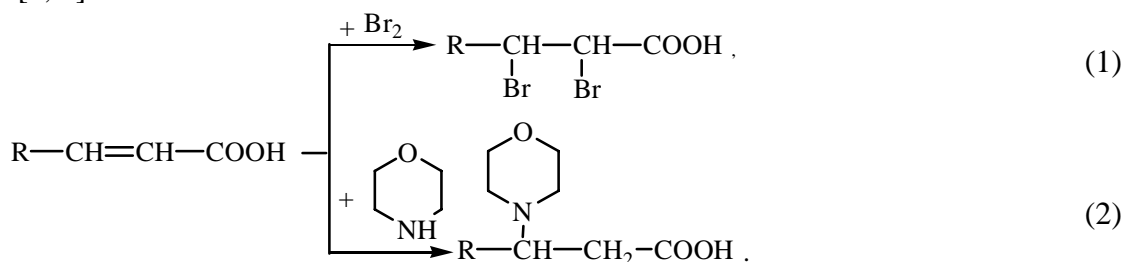
Г. Г. Боркина, А. Л. Перкель

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МОРФОЛИНОВЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ДЛЯ ГАЗОХРОМАТОГРАФИЧЕСКОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ α,β -НЕНАСЫЩЕННЫХ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ

α,β -Ненасыщенные карбоновые кислоты целевые и промежуточные продукты органического синтеза. Они, в частности, образуются в процессах жидкофазного окисления насыщенных органических соединений молекулярным кислородом [1]. Их количественное определение в составе реакционных смесей затруднено из-за низкого относительного содержания. Если использовать метод газожидкостной хроматографии (ГЖХ), то предпочтителен предварительный перевод карбоксильных групп в сложноэфирные, например, путём метилирования. Для этой цели в случае насыщенных карбоновых кислот используют диазометан, поскольку его применение позволяет избежать переэтерификации присутствующих в реакционной среде сложных эфиров [2].

При попытке превращения α,β -ненасыщенных кислот (*транс*-2-гексеновой, *транс*-2-бутеновой, пропеновой, *цис*- и *транс*-бутендиовых) в метиловые эфиры было обнаружено непредвиденное снижение выхода эфиров при увеличении времени обработки, связанное с образованием пиразолиновых производных [3].

Было показано, что задача количественного получения производных для ГЖХ может быть достигнута после трансформаций двойной связи с образованием дибром- или морфолиновых производных, которые известны в органическом функциональном анализе [4, 5].



Оба подхода дают близкие результаты при определении 2-бутеновой кислоты. Однако, *цис*- и *транс*-бутендиовые кислоты оказались недостаточно реакционноспособными к электрофильной атаке в реакции (1). В тоже время количественное присоединение наблюдалось в случае применения нуклеофильного реагента – морфолина (реакция (2)).

Методика получения морфолиновых производных α,β -ненасыщенных карбоновых кислот. Для определения продолжительности перевода α,β -ненасыщенной кислоты в её морфолиновое производное, к аликвотной части пробы (10 мл), содержащей $1 \div 20 \times 10^{-6}$ моль α,β -ненасыщенной карбоновой кислоты, добавляли раствор внутреннего стандарта в морфолине (10 мл) и 0.4 мл смеси (1:1) уксусная кислота – вода. Реакционную смесь выдерживали при 100 °С и периодически отбирали пробы по 1 мл. Пробы обрабатывали эфирным раствором диазометана до устойчивой желтой окраски.

Затем в реакционную смесь добавляли 0,7 мл воды. Верхний эфирный слой отделяли, сушили безводным MgSO_4 , при необходимости концентрировали в вакууме водоструйного насоса. Соответствующее морфолиновое производное определяли методом ГЖХ. Из зависимости выхода морфолинового производного от времени обработки определяли время полноты превращения непердельной кислоты.

Результаты определения методом ГЖХ ряда непердельных кислот в виде морфолиновых производных в растворах известной концентрации, представленные в таблице, свидетельствуют о правильности разработанной методики.

Таблица. Результаты определения α,β -ненасыщенных карбоновых кислот морфолиновым методом ($n=8$, $P=0.95$)

Непердельная кислота	Введено ($\bar{x} \pm \Delta x$) $\times 10^3$, М	Найдено ($\bar{x} \pm \Delta x$) $\times 10^3$, М	s_r	Условия ГЖХ-определения
<i>цис</i> -бутендиовая	1.032 \pm 0.008	1.06 \pm 0.04	0.05	Колонка с 5% силикона SP-2100 на хроматоне N-AW- супер.
	1.984 \pm 0.013	1.97 \pm 0.08	0.05	
<i>транс</i> -бутендиовая	0.103 \pm 0.001	0.101 \pm 0.004	0.05	
	1.992 \pm 0.013	1.94 \pm 0.07	0.04	
<i>транс</i> -2-гексеновая	0.101 \pm 0.001	0.102 \pm 0.004	0.05	Колонка с 5 % силикона ХЕ-60 на хроматоне N-супер.
	0.203 \pm 0.002	0.203 \pm 0.007	0.04	
<i>транс</i> -2-бутеновая	1.011 \pm 0.008	0.99 \pm 0.03	0.04	
	1.933 \pm 0.013	1.96 \pm 0.07	0.04	
пропеновая	0.499 \pm 0.004	0.497 \pm 0.016	0.04	

Одним из достоинств методики является то, что трансформация двойной связи приводит к существенному увеличению температур кипения и времени удерживания метиловых эфиров морфолиновых производных α,β -ненасыщенных карбоновых кислот по сравнению с метиловыми эфирами соответствующих насыщенных кислот, продуктами окисления которых являются α,β -ненасыщенные кислоты [1]. Это обстоятельство также позволяет существенно концентрировать анализируемый образец без потери представительности пробы и тем самым повысить более чем на порядок чувствительность методики. Кроме того, классический морфолиновый метод не позволяет определять морфолиновые производные, обладающие слабыми основными свойствами. Так в случае с *цис*- и *транс*-бутендиовыми кислотами, образующийся третичный аминный азот находится в α -положении к карбоксильной группе, что снижает основность продукта. При переходе к ГЖХ определению основность морфолинового производного не играет роли.

Хотя морфолин реагируют с присутствующими в составе продуктов окисления кислородсодержащими соединениями [4], однако эти реакции не приводят к производным α,β -ненасыщенных кислот и, следовательно, не влияют на результаты определения. Поэтому разработанную методику можно использовать для определения индивидуальных α,β -ненасыщенных кислот в многокомпонентных смесях продуктов разнообразных органических синтезов.

Список литературы

1. *Непомнящих, Ю.В.* Образование пероксида водорода при окислении карбонилсодержащих соединений по β -СН-связям / Ю.В. Непомнящих, И.М. Носачёва, А.Л. Перкель // Кинетика и катализ. - 2004. - Т.45, № 5. - С. 814-821.
2. *Горяев, М.И.* Справочник по газожидкостной хроматографии органических кислот / М. И. Горяев, Н. А Евдакова.- Алма-Ата: Наука, 1977.- 551с.

3. Боркина, Г.Г. Особенности газохроматографического определения α,β -ненасыщенных карбоновых кислот / Г.Г. Боркина, Ю.В. Непомнящих, А.Л. Перкель // Журн. аналит. химии. - 2009. - Т. 61, № 11. - С.1148-1153.
4. Сиггиа, С. Количественный органический анализ по функциональным группам / С. Сиггиа, Дж.Г. Ханна. - М.: Химия, 1983. - 672 с.
5. Критчфилд, Ф. Анализ основных функциональных групп в органических соединениях. - М.: Мир, 1965.-207с.

Авторы: Боркина Галина Глебовна, ведущий инженер каф. технологии основного органического синтеза КузГТУ, Тел. 3842-39-63-35.

Перкель Александр Львович, д.х.н., профессор каф. технологии основного органического синтеза КузГТУ, Тел. 3842-39-63-35 pal.toos@kuzstu.ru.

УДК 547

С.Г. Воронина, А.Л. Перкель, О.А. Ревков, Т.Ф. Шумкина, А.В. Чернецова

РОЛЬ РЕАКЦИИ БАЙЕРА – ВИЛЛИГЕРА В ПРОЦЕССАХ ЖИДКОФАЗНОГО ОКИСЛЕНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

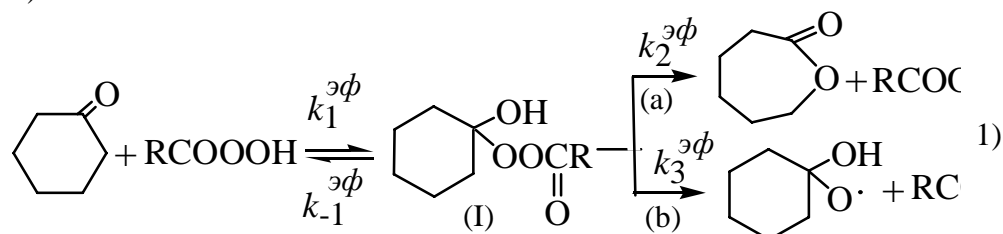
Реакция Байера – Виллигера – окисление карбонильных соединений перокси-кислотами – широко используемая в органическом синтезе для получения сложных эфиров и лактонов [1], была одной из первых реакций, с помощью которых пытались объяснить химизм образования сложных эфиров в процессах окисления органических соединений. Но лишь в 90-е годы прошлого века было экспериментально доказано, что реакция Байера – Виллигера ответственна за образование основного количества эфиров первичных спиртов при окислении соединений с открытой цепью и лактонов при окислении циклоалканов [2,3].

Реакция Байера – Виллигера, относится к числу наиболее известных синтетических методов, достаточно хорошо изучена и её значимость как синтетического метода непрерывно возрастает [1]. Вместе с тем, адаптировать данные, полученные в синтетических работах, для объяснения процессов эфиروобразования в реакциях окисления не всегда удаётся. Главная цель синтетических работ – повышение выхода сложного эфира – противоположна задаче снижения выхода побочных сложноэфирных продуктов в реакциях жидкофазного окисления. Это приводит к тому, что синтезы сложных эфиров (или чаще лактонов) ведут в полярных средах с применением сильных пероксикислот и эффективных катализаторов, позволяющих добиться максимального превращения субстрата в относительно мягких условиях. Напротив, реакции окисления алканов и циклоалканов протекают в неполярных средах, как правило, в присутствии соединений металлов переменной валентности. Образующиеся в реакциях автоокисления алифатические пероксикислоты обладают меньшей реакционной способностью и сравнительно редко используются в препаративном синтезе. Поэтому актуально изучение особенностей протекания реакции Байера – Виллигера в неполярных средах с участием алифатических пероксикислот, а также вопросов, касающихся механизма, кинетики, катализа и ингибирования этой реакции в условиях процессов жидкофазного окисления органических соединений.

Основные предшественники пероксикислот в процессах жидкофазного окисления органических соединений ацильные радикалы образуются преимущественно при радикально-цепном окислении альдегидов и гомолитическом распаде α -

кетогидропероксидов, α -гидрокси- α -гидропероксикетонов и родственных им пероксидных соединений [2]. Возможно образование пероксикислот и путём ацилирования пероксида водорода карбоновыми кислотами и их ангидридами [2].

Изучение кинетики реакции Байера – Виллигера показало [1-5], что она включает стадию обратимого нуклеофильного присоединения пероксикислоты по карбонильной группе с образованием α -гидроксипероксиэфира (I) (интермедиата Криге), его гетеролитическую перегруппировку в лактон или сложный эфир (1a) и гомолитический распад (1b):



На примере реакции окисления циклогексанона пероксилауриновой кислотой установлено, что реакция автокаталитическая. Образующаяся в реакции лауриновая кислота по механизму общего кислотного катализа ускоряет все стадии схемы (1); константы скорости стадий линейно зависят от концентрации лауриновой кислоты. Подобное каталитическое воздействие пероксикислоты не обнаружено [4,5].

Перегруппировка интермедиата Криге в сложный эфир протекает наиболее вероятно по ионному механизму, хотя этот вопрос остаётся дискуссионным. В качестве интермедиатов, помимо (I), рассматриваются диоксираны и оксиды карбониллов [1]. Доля гомолитического распада интермедиата Криге при взаимодействии циклогексанона с пероксилауриновой кислотой не превышает 2–4% и не приводит к сложным эфирам [4].

В промышленных процессах жидкофазного окисления в качестве эффективных катализаторов используются соли металлов переменной валентности. Полученные данные о их влиянии на реакцию Байера – Виллигера представляют интерес как с точки зрения возможности снижения выхода этих побочных продуктов, так и повышения их выхода при целевом получении сложных эфиров или лактонов, например путём со-окисления альдегидов с кетонами.

Установлено, что соли кобальта, марганца и ванадия значительно, нафтенаты хрома и церия в меньшей степени подавляют образование лактона, а соединения железа, никеля и меди мало влияют на его выход. Изучение влияния нафтенатов кобальта, марганца, никеля и железа на кинетику этой реакции показало, что они ускоряют стадию обратимого присоединения пероксикислоты к кетону, причём активность нафтенатов уменьшается в ряду $\text{Fe} > \text{Ni} > \text{Mn} > \text{Co}$ [3]. Нафтенаты кобальта, марганца и никеля практически не влияют на скорость гетеролитической перегруппировки α -гидроксипероксиэфира в лактон, а соли в небольшой степени ускоряют её. Нафтенаты марганца и в меньшей степени железа ускоряют гомолитический распад α -гидроксипероксиэфира, а никеля и железа практически не влияют на него. Существенное снижение выхода лактона в присутствии нафтената кобальта обусловлено как распадом свободной пероксикислоты, так и гомолитическим превращением α -гидроксипероксиэфира, которое, как отмечалось выше, не приводит к лактону, а нафтената марганца – преимущественно каталитическим распадом пероксикислоты [3].

Изучение кинетики реакции окисления циклогексанона пероксилауриновой кислотой в хлорбензоле путём решения обратной кинетической задачи показало, что она может быть описана на основании схемы (1) [5], хотя наблюдаемое расхождение экспериментальных данных с расчётными кривыми при окислении циклогексанона перок-

силауриновой кислотой можно объяснить и существованием другого канала реакции Байера – Виллигера, например, с участием диоксиранов.

Список литературы

1. *Renz, M.* 100 Years of Baeyer–Villiger Oxidation / M. Renz, B. Meunier // Eur. J. Org. Chem., 1999. – P. 737–750.
2. *Перкель, А. Л.* Деструкция углеродной цепи в процессе жидкофазного окисления насыщенных соединений / А. Л. Перкель, С. Г. Воронина, Б. Г. Фрейдин // Успехи химии, 1994. – Т. 63. – № 9. – С. 793–809.
3. *Perkel, A. L.* The pathways of ester formation in the liquid-phase oxidation of saturated hydrocarbons and their oxygen-containing derivatives / A. L. Perkel, E. L. Buneeva, S. G. Voronina // Oxidation Communications, 2000. – V. 23 – № 1. – P. 12–28.
4. *Шумкина, Т. Ф.* Влияние лауриновой кислоты и температуры на гетеролитический и гомолитический каналы превращения α -оксиперэфира в реакции окисления циклогексанона перлауриновой кислотой / Т. Ф. Шумкина, С. Г. Воронина, А. Л. Перкель // Журн. прикл. химии, 1996. – Т. 69. – № 2. – С. 287–294.
5. *Ревков, О. А.* Уточнение кинетики реакции окисления циклогексанона пероксидодекановой кислотой по Байеру – Виллигеру / О. А. Ревков, А. В. Чернецова, Т. Ф. Шумкина, С. Г. Воронина, А. Л. Перкель // Ползуновский вестник, 2011. – № 4–1. – С. 45–47.

Авторы: Воронина Светлана Геннадьевна, д.х.н., профессор каф. технологии основного органического синтеза КузГТУ, Тел. 3842-39-63-35.

Перкель Александр Львович, д.х.н., профессор каф. технологии основного органического синтеза КузГТУ, Тел. 3842-39-63-35 pal.toos@kuzstu.ru.

Ревков Олег Анатольевич, выпускник каф. технологии основного органического синтеза, КузГТУ.

Шумкина Татьяна Федоровна, к.х.н., доцент каф. начертательной геометрии и графики.

Чернецова Анастасия Владимировна, аспирант каф. технологии основного органического синтеза КузГТУ.

УДК 547.54-3

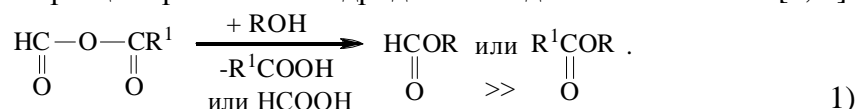
Т.С. Котельникова, О.А. Ревков, С.Г. Воронина, А.Л. Перкель

**КАНАЛЫ ОБРАЗОВАНИЯ ЭФИРОВ МУРАВЬИНОЙ КИСЛОТЫ
В ПРОЦЕССАХ ЖИДКОФАЗНОГО ОКИСЛЕНИЯ УГЛЕВОДОРОДОВ
И ИХ КИСЛОРОДСОДЕРЖАЩИХ ПРОИЗВОДНЫХ**

Эфиры муравьиной кислоты являются значимыми побочными продуктами окисления органических соединений молекулярным кислородом. При окислении циклогексана на КОО «Азот» выход циклогексилформиата составляет около 10 % масс. от общего количества циклогексильных эфиров монокарбоновых кислот, а отношение выхода циклогексилформиата к свободной муравьиной кислоте существенно выше отношений выходов других эфиров к соответствующим кислотам [1].

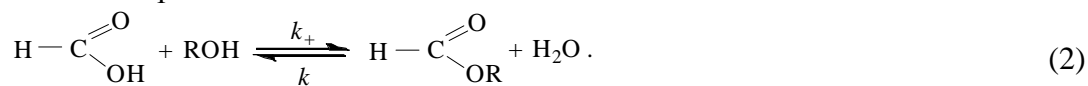
Возможны три пути образования эфиров муравьиной кислоты в процессах жидкофазного окисления углеводородов и их кислородсодержащих производных. Один из них связан с реакцией алкоголиза смешанных ангидридов муравьиной кислоты, обра-

зующихся как непосредственно в процессе окислительной деструкции углеродной цепи, так и в результате переацилирования ангидридов свободными кислотами [1, 2]:



Полученные результаты при изучении кинетики алкоголиза валерианового ангидрида циклогексанолам в присутствии муравьиной кислоты подтверждают предположение о высокой скорости образования и превращения смешанного ангидрида, включающего остаток муравьиной кислоты [3]. Установлено, что преимущественное образование формиатов связано с особенностью алкоголиза смешанных ангидридов, содержащих формильную группу. Так при 80 °С скорость образования циклогексилформиата из муравьино-валерианового ангидрида в 16 раз выше скорости образования циклогексилвалерата [3].

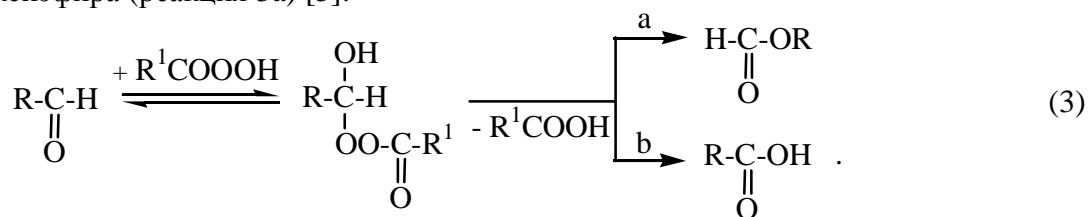
Второй канал образования формиатов связан с реакцией этерификации муравьиной кислоты спиртом:



Изучение кинетики реакций этерификации муравьиной, капроновой и адипиновой кислот циклогексанолам показало [4], что константа скорости реакции образования циклогексилформиата более чем на порядок выше ($k_+ = 0,72 \cdot 10^4$ л/(с·моль)), чем циклогексилкапроната ($k_+ = 0,27 \cdot 10^5$ л/(с·моль)) и моно- и дициклогексиладипинатов ($k_+ = 0,73 \cdot 10^5$ л/(с·моль) и $k_+ = 0,28 \cdot 10^5$ л/(с·моль)). При этом константа равновесия реакции этерификации муравьиной кислоты в 20 раз выше, чем капроновой и адипиновой кислот.

Кинетические данные, полученные в работах [3, 4], позволили рассчитать скорости образования циклогексильных эфиров по реакциям (1) и (2) в промышленном процессе окисления циклогексана. Показано, что скорость накопления циклогексильного эфира муравьиной кислоты из смешанного ангидрида в $27 \cdot 10^3$ раз выше скорости его образования по реакции этерификации муравьиной кислоты циклогексанолам [4].

Третий канал образования формиатов связан с окислением альдегидов перекислотами по реакции Байера–Виллигера с промежуточным образованием α -гидрокси-пероксиэфира (реакция 3a) [5]:



Поскольку для неразветвленных насыщенных альдегидов более характерна перегруппировка α -гидрокси-пероксиэфира с миграцией гидрид-иона (реакция 3b), то значимость реакции 3a для образования эфиров муравьиной кислоты в процессе окисления углеводов вряд ли велика [5].

Список литературы

1. Котельникова, Т. С. Образование муравьиной кислоты и циклогексилформиата в процессе окисления циклогексана / Т. С. Котельникова, С. Г. Воронина, А. Л. Перкель // Журн. прикл. химии. – 2006. – Т. 79, № 3. – С. 424-428.

2. Перкель, А. Л. Деструкция углеродной цепи в процессе жидкофазного окисления насыщенных соединений / А. Л. Перкель, С. Г. Воронина, Б. Г. Фрейдин // Успехи химии. – 1994. – Т. 63, № 9. – С. 793-796.

3. Котельникова, Т. С. Кинетика реакций алкоголиза валерианового ангидрида циклогексанолом в присутствии муравьиной кислоты / Т. С. Котельникова, О. А. Ревков, С. Г. Воронина, А. Л. Перкель // Журн. прикл. химии. – 2009. – Т. 82, № 3. – С. 472-478.

4. Котельникова, Т. С. Оценка каналов образования циклогексиловых эфиров моно- и дикарбоновых кислот в процессе окисления циклогексана / Т. С. Котельникова, О. А. Ревков, С. Г. Воронина, А. Л. Перкель // Журн. прикл. химии. – 2009. – Т. 82, № 2. – С. 293-300.

5. Perkel, A. L. The pathways of ester formation in the liquid-phase oxidation of saturated hydrocarbons and their oxygen-containing derivatives / A. L. Perkel, E. I. Buneeva, S. G. Voronina // Oxid. Commun. – 2000. – V. 23, № 1. – P. 12-28.

Авторы: Котельникова Татьяна Сергеевна, к.х.н., доцент каф. технологии основного органического синтеза КузГТУ, Тел. 3842-39-63-35.

Ревков Олег Анатольевич, выпускник каф. технологии основного органического синтеза КузГТУ.

Воронина Светлана Геннадьевна, д.х.н., профессор каф. технологии основного органического синтеза КузГТУ, Тел. 3842-39-63-35.

Перкель Александр Львович, д.х.н., профессор каф. технологии основного органического синтеза КузГТУ, Тел. 3842-39-63-35, pal.toos@kuzstu.ru.

УДК 665.633.063.8:661.726

В. А. Журавлев

ЭКОНОМИЧЕСКИЕ И ТЕХНИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ПРОИЗВОДСТВА ДОБАВОК К БЕНЗИНАМ

Растущие требования к чистоте воздушного бассейна диктуют нефтепереработчикам необходимость пересмотреть составы бензиновых смесей, чтобы сократить количество вредных выбросов, в том числе оксидов углерода и азота. Другое необходимое требование к бензинам – повышение их октанового числа (ОЧ).

В последние два – три десятилетия во всем мире ведутся активные работы по использованию кислородсодержащих и других соединений в качестве добавок к автомобильным бензинам, позволяющим решить указанные проблемы. К числу используемых добавок следует отнести спирты, эфиры, ароматические амины, смеси этих продуктов, марганец- и железосодержащие соединения.

Одной и наиболее эффективных антидетонационных добавок в настоящее время в высокоразвитых странах является метил-трет-бутиловый эфир (МТБЭ). Эта добавка безопасна для двигателей автомобилей и, кроме того, решает вопрос снижения вредных выбросов. Мировое производство МТБЭ превышает 10 млн. тонн в год. В России производится около 700 тыс. т в год этого продукта.

В нашей стране первые установки по производству МТБЭ были созданы по технологии НИИСК на различных предприятиях нефтехимического комплекса. Ос-

новным сырьем для производства является фракция C_4 , содержащая до 40 % изобутилена, и метанол. Процесс получения МТБЭ – кислотно-каталитический и протекает по реакции



В качестве катализатора наиболее целесообразно использовать сульфокатиониты.

Параметры процесса:

- температура 50 – 95 °С;
- давление около 2,1 МПа.

В технологии используется типовая аппаратура, производимая на российских и зарубежных заводах химического и нефтехимического машиностроения.

Основные свойства МТБЭ

Октановое число:

- исследовательский метод 118,0
- моторный метод 102,0

Температура кипения, °С 55,3

Плотность, кг/м³ 741,0

Максимальная концентрация эфира

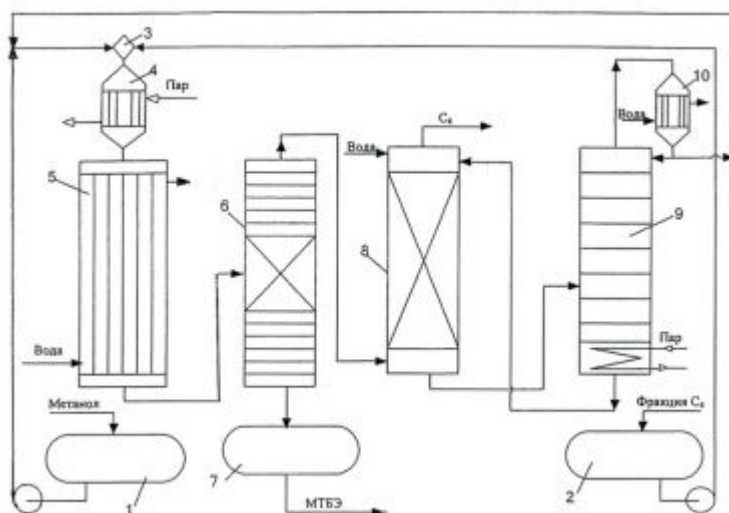
в бензине, % об. 15,0

Производства МТБЭ привязаны, главным образом, к нефтехимическим предприятиям, где легче решаются сырьевые проблемы. При относительной близости к источникам сырья возможно создание установок и на других предприятиях, имеющих свободные производные площади и соответствующую инфраструктуру.

В России существует около полутора десятков предприятий – производителей МТБЭ. В Сибирском регионе такое производство действует только на Ангарском нефтехимическом комбинате.

Цены на МТБЭ колеблются в некоторых пределах, и находится на уровне от 24 000 до 28 000 руб. за тонну.

В работе приведен вариант принципиальной технологической схемы производства МТБЭ, как наиболее целесообразный с технической и экономической точки зрения.



Сырьё (свежий и рециркулирующий метанол и изобутиленовая фракция) подают в смеситель 3, после чего смесь подогревается до необходимой температуры в подогревателе 4 и поступает в трубчатый реактор 5, в трубах которого находится стационар-

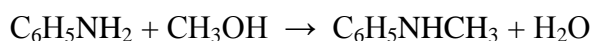
ный слой катализатора (сульфокатионит в водородной форме). В реакторе при температуре от 50 до 95 °С и давлении 2,1 мПа протекает реакция образования МТБЭ. Реакция сопровождается выделением небольшого количества теплоты, которую необходимо отводить, чтобы температура в слое катализатора не превышала 100 °С для снижения образования побочных продуктов. Степень превращения изобутилена в реакторе около 90 %. Выходящие из реактора (в жидкой и паровой фазе) продукты поступают в колонну каталитической перегонки 6, где реакция продолжается. За то время, пока углеводороды C₄ и метанол поднимаются через слой катализатора, превращение изобутилена практически заканчивается.

В ходе реакции МТБЭ, температура кипения которого выше температуры кипения углеводородов C₄ и метанола, выводится из нижней части колонны в виде жидкости поступает в сборник МТБЭ 7. Реакция протекает в избытке метанола, поэтому пары, выходящие из верхней части колонны, представляют собой смесь метанола и углеводородов C₄ за исключением изобутилена. Эта смесь поступает в экстракционную колонну 8, в которой метанол поглощается подаваемой сверху водой. Из верхней части экстрактора выходят углеводороды C₄, а водный метанол поступает в колонну разделения воды и метанола 9. Метанол в виде лёгкой фракции отделяется от воды и возвращается в смеситель 1, а вода – в экстрактор 8.

Второй по значимости и по масштабам производства добавкой к бензинам является N-метиланилин (монометиланилин, ММА). Согласно данным ряда источников, добавление к бензину 1,5 – 2,5 % этого продукта повышает ОЧ бензина на 6 пунктов. В этом смысле 1 л N-метиланилина заменяет 6 – 8 л МТБЭ. Он применяется как в виде монодобавки, так и в виде смеси с кислородсодержащими компонентами (добавка НТ–1). Считается, что при введении такой смеси в количестве 6 % повышает ОЧ на 14 пунктов, при введении 7 % – на 17 – 18 пунктов.

Годовая мощность по ММА в России составляет около 70 000 тонн. Цена на продукт колеблется в пределах от 110 000 до 120 000 рублей за тонну.

Процесс производства ММА основан на парофазном N-гидроалкилировании анилина метанолом в присутствии водорода и катализатора:



Процесс осуществляется в токе циркулирующего водорода при следующих условиях:

- температура 180 – 250 °С;
- давление до 0,1 мПа.

В указанных условиях достигается конверсия анилина за один проход 96 – 99 %, а выход ММА составляет 95 – 98 % от превращённого анилина. Выход побочного продукта N,N-диметиланилина не превышает 2,5 – 3,0 %. Товарный ММА выделяется из катализата методом ректификации.

Несмотря на привлекательность N-метиланилина в качестве эффективной добавки к бензинам следует отметить следующее.

ММА относится к числу крайне вредных для окружающей среды веществ. Он представляет собой высокоопасный яд и требует очень осторожного обращения при его применении. Согласно ГОСТам, установленным Минприроды РФ ММА относится ко 2-му классу опасности и его степень воздействия на окружающую среду оценивается как высокая. При вдыхании паров ММА или при всасывании его паров через кожу человеку грозит серьёзное отравление. Следует отметить и то, что в странах Европы монометиланилин практически не используется – производители бензина там перешли

на более безопасные присадки, например, как уже сказано, МТБЭ. Присадки на основе эфиров гораздо менее вредны для человека, окружающей среды и абсолютно безвредны для автомобильного двигателя.

Определённый интерес представляют присадки на основе элементоорганических соединений железа и марганца, таких как дициклопентадиенил железа $(C_5H_5)_2Fe$, метилциклопентадиенилтрикарбонил марганца $CH_3C_5H_4Mn(CO)_3$ и др. Последний в нашей стране не производится, сведения о технологии его производства в открытой печати отсутствуют. В то же время он является достаточно распространённой и испытанной присадкой и применяется во многих странах. Введение всего 0,25 % (об.) присадки на основе соединений марганца (АДП-МА) обеспечивает повышение ОЧ на 10 – 14 пунктов и позволяет на основе прямогонного бензина получать бензин марок АИ-80 и АИ-92.

Недостатком железо- и марганецсодержащих присадок является образование при их сгорании в автомобильных двигателях оксидов железа и марганца, которые, отлагаясь на деталях поршневой части двигателя и свечах зажигания, приводят к преждевременному выходу их из строя. Допустимое содержание этих присадок – не более 18 мг/л.

Для решения вопроса производства и использования этих присадок необходима предпроектная проработка и проведение лабораторных исследований и стендовых испытаний.

Автор: Журавлев Владимир Александрович, к.т.н., доцент каф. технологии основного органического синтеза КузГТУ, Тел. 3842-39-63-35.

УДК 541.128.13

Н.К. Еременко, И.И. Образцова, Г. Ю. Сименюк, Б.Г. Трясунов

ГИДРИРОВАНИЕ АРОМАТИЧЕСКИХ НИТРОСОЕДИНЕНИЙ НА ПАЛЛАДИЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ, НАНЕСЕННЫХ НА УГЛЕРОДНЫЕ МАТРИЦЫ

Одно из перспективных направлений в технологии тонкого органического синтеза – разработка катализаторов [1,2] для гидрирования ароматических нитросоединений (НС), так как получаемые при этом амины находят широкое применение в производстве красителей, ингибиторов коррозии, антидетонационных присадок к бензинам, лекарственных средств, в том числе анестезирующих препаратов [3,4]. Ранее нами было установлено [3,5], что трифенилфосфиновые кластеры палладия $Pd_5(PPh_3)_2 \div Pd_8(PPh_3)$ проявляют более высокую активность по сравнению с палладиевой чернью в реакции гидрирования НС. Оптимальное соотношение $P/Pd=0,4$. Однако проблема увеличения активности, селективности и стабильности катализаторов, упрощения и усовершенствования технологии промышленного производства и улучшения качества готовой продукции (аминов) до сих пор является весьма актуальной и требует дальнейших исследований.

В данной работе исследовано гидрирование ароматических нитросоединений молекулярным водородом на палладиевых трифенилфосфиновых катализаторах, нанесённых на различные углеродные носители. Изучено влияние природы заместителей в ароматическом кольце, природы растворителя и углеродной матрицы на каталитическую активность нанесённых палладиевых катализаторов.

Катализатор получали по следующей методике: $4,22 \cdot 10^{-2}$ г $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ и $1,99 \cdot 10^{-2}$ г PPh_3 растворяли в 20 мл ацетона, затем, в токе Ar, вносили 1 г углеродного носителя (активированный уголь, углеродное волокно, наноалмаз), перемешивали, после чего продували H_2 и выдерживали в течение 2 ч при 40°C при постоянном перемешивании. Готовый катализатор отфильтровывали, высушивали и хранили в инертной атмосфере. Гидрирование НС проводили в статической системе при постоянном давлении. Катализатор и другие реагенты помещали в термостатируемый стеклянный реактор с магнитной мешалкой, реактор герметично соединяли с бюреткой при атмосферном давлении, продували Ar, вносили НС в реактор в токе Ar, затем продували водородом (5 мин) и включали перемешивание. За ходом реакции следили по изменению объема водорода в измерительной системе через определенные промежутки времени. Все исследования проводились в одинаковых условиях: температура реакции 40°C , давление атмосферное, объем растворителя – 10 мл; навеска катализатора – 10^{-2} г; количество НС – 3 ммоль; содержание Pd – 2%; P/Pd = 0,4.

Для изучения влияния природы растворителя и носителя на каталитическую активность палладиевых катализаторов в качестве модельной была выбрана реакция гидрирования нитробензола в анилин.

Исследование влияния природы носителя на каталитическую активность показало, что наноалмаз является наиболее эффективным носителем для катализаторов гидрирования на основе кластеров палладия, стабилизированных PPh_3 , так как скорость гидрирования нитробензола в этаноле на наноалмазе составляет 7,6; на углеродном волокне – 3,8; на активированном угле – $3,6 \frac{\text{лH}_2}{\text{гPd} \cdot \text{мин}}$.

Результаты исследования влияния природы растворителя на скорость гидрирования нитробензола представлены в табл. 1.

Таблица 1. Влияние растворителей на скорость реакции гидрирования нитробензола ($W_{\text{ср}}$) на палладиевом катализаторе, нанесенном на наноалмаз

Растворитель	C_6H_6	$\text{C}_7\text{H}_7\text{OH}$	$\text{C}_5\text{H}_{11}\text{OH}$	CH_3OH	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	$\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$
$W, \frac{\text{лH}_2}{\text{гPd} \cdot \text{мин}}$	0,3	0,9	1,7	5,9	7,7	11,6

Видно, что с увеличением молекулярной массы алифатических спиртов повышается скорость процесса гидрирования. Наибольшая скорость гидрирования достигается при использовании в качестве растворителя бутанола, так как с ростом молекулярной массы растворителя происходит повышение его температуры кипения, понижение давления его насыщенных паров и увеличение концентрации водорода, что способствует возрастанию скорости реакции. Низкие скорости гидрирования нитробензола в среде бензола, бензилового и амилового спиртов, вероятно, объясняются конкурирующей адсорбционной способностью соответствующих растворителей по сравнению с субстратом, вследствие чего активная форма палладия на катализаторе становится недоступной для нитробензола.

Результаты по гидрированию различных НС представлены в табл. 2. Из представленных данных очевидно, что, скорость гидрирования замещенных ароматических нитросоединений ниже скорости гидрирования нитробензола, что, по-видимому, обусловлено электронным и стерическим влиянием заместителей на различных стадиях процесса восстановления НС.

Таблица 2. Гидрирование различных ароматических нитросоединений в этаноле на палладиевых катализаторах, нанесенных на наноалмаз

Исходное НС	$W, \frac{\text{л } H_2}{\text{г Pd} \cdot \text{мин}}$	Продукт реакции
2,5-динитрофенол	3,2	2,5-диаминофенол
2,4-динитрофенол	4,5	2,4-диаминофенол
о-нитрофенол	4,6	о-аминофенол
о-нитрохлорбензол	5,0	о-аминохлорбензол
п-нитрохлорбензол	4,7	п-аминохлорбензол
м-нитробензолсульфо кислота	3,9	метаниловая кислота
п-нитробензойная кислота	3,5	п-аминобензойная кислота
этил-п-нитробензоат	4,8	анестезин
нитробензол	7,7	анилин

Обнаружено, что во всех случаях, независимо от условий, происходит селективное восстановление нитрогруппы до аминогруппы без образования каких-либо побочных продуктов. Выход аминов составил 97-99% по данным газожидкостной хроматографии.

На примере реакции получения анестезина установлено, что исследуемые в работе катализаторы позволяют проводить более 50 циклов гидрирования без заметной потери своей активности и дают возможность получать 10000-30000 г анестезина (с выходом 99,7%) на 1 г палладия [3,5]. После соответствующей регенерации катализатор вновь может быть использован в реакции гидрирования.

Таким образом, для реакций гидрирования нитросоединений на палладиевых трифенилфосфиновых катализаторах, нанесенных на углеродные носители, наиболее высокая активность наблюдается при использовании в качестве носителя наноалмаза. Данные катализаторы по активности и селективности превосходят многие известные в литературе катализаторы гидрирования [1,2,6] и представляют широкие перспективы для получения анестезирующих препаратов ряда новокаин-дикаин, в том числе анестезина, в фармацевтической промышленности.

Список литературы

1. Козлов, А. И. Жидкофазное восстановление ароматических нитросоединений на твердофазных катализаторах / А. И. Козлов, В.Л. Збарский // Российский химический журнал, 2006. – Т. 50. – № 3. – С. 131-138.
2. Чунтян, Ву. Особенности селективного действия легированных платиной стекловолокнистых тканых катализаторов в жидкофазных реакциях восстановления полифункциональных ароматических нитросоединений / Ву Чунтян [и др.] // Доклады академии наук, 2005. – Т. 402. – № 4. – С. 503–506.
3. Пат. 2203885 РФ, МПК⁷ С 07 С 229/60, 227/06. Способ получения этилового эфира п-аминобензойной кислоты / Ин-т угля и углехимии СО РАН, г. Кемерово; И.И. Образцова [и др.]. – Оpubл. в Б.И., 2003. – № 13.
4. Пономарев, В. Г. Исследование процесса синтеза антикоррозионных азотсодержащих присадок и разработка аппаратурно-технологической линии для их промышленного производства/ В.Г. Пономарев, А.И. Калинин, Ю.П. Кудрявский // Современные наукоемкие технологии, 2005. – № 6. – С. 78.
5. Образцова, И. И. Гидрирование этил-п-нитробензоата на палладиевом трифенилфосфиновом катализаторе/ И.И. Образцова, О.А. Ефимов // Журнал прикладной химии, 2004. – Т. 77. – Вып. 3. – С. 517-518.

6. Сивохин, В. В. Получение углерод-палладиевых катализаторов на основе минерального сырья республики Казахстан / В.В. Сивохин [и др.]. // Материалы I Международной российско-казахстанской конференции «Химия и химическая технология». Томск: ТГУ, 2011. – С. 154-158.

Авторы: Еременко Николай Кондратьевич, д.х.н., главный научный сотрудник Института углехимии и химического материаловедения СО РАН, Тел. 3842-36-31-89, icms@icms.kemsc.ru.

Образцова Ираида Ивановна, к.х.н., старший научный сотрудник Института углехимии и химического материаловедения СО РАН, Тел. 3842-36-31-89, icms@icms.kemsc.ru.

Сименюк Галина Юрьевна, к.х.н., младший научный сотрудник, Института углехимии и химического материаловедения СО РАН, Тел. 3842-36-31-89, icms@icms.kemsc.ru.

Трясунов Борис Григорьевич, д.х.н., профессор каф. химической технологии твердого топлива и экологии КузГТУ, Тел. 3842-36-31-89, icms@icms.kemsc.ru.

УДК 661.185.22:541.135

С.О. Кенжетаева¹, С.Ш. Абдыгалимова², С.Е. Дюсембаева², А.В. Омашева¹

СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ ЭКСТРАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ НЕКОТОРЫХ АМИНОВ

Для извлечения благородных металлов экстракционным способом применяют различные органические основания [1-2]. Причем разработаны экономически эффективные технологические схемы извлечения многих редких и радиоактивных элементов, основанные на экстракции аминами и четвертичными аммониевыми основаниями.

Рений экстрагируют аминами, в большинстве случаев, из относительно кислых растворов, при этом в таких системах амины присутствуют в виде соответствующих ионов аммония. Ранее нами были синтезированы высшие алкиламины: втордециламин, второктадециламин, вторгексиламин и втортетрадециламин и исследованы их экстракционные свойства [3]. Было найдено, что по способности к экстракции рения синтезированные амины различаются.

Второктадециламин в широком интервале концентраций минеральной кислоты (50-600г/л) и при использовании различных растворителей практически не экстрагирует перренат-ионы. Вероятно, это связано со строением амина. Втортетрадециламин относительно хорошо экстрагирует рений. Следует отметить, что извлечение практически возможно при концентрации амина в керосине до 1%. При большей концентрации наблюдается помутнение водной фазы, что связано с образованием соли амина, которую трудно разрушить. Это согласуется с влиянием длины углеводородной цепочки аминов на их экстракционную способность. Понижение степени экстракции связано также с полимеризацией молекул амина. Было обнаружено, что с ростом длины цепи алкильного радикала от 6 до 10 атомов углерода извлечение элемента в органическую фазу повышается. Полученные результаты позволяют убедиться в зависимости экстракционной способности реагентов от их строения.

Экстракцию металлов аминами часто проводят в присутствии минеральных кислот. Поэтому в данной работе исследовано влияние природы и концентрации кислот.

Рений (VII) присутствует в водных растворах в виде аниона ReO_4^- , соответствующего сильной кислоте HReO_4 . Эта кислота экстрагируется нейтральными экстрагентами, к которым относятся амины, по анионообменному механизму. Результаты работ подтвердили известное положение о том, что извлечение каждой из кислот снижается при увеличении концентрации другой кислоты, присутствующей в водном растворе. Учет связывания солей аминов кислотами очень важен для объяснения количественных закономерностей экстракции солей металлов солями аминов. Правильное понимание закономерностей экстракции кислот является основной для исследования реакции солей металлов. Неполные сведения об экстракции кислот могут привести к ошибочным выводам о механизме экстракции солей металлов. В связи с этим проведено исследование экстракционной способности синтезированных алифатических аминов по отношению к рению из серноокислых, солянокислых и азотнокислых растворов. Изучены зависимости коэффициентов распределения рения от природы и концентрации указанных кислот. На рис. 1 представлены графики зависимости коэффициентов распределения рения (D_{Re}) от кислотности минеральной кислоты при экстракции алифатическими первичными аминами.

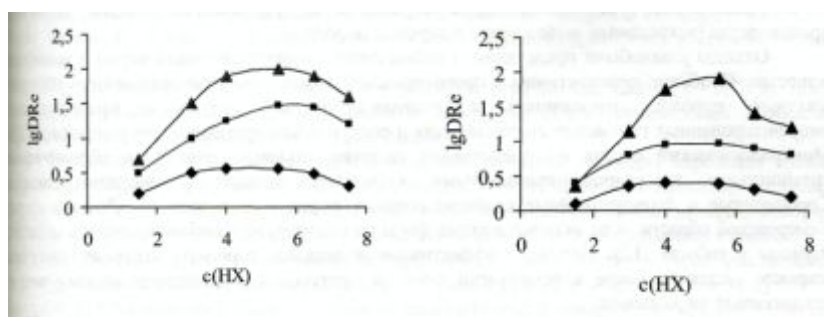


Рис.1. Влияние концентрации минеральной кислоты на коэффициенты распределения рения при экстракции алкиламинами:

а - втордециламин, *б* — вторгексиламин;

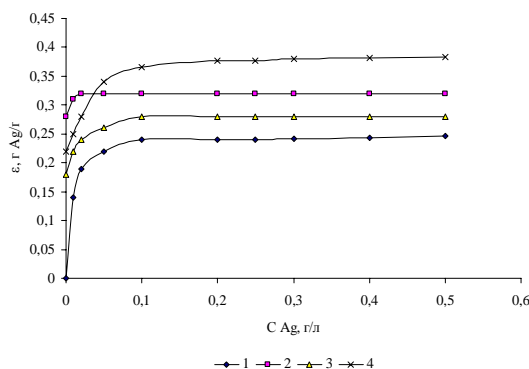
1 - экстракция из H_2SO_4 , *2* - экстракция из HCl , *3* - экстракция из HNO_3

Следует отметить, что экстракция алифатическими аминами из солянокислых растворов проходит почти на порядок ниже, чем из серноокислых. Из азотнокислых растворов рений извлекается с еще более низким значением D_{Re} .

С учетом того, что в технологии чаще образуются серноокислые ренийсодержащие растворы, лабораторные испытания проводили с использованием указанных растворов. Из всех испытанных аминов наиболее эффективным для экстракции рения оказался втордециламин.

На основе доступного сырья местного региона нами ранее были синтезированы новые вторичные, третичные винилоксиэтиламины и исследованы их экстракционные свойства [4]. Использование для экстракции благородных металлов растворов органической смеси на основе синтезированных алкоксиалкиламинов в керосине оказалось затруднительным, так как наблюдалось расслаивание органической фазы с появлением взвесей и выпадением осадков. Данное явление связано, вероятно, с тем, что образуются соли аминов, имеющие ограниченную растворимость в углеводородных разбавителях.

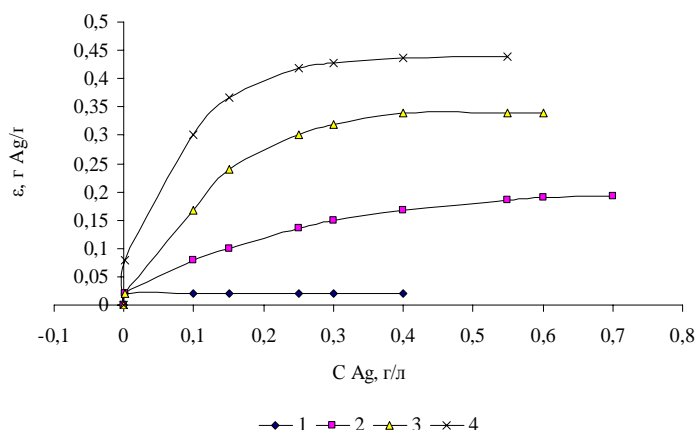
На рис. 2 приведены изотермы экстракции серебра вторичными аминами, из которого видно, что наилучшей экстракционной способностью обладает гексилвинилоксиэтиламин (ГВОЭА).



1 - НВОЭА; 2 - БВОЭА; 3 - АВОЭА; 4 – ГВОЭА

Рис. 2 - Изотермы экстракции серебра вторичными аминами

Сравнительное изучение экстракционной способности синтезированных третичных аминов на основе винилоксиэтиламина показало, что дидецилвинилоксиэтиламин (ДДВОЭА) не проявляет экстракционных свойств, что, по-видимому, связано со стерическими препятствиями и в дальнейшем мы его не рассматривали как экстрагент для извлечения благородных металлов. Остальные три амина (ДБВОЭА; ДНВОЭА; ДГВОЭА) проявляют экстракционные свойства, но наилучшим оказался дигептилвинилоксиэтиламин. Изотермы экстракции серебра третичными аминами представлены на рис. 3.



1 - ДДВОЭА; 2 - ДБВОЭА; 3 - ДНВОЭА; 4 – ДГВОЭА

Рис. 3 - Изотермы экстракции серебра третичными аминами

Проведенные лабораторные исследования показали, что синтезированные алкоксиалкиламины способны экстрагировать благородные металлы из цианистых растворов, а некоторые из них можно рассматривать как перспективные экстрагенты.

Список литературы

1. Шмидт В.С. Экстракция аминами. - М.: Атомиздат, 1970. – 312 с.
2. Радушев А.В., Батуева Т.Д., Гусев В.Ю. Физико-химические свойства N',N'-диалкилгидразидов 2-этилгексановой кислоты // ЖОХ. 2006.- Т. 76. - Вып. 8.- С. 1246-1249.
3. Абдыгалимова С.Ш., Токмурзин К.Х., Дюсембаева С.Е., Кенжетеева С.О. Синтез новых органических экстрагентов для извлечения рения. // Материалы I-ой Международной Российско-Казахстанской конференции по химии и химической технологии. Томск, 26-29 апреля 2011. - С. 301-303.

4. Кенжетаетаева С.О., Абдыгалимова С.Ш., Токмурзин К.Х., Дюсембаева С.Е. Синтез и исследование экстракционных свойств некоторых органических реагентов. //Вестник Карагандинского университета, Серия химия. – 2011. - №2. – С.61-64.

Авторы: Кенжетаетаева Сауле Орынбаевна, к.х.н., доцент кафедры органической химии и полимеров Карагандинского государственного университета им. Е.А.Букетова, Тел. 8(7017)534306, kenzhetaeva58@mail.ru.

Абдыгалимова Салима Шакимовна, с.н.с. лаборатории электрохимических процессов Химико-металлургического института им.Ж.Абишева, hmi2009@mail.ru.

Дюсембаева Светлана Ершуровна, к.х.н., зав. лабораторией электрохимических процессов Химико-металлургического института им.Ж.Абишева, hmi2009@mail.ru.

Омашева Айман Валекановна, к.х.н., доцент кафедры органической химии и полимеров Карагандинского государственного университета им.Е.А.Букетова, valihanovna@mail.ru .

УДК 543.544+615.00

А.А. Дудин, Ю.С. Федорова, П.В. Кузнецов

КОНСТРУИРОВАНИЕ НОВЫХ ЭПОКСИАЗОАДСОРБЕНТОВ И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ В ХРОМАТОГРАФИИ

В настоящее время аффинная хроматография может иметь три режима применения: классический, обращенный и неклассический варианты. Исходя из анализа известных литературных данных, представляется интересным выделить еще одно направление в данной области – drug affinity chromatography. Это направление получило свою актуальность при исследовании взаимодействия биополимеров и лекарств, когда в качестве аффинного лиганда выступает лекарственное средство. Данное направление широко используется для исследования взаимодействия лекарств и белков [1], а также для исследования извлечений из лекарственного растительного сырья [2,3]. Однако эта, используемая разновидность аффинной хроматографии пока официально не выделяется [4]. По нашему мнению, внедрение лекарственных веществ в качестве элементов вставки и, особенно, лигандов представляется весьма актуальным направлением аффинной хроматографии.

Исследования в направлении изучения взаимодействия белков и лекарств позволяют углубить знания не только известных доменов связывания в широко исследованном ЧСА, но и изучать, и выделять новые лекарствосвязывающие белки. Кроме того, как показали исследования в режиме неклассической аффинной хроматографии (НАФХ) последних лет [2,3,5-7], сорбенты с иммобилизованными лекарствами и их аналогами позволяют разделять и изучать не только различные биополимеры, но и БАВ растительного происхождения.

Среди лекарств определенный интерес представляют ноотропные препараты, круг применения которых в настоящее время расширяется, в связи с тем, что они используются не только для лечения последствий инсульта, нарушений развития ЦНС у детей, но и применяются для снятия эмоциональной и психологической перегрузки ЦНС у лиц, занимающихся умственной деятельностью. Применение же монопрепаратов данной группы соединений преимущественно не сопровождается достоверным позитивным клиническим эффектом, поэтому растет число комбинированных препаратов, содержащих сразу два (или более) ноотропных средства в одном препарате.

Ранее в наших работах была показана возможность использования эпоксиазоадсорбентов для разделения БАВ растительного происхождения [2,3] и белков сыворотки крови [5].

Целью настоящей работы послужило исследование разделяющей способности синтезированных нами эпоксиазоадсорбентов на примере модельных смесей ноотропных препаратов.

Для реализации этой цели эпоксиазоадсорбенты были синтезированы по методике, описанной ранее [2] на основе гидразонов орто-(амино, окси)-производных бензойной кислоты (гидразида антраниловой и салициловой кислот), где в качестве карбонильной компоненты были использованы ванилин и протокатеховый альдегид. Синтез сорбентов проводили на основе сефарозы 4В (сеф4В) по методике, описанной в работах [2,5]. Методика синтеза и анализ синтезированных лигандов описана ранее в работах [2,5].

Структура лигандов приведена на рис. 1.

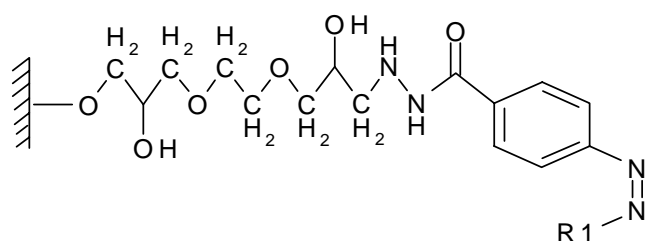


Рис.1. Структура эпоксиазоадсорбентов, где R₁-лиганд из таблицы

Таблица. Структура и ключевые характеристики лигандов.

Тип лиганда	Формула лиганда	Тип активации	Концентрация лиганда, мкМ/мл	Емкость по белку, мг/мл	Уф-спектр	
					мин., нм	макс., нм
ПГСК*		ДГЭЭД**	20	0,29	265	330
ПГАК*		ДГЭЭД	17	0,27	265	330
ВГАК*		ДГЭЭД	12	0,12	265	330

*ПГСК, ПГАК - протокатеховый гидразон салициловой (антраниловой) кислоты; ВГАК-ванилингидразон антраниловой кислоты;

**ДГЭЭД - диглицидиловый эфир этандиола.

Нами в работе было использовано три модельные смеси, состоящие из двух ноотропных препаратов каждая (оба компонента смеси составляли по 1 мл каждый): гаммоксин-фенибут, гаммоксин-пикамилон, фенибут-пикамилон. Модельные смеси готовились по методике, описанной в работе [7].

Было показано, что смесь, содержащая фенибут-пикамилон полностью разделяется на сорбентах с лигандами ПГАК, ПГСК. На колонке с лигандом ВГАК разделение отсутствует. Смесь фенибут-гаммоксин полностью разделилась только на колонке с лигандом ВГАК, на колонках с лигандами ПГСК и ПГАК наблюдалась лишь тенденция к разделению. Смесь гаммоксин-пикамилон полностью разделилась также только на колонке ВГАК, на двух других сорбентах была выявлена лишь тенденция к разделению.

Примеры полного и частичного разделения показаны на рис. 2 и 3.

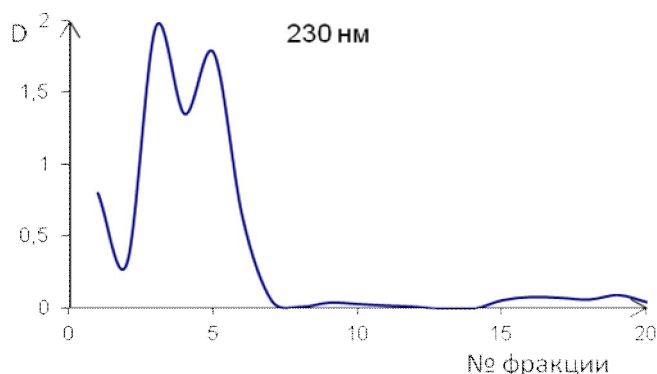


Рис.2. Пример частичного разделения смеси пикамилон-гаммоксин на сорбенте сеф4В-ДЭЭГ-ПГСК. Пик 1 – пикамилон, Пик 2 – гаммоксин.

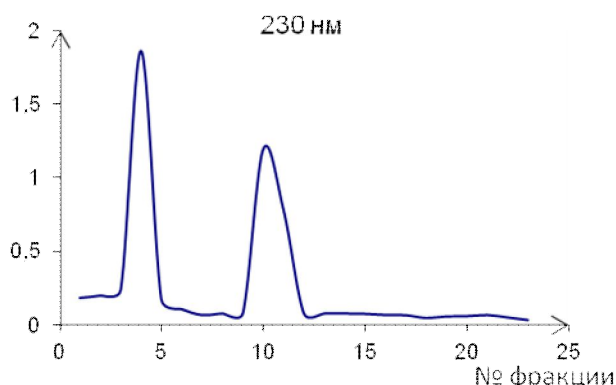


Рис.3. Пример полного разделения смеси пикамилон-фенибут на сорбенте сеф4В-ДЭЭГ-ПГСК. Пик 1 – фенибут, пик 2 – пикамилон.

Таким образом, нами впервые экспериментально была показана, как и в работах [2,3,5], возможность использования эпоксимодифицированных азоадсорбентов на основе полисахаридного геля сефароза 4В для разделения модельных смесей ноотропных лекарственных средств.

Список литературы.

1. Кузнецов П.В. Эпоксиактивированные адсорбенты аффинного типа в исследовании физиологически активных веществ. Кемерово «Кузбассвуиздат». 2002 . С. 104.
2. Халахин В.В., Дудин А.А, Кузнецов П.В. Полимерные адсорбенты аффинного типа в исследовании физиологически активных веществ. XXV. Новые азоэпоксиадсорбенты на основе ванилингидразонов о-(окси, амино) замещенных бензойных кислот в неклассической аффинной хроматографии / Ползуновский вестник. 2008. Вып.3. С.190-193.
3. Дудин А.А, Федорова Ю.С., Кузнецов П.В. Новые адсорбенты аффинного типа на основе гидразонов орто-замещенных бензойных кислот и их применение для выделения и очистки биологически активных веществ ряда фитопрепаратов / Материалы XIII междунар. конференции «физико-химические основы ионообменных и хроматографических процессов (ИОНИТЫ-2011)», Воронеж, 16-22 октября 2011.
4. Handbook of Affinity Chromatography. Second Edition/.edited by D.S. Hage.- Taylor Francis.- 944 p.
5. Дудин А.А., Поленок Е.Г., Кузнецов П.В., Полимерные адсорбенты аффинного типа в исследовании физиологически активных веществ. XXVI. Синтез и исследова-

ние гидразонов орто-(амино, окси)-производных бензойной кислоты в аффинной хроматографии белков сыворотки крови человека / Разработка, исследование и маркетинг новой фармацевтической продукции: сб. науч. тр. – Пятигорск, 2012. – вып. 67. – С. 235-237.

6. Поленок Е. Г., Кузнецов П. В. Полимерные адсорбенты аффинного типа в исследовании физиологически активных веществ. XX. Синтез и применение йодпроизводных фенолфталеина и тирозина в аффинной хроматографии белков сыворотки крови человека. // Хим.-фарм. журн.. 2003. № 12. С. 38-40.

7. Халахин В.В., Кузнецов П.В. Полимерные адсорбенты аффинного типа в исследовании физиологически активных веществ XXIV. Особенности разделения ноотропных препаратов методом неклассической аффинной хроматографии. // Вопр. био. мед. и фарм. химии. 2010. №8. С. 25-29.

Авторы: Дудин Андрей Александрович, ассистент кафедры фармакогнозии и ботаники ГБОУ ВПО «Кемеровская государственная медицинская академия».

Федорова Юлия Сергеевна, к.фарм.н., ассистент кафедры фармацевтической и токсикологической химии ГБОУ ВПО «Кемеровская государственная медицинская академия», Тел. 8-384-2-35-89-16, fedorova_yuliya_sergeevna@mail.ru

Кузнецов Петр Васильевич, д.фарм.н., проф., зав. кафедрой фармацевтической и токсикологической химии ГБОУ ВПО «Кемеровская государственная медицинская академия», Тел. 8-384-2-35-89-16.

УДК 544:615.322

Ю.С. Федорова^{*}, П.В. Кузнецов^{*}, М.В. Федоров^{*}, А.С. Климов^{},
А.А. Зенин^{**}, А.А. Дудин^{*}**

СОВРЕМЕННЫЕ ПЕРСПЕКТИВЫ ХИМИЧЕСКИХ И ФИЗИЧЕСКИХ МЕТОДОВ МОДИФИКАЦИИ ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИХ СОРБЕНТОВ

^{*} - Кемеровская Государственная Медицинская Академия, г. Кемерово

^{**} - Томский Государственный Университет Систем Управления и Радиоэлектроники, г. Томск

Для выделения и очистки биологически активных веществ (БАВ) из лекарственного растительного сырья в настоящее время широко используется метод жидкостной колоночной хроматографии.

Сорбент является важнейшей частью хроматографической системы, именно от его характеристик и типа зависит возможность разделения веществ. Большое значение для кинетических характеристик имеют размеры частиц. В классической колоночной хроматографии используются сорбенты с размерами частиц 30-200 мкм (крупнозернистые сорбенты). Главный недостаток данных сорбентов – большая длина диффузии внутри зерен, в этом случае приходится применять небольшие скорости движения потока.

Для улучшения кинетических характеристик сорбентов применяют физические и химические способы модификации. Основной физический метод (1960-1970 г.г.) заключается в нанесении на неактивное ядро (стеклянный шарик) диаметром около 30 мкм тонкого слоя сорбента 1-2 мкм (поверхностно-пористые сорбенты). Однако, колонки, заполненные такими сорбентами, не оказывают большого сопротивления потоку

и обладают малой сорбционной емкостью, так как в значительной степени состоят из неактивного материала [1]. Второй способ улучшения качества сорбента – уменьшение диаметра частиц до 3 - 10 мкм (объемно-пористые сорбенты). Такие материалы создают значительное сопротивление потоку подвижной фазы в колонке, и обладают большей сорбционной емкостью, что позволяет их использовать не только в аналитических целях, но и для препаративного разделения веществ [2].

Химические способы модификации позволяют совершенствовать физико-химические свойства сорбентов, а также посредством введения каких-либо функциональных групп получать новые сорбенты с требуемыми свойствами, обладающими родством с определенными классами соединений.

В качестве материалов сорбентов используют различные вещества природного происхождения (декстрановые, агарозные гели) и синтетические – органические (полиамид, полистирол) и неорганические полимеры (силикагель, окись алюминия).

Матрицы и сорбенты на основе силикагеля получили в последние годы очень широкое распространение в области хроматографических исследований. Немодифицированный силикагель достаточно инертен, в щелочной среде приобретает химическую активность, но вместе с тем постепенно разрушается водой. Химическая модификация силикагеля производится по силанольным группам. Введение полярных групп, например $-\text{CN}$, $-\text{NO}_2$, $-\text{NH}_2$, $-\text{N}(\text{CH}_3)_2$, позволяет получить обменники для нормальнофазовой распределительной хроматографии, а введение неполярных – обменники для обращеннофазовой распределительной хроматографии. Присадкой ионогенных групп получают ионообменники обоих типов.

Декстран является полиатомным спиртом с высокой степенью гидрофильности, химически инертный, предоставляющий широкие возможности для модификации. В сефадексах нити декстрана химически сшиты эпихлоргидрином, изменяя долю сшивки, можно регулировать средний размер пор, образуемых пространственной сеткой сшитого геля. Мягкость сефадексов (особенно слабосшитых) накладывает ограничения на допустимые значения скоростей хроматографической элюции, кроме того им присуща некоторая адсорбционная способность по отношению к ароматическим и гетероциклическим молекулам. Ранее в наших работах при исследовании БАВ растений рода *Hedysarum* с использованием сорбента Sephadex LH-20, было отмечено не полное разделение компонентов, а также наблюдалась необратимая сорбция – около 20% пробы образца. Применением эпоксианола Sephadex LH-20БЭПГСКп-НАН удалось достичь более полного разделения и уменьшить процент сорбции [3, 4].

Агароза также является полиатомным спиртом, где элементарным звеном служит дисахарид агаробиоза. Агароза очень гидрофильна, а ее полимерные нити в большей степени склонны к образованию водородных связей. Нити полимера собираются в пучки и образуют жесткий пространственный каркас с пустотами внутри. Модификация агарозы может происходить также по гидроксильным группам, плотность расположения которых, однако, значительно ниже, чем у сефадексов, поскольку на звено дисахарида их приходится четыре вместо шести. Положение усугубляется тем, что внутри плотно упакованных пучков нитей гидроксильные группы недоступны для модификации. В условиях хроматографии агароза химически неактивна, но уязвима для действия кислот, щелочей и окислителей. Для повышения химической и термической стойкости матриц фирма «Pharmacia» разработала вариант гелей агарозы, в которых нити полимера дополнительно химически «сшиты» обработкой 2,3-дибромпропанолом в сильно щелочной среде. Матрицы на основе такой «сшитой» агарозы носят общее наименование «Sephарозе CL». Они обладают еще большей жесткостью, выдерживают длительный контакт со многими органическими растворителями (этанолом, ацетоном, хлороформом, ацетонитрилом, дихлорэтаном, ДМФ, ДМСО и др.). Например,

Sephарose CL-4В и Sephарose CL-6В по данным, имеют повышенную липофильность, отчетливую «ячеистость» полимерного каркаса, устойчивы в широком диапазоне рН среды (от рН 1 до рН 12). Они легко химически модифицируются (эпоксидация и др. способы), поэтому широко применяются как носители в различных вариантах аффинной хроматографии [5, 6, 7]. Например, ранее нами показан синтез азоэпоксидсорбентов аффинного типа (азо-ААФТ) на основе ванилингидразонов и пиридоксальфосфата на эпоксидированной Sephарose 4В (6В) и экспериментально доказана эффективность применения азо-ААФТ для хроматографического разделения и очистки БАВ при исследованиях фитопрепаратов из различных растений [8, 9].

Таким образом, по литературным данным, в настоящее время наибольшие перспективы имеют химические способы модификации сорбентов.

Сегодня из литературных данных известны следующие основные физические способы модификации волокнистых сорбентов - дополнительная термообработка, применение принципов метода испарения графита в вольтовой дуге и обработка сорбентов в низкотемпературной плазме [10].

В данной работе нами впервые предложен физический метод модификации полисахаридных сорбентов (Sephадex LH-20 и др.) в плазме, полученной в результате ионизации газа (азота) электронным пучком ленточной конфигурации. Ранее этот способ применялся только для модификации поверхностных свойств конструкционных материалов [11]. По данным экспериментов феномен модификации подтверждается появлением окраски сорбентов, без изменения их важнейших физико-химических свойств.

В заключении подчеркнем, что применение вышеупомянутых методов физической модификации сорбентов на наш взгляд является новым направлением в сфере конструирования модифицированных полимеров, в том числе и аффинного типа.

Исследования в данной области продолжаются.

Список литературы

1. Староверов С.М. Хроматография в отечественной фармацевтической промышленности // Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева), 2003, Т. XLVII, № 1 – 111-115с.
2. Введение в хроматографические методы анализа. Крылов В.А., Сергеев Г.М., Елипашева Е.В. Учебно-методический комплекс. – Нижний Новгород: Нижегородский госуниверситет, 2010. – 91с.
3. Федорова Ю.С., Сухих А.С., Кузнецов П.В. Сравнительный хроматографический анализ фракционного состава фитопрепаратов растений рода копеечник / Сорбционные и хроматографические процессы. – 2011. – Т. 11. Вып. 4, – С.575-580.
4. Кузнецов П.В., Фёдорова Ю.С. Полимерные адсорбенты аффинного типа в исследовании физиологически активных веществ. XXVII. К феномену хроматографического разделения фитопрепаратов копеечника забытого на сефадексе LH-20 и его химически модифицированном аналоге. // Ползуновский вестник. - 2009. - № 3. С. 338-340.
5. Handbook of Affinity Chromatography. Second Edition/.edited by D.S. Hage.- Taylor Francis.- 944 p.
6. Кузнецов П.В. Эпоксидированные адсорбенты аффинного типа в исследовании физиологически активных веществ. Кемерово «Кузбассвуиздат». 2002 . С. 104.
7. В.В. Халахин, А.А. Дудин, П.В. Кузнецов. Полимерные адсорбенты аффинного типа в исследовании физиологически активных веществ. XXV. Новые азоэпоксидсорбенты на основе ванилингидразонов о-(окси, амино) замещенных бензойных кислот

в неклассической аффинной хроматографии // Ползуновский вестник. 2008. Вып.3. С.190-193.

8. Дудин А.А., Кузнецов П.В. Ванилингидразоны йодзамещенных производных о-амино(гидрокси)-бензойных кислот – оригинальный реагент аффинного синтеза // Химия XXI век новые технологии: Доклады XXI международной конференции. – Кемерово. 2008. С. 292-293.

9. Федорова Ю.С., Кузнецов П.В., Сухих А.С. Особенности хроматографирования фракций фитопрепарата из копеечника забытого на полисахаридном адсорбенте сефароза CL-4В. // Медицина в Кузбассе, Выпуск 7. – Кемерово, 2009. – С. 72-73.

10. Кузнецов Б.Н. Синтез и применение углеродных сорбентов // Соросовский образовательный журнал, 1999, №12, с. 29-34.

11. Федоров М.В., Применение плазменного электронного источника для инициирования пучкового разряда и осаждения покрытий. «Современные проблемы физики, технологии и инновационного развития», Сборник статей молодых ученых, Томск, ТГУ, 2003, с. 133-135.

Авторы: Федорова Юлия Сергеевна, к. фарм. н., ассистент кафедры фармацевтической и токсикологической химии ГБОУ ВПО «Кемеровская государственная медицинская академия», Тел. 8-384-2-35-89-16, fedorova_yuliya_sergeevna@mail.ru.

Кузнецов Петр Васильевич, д.фарм.н., проф., зав. кафедрой фармацевтической и токсикологической химии ГБОУ ВПО «Кемеровская государственная медицинская академия», Тел. 8-384-2-35-89-16.

Федоров Михаил Владимирович, к.т.н., старший научный сотрудник ЦНИЛ ГБОУ ВПО «Кемеровская государственная медицинская академия», fedorofmv@mail.ru.

Климов Александр Сергеевич, к.т.н., доцент кафедры физики ГБОУ ВПО Томский Государственный Университет Систем Управления и Радиоэлектроники.

Зенин Алексей Александрович, м.н.с. кафедры физики ГБОУ ВПО Томский Государственный Университет Систем Управления и Радиоэлектроники.

Дудин Андрей Александрович, ассистент кафедры фармакогнозии и ботаники ГБОУ ВПО «Кемеровская государственная медицинская академия».

УДК 542.943;547.532

Г.Е. Ергазиева

ПОЛУЧЕНИЕ МАЛЕИНОВОГО АНГИДРИДА ОКИСЛЕНИЕМ БЕНЗОЛА

Среди окислительных превращений бензола можно выделить реакции глубокого и частичного окисления. Процессы частичного окисления наиболее интересны как с точки зрения разработки фундаментальных научных основ нефтехимии, так и по их промышленному воплощению[1]. При частичном окислении бензола, в зависимости от катализаторов, образуются органические соединения таких классов, как фенолы, альдегиды, карбоновые кислоты и их ангидриды, хиноны спирты, поликонденсированные ароматические соединения. Среди процессов частичного окисления бензола большой интерес представляют процессы получения малеинового.

Малеиновый ангидрид применяется практически во всех отраслях промышленной химии. Основной областью потребления малеинового ангидрида является производство полимерных материалов. Из них в первую очередь следует указать на ненасыщенные полиэферы и получаемые на их основе армированные пластики, ценность ар-

мированных пластиков заключается в их дешевизне и простоте изготовления из них пластиковых изделий. По механическим свойствам армированные пластики конкурируют с металлом и успешно заменяют их в качестве конструкционных материалов. Также, важным преимуществом армированных пластиков является высокая коррозионная стойкость по сравнению с металлом [2].

В данной работе исследован каталитический метод парциального окисления бензола кислородом воздуха на проточной установке.

Газофазное окисление бензола изучено на модифицированных ванадий содержащих катализаторах. Катализаторы получены методом смешивания носителя и активной фазы по влагоемкости. Одно-, двух-, трехкомпонентные оксидные V-, V-Mo/TiO₂ катализаторы готовились путем смешивания растворов метаванадата аммония, метаванадата и парамолибдата аммония и солей модифицирующих добавок с порошкообразным оксидом титана с последующей сушкой при 383K и прокаливанием при 673K в течении 6 часов. Фосфорсодержащие катализаторы готовились путем добавления ортофосфорной кислоты в раствор солей ванадия и молибдена смешением их с порошкообразным TiO₂.

Для установления взаимосвязи структуры и состояния активных центров, модифицированных ванадиевых катализаторов с их активностью и селективностью в процессе парциального окисления бензола было проведено исследование физико-химических характеристик с применением методов электронной микроскопии (ЭМ) и электронно-парамагнитного резонанса (ЭПР).

Исследование 20% V₂O₅/TiO₂ катализатора методом электронной микроскопии показало, что ванадий находится в виде оксидов V₂O₅ Shcherbinaite, syn.(JCPDS, 9-385) и V₂O₃ Korelianite, syn. (JCPDS,34-187), встречается фаза соединения титана с оксидом ванадия V₂Ti₃O₉ в модификации Kyzylkumite(JCPDS,35-486) с размером 25-40 нм. Введение 5% оксида молибдена в состав 20% V₂O₅/TiO₂ катализатора обуславливает рост концентрации ионов ванадия пониженной валентности с образованием химических соединений таких, как Mo V₂O_{7,5}(JCPDS, 18-850) и Mo₄V₆O₂₅(JCPDS, 34-560) [3]. Исследование 20% V₂O₅-5% MoO₃ -2% P₂O₅/TiO₂ катализатора методом ЭМ показало активное взаимодействие компонентов катализатора между собой. Фосфор стабилизирует ванадий в четырехвалентном состоянии за счет образования соединений в виде (VO)₂P₂O₇(JCPDS,34-1040), VO(PO₃)₂ (JCPDS,33-1443) и V₈P_{12,98} (JCPDS,30-1428). Полученные данные показывают, что введение модифицирующих добавок оксидов (Mo, Sb, P) приводит к образованию активных фаз ((VO)₂P₂O₇; VO(PO₃)₂;VO₂), где ванадий находится в четырех валентном состоянии, а также увеличивают дисперсность катализатора.

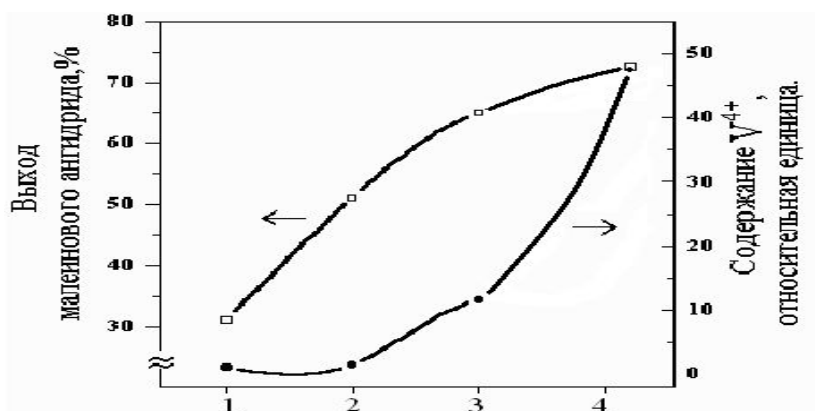
Методом ЭПР было изучено влияние модифицирующих добавок на каталитическую активность катализатора, а также на концентрацию ионов ванадия. В таблице приведены ЭПР данные и видно, что интенсивность сигнала g=1,95 (относящееся к иону ванадия) образцов катализаторов резко отличаются между собой. Содержание ионов V⁴⁺ в катализаторах оценивали относительно интенсивности сигнала g-фактора 20% V₂O₅/TiO₂ катализатора.

Таблица. Параметры ЭПР-сигналов ванадий содержащих катализаторов.

Катализаторы	g-фактор	ΔH (гаусс)	Отн.интенсивность (в % от №1)
20% V ₂ O ₅ -5% MoO ₃ -2% P ₂ O ₅ / TiO ₂	1,95	160	3339
20% V ₂ O ₅ /TiO ₂	1,95	154	68
5% MoO ₃ /TiO ₂	1,97	147	45
20% V ₂ O ₅ -5% MoO ₃ /TiO ₂	1,95	150	100
20% V ₂ O ₅ -5% MoO ₃ -2% Sb ₂ O ₃ / TiO ₂	1,95	150	788

Интенсивность сигналов g-фактора ванадий-молибденовых, а также модифицированных катализаторов сравнивали с интенсивностью сигнала g-фактора образца 20% V_2O_5/TiO_2 , имеющего наименьшую величину и принятую нами за единицу. Изменчивость интенсивности ЭПР-сигнала с g-фактором 1,95 для системы V-Mo может быть обусловлена изменением содержания ионов V^{4+} возникающих в результате образования твердых растворов в системе ванадий-молибден [4]. Из таблицы заметно, что наиболее эффективным в этом процессе является фосфор, который увеличивает интенсивность ЭПР-сигнала, а следовательно и количество парамагнитных центров, примерно, в 30 раз. Для этого катализатора 20% V_2O_5 -5% MoO_3 -2% P_2O_5/TiO_2 наблюдается и самая высокая каталитическая активность.

Сопоставление полученных нами интенсивностей ЭПР сигналов иона V^{4+} с активностью катализаторов показывает, что между этими величинами наблюдается симбатная зависимость (рисунок).



Обозначения: 1-20% V_2O_5/TiO_2 ; 2-20% V_2O_5 -5% MoO_3/TiO_2 ; 3-20% V_2O_5 -5% MoO_3 -2% Sb_2O_3/TiO_2 ; 4-20% V_2O_5 -5% MoO_3 -2% P_2O_5/TiO_2 .

Рисунок. Влияние добавок (MoO_3 , Sb_2O_3 , и P_2O_5) на активность 20% V_2O_5/TiO_2 катализатора в реакции окисления бензола в малеиновый ангидрид.

По мере увеличения содержания ионов V^{4+} в составе ванадиевого катализатора с модифицирующими добавками повышается выход малеинового ангидрида в реакции парциального окисления бензола [5]. Наибольший выход малеинового ангидрида (73%) наблюдается на катализаторе, содержащем фосфор, при условиях реакции: $W=15000\text{ ч}^{-1}$, $C_{\text{бенз.}}=24,9\text{ г/м}^3$ и $T=643\text{ К}$.

Полученные результаты показали, что активным началом превращения бензола в малеиновый ангидрид на ванадиевых катализаторах является ион V^{4+} в конфигурации ванадила. Введение модифицирующих добавок (оксиды Mo, Sb и P) в состав ванадиевого катализатора способствует увеличению содержания иона V^{4+} на катализаторе и тем самым увеличивает выход малеинового ангидрида.

Таким образом, нами разработан каталитический метод получения малеинового ангидрида парциальным окислением бензола. Найдены оптимальные условия проведения процесса - $T=643\text{ К}$, $W=15\text{ тыс. ч}^{-1}$ и $C_{\text{бенз.}}=24,9\text{ г/м}^3$. Получен эффективный модифицированный фосфором ванадий-молибденовый катализатор, нанесенный на оксид титана анатазной структуры обеспечивающий избирательное окисление бензола до малеинового ангидрида с выходом 73%, с селективностью 77,6% при конверсии бензола 94%.

Список литературы:

1. Крылов О.В. Промежуточные соединения и механизмы гетерогенных каталитических реакций. Окислительные реакции с участием молекулярного кислорода и серы / Крылов О.В., Матышак В.А. // Успехи химии, 1995, № 64 – с. 177-197.
2. Resources and Production Oil Realities of Kazakhstan // Аналитический журнал – PETROLEUM - 2008, 50 (2)- с. 14-16.
3. Молдавский Б.Л. Малеиновый ангидрид и малеиновая кислота / Молдавский Б.Л., Кернос Ю.Д. -Л.: Химия, 1976.-216 с.
4. Теддер Дж. Промышленная органическая химия / Теддер Дж., Нехватал А., Джубб А.-1977-700с.
5. Zazhigalov V.A. N-butane oxidation on V-P-O catalyst. Influence of alkali and alkaline –earth metal ions as additions /Zazhigalov V.A., Haber J., Stoch J., Bacherikova I.V., Komashko G.A., Pyatnitska A.I. //Appl. Catal. A: General-2002-134 (2)-с. 225-237.

Автор: Ергазиева Гаухар Ергазиевна, к.х.н., м.н.с. АО «Институт органического катализа и электрохимии им. Д.В.Сокольского», Тел. 2916632, ergazieva_g@mail.ru.

УДК 622; 665.642

Ж.К. Каирбеков, Е.А. Аубакиров

ПЕРЕРАБОТКА РЕЗИНОСОДЕРЖАЩИХ И ПОЛИМЕРНЫХ ОТХОДОВ С ПРИМЕНЕНИЕМ КАТАЛИТИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

Из-за недостаточности методов переработки ежегодно образуется большое количество изношенных автомобильных шин и пластмассовых отходов. Данный вид отходов представляет большую потенциальную опасность для окружающей среды. Медленное разрушение шин и пластмассовых отходов под воздействием природных и климатических факторов приводит к образованию дисперсных частиц в виде мелких крошек, которые рассеиваются в природной среде и уносятся на большие расстояния ветром. В связи с этим необходимо разработать эффективные способы утилизации изношенных шин и пластмассовых отходов, что позволит одновременно решить проблему вторичного их использования и охраны окружающей среды.

С целью решения данной проблемы были проведены исследования каталитической переработки, где основным сырьем процесса использовались изношенные резиносодержащие и пластмассовые отходы. Продуктами процесса, как известно, являются газы, используемые для дожигания, жидкие продукты (топливо, добавки к топливу), твердый остаток, различного рода сорбенты [1].

Эксперимент проводили на установке периодического действия при атмосферном давлении в интервале температур от 523-673К. Продолжительность опытов составляет 60 мин. Соотношение автопокрышек и пластмассовых отходов: пастообразователя (АП:ПО), варьировалось от 1:1 до 1:2. В качестве катализатора процесса использовали иодат калия. В результате каталитической переработки изношенных автопокрышек и пластмассовых отходов получены, углеводородные газы и первичные продукты, которые были подвергнуты перегонке при атмосферном давлении. Продуктами гидрогенизации были фракции выкипающие при температуре 353-593К и технический углерод в виде порошка.

Для определения оптимальных условий проведения процесса гидрогенизации в присутствии катализатора изучали влияние температуры реакции и мольного соотношения исходных реагентов на выход целевого жидкого продукта. Наибольшее влияние на выход жидких продуктов оказывает температура процесса. Максимальный выход

продукта приходится на 400°C, а дальнейшее увеличение температуры на выход целевого продукта влияет незначительно. Это связано с углублением процесса, о чем свидетельствует выход газообразных продуктов и легкокипящей фракции. Анализ полученных результатов показывает, что существенную роль в процессе гидрогенизации оказывают природа растворителя и активность катализатора. С повышением соотношения АП: ПО и ПМ:ПО от 1:1 до 1:2 выход жидких продуктов изменяется незначительно. По-видимому, это связано с тем, что для гидрогенизации достаточно водорода, содержащегося в пастообразователе. Следовательно, применение активного донора водорода увеличивает степень превращения изношенных шин и пластмассовых отходов и выход жидких продуктов в присутствии катализатора, который составляет 33,55% и 39,5%.

Полученный гидрогенизат является сложной смесью углеводородов. Для идентификации содержания углеводородов был проведен газо-жидкостной хроматографический анализ. Согласно данным анализа содержание аренов жидкой фракции составляет 56,30%, олефинов - 32,9%, смеси алканов с нафтенами - 10,80% соответственно. Как видно из экспериментальных результатов содержание ароматических углеводородов достаточно высокое, что позволяет использовать их для получения индивидуальных ароматических углеводородов, а также для получения индивидуальных олефиновых углеводородов.

Таким образом, все продукты, образовавшиеся в результате каталитической переработки отходов изношенных автошин и пластмасс используются в промышленности при производстве целевых продуктов (жидкие - топливо, газ-дожигание, источник тепла, твердый остаток-добавка к дорожным битумам, сорбенты), что позволяет сделать заключение о возможности использования разработанного способа для создания безотходной технологии утилизации резиносодержащих и пластмассовых отходов.

Список литературы:

1. Папынов Е.К., Шапкин Н.В. Утилизация органических отходов с использованием термического крекинга // Химическая технология, том 10. №1. 2009. С.48-53

Авторы: Каирбеков Жаксынтай Каирбекович, д.х.н., профессор каф. физхимии, катализа и нефтехимии Казахского национального университета им. аль-Фараби, miral.64@mail.ru

Аубакиров Ермек Айтказынович, д.х.н., профессор каф. физхимии, катализа и нефтехимии Казахского национального университета им. аль-Фараби.

УДК 544.47+547.5

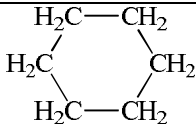
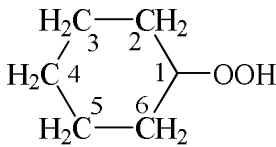
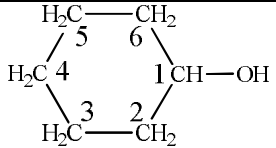
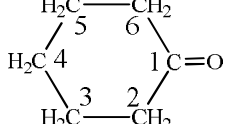
С.В. Пучков, Ю.В.Непомнящих, Е.С. Козлова, А.Л. Перкель

ВЛИЯНИЕ РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ ПРОДУКТОВ ОКИСЛЕНИЯ ЦИКЛОГЕКСАНА НА СЕЛЕКТИВНОСТЬ ПРОМЫШЛЕННОГО ПРОЦЕССА

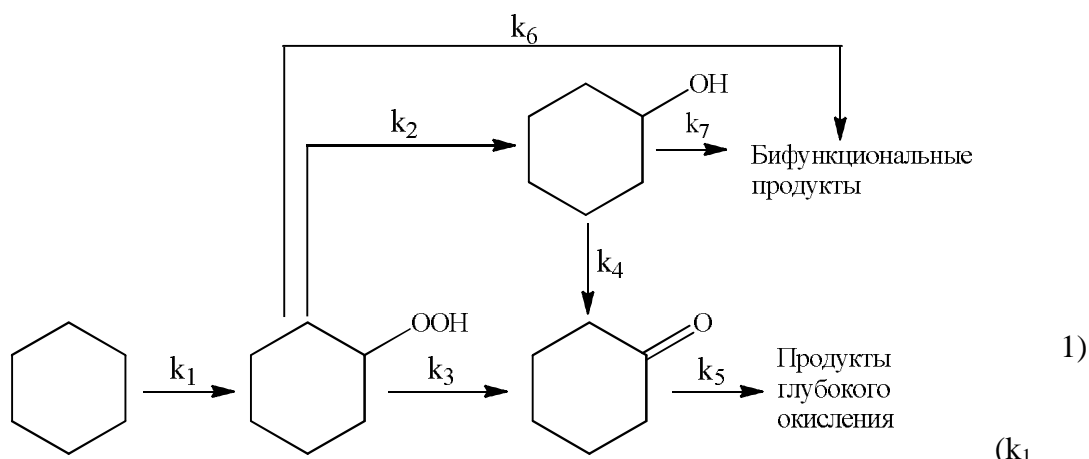
Процесс жидкофазного окисления циклогексана кислородом воздуха один из важнейших и крупнотоннажных в промышленном органическом синтезе. Основной проблемой этого процесса является низкая селективность даже при малой степени превращения [1]. Это связано в первую очередь с тем, что первичные продукты окисления циклогексана: циклогексгидропероксид (ЦГГП), циклогексанол (ЦГОЛ) и циклогексанон (ЦГОН) более реакционноспособны, чем субстрат. Для достижения селективности

около 80 % промышленный процесс окисления циклогексана проводят со степенью превращения 4 – 4.5 %. Это приводит к неоправданно большим энергетическим затратам на выделение основных продуктов и рециркуляцию непревращенного циклогексана. Целевыми продуктами окисления циклогексана являются циклогексанон и циклогексанол, хотя последний необходимо превращать в циклогексанон дегидрированием [2]. Соотношение скоростей образования циклогексанола и циклогексанона зависит от типа катализатора [3]. Согласно имеющимся представлениям целесообразно увеличивать соотношение кетон/спирт, например, с помощью катализатора для того, чтобы снизить нагрузку (и, следовательно, затраты) на стадию дегидрирования.

Таблица 1. Относительная реакционная способность циклогексана и основных продуктов его окисления

Формула	Относительная реакционная способность всех СН-связей молекулы
	Для всей молекулы: $1 \times 12 = 12$
	$1 = 40,$ $2,6 = 0.068,$ $3,5 = 0.087,$ $4 = 1.05$
	$1 = 110.5,$ $2,6 = 0.068,$ $3,5 = 0.087,$ $4 = 1.05$
	$2,6 = 15-20,$ $3,5 = 0.068,$ $4 = 0.087$

Вместе с тем изучение реакционной способности СН-связей циклогексанона и циклогексанола позволяли предположить, что существующий взгляд на необходимость увеличения соотношения циклогексанон/циклогексанол нуждается, по меньшей мере, в корректировке. Полученные и имеющиеся в литературе данные [4, цгол, цгац] по реакционной способности кислородных производных циклогексана представлены в табл.1. При рассмотрении принципиальной схемы образования и превращения целевых продуктов при окислении циклогексана (1): СН-связями циклогексана: видно, что к снижению селективности процесса приводит окисление циклогексанона по всем типам связей С-Н, в то время как для циклогексилгидропероксида и циклогексанола нежелательным является окисление только по положениям 2-6. Если учесть относительную реакционную способность СН-связей гидропероксида, спирта и кетона по сравнению со связями С-Н циклогексана (табл.1), то видно, что при окислении циклогексанола и циклогексилгидропероксида скорость образования побочных продуктов значительно меньше, чем при окислении циклогексанона (k_6 и k_7 составляют менее 3 % от k_5), причём брутто-константы скорости окисления циклогексанола и, возможно, циклогексилгидропероксида в побочные продукты оказались ниже константы скорости окисления циклогексана.



– константа скорости окисления циклогексана; k_2 и k_3 – константы скорости распада циклогексилгидропероксида в циклогексанол и циклогексанон; k_4 – константа скорости окисления ЦГОЛ по СН-связи в положении 1 с образованием ЦГОН; k_5 , k_6 и k_7 – брутто-константы скорости окисления по СН-связям в положениях 2 – 6 ЦГОН; ЦГТП и ЦГОЛ соответственно)

В соответствии с приведенной схемой составлены аналитические уравнения, отображающие функциональную зависимость селективности по ЦГТП, ЦГОЛ и ЦГОН от степени превращения циклогексана (превращения ЦГТП, ЦГОЛа по положениям 2–6 и ЦГОНа по положениям 3–5 вследствие незначительности вклада в расчетах не учитывались):

$$\Phi_{\text{ЦГТП}} = \frac{1-x}{1+x \cdot e}, \quad (1)$$

$$\Phi_{\text{ЦГОЛ}} = \frac{a \cdot x \cdot (1-x)}{(1+x \cdot m)(1+x \cdot e)},$$

(2)

$$\Phi_{\text{ЦГОН}} = \frac{b \cdot x \cdot (1-x)}{(1+x \cdot n)(1+x \cdot e)} + \frac{c \cdot x^2 \cdot (1-x)}{(1+x \cdot m)(1+x \cdot e)}, \quad (3)$$

где $a = k_2/k_1$, $b = k_3/k_1$, $c = k_2 k_4 / (k_1)^2$, $e = ((k_2 + k_3)/k_1) - 1$, $m = (k_4/k_1) - 1$, $n = (k_5/k_1) - 1$.

Из уравнений (1-3) и значений констант скорости реакций схемы (по данным [4-6]) получены значения селективности по сумме ЦГОЛ+ЦГОН в условиях промышленного окисления циклогексана.

Таблица 2. Влияние отношения кетон/спирт на селективность по сумме ЦГОЛ + ЦГОН при каталитическом окислении циклогексана (степень превращения 0.04, $t = 150^\circ\text{C}$)

Катализатор	Соотношение ке- тон/спирт	Селективность по ЦГОЛ+ЦГОН
Cr^{3+}	6.0	0.2
Fe^{3+}	0.93	0.4
Mn^{3+}	0.72	0.5
Co^{2+}	0.42	0.8

Из табл. 2. видно, что вопреки сложившимся представлениям [1] с увеличением выхода кетона селективность процесса снижается. Приведенные выше данные свидетельствуют о том, что при окислении циклогексана предпочтительно применение катализаторов, использование которых приводит к преимущественному образованию циклогексилгидропероксида и циклогексанола.

Список литературы

1. *Березин И.В.* Окисление циклогексана / И.В. Березин, Е.Т. Денисов, Н.М. Эмануэль. М.: Изд-во Моск. Ун-та, 1962. 302 с.
2. *Бадриан, А.С.* Производство капролактама / А.С. Бадриан, Ф.Г. Кокоулин, В.И. Овчинников. М.: «Химия», 1977. 264 с.
3. *Ваховская, Л.А.* Окисление циклогексана в стальном реакторе в присутствии нафтенатов ряда металлов / Л.А. Ваховская, С.В. Круглов, Б.Г. Фрейдin // Журн. прикл. химии. – 1978. – Т.51. – С. 1345-1350.
4. *Hermans I.* Autoxidation of Cyclohexane: Conventional Views Challenged by Theory and Experiment / T.L. Nguyen, P.A. Jacobs, J. Peeters // ChemPhysChem. – 2005. – V 6. – P. 637-645.
5. *Buda, F.* Modeling of the gas-phase oxidation of cyclohexane / F. Buda, B. Heyberger, R. Fournet, P.-A. Glaude, V. Warth, F. Battin-Leclerc // Energy and Fuels. – 2006. – V. 20 (4). – P. 1450-1459.
6. *Lisovska, M.T.* Cyclohexane oxidation catalyzed by variable-valence metal compounds in the presence of propionic aldehyde // Lisovska, M.T., Timokhin, V.I., Pokutsa, A.P., Kopylets, V.I. Kinetics and Catalysis. – 2000. – 41 (2), P. 201-210.

Авторы: Пучков Сергей Вениаминович, к.х.н., зав. каф. технологии основного органического синтеза КузГТУ, Тел. 3842-39-63-35, puchjob@mail.ru.

Непомнящих Юлия Викторовна, к.х.н., доцент каф. технологии основного органического синтеза КузГТУ, Тел. 3842-39-63-35.

Козлова Елена Сергеевна, аспирант каф. технологии основного органического синтеза КузГТУ.

Перкель Александр Львович, д.х.н., профессор каф. технологии основного органического синтеза КузГТУ, Тел. 3842-39-63-35, pal.toos@kuzstu.ru.

УДК 543. 872□878 : 541.127 : [593. 211. 2 + 547. 214. 024 – 39]

¹ Лямышева Е.Г., ²Борисов И.М., ¹Пучков С.В., ¹Перкель А.Л.

СОСТАВ ПЕРОКСИЛЬНЫХ РАДИКАЛОВ ВЕДУЩИХ ЦЕПЬ ПРИ ЖИДКОФАЗНОМ ОКИСЛЕНИИ ВТОРИЧНЫХ СПИРТОВ

Проведение окисления спиртов (циклогексанола и 2-пропанола) с добавками ингибиторов различного спектра действия (нитробензол и ионол), позволило определить вклад гидропероксильного и 1-гидроксипероксильного радикалов в процесс окисления спиртов и оценить их реакционную способность. Обработкой результатов опытов по окислению 2-пропанола и циклогексанола в присутствии ионола или нитробензола были получены значения параметров окисляемости и соответствующие им константы скорости реакций продолжения цепей с участием гидропероксильного и 1-гидроксипероксильного радикала при инициированном окислении циклогексанола и 2-пропанола (табл.1).

Таблица 1. Кинетические параметры и константы скорости реакций продолжения цепей с участием гидропероксильного и 1-гидроксипероксильного радикала при инициированном окислении циклогексанола и 2-пропанола

Субстрат	Радикал, ведущий цепь окисления			
	1-Гидроксипероксильный*		Гидропероксильный**	
	$k_{2.1}(2k_{6.1})^{-0.5} \times 10^4, \text{ л}^{0.5} \text{ моль}^{-0.5} \text{ с}^{-0.5}$	$k_{2.1}, \text{ л моль}^{-1} \text{ с}^{-1}$	$k_{2.2}(2k_{6.2})^{-0.5} \times 10^4, \text{ л}^{0.5} \text{ моль}^{-0.5} \text{ с}^{-0.5}$	$k_{2.2}, \text{ л моль}^{-1} \text{ с}^{-1}$
Циклогексанол ¹	2.52 ± 0.21	0.13 ± 0.02	9.50 ± 0.80	6.0 ± 0.5
2-Пропанол ²	5.0 ± 0.1	0.097 ± 0.004	3.8 ± 0.02	0.13 ± 0.05

Примечание: ¹Инициатор ПК, $[R_2CHON] = 3.2$ моль/л, 373 К, растворитель – орто-дихлорбензол; ²Инициатор АИБН, $[R_2CHON] = 13.1$ моль/л, 323 К; ингибиторы – *ионол и **нитробензол.

Из табл. 1 видно, что при окислении циклогексанола в условиях эксперимента радикалы HO_2^\bullet проявляют в реакциях продолжения цепей почти в 50 раз более высокую реакционную способность, чем радикалы $R_2C(OH)OO^\bullet$. Значения констант скоростей реакций продолжения цепей $k_{2.1}$ и $k_{2.2}$ при окислении 2-пропанола мало отличаются в пределах ошибки эксперимента. Следовательно, 1-гидроксиизопропилпероксильный и гидропероксильный радикалы имеют соизмеримую реакционную способность в стадии роста цепи.

Вклад 1-гидроксипероксильного и гидропероксильного радикалов в продолжение цепей при окислении циклогексанола и 2-пропанола зависит, во-первых, от скорости инициирования и, во-вторых, от природы используемого ингибитора (табл. 2).

Как видно из данных табл.2 относительный вклад радикалов HO_2^\bullet и $HR(OH)OO^\bullet$ в скорость продолжения цепи при окислении вторичных спиртов, прежде всего, зависит от механизма обрыва цепи, а влияние скорости инициирования незначительно. Как при окислении 2-пропанола, так и при окислении циклогексанола [1] в присутствии нитробензола в продолжении цепи преимущественно участвуют гидропероксильные радикалы, а в присутствии ионола 1-гидроксипероксильные.

Таблица 2. Относительные вклады 1-гидроксипероксильного и гидропероксильного радикалов в продолжение цепей при окислении циклогексанола и 2-пропанола в присутствии нитробензола и ионола

Циклогексанол ¹				
$w_i \times 10^8, \text{ моль л}^{-1} \text{ с}^{-1}$	Вклад, %			
	в присутствии нитробензола		в присутствии ионола	
	$R_2C(OH)OO^\bullet$	HO_2^\bullet	$R_2C(OH)OO^\bullet$	HO_2^\bullet
3.12	6.2	93.8	75.7	24.3
2.18	7.0	93.0	76.6	23.4
1.56	7.6	92.4	70.5	29.5
0.94	9.6	90.4	70.2	29.8
0.31	8.7	91.3	67.4	32.6
2-Пропанол ²				

$w_i \times 10^8, \text{ моль л}^{-1} \text{ с}^{-1}$	Вклад, %			
	в присутствии нитробензола		в присутствии ионола	
	$R_2C(OH)OO^\bullet$	HO_2^\bullet	$R_2C(OH)OO^\bullet$	HO_2^\bullet
4.61	19.1	80.9	85.4	14.6
3.10	22.3	77.7	82.9	17.1
2.10	25.5	74.5	80.8	19.2
1.38	30.8	69.2	76.8	23.2
0.46	42.5	57.5	67.9	32.1

Примечание: ¹Инициатор ПК, $[R_2CHOH] = 3.2$ моль/л, 373 К, растворитель – орто-дихлорбензол; ²Инициатор АИБН, $[R_2CHOH] = 13.1$ моль/л, 323 К;

Таким образом, полученные в настоящей работе результаты с использованием метода селективного ингибирования свидетельствуют о том, что окисление 2-пропанола и циклогексанола представляет двухцентровый радикальный процесс, в котором 1-гидроксипероксильные и гидропероксильный радикалы связаны динамичным равновесием. Как следует из данных табл. 2, в продолжении цепи окисления доминирует тот радикал, с участием которого выше скорость обрыва цепей. Это обстоятельство следует учитывать при реализации промышленных процессов окисления 2-пропанола и циклогексана. Как следует из данных табл.2 повышению выхода пероксида водорода, в промышленном процессе окисления 2-пропанола, будет способствовать увеличение скорости иницирования, а выход ацетона должен возрастать с понижением скорости иницирования.

Список литературы

1. Москвитина Е.Г. Вклад и реакционная способность двух типов пероксильных радикалов в процессе окисления циклогексанола / Е.Г. Москвитина, С.В. Пучков, И.М. Борисов, А.Л. Перкель // Кинетика и катализ. – 2012. – Т. 53. – № 3. – С. 299.

Авторы: Лямышева Екатерина Григорьевна, аспирант каф. технологии основного органического синтеза КузГТУ, Тел. 3842-39-63-35.

Борисов Иван Михайлович, д.х.н., зав. каф. химии Башкирского государственного педагогического университета им. М.Акумуллы.

Пучков Сергей Вениаминович, к.х.н., зав. каф. технологии основного органического синтеза КузГТУ, Тел. 3842-39-63-35, puchjob@mail.ru.

Перкель Александр Львович, д.х.н., профессор каф. технологии основного органического синтеза КузГТУ, Тел. 3842-39-63-35 pal.toos@kuzstu.ru.

УДК 542.943

Ю.В. Непомнящих, С.В. Пучков, Е.С. Козлова, О.В. Арнацкая,
А.Л. Перкель

ВЛИЯНИЕ КИСЛОРОДСОДЕРЖАЩИХ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ГРУПП НА РЕАКЦИОННУЮ СПОСОБНОСТЬ СН-СВЯЗЕЙ КИСЛОРОДНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ В РЕАКЦИЯХ ЖИДКОФАЗНОГО ОКИСЛЕНИЯ

Процессы жидкофазного окисления насыщенных углеводородов и их кислородных производных молекулярным кислородом, широко используются в промышленно-

сти для получения ценных кислородсодержащих продуктов. Селективность таких процессов окисления во многом определяется числом и относительной реакционной способностью СН-связей промежуточных соединений с гидроксильными, гидропероксильными, карбонильными, карбоксильными и сложноэфирными функциональными группами. Имеющиеся в литературе данные по реакционной способности кислородсодержащих соединений, обобщённые в монографии [1], справочнике [2] и обзоре [3], часто противоречивы и касаются главным образом основных каналов окислительного превращения (так называемый α -механизм). Реализация α -механизма предполагает окисление по ближайшим к функциональной группе СН-связям. Вопросы влияния перечисленных выше функциональных групп на реакционную способность СН-связей в β - и более отдалённых положениях кислородсодержащих производных алифатических и алициклических углеводов остаются практически не изученными.

Для выявления характера влияния функциональных групп на реакционную способность СН-связей спиртов, кетонов, полуперкеталей, карбоновых кислот и сложных эфиров методом Говарда-Ингольда определены брутто-константы скорости взаимодействия СН-связей циклогексанола, со «стандартным» трет-бутилпероксирадикалом. Из них и скоростей образования продуктов, относящихся ко всем реакционноспособным положениям, найдены парциальные константы скорости взаимодействия трет-бутилпероксирадикала с различными типами СН-связей изученных соединений (таблица).

Анализ представленных в таблице данных позволяет прийти к выводу, что при окислении промежуточных продуктов окисления углеводов: спиртов, кетонов, карбоновых кислот, ацильных и алкоксильных фрагментов сложных эфиров, полуперкеталей электроноакцепторные функциональные группы оказывают сходное воздействие на реакционную способность их СН-связей. Гидроксильная и ацилоксильная группы увеличивают реакционную способность СН-связей в положении 1 и значительно снижают реакционную способность СН-связей в положениях 2,3,5 и 6. Снижение реакционной способности СН-связей в положениях 2,3,5 и 6 наблюдается и в случае полуперкетала (1-(*трет*-бутилперокси)циклогексанола), причем совместное влияние гидрокси- и *трет*-бутилпероксигрупп приводит к большей дезактивации этих СН-связей, по сравнению с циклогексанолом и циклогексилацетатом. Карбонильная группа увеличивает реакционную способность СН-связей в положениях 2 и 6, снижает реакционную способность СН-связей в положениях 3 и 5 и практически не оказывает влияния на СН-связи в положении 4 кетона. Карбоксиалкильная и карбоксильная группы снижают реакционную способность ближайших СН-связей (положения 2 и 3), причем в случае карбоновой кислоты указанные СН-связи дезактивированы в большей степени. Существенно, что дезактивирующее воздействие карбонильной, карбоксиалкильной и карбоксильной групп распространяется на меньшее расстояние, чем гидроксильной и ацилоксильной групп.

Влияние электроноакцепторных кислородсодержащих функциональных групп может быть объяснено на основании представлений об их двойственном влиянии на реакцию взаимодействия электрофильных пероксильных радикалов с СН-связями субстрата. С одной стороны полярное воздействие (индуктивный эффект + эффект поля) электроноакцепторной функциональной группы снижает электронную плотность на атоме водорода атакуемой СН-связи, уменьшая вероятность взаимодействия с электрофильными пероксирадикалами. Такое дезактивирующее воздействие электроноакцепторных функциональных групп естественно уменьшается при переходе от положений 2 и 6 к положениям 3 и 5 и, особенно, к положению 4.

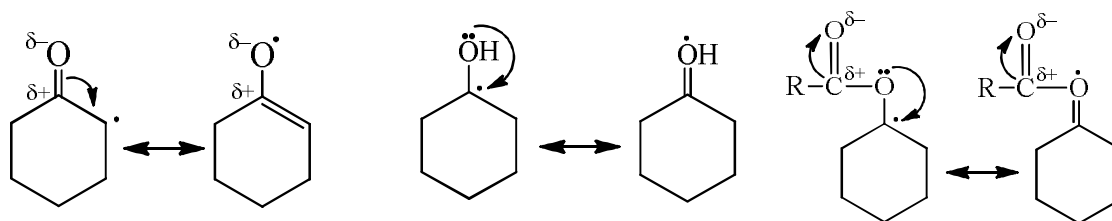
Таблица. Парциальные константы скорости и относительная реакционная способность в реакциях взаимодействия *трет*-бутилпероксирадикалов с СН-связями кислородсодержащих соединений при 333 К

Вещество	Положение	Структурная формула	На одну СН-связь (k_j^H) $\times 10^3$, л/моль·с	Относительная реакционная способность
Циклогексанонон	2,6		47 ± 5	12.7
	3,5		2.5 ± 0.5	0.68
	4		3.7 ± 0.3	1
1- <i>трет</i> -бутилперокси-циклогексанонол	2,6		0.23 ± 0.02	0.064
	3,5		0.3 ± 0.3	0.083
	4		3.6 ± 0.4	1
Циклогексанонол [4]	1		420.0 ± 2.9	110.5
	2,6		0.26 ± 0.04	0.068
	3,5		0.33 ± 0.05	0.087
	4		4.0 ± 0.4	1
Циклогексилацетат [5]	1		18.2 ± 1.5	5.0
	2,6		0.31 ± 0.05	0.087
	3,5		0.52 ± 0.07	0.21
	4		3.7 ± 0.4	1
Метилгексаноат* [6]	2		83 ± 16	0.59
	3		114 ± 13	0.81
	4		138 ± 23	0.98
	5		140 ± 27	1
	6		12 ± 2	0.085
Бутановая кислота** [7]	2		—	0.425
	3		—	0.63
	4		—	0.085

*При 373 К.

**Инициированное пероксидом кумила окисление при 373 К; относительная реакционная способность отнесена к метиленовой δ -СН-связи метилгексаноата.

Но с другой стороны карбонильные, гидрокси-, ацилокси- и перокси- группы за счёт эффекта сопряжения способны стабилизировать переходные состояния реакций отрыва атомов водорода от молекул субстрата пероксирадикалами, которые, вероятно, близки к соответствующим углеродцентрированным радикалам:



На углеродцентрированные радикалы в положениях 2, 3, 5 и 6 приведенных выше соединений эффект сопряжения не может оказать стабилизирующее воздействие. Поэтому на СН-связи в этих положениях оказывает влияние только первый из рассмотренных эффектов и они дезактивированы. Суммарное воздействие двух противоположных электронных эффектов и определяет реакционную способность ближайших к функциональной группе СН-связей.

Список литературы

- Денисов Е.Т., Мицкевич Н.И., Агабеков В.Е. Механизм жидкофазного окисления кислородсодержащих соединений. Минск: Наука и техника, 1975. 334 с.
- Landolt-Börnstein Lahlwerte u. Funktionen aus Naturwissenschaften u. Technik. Neue Serie. Gruppe II. B. 13. Berlin: Springer-Verlag, 1984. 431 s.
- Перкель, А.Л. Реакционная способность и каналы образования продуктов деструкции в реакциях жидкофазного окисления насыщенных сложных эфиров / А.Л. Перкель, С.Г. Воронина // Журн. прикл. химии. - 1999. -Т.72, №9. -С. 1409-1419.
- Пучков, С.В. Реакционная способность СН-связей циклогексанола по отношению к *трет*-бутилпероксирадикалу / С.В. Пучков, Е.И. Бунеева, А.Л. Перкель // Кинетика и катализ. - 2002. -Т.43, №6. -С.813-820.
- Пучков С.В. Реакционная способность СН-связей циклогексилоксильного фрагмента циклогексилацетата по отношению к *трет*-бутилпероксирадикалу / С.В. Пучков, Е.И. Бунеева, А.Л. Перкель // Кинетика и катализ. - 2001. -Т.42, №6. -С.1-8.
- Непомнящих, Ю.В. Реакционная способность СН-связей метилгексаноата по отношению к трет-бутилпероксирадикалу / Ю.В. Непомнящих, С.В. Пучков, А.Л. Перкель, О.И. Арнацкая // Кинетика и катализ.- 2012.- Т.53.- № 2. – С.163-169.
- Непомнящих, Ю. В. Идентификация и количественное определение продуктов инициированного пероксидом кумила окисления бутановой кислоты / Ю. В. Непомнящих, Г.Г. Боркина, С. В.Пучков, А. Л. Перкель // Вестник КузГТУ. - 2011. - № 2. - С. 81-90.

Авторы: Непомнящих Юлия Викторовна, к.х.н., доцент каф. технологии основного органического синтеза КузГТУ, Тел. 3842-39-63-35.

Пучков Сергей Вениаминович, к.х.н., зав. каф. технологии основного органического синтеза КузГТУ, Тел. 3842-39-63-35, puchjob@mail.ru.

Козлова Елена Сергеевна, аспирант каф. технологии основного органического синтеза КузГТУ.

Арнацкая Ольга Владимировна, аспирант каф. технологии основного органического синтеза КузГТУ.

Перкель Александр Львович, д.х.н., профессор каф. технологии основного органического синтеза КузГТУ, Тел. 3842-39-63-35, pal.toos@kuzstu.ru

УДК 547.29+542.943

Лямышева Е.Г., Пучков С.В., Непомнящих Ю.В., Акимов А.А.,
Перкель А.Л.ОСОБЕННОСТИ КИНЕТИКИ И МЕХАНИЗМА ЖИДКОФАЗНОГО
ОКИСЛЕНИЯ ВТОРИЧНЫХ СПИРТОВ

Жидкофазное радикально-цепное окисление 2-пропанола используется в промышленности для совместного получения пероксида водорода и ацетона. Кроме того, вторичные алифатические и ациклические спирты, образующиеся наряду с кетонами в качестве первичных непероксидных продуктов в процессах жидкофазного окисления алифатических и алициклических углеводов молекулярным кислородом, подвергаются в реакционной среде дальнейшим окислительным превращениям по радикально-цепному механизму. Характерной особенностью радикально-цепного окисления спиртов, протекающего преимущественно по α -СН-связям, является образование двух типов пероксильных радикалов: гидропероксильных и 1-гидроксипероксильных [1]. Оба пероксильных радикала не только участвуют в стадии роста цепей, но и способны к взаимным превращениям. Обнаружение квадратичной рекомбинации без обрыва цепей с участием гидропероксильных радикалов и алкилпероксильных радикалов [2] позволило предположить значимость таких реакций и для процессов окисления вторичных спиртов.

На примере циклогексанола, 2-пропанола и 2-гидроксициклогексанона показано, что скорость газопоглощения при инициированном окислении этих соединений описывается уравнением (1) известным для случаев радикально-цепного окисления органических веществ с квадратичным обрывом цепей [3].

$$w_{O_2} = k_{p,эф}(2k_{t,эф})^{-0.5}[RH](w_i)^{0.5} + mw_i, \quad (1)$$

где $k_{p,эф}$ – эффективная константа скорости продолжения цепей, л·моль⁻¹·с⁻¹; $k_{t,эф}$ – эффективная константа скорости рекомбинации пероксирадикалов с обрывом цепей, л·моль⁻¹·с⁻¹; m – коэффициент, учитывающий нецепное поглощение и (или) выделение кислорода в актах инициирования и обрыва цепей.

Одновременной обработкой экспериментальных зависимостей $w_{O_2} = f(w_i, [RH])$ по уравнениям типа (1) определены константы скоростей реакций зарождения цепей по бимолекулярной и тримолекулярной реакциям (таблица) и зависимости параметров $k_{p,эф}(2k_{t,эф})^{-0.5}$ и m от концентрации субстрата.

Показано, что для всех изученных спиртов скорости зарождения цепей вносят существенный вклад в скорость инициирования.

Во всех случаях эффективный параметр окисляемости $k_{p,эф}(2k_{t,эф})^{-0.5}$ уменьшается с увеличением концентрации спирта (рисунок). При окислении 2-гидроксициклогексанона влияние концентрации субстрата на параметр $k_{p,эф}(2k_{t,эф})^{-0.5}$ связано и с обратимым взаимодействием гидропероксильного радикала с субстратом.



Зависимость коэффициента m при окислении всех перечисленных спиртов от концентрации субстрата имеет экстремальный характер. Его высокие значения указывают на протекание реакций рекомбинации пероксильных радикалов без обрыва цепей. В этом случае справедливы уравнения [3]:

$$\text{для азодиизобутиронитрила } m = 0.5(3 + k'_{\dot{y}o} / k_{t,\dot{y}o}), \quad (3)$$

$$\text{для пероксида кумила } m = 0.5(1 + k'_{\dot{y}o} / k_{t,\dot{y}o}), \quad (4)$$

где $k'_{\dot{y}o}$ – эффективная константа скорости рекомбинации пероксильных радикалов без обрыва цепей, л·моль⁻¹·с⁻¹.

Таблица. Константы скорости реакций зарождения цепей по бимолекулярной (k_o) и тримолекулярной (k'_o) реакциям при окислении спиртов

Субстрат	k_o , л·моль ⁻¹ ·с ⁻¹	k'_o , л ² ·моль ⁻² ·с ⁻¹
Циклогексанол	$1.25 \cdot 10^{-8}$	$2.5 \cdot 10^{-9}$
2-Пропанол	$9.93 \cdot 10^{-9}$	$1.71 \cdot 10^{-9}$
2-Гидроксициклогексанон	$9.7 \cdot 10^{-7}$	$1.7 \cdot 10^{-10}$

Полученные зависимости k'/k_t от [RH] также имеют экстремумы (рис.3б) Наблюдаемое явление объяснено на основании предположения об изменении в реакционной среде соотношения двух типов пероксильных радикалов: гидропероксильного и органических (1-гидроксипероксильного и(или) 1,2-дигидроксициклогексилпероксильного (в случае 2-гидроксициклогексанона)). Максимальным значениям m должно соответствовать оптимальное для реакции (25) соотношение этих радикалов в реакциях перекрёстной рекомбинации без обрыва цепей:

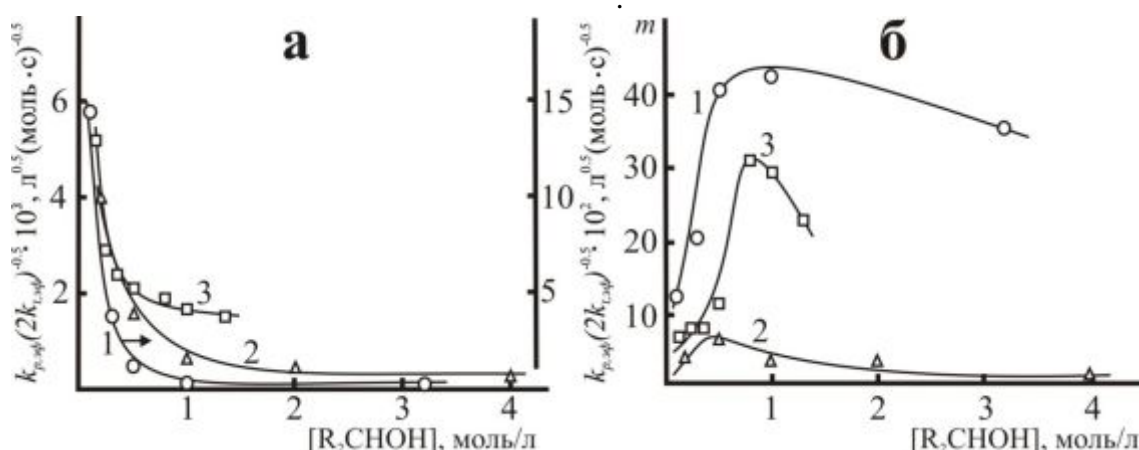
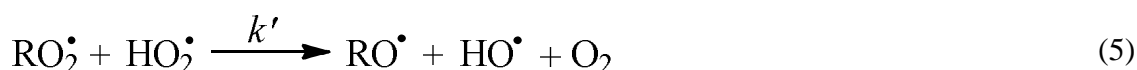


Рисунок. Влияние концентрации субстрата на параметр окисляемости $k_{p,эф}(2k_{t,эф})^{-0.5}$ (а); параметр m (б), при инициированном окислении циклогексанола (373 К) (1); 2-пропанола (323 К) (2); 2-гидроксициклогексанона (323 К) (3).

Протекание реакции (5) приводит к параллельному с гидропероксидами накоплению непероксидных продуктов. Максимальным значениям m в условиях эксперимента соответствует выход непероксидных продуктов: циклогексанол (20-55%), 2-пропанол (20-33%), 2-гидроксициклогексанон (90-92%).

Полученные в настоящей работе значения k'/k_t оказались значительно выше аналогичных величин, известных для реакций окисления карбоновых кислот [2], их сложных эфиров [2,4] и ароматических кетонов [5]. Возможно, что при окислении вторичных спиртов создаются более благоприятные условия для протекания реакций рекомбинации без обрыва цепей. Несомненно, что это обстоятельство необходимо учитывать при моделировании процессов окисления вторичных спиртов.

Список литературы

1. Денисов Е.Т. Окисление спиртов с участием двух типов пероксильных радикалов / Е.Т. Денисов, Т.Г. Денисова // Нефтехимия. – 2006. – Т.46. – № 5. – С. 333-340.
2. Непомнящих, Ю. В. Особенности кинетики и механизма жидкофазного окисления *n*-карбоновых кислот / Ю.В. Непомнящих, С.В. Пучков, О.В. Абдулова, А.Л. Перкель // Кинетика и катализ. – 2009. – Т. 50. – № 5. – С. 635-642.
3. Денисов Е.Т., Ковалёв Г.И. Окисление и стабилизация реактивных топлив, М.: Химия. – 1983. – 272. с.
4. Воронина, С.Г. Особенности кинетики и механизма жидкофазного окисления *трет*-бутилфенилацетата / С.Г. Воронина, О.А. Ревков, А.Л. Перкель // Кинетика и катализ. – 2006. – Т.47. – № 1. – С. 75-79.
5. Ревков, О.А. Кинетика и механизм окисления бензил-пара-хлорфенилкетона / О.А. Ревков, С.Г. Воронина, А.Л. Перкель // Кинетика и катализ. 2007. Т.48. № 1. С. 22-31.

Авторы: Лямышева Екатерина Григорьевна, аспирант каф. технологии основного органического синтеза КузГТУ, Тел. 3842-39-63-35.

Пучков Сергей Вениаминович, к.х.н., зав. каф. технологии основного органического синтеза КузГТУ, Тел. 3842-39-63-35, puchjob@mail.ru.

Непомнящих Юлия Викторовна, к.х.н., доцент каф. технологии основного органического синтеза КузГТУ, Тел. 3842-39-63-35.

Акимов Александр Александрович, выпускник каф. технологии основного органического синтеза КузГТУ.

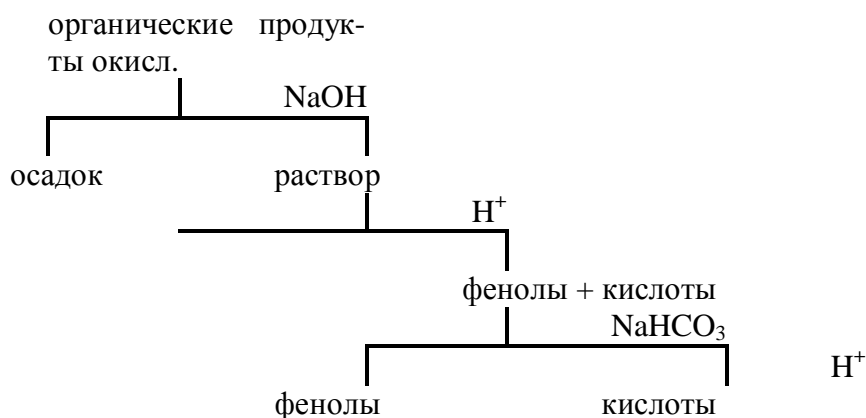
Перкель Александр Львович, д.х.н., профессор каф. технологии основного органического синтеза КузГТУ, Тел. 3842-39-63-35, pal.toos@kuzstu.ru

УДК 547.1

Д.А. Инякин, Е.И. Бунеева, Б.Г. Трясунов

ПЕРСПЕКТИВЫ ПОЛУЧЕНИЯ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ ОКИСЛЕНИЕМ УГЛЕЙ КУЗБАССА

Окислители представляют собой одни из немногих видов реагентов, которые действительно непосредственно взаимодействуют с углём. В продуктах окисления обнаружены карбоновые кислоты.



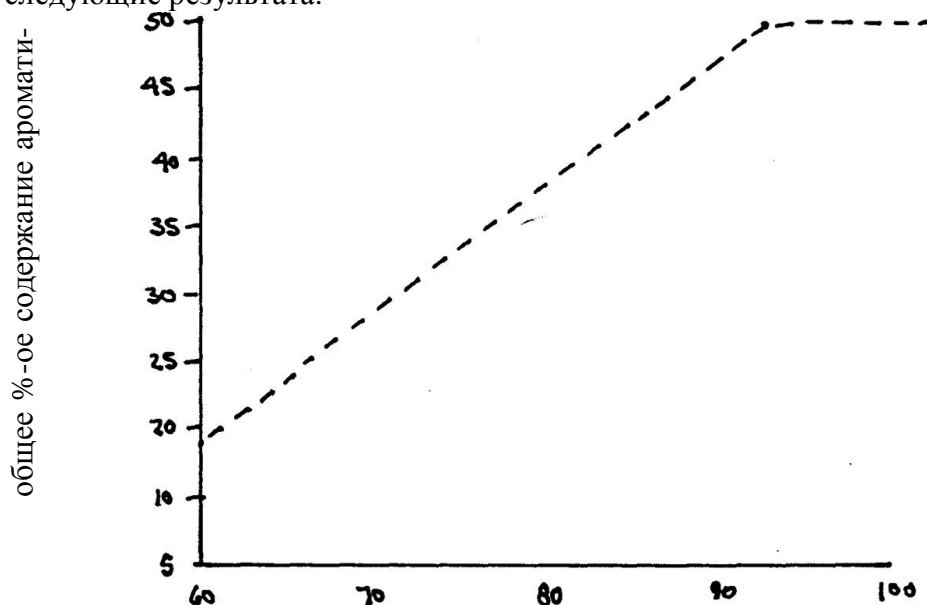
Как правило, применяются три основных окислительных агента: KMnO_4 , HNO_3 , $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. Эти реагенты широко используются в химии угля, что подтверждается многочисленными экспериментальными данными.

Перманганат калия является весьма неспецифичным окислителем. Суспендированный уголь вводили в 1 % водный раствор KOH при 70°C , добавляли KMnO_4 (твёрдый, растёртый), затем кипятили до изменения окраски.

По реакции образуются вначале гуминовые кислоты, затем бензолдикарбоновые кислоты, щавелевая, уксусная кислоты и углекислый газ.

Не отмечено образование поликарбоновых кислот. Образование уксусной кислоты объяснено окислительной деструкцией алифатических и алкилароматических кислот.

Окисление перманганатом подвергались серии углей, целлюлоза, лигнин и торф, получены следующие результаты.

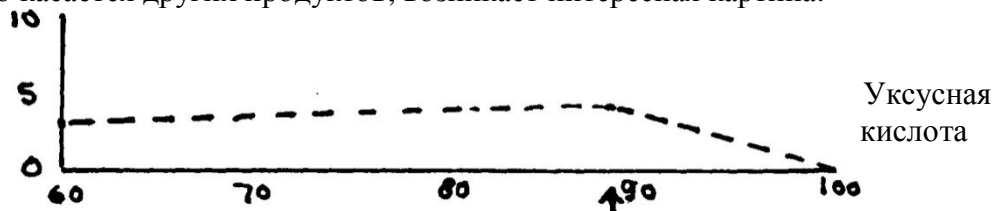


Такая линейная зависимость с запределиванием получена из экспериментальных данных.

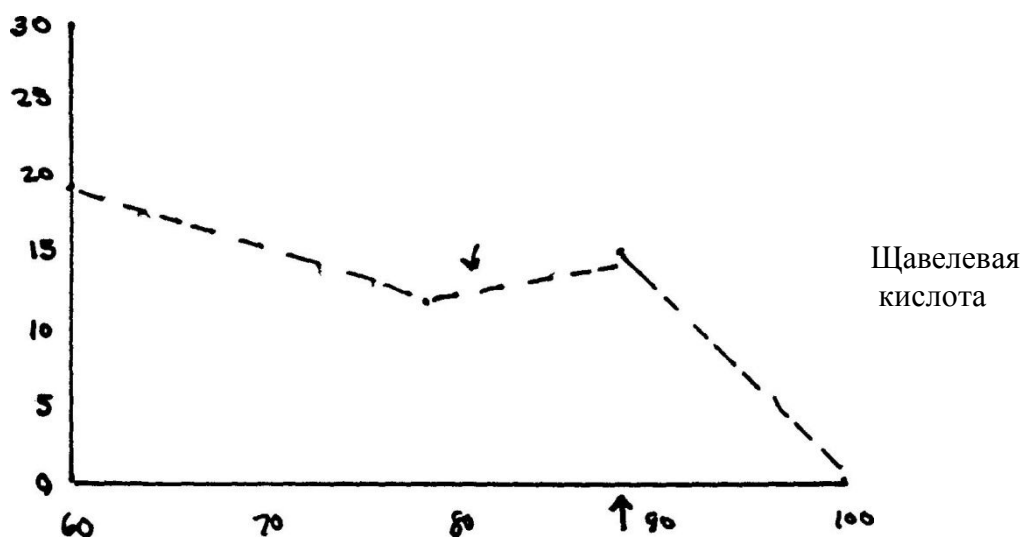
Такой результат предполагает, что уголь преимущественно состоит из ароматических соединений, поскольку ароматические структуры явно преобладают над алифатическими.

В продуктах окисления обнаружены пента- и гексакислоты, причём пентакислот намного больше.

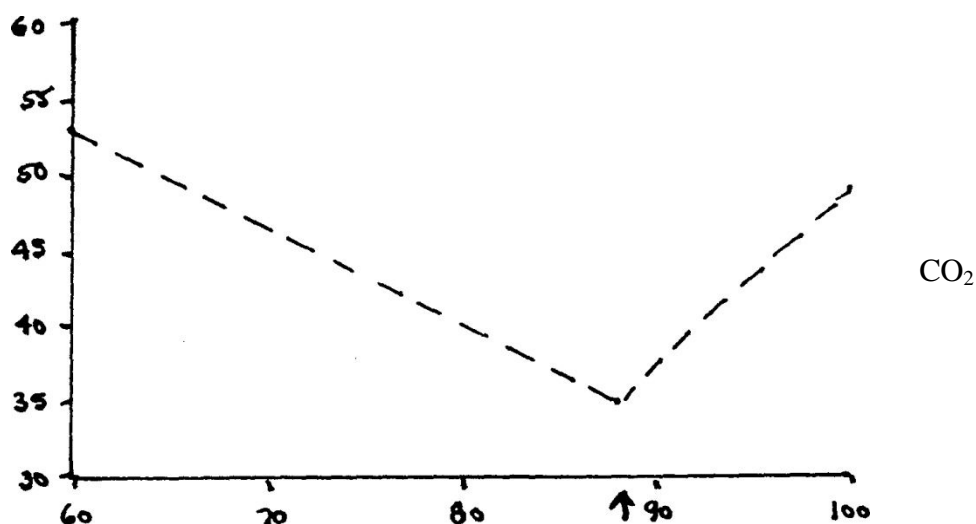
Что касается других продуктов, возникает интересная картина.



Влияние терминального метила?



Отклонение из-за ошибки эксперимента!



Последняя кривая иллюстрирует неточность анализа.

Основная проблема при этом заключается в том, что разные соединения могут приводить к одной кислоте.

CO₂ создаёт дополнительные проблемы при анализе кислот. В принципе невозможно оценить реакционную способность каждого атома углерода в исследуемом угле.

Авторы: Инякин Денис Александрович, выпускник каф. технологии основного органического синтеза КузГТУ.

Бунеева Елена Ильинична, к.х.н., доцент каф. технологии основного органического синтеза КузГТУ, Тел. 3842-39-63-35.

Трясунов Борис Григорьевич, д.х.н., профессор каф. химической технологии твердого топлива и экологии КузГТУ, Тел. 3842-36-31-89, icms@icms.kemsc.ru.

УДК 665.93

**Е. П. Фитерер¹, Ю. Е. Похарукова¹, Ал. С. Князев², Ан. С. Князев³,
И. Н. Мутас³, Е. В. Вихарева¹**

МОДИФИКАЦИЯ ПОЛИВИНИЛАЦЕТАТНОЙ ДИСПЕРСИИ ГЛИОКСАЛЕМ

Дисперсии на основе водорастворимых полимеров являются основными плёнокообразующим для лакокрасочных материалов и клеев на водной основе. К этой группе полимеров относится поливинилацетат, а также продукты полимераналогичных превращений поливинилацетата, образующие термопластичные покрытия. Недостатками поливинилацетатной дисперсии (ПВАД) являются: осаждение при хранении, недостаточная адгезия и низкая водостойкость, как самой дисперсии, так и продукции на её основе.

Для устранения перечисленных недостатков используется обработка ПВАД мочевино-, карбамидо-формальдегидными смолами [1], формальдегидом и диальдегидами [2].

Основной проблемой при использовании формальдегида и поликонденсационных смол на его основе является эмиссия несвязанного формальдегида, что резко ограничивает возможность применения данного метода.

Способ обработки ПВАД диальдегидом – глиоксалем [3] известен с 60-х годов прошлого столетия, но практического применения данный метод не нашёл в связи с дефицитом и отсутствием производства глиоксаля на тот период в нашей стране.

Сегодня эта проблема легко решается за счёт уникальной технологии синтеза глиоксаля в России компанией ООО «Новохим». Технология производства глиоксаля превосходит по качественным показателям известные зарубежные аналоги, сохраняя при этом низкую стоимость конечного продукта [4, 5].

В данной работе предложен способ обработки ПВАД глиоксалем для получения клеевых композиций на её основе.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Клеевые композиции готовили в стеклянном реакторе емкостного типа снабжённом механической мешалкой с последовательным вводом компонентов и их перемешивании при температуре 25 ± 5 °C [6].

Свойства обработанных дисперсий и клеевых швов на её основе исследовали при помощи стандартных методик: осаждение при разбавлении определяли в соответствии с ГОСТ 18992, условную вязкость вискозиметрическим способом с использованием вискозиметра ВЗ-246 с диаметром сопла 4 мм [7], клеящую способность швов определяли при помощи разрывной машины РТ-250 М, ГОСТ 14760.

В таблице представлены свойства обработанной глиоксалем поливинилацетатной дисперсии и клеевых швов на её основе.

Из результатов, представленных в таблице, видно, что количество глиоксаля влияет на стабильность при хранении ПВАД и адгезию клеевых швов на её основе. Результаты испытаний показали, что модифицированная поливинилацетатная дисперсия по качеству превышает стандартные образцы.

Таблица. Свойства ПВАД и клеевых швов на её основе

№ образца	Содержание (гли-окс.) %	Свойства ПВАД		Свойства клеевых швов	
		Осаждение при разбавлении %, не более	Условная вязкость по вискозиметру ВЗ-246, сек.	Прочность при отрыве, МПа	Время отверждения, мин
1	0,5	0,4	30	1,7	28
2	1,0	0,2	38	2,1	25
3	3,0	0,1	41	2,6	20
4	5,0	0,1	43	2,9	17
5	7,0	0	43	3,0	16
6	0	5,0	35	0,8	30

Использование в качестве модификатора глиоксаля в отличие от способов с использованием формальдегида и поликонденсационных смол на его основе позволяет избежать выделения токсичных паров формальдегида в атмосферу при формировании полимерной плёнки и исключить нарушение санитарно-эпидемиологических норм при применении модифицированной дисперсии и эксплуатации материалов на её основе.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Фрейдин А. С. Полимерные водные клеи. – М.: Химия, 1985. – С. 82-83.
- 2 Патент РФ на изобретение № 2202585. Толмачев В.А., Буслаев Ю.Н. и др.
- 3 Войтович В.А. Материал тысячи возможностей. Волго-Вятское книжное издательство. – 1969. 78 с.
- 4 Водянкина О.В., Курина Л.Н., Петров Л.А., Князев Ал.С. Глиоксаль. – Москва, Academia, 2007. - 248 с.
- 5 Патент РФ на изобретение № 2455052. Непомнящих Д. В., Крейкер А. А., Князев Ан. С. и др.
- 6 Заявка № 2012121126 от 26.06.2012. Клеевая композиция. Князев Ал. С., Мальков В. С., Мутас И. Н.
- 7 Лившиц М.Л. Технический анализ и контроль производства лаков и красок. – М.: Высшая школа, 1987. – 264 с.

Авторы: Фитерер Елена Петровна, к.х.н., ст. преподаватель кафедры технологии органических веществ и полимерных материалов ФГБОУ ВПО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет», Тел.3822-56-33-73, fiterer2000@yandex.ru.

Похарукова Юлия Евгеньевна, студент ТПУ.

Князев Алесей Сергеевич, к.х.н., зав. лабораторией каталитических исследований Томского государственного университета.

Князев Андрей Сергеевич, инженер ООО «Новохим».

Мутас Иван Николаевич, ведущий сотрудник лаборатории каталитических исследований Томского государственного университета.

Вихарева Екатерина Викторовна, магистр ТПУ.

УДК 547

Е.О. Батырбеков, М.Б. Умерзакова, Б.А. Жубанов

РАЗРАБОТКА ПРОЛОНГИРОВАННОЙ ФОРМЫ ЦИКЛОФОСФАМИДА НА ОСНОВЕ АЛЬГИНАТНЫХ МИКРОЧАСТИЦ

Одним из перспективных направлений пролонгированного высвобождения лекарственных веществ является их включение в структуру полимерных биodeградируемых микрочастиц. Такие микросферы, обладающие заданной скоростью биодеструкции, могут парентерально вводиться в организм и, постепенно разрушаясь, выделять активное вещество в течение длительного периода времени [1]. Микрочастицы представляют собой лекарственные формы нового поколения, способные обеспечить постепенное выделение лекарственного вещества в организм в малых дозах. Жесткие требования медицины существенно сужают круг высокомолекулярных соединений, пригодных для получения полимерных микрочастиц. В настоящее время для этих целей широкое применение нашли природные полисахариды, в частности альгинаты [2]. Альгиновая кислота имеет блочную структуру, состоящую из звеньев D-маннуриновой и L-гулуриновой кислот, находящихся в пиранозной форме и связанных между собой 1-4 гликозидными связями. В присутствии двухвалентных катионов альгинаты образуют гели, построенные из гулуриновой кислоты с участием катиона. Для альгината кальция доказано, что зоны ассоциации имеют надмолекулярную структуру типа «яичной коробки», где каждый катион координирует с 10 кислородными атомами четырех остатков L-гулурионата.

Одной из актуальных задач современной химии медико-биологических полимеров является разработка полимерных форм противоопухолевых препаратов. Современная химиотерапия рака требует применения высоких доз цитостатических препаратов, зачастую приводящая к токсическим явлениям. Существующий арсенал онкологических средств невелик и многие из них обладают малой продолжительностью противоопухолевого действия. Основная задача противоопухолевой химиотерапии заключается в избирательном подавлении злокачественных клеток без повреждения здоровых тканей организма.

Целью настоящей работы являлась разработка лекарственных форм противоопухолевого препарата циклофосфамида на основе альгинатных микрочастиц.

Экспериментальная часть

Альгиновую кислоту в виде натриевой соли (*Sodium salt from Macrocystic pyrifera*), средней вязкости производства «Sigma» (США), использовалась без дополнительной очистки. Противоопухолевый препарат циклофосфамид марки Bristol-Myers Squibb – тетрагидро-N,N-бис(2-хлорэтил)-2H-1,2,3-оксазафосфорин-2-амино-2-оксид использовали фармацевтической степени чистоты.

Микрочастицы на основе альгината кальция получали в соответствии с со следующей схемой. В отфильтрованный раствор 2,0%-ого альгината натрия (20 мл) в дистиллированной воде добавляли раствор противоопухолевого препарата, капали через шприц под постоянным давлением воздуха в раствор хлорида кальция (100 мл) различной концентрации при скорости каплепадения 1,0 мл/мин. Полученные микрочастицы альгината кальция быстро промывали раствором хлорида кальция в течение 5-10 мин и помещали для хранения в холодильник.

Для определения кинетики высвобождения циклофосфамида из альгинатных микрочастиц применяли специальное устройство, состоящее из металлической корзин-

ки, термостатируемого стакана и механической мешалки. Выход препаратов изучали в условиях «*in vitro*». Для этого определенное количество микрочастиц помещали в металлическую корзинку, погруженную в 50 мл раствора Рингера – Локка при 37°C. Через определенные промежутки времени определяли содержание лекарства с помощью УФ-спектроскопии, которые регистрировали на спектрофотометре «Jasco UV/VIS 7580» (Япония) в кварцевой кювете с толщиной 10 мм.

Снимки электронной сканирующей микроскопии (СЭМ) альгинатных микрочастиц получали на электрозонловом микроанализаторе "Superprobe 733", снабженном энергодисперсионным спектрометром "INCA ENERGY". Порошок наносили на проводящую липкую ленту, покрывали его тонким слоем золота в установке "FINE COAT". Съемку осуществляли в режиме вторичных электронов.

Результаты и их обсуждение

Одним из эффективных противоопухолевых препаратов является циклофосфамид. Однако наряду со многими положительными качествами циклофосфамид обладает кратковременным лечебным действием, что вызывает необходимость его частого введения. В данной работе разработаны полимерные формы с пролонгированным высвобождением циклофосфамида на основе микрочастиц альгината кальция.

Проведен комплекс исследований для выбора оптимальных условий получения микрочастиц. Показано, что альгинатные частицы с оптимальным диаметром около 1,0 мм получаются при следующих условиях: исходный раствор альгината натрия 2%-ной концентрации, температура полного растворения 40°C, скорость каплепадения 1,0 мл/мин, концентрация CaCl_2 - 0,1 М. Полученные сферические микрочастицы имели средний диаметр $1,0 \pm 0,05$ мм, измеренный для 5 образцов.

Известно, что при образовании гелей альгината основную роль играют блоки гулуруновой кислоты, где каждый катион кальция координирует с 10 кислородными атомами четырех остатков L-гулуроната. При этом полимерная цепь приобретает своеобразную ячеисто-вытянутую форму, в которой каждая ячейка имеет определенную направленность атомов кислорода к ионам кальция, образуя конформационно-правильные хелатированные звенья, напоминающих «яйца в коробке». Схема координации иона кальция с блоками гулуруновой кислоты при образовании гелей альгината кальция представлена на рисунке 1.

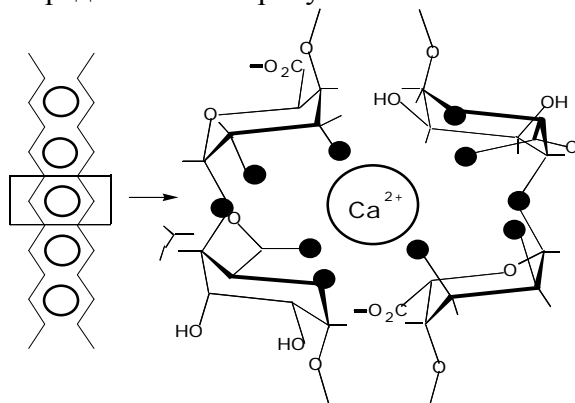


Рис.1. Схема координации иона кальция с блоками гулуруновой кислоты при образовании гелей альгината кальция

В ИК-спектрах альгината натрия и кальция присутствуют ярко выраженные полосы в области $1690\text{--}1650\text{ см}^{-1}$, отнесенные к валентным колебаниям карбонильных групп. При этом для альгината кальция по сравнению с линейным альгинатом натрия наблюдается уменьшение интенсивности полос в области $1100\text{--}1200\text{ см}^{-1}$, характерных для простых эфирных групп, что свидетельствует об ассоциации гидроксильных групп при комплексообразовании. Полоса в области $3450\text{--}3500\text{ см}^{-1}$, характерная для ассоции-

рованных гидроксильных групп, в альгинатных микрочастицах имеет более выраженный характер.

На рисунке 2 представлена фотография СЭМ микрочастицы альгината кальция. Показано, что микрочастица имеет правильную сферическую форму диаметром 700-800 мкм. Поверхность микрочастиц имеет рыхлую волокнистую структуру в виде толстых фибриллярных цепей.

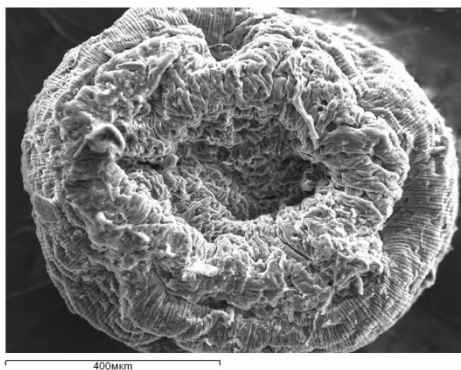


Рис.2. СЭМ фото альгинатной микрочастицы

Исследовано влияние режима сушки на процесс высвобождения циклофосфамида из альгинатных микрочастиц в физиологический раствор в условиях *in vitro*. Установлено, что наибольшая скорость выхода препарата наблюдается для набухших образцов, которые были испытаны непосредственно после их получения. Так, выход 50% препарата из набухших микрочастиц наблюдается за 15-18 мин, тогда как это же количество препарата из полностью высушенных образцов происходит за 30-35 мин. Полное высвобождение цитостатика на 90-95 % из набухших образцов происходит в течение 80-100 мин, а из высушенных образцов в течение 140-160 мин. Механизм высвобождения противоопухолевого препарата из сферических гелей альгината происходит согласно фиковской диффузии и прямо пропорционален корню квадратному от времени. Путем изменения режима сушки можно добиться регулируемой скорости высвобождения циклофосфамида из микрочастиц.

Таким образом, полученные данные свидетельствуют о возможности использования микрочастиц альгината кальция для создания лекарственной формы циклофосфамида с регулируемой скоростью выделения противоопухолевого препарата.

Список литературы

1. Батырбеков Е. О. Полимерные материалы с лечебным действием / Б. А. Жубанов, Е. О. Батырбеков, Р. М. Искаков. – Алматы : Комплекс, 2000. – 220 с.
2. Dumitriu S. Polysaccharides as Biomaterials / Polymeric Biomaterials. Ed. S. Dumitriu – N.Y. : Marcel Dekker Inc., 2002. – P.1–51.
3. Controlled delivery of analgetics from calcium alginate beads / Е. О. Bатырбеков, R. M. Iskakov, B. A. Zhubanov, K. D. Berlin // Architecture and Application of Biomaterials and Biomolecular Materials. – Warrendale, PA. USA, 2004. – P.413–416.

Институт химических наук им. А.Б. Бектурова, Алматы, Казахстан

Авторы: Батырбеков Еркеш Оразаевич, д.х.н., профессор, ведущий научный сотрудник Института химических наук им. А.Б.Бектурова, erkeshbatyrbekov@mail.ru.

Умерзакова Майра Бердыгалиевна, д.х.н., профессор, заведующий лабораторией синтеза и физикохимии полимеров Института химических наук им. А.Б.Бектурова.

Жубанов Булат Ахметович, д.х.н., профессор, Академик Национальной Академии наук Республики Казахстан, главный научный сотрудник Института химических наук им. А.Б.Бектурова.

УДК 678.5.03

И. А. Ощепков, А. М. Бунин

ПРИМЕНЕНИЕ ЭФИРОВ, ПОЛУЧЕННЫХ ИЗ ПОБОЧНЫХ ПРОДУКТОВ ОРГАНИЧЕСКИХ СИНТЕЗОВ В КАЧЕСТВЕ ПЛАСТИФИКАТОРОВ ПОЛИМЕРНЫХ И ЛАКОКРАСОЧНЫХ КОМПОЗИЦИЙ

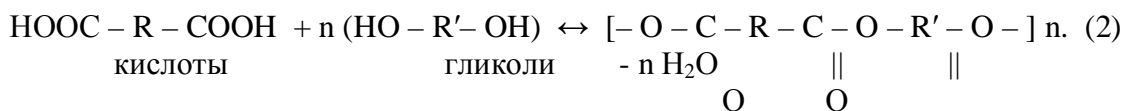
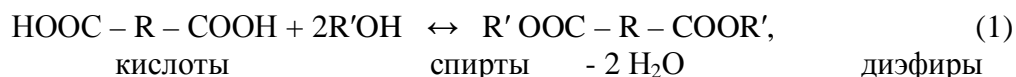
В производстве полимерных и лакокрасочных материалов и при промышленном их применении в составе композиций строительного назначения применяют химические модифицирующие добавки, обладающие, как правило, поверхностно-активными свойствами, например, индивидуальные технические диэфиры – дибутилфталат, дибутилсебацинат, гликоли – диэтиленгликоль и другие, синтезируемые из дорогостоящего сырья.

В качестве альтернативного сырья для получения эфиров трех разновидностей, две из которых – диэфиры (ДЭ - 1, ДЭ - 2) и одна – полиэфиры (ПЭ), применены побочные продукты (ПП) органических синтезов. При получении капролактама из бензола на стадии каталитического окисления циклогексана образуются дикарбоновые кислоты (ДКК) состава $C_2 - C_6$ с преобладанием адипиновой – C_6 , которые совместно с монокарбоновыми кислотами (МКК) состава $C_1 - C_8$ формируют кислый водный сток (КВС), и низшие спирты (НС) состава $C_3 - C_6$ с преобладанием амилового – C_5 , извлекаемые из оксидата ректификацией. ДКК из КВС были извлечены экстракцией низшими спиртами (НС) с последующей отдувкой НС из экстракта острым паром. Смесь высших спиртов (ВС), включающая спирты состава C_{17} и выше – 2,4 - диэтилоктен - 2 - ола; 2,4,6 - триэтилдекен - 2 - ола и другие с наличием в смеси альдегидов – 2,4 - диэтилоктаналь; 2,4 - диэтилоктен - 2 - аля и других (всего 26 наименований) – представляла собой кубовые остатки ректификации сложной смеси с выделением из нее в качестве верхнего продукта - 2 - этилгексанола – целевого товарного углеводорода, а также смесь многоатомных спиртов (МС) – гликолей, содержащая ди -, триэтиленгликоли и простые эфиры этих гликолей, являющиеся кубовым остатком ректификации многокомпонентной смеси с выделением из нее в качестве верхнего продукта товарного этилцеллозольва.

Составы ПП определяли хроматографическим методом, а КВС – специальным его вариантом (Определение моно-, дикарбоновых кислот в сточных водах производства капролактама: экспресс-информация /Коваленко Л.К., Ощепков И.А., Чуднов Ф. М.: НИИТЭХИМ, 1987.-Вып.3. С.14-19.).

Синтез эфиров и их свойства. В лабораторном (пилотном) реакторе – эфиризаторе периодического действия с внешним обогревом, в присутствии катализатора – сернокислого железа (III) при его массовой доле 0,1 % от сырья, снабженном мешалкой, обратным холодильником, градуированной насадкой «Дина и Старка» для удаления и сбора воды как продукта реакции и сдвига её в сторону образования эфиров, с контролем количественно-объемной скорости накопления воды, синтезированы диэфиры (ДЭ - 1) на основе ДКК и НС, (ДЭ - 2) на основе ДКК и ВС по реакции этерификации (1), ПЭ на основе ДКК и МС по реакции поликонденсации (2) при $T_{\text{опт}} = 413 \text{ K}$



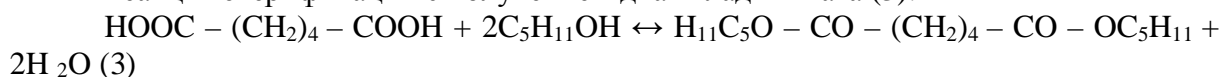


полиэфиры

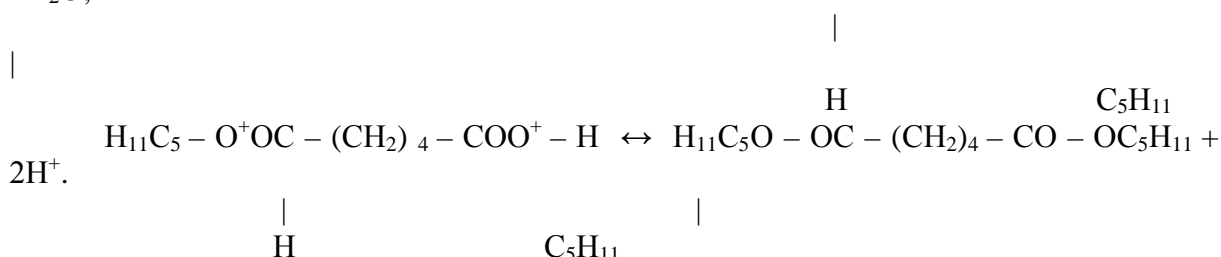
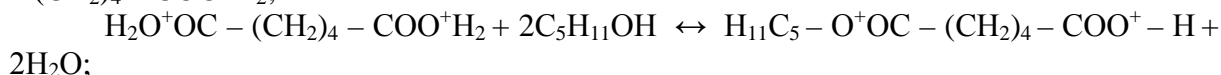
Поскольку сырьевые компоненты – кислоты и спирты и синтезируемые на их основе эфиры, представляют собой многокомпонентные смеси, то для практических и теоретических расчетов нами выбраны ключевые сырьевые компоненты – адипиновая кислота и амиловый спирт и ключевая реакция синтеза на их основе диэфира – диамиладипината (3) – одного из представительных диэфиров в смеси ДЭ - 1.

Компьютерной обработкой результатов практических исследований кинетики реакции каталитической этерификации получена математическая модель процесса: $Y = -20,67 + 8,5 \ln X$, где Y – объемная доля образовавшейся воды по реакции (1), мл; X – продолжительность реакции этерификации, или τ – время контакта, которое определено из зависимости (кривая линия) изменения концентрации воды (C) от продолжительности реакции: $\lg C = f(\tau)$ и составило 4,2 ч.

Реакция этерификации с получением диамиладипината (3):



протекает по бимолекулярному механизму с расщеплением связи «ацил - кислород» в присутствии в реакционной среде сернокислого железа в качестве катализатора – «соучастника» образования иона водорода H^+ : $3\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + 18\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow 6\text{Fe}(\text{OH})_3 + 9\text{H}_2\text{SO}_4$; $\text{H}_2\text{SO}_4 \leftrightarrow 2\text{H}^+ + (\text{SO}_4)^{2-}$, а именно: $\text{HOOC} - (\text{CH}_2)_4 - \text{COOH} + 2\text{H}^+ \leftrightarrow \text{H}_2\text{O}^+\text{OC} - (\text{CH}_2)_4 - \text{COO}^+\text{H}_2$;



Расчетные термодинамические и кинетические характеристики реакций этерификации (3) при стандартных (298 К) и заданных (403 К) условиях, следующие: тепловой эффект (или энтальпия с обратным знаком) – $(\Delta H_{298/403}) = -345400 / -336135$ (Дж / моль); теплоемкость $\Delta C_{p,298} = 88,24$ (Дж/моль); энтропия $\Delta S_{298/403} = 1192,35 / 1219$ (Дж / (моль·К)); энергия Гиббса $\Delta G_{298/403} = -236400 / -827388$ (Дж / моль); давление реакции $P_{\text{вак}} = \Delta P - P_{\text{абс}}$, где $\ln \Delta P = 0,2189$, $\Delta P = 1,27$ атм, $P_{\text{вак}} = 1,27 - 1,0 = 0,27$ (атм) = 0,027 (МПа); продолжительность реакции

$\tau = \{1/[K_p (n-1)]\} \cdot \{[(1/C_{\text{ак}}^{n-1}) - (1/(C_{\text{ак}}^0)^{n-1})]\} = [1/2,5453 \cdot 10^{-4} \cdot (2-1)] \cdot (1/0,2594) = 15149$ (с.) = 4,2 ч., где $(C_{\text{ак}}^0)^{n-1} = 0,2594$ – начальная концентрация адипиновой кислоты (масс. доля); $C_{\text{ак}}^{n-1} = 0$ – конечная концентрация адипиновой кислоты; n – полный порядок реакции; $K_{p,403} = 2,5453 \cdot 10^{-4}$ – константа скорости реакции, определена из угла наклона касательной к кривой линии зависимости $\lg C = f(\tau)$, где C – концентрация воды.

Синтезированные эфиры имеют следующие свойства: (ДЭ - 1 / ДЭ - 2 / ПЭ): молярная масса, г. – моль: (280 / 500 / 3000); плотность, кг/м³: (1032 / 819 / 1225); кинематическая вязкость, (м²/с)·10⁻⁶: (21,8 / 34,8 / 64,8); летучесть % масс.: (1,05 / 1,1 / 1,02); температура воспламенения, °С – (184 / 135 / 182); температура вспышки, °С: (158 / 91 / 127).

Для испытания свойств эфиров были наработаны на пилотной установке их опытные партии по 10 кг.

Результаты испытания полимерных и лакокрасочных композиций, модифицированных эфирами. Испытания проводились в НИЛ охраны окружающей среды КузГТУ и в специализированных лабораториях ряда предприятий и отраслевых НИИ (ГИПИ ЛКП, НИИРП, ИГД им. А.А. Скочинского). Синтезированные эфиры обладали полной совместимостью с компонентами полимерных и лакокрасочных композиций.

Диэфиры ДЭ - 1, ДЭ - 2 и полиэфиры ПЭ (каждый отдельно) испытаны в качестве модификаторов в составах твердеющих смесей на основе фенолформальдегидной, фурановой смол марок СФЖ - 3032 и КФ - М, используемых для производства строительных работ в горных выработках при подземной разработке угольных месторождений в сооружении анкерных креплений и для обработки поверхностей выработок в забоях с целью предотвращения пыленакопления и проникновения метана через трещины и щели в рабочую зону. Эфиры существенно снижали вязкость смол. При этом возрастала проникающая способность композиций при заполнении трещин, щелей и пор на поверхности горных пород и угля в выработках. Эфиры уменьшали влажность композиций – усадка сокращалась почти в 6 раз при отсутствии коробления поверхностей пленки, а также повышали адгезию смол к поверхностям угля и горных пород. Лучшим модификатором были ДЭ - 1, повышающие адгезию смолы КФ - М на 50 % и на 20 - 40 % увеличивающие прочность композиции. ДЭ - 1 и ДЭ - 2 увеличивали время гелеобразования и отверждения в 1,5 - 2 раза, что обеспечивало сохранность составов в пластическом состоянии перед применением.

ДЭ - 1 (5 % масс.), ДЭ - 2 (10 % масс.) оказывали пластифицирующее действие на минералоорганические смеси, включающие «жидкое стекло», отвердители – NaF, фосфогипс, феррохромовый шлак для анкерных креплений горных выработок, что проявлялось в улучшении удобоукладываемости твердеющих смесей в стесненных условиях выработанных пространств.

Диэфиры ДЭ - 1 испытаны в составе сырьевых смесей для производства резины марки НО - 68 - 1М, включающих каучуки марок СКМС и СКД, при доле ДЭ - 1 от 15 до 30 % от их массы, а также наполнители, вулканизирующую группу веществ. Установлено возрастание набухаемости каучуков в присутствии ДЭ - 1, которые выполняли также роль мягчителей резины. Показатели эластических и физико-механических свойств резины не уступали таковым при применении традиционных дорогостоящих пластификаторов – мягчителей – дибутилфталата, дибутилсебацата, эфира ЛЗ - 7 и масла ПН - 6, а по некоторым позициям, например, по прочности связи с металлом – превосходили.

Диэфиры ДЭ - 1 испытаны в составе лакокрасочной композиции из нефтеполимерной смолы марки СПП и пилериленистирольного сополимера ПС - 70 М, содержащих около 70 % связанного стирола, разбавленных до 50 %-й концентрации ксилолом с добавкой сиккатива. Со связующими ДЭ - 1 образовывали истинные растворы с проявлением пластифицирующего эффекта. У композиции с 5 % масс. ДЭ - 1 еще даже не высохшая пленка выдерживала прочность к удару 30 см и была втрое выше, чем у безэфирной пленки.

Диэфиры ДЭ - 1, ДЭ - 2, каждый отдельно при их массовых долях 5 - 10 %, испытаны в составах эмалевых композиций на основе соевого масла. В присутствии ДЭ -

1 достигалось сокращение времени высыхания пленки на 6 часов при соответствии других её показателей требованиям нормативов. При этом расход сиккатива сократился в 17 раз - с 5,0 до 0,3 % масс. ДЭ - 2 придавали эмалям эластичность и водостойкость при отсутствии таковых у заводской эмали, уменьшали вязкость композиции с $36 \cdot 10^{-6}$ до $30 \cdot 10^{-6}$ (м²/с), позволяли, как и ДЭ - 1, сократить расход сиккатива примерно в 10 раз.

Таким образом, результаты выполненной работы свидетельствуют о возможности и целесообразности организации производства технических эфиров из побочных продуктов органических синтезов и применения их в качестве пластификаторов полимерных и лакокрасочных композиций.

Авторы: Ощепков Иван Аввакумович, доцент КузГТУ, научный руководитель НИЛ охраны окружающей среды, к.т.н., с.н.с., Почетный химик РФ, Тел. 3842-39-63-35.

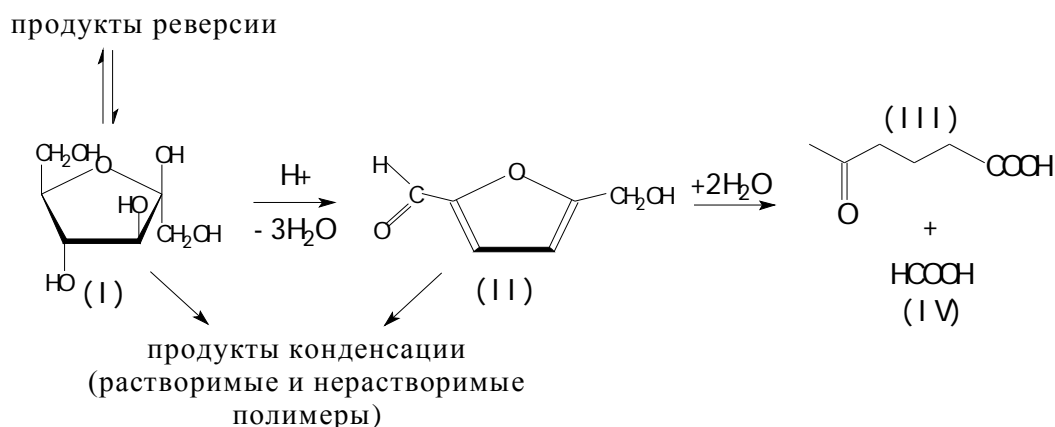
Бунин Андрей Михайлович, директор центра обучения кадров КОО «Азот», Тел. (3842) 57-10-88, bam2@azot.kuzbass.net.

УДК 547.917:547.724.2:547.484.451

М.А. Смирнова, В.Е. Тарабанько, М.Ю. Черняк, А.А. Морозов

ПЕРЕРАБОТКА ГЕКСОЗНЫХ УГЛЕВОДОВ В ФУРАНОВЫЕ СОЕДИНЕНИЯ И ЛЕВУЛИНОВУЮ КИСЛОТУ

В настоящее время активно исследуются новые методы получения высокореакционных леволиновой кислоты (ЛК) и ее предшественника - 5-гидроксиметилфурфуrolа (5-ГМФ) из углеводной части растительного сырья. Эти вещества широко применяются для синтеза ряда фармацевтических препаратов, полимерных материалов, присадок к моторным топливам [1-2]. Галогенпроизводные 5-ГМФ, в частности 5-фтор-, 5-хлор-, 5-бромметилфурфуrol, также представляют интерес как полупродукты органического синтеза. Получение их из нефтехимического сырья нецелесообразно ввиду сложности и дороговизны процессов. В то же время углеводы, основную часть которых составляют гексозы, являются удобным возобновляемым сырьем для их получения и позволяют проводить процесс при определенных условиях в одну стадию.



Высокотемпературные (более 200⁰С) процессы получения ЛК и 5-ГМФ отличаются сложным аппаратным оформлением и низкими выходами целевого продукта [3-4]. В качестве катализаторов применяются минеральные кислоты [5], ионообменные

смолы [6], оксиды и соли металлов [7]. В отдельных случаях достигаются значительные выходы целевых продуктов (до 90 мол.% в пересчете на субстрат), но только при концентрациях углевода не более 0,2 – 0,3 М. Твердые катализаторы склонны к осмолению гуминами и дезактивации. Большинство применяемых для выделения 5-ГМФ неводных растворителей отличаются высокой токсичностью (нитрилы) [8], высокими температурами кипения (полиэтиленгликоль, диметилсульфоксид) [9-10], нестабильностью в кислых средах (кетоны) [11], высокой вязкостью (ионные жидкости) [12-13]. С этой точки зрения диоксан может являться эффективным и низкокипящим растворителем.

Для синтеза 5-галогенметилфурфуролов (5-хлор- и 5-бромметилфурфуролов) традиционно применяют двухфазные системы и различные опасные и специфические галогенирующие реагенты или неудобные в использовании сухие газообразные галогенводороды [14-15]. Сведений о синтезе и физико-химических характеристиках 5-фторметилфурфурола (5-ФМФ), перспективного соединения для синтеза биологически активных веществ, содержащих фторметильную группировку, нами не найдено.

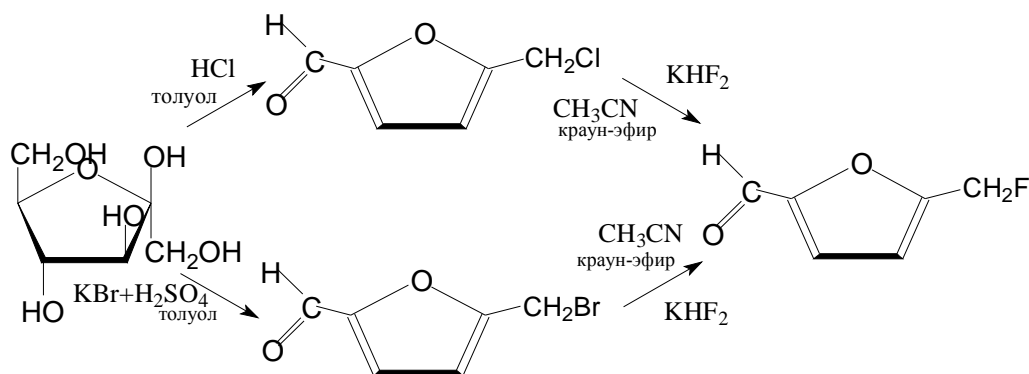
В настоящей работе нами исследованы возможности получения 5-ГМФ и ЛК в системах вода - диоксан и вода - бутанол при умеренных температурах, а также одностадийного синтеза 5-галогенметилфурфуролов.

Для низкотемпературного получения 5-ГМФ нами разработаны новые кислотно-каталитические системы вода-диоксан в присутствии соляной кислоты [16] и вода-бутанол в присутствии гидросульфатов натрия и калия в качестве катализаторов [17].

Диоксан является подходящим растворителем для проведения процесса конверсии по таким критериям, как летучесть, стабильность и отсутствие побочных продуктов. Выходы 5-ГМФ определяются в основном концентрацией углевода в растворе и достигают 70 мол. % в пересчете на субстрат. Концентрация органического растворителя, достаточная для получения 5-ГМФ в качестве основного продукта, составляет 70 – 90 об. %.

Применение гидросульфатов натрия и калия обеспечивает регенерацию системы вода-бутанол и благодаря высокой каталитической активности – проведение процесса при атмосферном давлении. Выход целевого продукта в этих условиях из фруктозы достигает 80 мол. % в пересчете на углевод, и такой результат является уникальным для низко- и высокотемпературных процессов. Из сахарозы в тех же условиях можно получить до 60 мол. % целевых продуктов.

Синтез галогенпроизводных 5-ГМФ осуществлялся нами согласно следующей общей схеме:



Для получения 5-бромметилфурфурола (5-БМФ) нами использована новая каталитическая двухфазная система на основе бромида калия, серной кислоты и толуола [18]. Выход продукта при температурах 85 – 95 °С достигает 70 мол. %. В тех же условиях выход 5-БМФ из сахарозы не превышает 20 мол. %. Получение 5-хлорметилфурфурола (5-ХМФ) проводилось в системе концентрированная соляная кислота – фруктоза – толуол: отношение фаз 1:10, 80 – 95 °С, молярное отношение фрук-

тоза – HCl 1:5. Выход продукта достигает 70 мол. %. Из сахарозы и глюкозы можно получить 46 и 16 мол. % 5-ХМФ, соответственно.

В литературе о методах получения 5-фторметилфурфурола не упоминается, поэтому для его получения использована модификация реакции Финкельштейна фторирования органических бром- и хлорпроизводных фторидами щелочных металлов в присутствии краун-эфиров в апротонных растворителях [19]. Краун-эфир действует как катализатор межфазного переноса, сольватирует катион металла фторирующего агента, позволяя усилить нуклеофильные свойства иона фтора. Нами изучены процессы синтеза 5-ФМФ при взаимодействии 5-БМФ и 5-ХМФ с гидрофторидом калия в ацетонитриле в присутствии дибензо-24-краун-8 и дибензо-18-краун-6. Максимальный выход целевого продукта (80 мол.%) достигается при превращении 5-БМФ в присутствии краун-эфира меньшего размера. 5-ФМФ выделен в чистом виде и впервые охарактеризован методами ЯМР спектроскопии и хромато-масс спектрометрии.

Список литературы:

1. Corma, A. Chemical routes for the transformation of biomass into chemicals/A. Corma, S. Iborra, A. Velty //Chem. Rev.–2007.–V.107.–P. 2411 – 2502.
2. Rosatella, A.A. 5-Hydroxymethylfurfural (HMF) as building bloc platform: Biological properties, synthesis and synthetic application/A.A. Rosatella, S.P. Simeonov //Green Chem.–2011.–Vol.13.–P. 754 – 793.
3. Тимохин, Б.В. Левулиновая кислота в органическом синтезе/Б.В. Тимохин, В.А. Баранский //Усп. химии.–1999.–Т.68.–№ 1.–С. 80 – 93.
4. Тарабанько, В.Е. Получение 5-гидроксиметилфурфурола в проточном реакторе при высоких температурах /В.Е. Тарабанько, М.Ю. Черняк, М.А. Смирнова // Хим. в инт. уст. развития.–2006.–№14.–С. 53-75.
5. Kuster, B.F.M. The influence of the initial and catalyst concentration on the dehydration of D-fructose/B.F.M.Kuster, H.S. van der Baan //Carb. Res.–1977.–V.54.–P. 165 – 176.
6. Takagaki, A. A one-pot reaction for biorefinery: combination of solid acid and basecatalysts for direct production of 5-hydroxymethylfurfural from saccharides / A. Takagaki, M. Ohara //Chem. Comm.–2009.–P. 6276 – 6278.
7. Armaroli, T. Acid sites characterization of niobium phosphate catalysts and their activity in fructose dehydration to 5-hydroxymethyl-2-furaldehyde /T. Armaroli, C. Carlini, A.M.R. Galetti //J. of Mol. Cat. A: Chem.–2000.–V.151.– P. 233 – 243.
8. Brown D.W. Dehydration reactions of fructose in non-aqueous media /D.W. Brown, A.J. Floyd //J. Chem. Tech. Biotech.–1982.–V. 32.–P. 920-924.
9. Kuster, B.F.M. The influence of water concentration on the dehydration of D-fructose /B.F.M. Kuster, H.S. van der Baan //Carb. Res.–1977.–V.54.–P.177 – 183.
10. Kei-ichi, S. Highly efficient catalytic activity of lanthanide (III) ions for conversion of saccharides to 5-hydroxymethyl-2-furfural in organic solvents /S. Kei-ichi, I. Yoshihisa, I. Hitoshi // Chem. Let. – 2000. – Vol. 1. – P. 22 – 23.
11. Fleche G. US Pat. 4339387. Process for manufacturing 5-hydroxymethylfurfural /13.07.1982.
12. Lansalot-Matras, C. Dehydration of fructose into 5-hydroxymethylfurfural in the presence of ionic liquids /C. Lansalot-Matras //Cat. Comm.–2003.–V. 4.–P. 517-520.
13. Cao, Q. Conversion of hexose into 5-hydroxymethylfurfural in imidazolium ionic liquids with and without a catalyst /Q. Cao, X.Guo, S. Yao /Carb. Res.–2011.–V. 346.– P. 956–959.
14. Newth F.H. The conversion of sucrose into furan compounds. Part III. Some amidino-furans /F.H. Newth, L.F. Wiggins// J. Chem. Soc.–1947.–P. 396 – 398.

15. Sanda, K. Synthese du 5-bromomethyl- et du 5-chloromethyl-2-furannecarboxaldehyde /K. Sanda, L. Rigal, A. Gaset //Carb.Res.-1989.-V. 187.-№ 187.-P. 15–23.
16. Тарабанько В.Е., Смирнова М.А., Черняк М.Ю. Пат. РФ № 2363698. БИ № 22. Способ получения 5-гидроксиметилфурфуrola /10.08.2009.
17. Тарабанько В.Е. 5-гидроксиметилфурфуrol, леулиновая кислота и их производные из углеводов. Катализ гидросульфатом натрия /В.Е. Тарабанько, М.Ю. Черняк, М.А. Смирнова //Хим. пром. сегодня.-2007.-№10. С. 13-23.
18. Тарабанько В.Е., Черняк М.Ю. Смирнова М.А. Патент РФ 2429234 БИ №26 Способ получения 5-бромметилфурфуrola /20.05.2011.
19. Демлов Э. Межфазный катализ / Э. Демлов, З. Демлов. – М.: Мир., 1987.– 466с.

Авторы: Смирнова Марина Александровна, к.х.н., м.н.с. Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт химии и химической технологии СО РАН, Тел. 8(391)249-48-97, mas-chem@mail.ru.

Тарабанько Валерий Евгеньевич, д.х.н, профессор, зав.лаб. Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт химии и химической технологии СО РАН.

Черняк Михаил Юрьевич к.х.н, с.н.с. Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт химии и химической технологии СО РАН.

Морозов Андрей Андреевич, аспирант Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт химии и химической технологии СО РАН.

УДК 664.1; 661.666

**О.В. Яценкова, А.И. Чудина, А.М. Скрипников, Н.В. Чесноков,
Б.Н. Кузнецов**

СИНТЕЗ ГЛЮКОЗО-ФРУКТОЗНЫХ СИРОПОВ ГИДРОЛИЗОМ САХАРОЗЫ НА КИСЛОТНО-МОДИФИЦИРОВАННЫХ УГЛЕРОДНЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ

Глюкозо-фруктозный сиропы (ГФС) могут частично или полностью заменить сахар в различных отраслях пищевой промышленности [1]. ГФС обладают низкой вязкостью, высокой гигроскопичностью, обусловленной присутствием фруктозы, высоким осмотическим давлением, повышающим бактериальную стабильность, легкой сбраживаемостью дрожжами и стабильностью цветности. Низкая кристаллизация сиропов препятствует засахариванию варенья, джема, повидла при хранении.

Синтез глюкозо-фруктозных сиропов, используемых в качестве основы для получения пищевого сырья, кондитерских изделий, безалкогольных напитков, а также различных химических продуктов и моторных топлив, традиционно осуществляется гидролизом крахмала, кленового сахара, сорго, фруктов, ягод, овощей, сахарозы. На сегодняшний день главными реагентами в гидролизе растительной биомассы являются жидкие кислотные катализаторы и ферменты. Данные катализаторы довольно активны, но их использование в промышленных масштабах имеет ряд недостатков, требующих больших материальных затрат [1].

В настоящее время актуальной задачей является разработка твердых кислотных катализаторов гидролиза взамен традиционно используемых коррозионно-активных и

экологически опасных минеральных кислот. Применение твердых кислотных катализаторов вместо растворимых также позволяет решать проблему отделения продуктов реакции от катализатора и обеспечить его многократное использование [2]. Реакция гидролиза сахарозы в глюкозу и фруктозу может использоваться в качестве модельной для оценки активности твердых катализаторов гидролиза, а также применяться на практике для получения глюкозо-фруктозных сиропов.

В литературе [3-11] имеются сведения об использовании в процессах гидролиза ди- и полисахаридов каталитических систем на основе ионообменных смол с кислотными группами, гибридных органо-неорганических материалов, мезопористых кремнеземов, цеолитов H-типа, слоистых оксидов переходных металлов Nb_2O_5 , Al_2O_3 , $\text{V}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3$, углеродных материалов, обработанных серной кислотой для создания $-\text{SO}_3\text{H}$ групп на их поверхности [12].

В качестве исходных материалов для приготовления катализаторов был использован углеродный носитель Сибунит ($S_{\text{уд}}=320 \text{ м}^2/\text{г}$) и терморасширенный графит (ТРГ) ($S_{\text{уд}}=3 \text{ м}^2/\text{г}$). Первая серия катализаторов была приготовлена обработкой углеродных материалов 98% H_2SO_4 , в течение 2 ч при температуре 150°C , а вторая – обработкой при 25°C в течение 24 ч.

Гидролиз сахарозы проводили при температуре 80°C в стеклянном реакторе объемом 250 мл, при постоянном перемешивании реакционной смеси. Для предотвращения взаимодействия продуктов гидролиза сахарозы с кислородом воздуха реактор продували азотом. Во всех экспериментах исходная концентрация сахарозы в воде составляла 111 г/л. (0,324 моль/л), отношение массы твердого катализатора к массе сахарозы 1:4. Отбор проб выполняли с интервалами времени 10, 20, 40, 80, 120, 160, 200 минут.

Продукты гидролиза сахарозы анализировали методом газовой хроматографии по методике, описанной в [13]. В качестве силирующего реагента использовалась смесь триметилхлорсилана и гексаметилдисилазана в среде пиридина.

На рис. 1 представлены данные по гидролизу сахарозы в присутствии Сибунита, модифицированного H_2SO_4 при 150°C и при комнатной температуре. После 40 минут гидролиза вся загруженная сахароза (111 г/л) превратилась в эквивалентное количество глюкозы (54,6-56,5 г/л) и фруктозы (53,8-56,0 г/л). После проведения реакции катализаторы сохранили первоначальный цвет и форму, а реакционные растворы не были окрашены.

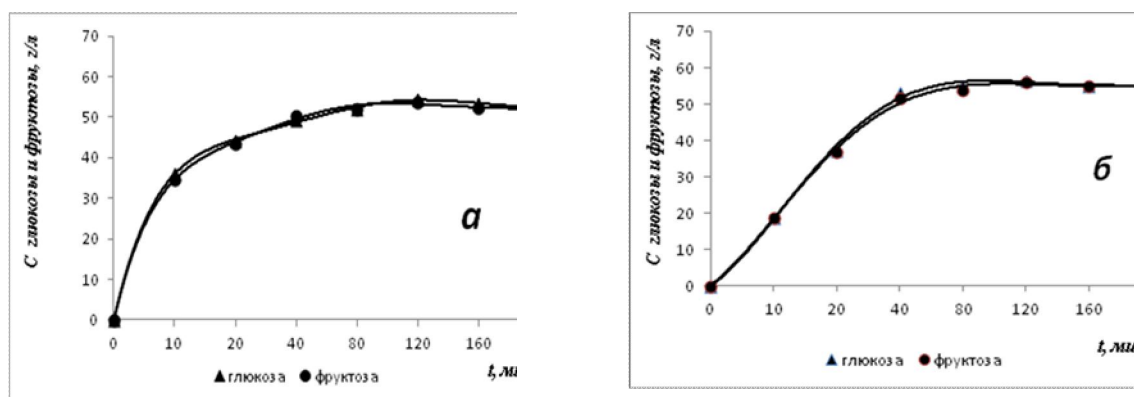


Рис. 1. Динамика изменения концентрации глюкозы и фруктозы при гидролизе сахарозы при 80°C на катализаторах Сибунит, обработанных H_2SO_4 при 150°C (а) и при 25°C (б).

Образцы катализаторов ТРГ, модифицированных H_2SO_4 при 150°C и при 25°C (рисунок 2), имеют более низкую активность в гидролизе сахарозы по сравнению с катализаторами на основе Сибунита. Так, при использовании в качестве катализатора

ТРГ, концентрации моносахаров, эквивалентные исходной концентрации сахарозы, были достигнуты только после 120-160 минут проведения реакции.

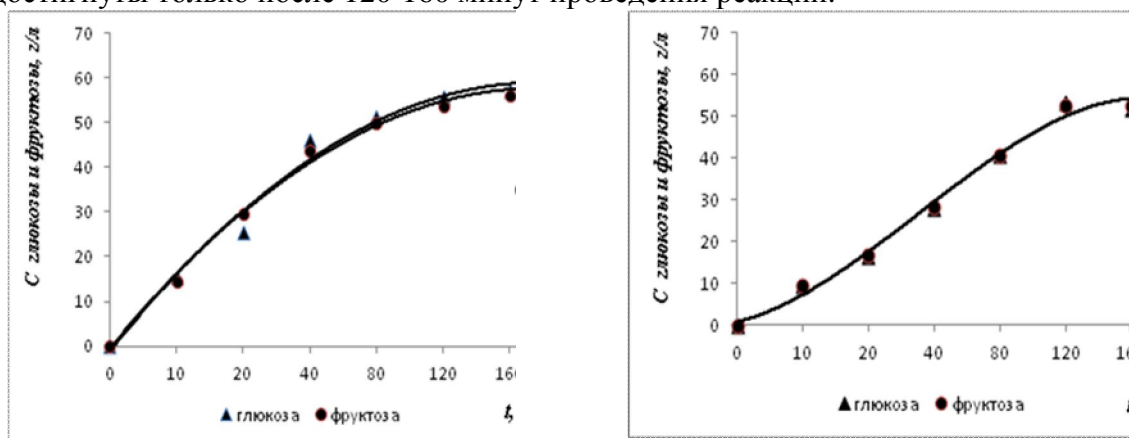


Рис. 2. Динамика изменения концентрации глюкозы и фруктозы при гидролизе сахарозы при 80°C на катализаторах ТРГ, обработанных H_2SO_4 при 150°C (а) и при 25°C (б).

Хроматографическое разделение и идентификация компонентов начальной (10 минут) и конечной (200 минут) проб гидролизатов, полученных в процессе гидролиза сахарозы с катализатором ТРГ, модифицированным H_2SO_4 при 25°C, представлены на рисунке 3. Хроматографические профили изомеров D-фруктозы и D-глюкозы соответствуют имеющимся литературным данным [13, 14].

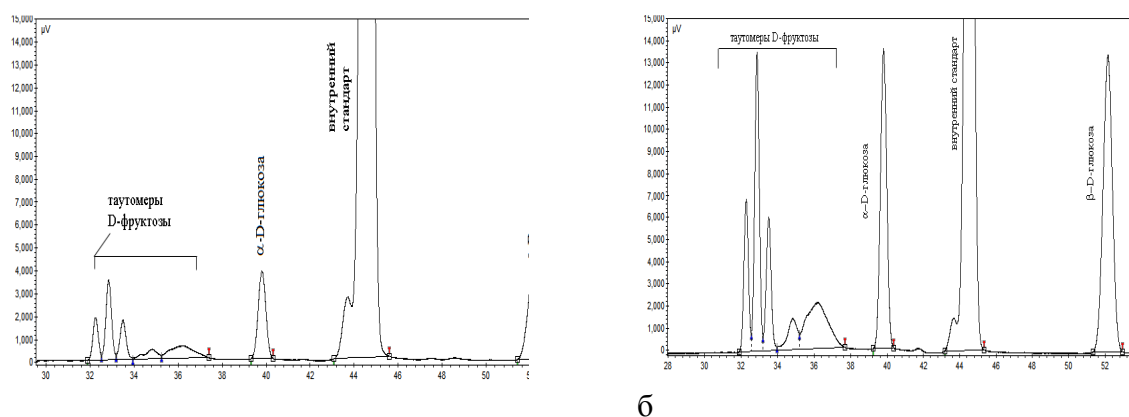


Рис. 3. Хроматограммы гидролизатов сахарозы. Катализатор - ТРГ, модифицированный H_2SO_4 при 25°C

а – гидролиз 10 минут; б – гидролиз 200 минут

Сопоставление эффективности изученных катализаторов в реакции гидролиза сахарозы с литературными данными показало, что скорость образования глюкозы на катализаторах, приготовленных модификацией Сибунита H_2SO_4 , составляет 6,8-7,3 $mmol\ l^{-1}min^{-1}$, что превышает скорость образования глюкозы в процессе гидролиза сахарозы в аналогичных условиях на катализаторе Amberlyst-15 (6,6 $mmol\ l^{-1}min^{-1}$) [9]. Для ТРГ, модифицированного H_2SO_4 , скорость образования глюкозы (2,2-2,4 $mmol\ l^{-1}min^{-1}$) сопоставима с катализатором Nafion NR 50 (2,2 $mmol\ l^{-1}min^{-1}$) [9]. Пониженная каталитическая активность образцов, приготовленных на основе ТРГ, по видимому, связана с их низкой удельной поверхностью ($\leq 3\ m^2/g$).

Список литературы

1. Corma, A., Iborra, S., Velty, A. // Chem. Rev., 2007, 107, 2411.

2. M.Marzo, A. Gerrasini, P.Carniti //Carbohydrate Research, 2012. 347, 23-31
3. Mizota, T.; Tsuneda, S.; Saito, K.; Sugo, T. //Ind. Eng. Chem. Res. 1994, 33, 2215–2219.
4. Nasef, M. M.; Saidi, H.; Senna, M. M. //Chem. Eng. J. 2005, 108, 13–17.
5. Bootsma, J. A.; Shanks, B. H. //Appl. Catal., A 2007, 327, 44–51.
6. Buttersack, C.; Laketic, D. //J. Mol. Catal. 1994, 94, L283–L290.
7. Takagaki, A.; Sugisawa, M.; Lu, D.; Kondo, J. N.; Hara, M.; Domen, K.; Hayashi, S. //J. Am. Chem. Soc. 2003, 125, 5479–5485.
8. Takagaki, A.; Lu, D.; Kondo, J. N.; Hara, M.; Hayashi, S.; Domen, K. //Chem. Mater. 2005, 17, 2487–2489.
9. Takagaki, A.; Tagusagawa, C.; Domen, K. //Chem. Commun. 2008, 5363–5365.
10. Dwiatmoko, A. A.; Choi, J. W.; Suh, D. J. //Appl. Catal., A 2010, 387, 209–214.
11. Moreau, C.; Durand, R.; Duhamet, J. // J. Carbohydr. Chem. 1997, 16, 709–714.
12. Suganama S, Nakajima K, Kitano M. *et.al.* //J. Am. Chem. Soc., 2008, 130, 12787
13. Оболенская, А.В. Лабораторные работы по химии древесины и целлюлозы / М.: Экология, 1991.
14. Dutton, G.G.S.: Advan. Carbohydr. Chem. Biochem. 28 (1973) 11.

Авторы: Яценкова Ольга Владимировна, к.х.н., с.н.с. Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт химии и химической технологии СО РАН. Тел. (391) 249-48-94, olga@delta-at.ru

Чудина Анна Ильинична, с.н.с. Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт химии и химической технологии СО РАН.

Скрипников А.М., Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии и химической технологии СО РАН.

Чесноков Николай Васильевич, д.х.н., зав. лабораторией синтеза и превращений углеводов Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт химии и химической технологии СО РАН.

Кузнецов Борис Николаевич, д.х.н., зав. лабораторией каталитической химии угля и биомассы Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт химии и химической технологии СО РАН.

УДК 66-971+547.972

Б.К. Касенов,* А.Ж. Абильдаева,* Ш.Б. Касенова,* Б.Б. Рахимова,
Ж.И. Сагинтаева,* С.Ж. Давренбеков,* С.М. Адекенов****

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РЯДА ФЛАВОНОИДОВ – ПЕРСПЕКТИВНЫХ БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Флавоноиды являются одними из важнейших классов природных полифенольных соединений, обладающих достаточным спектром биологической активности и находящих широкое применение в медицине. Следует отметить, что природные источники не могут полностью удовлетворить потребности современной фармацевтической промышленности. Поэтому наряду с поисками перспективных природных физиологически активных веществ, создание новых соединений и разработка методов их направленного синтеза является задачей актуальной как в теоретическом, так и в практическом плане. Для направленного синтеза необходимы знания энергетических характеристик химических соединений в зависимости от состава, структуры, что требует поста-

новки задачи по экспериментальным и теоретическим исследованиям в области термодинамики и термодинамики природных соединений.

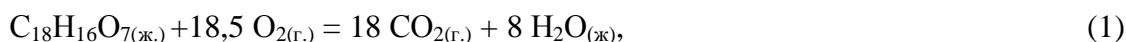
Цель работы - расчет термодинамических характеристик ряда флавоноидов и их производных, такие как теплоты сгорания, плавления и образования.

Энтальпии сгорания исследуемых флавоноидов и их производных с одинаковыми брутто – формулами ($C_{18}H_{16}O_7$ и $C_{18}H_{16}O_8$), но с различными структурами оценены по методам Караша и Фроста в жидких состояниях [1]. По методу Караша учитываются наличие лактонного цикла, различных функциональных групп, а по способу Фроста - наличие ароматических колец, цикленов, двойных связей в кольце цикленов и в их боковых цепях, число связей между арильными и алкильными группами [1]. В таблице приведены значения энтальпии сгорания флавоноидов, рассчитанные указанными способами, а также их усредненные величины.

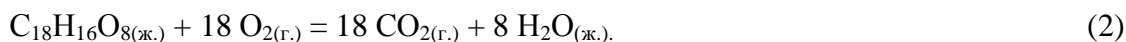
Таблица - Термодинамические характеристики флавоноидов и их производных

Соединение	- $\Delta H^0_{\text{сгор.}}$, кДж·моль ⁻¹			$\Delta H^0_{\text{пл.}}$, кДж·моль ⁻¹	- $\Delta_f H^0(298,15)$, кДж·моль ⁻¹	
					жид.	тврд.
Аркапиллин	8436	9663	9049±613	174,6	326,6	501,2
Пендулетин	8639	9575	9107±468	136,8	269,1	405,9
Судачинин	8436	9663	9049 ±613	147,4	326,6	474,0
Эупатилин	8639	9575	9107±468	139,0	269,1	408,1
3,5-дигидрокси- 6,7,8- триметоксифлаво	8639	9575	9107±468	135,6	269,1	404,7
5,3',4'- тригидрокси- 6,7,5'– триметоксифлаво	8436	9663	9049±613	156,3	326,6	482,9
3',7,3'- триметило- вый эфир кверце- тина	8639	9575	9107±468	135,7	269,1	404,8
5,7,3'-тригидрокси- 6,4',5'- триметоксифлаво	8436	9663	9049±613	157,5	326,6	484,1
5,7,4'-тригидрокси- 6,3,5'- триметоксифлаво	8436	9663	9049±613	140,4	326,6	467,1

Далее, по циклу Гесса вычислили стандартные энтальпии образования пендулетина, эупатилина, 3,7,3'-триметилового эфира кверцетина, 3,5-дигидрокси-6,7,8-триметоксифлавона в жидком состоянии (табл.) по реакции:



также аркапиллина, судачинина, 5,7,4'-тригидрокси-6,3',5'-триметоксифлавона, 5,7,3'-тригидрокси-6,4',5'-триметоксифлавона, 5,3',4'-тригидрокси-6,7,5'-триметоксифлавона:



Необходимые значения для расчета энтальпии образования исследуемых соединений $\Delta_f H^0(298,15) \text{ CO}_{2(\text{г})}$ и $\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}$ заимствованы из справочника [2].

Так как флавоноиды и их производные при стандартной температуре (298,15 К) находятся в кристаллической форме, необходимо оценить их стандартную энтальпию образования в твердом состоянии. Для этого проведена оценка их $\Delta_f H^0_{\text{пл}}$ по уравнению Гамбилла [3]:

$$\Delta_f H^0_{\text{пл}} / T_{\text{пл}} = 20,72 \cdot 10^{0,00324 \cdot M}, \quad (3)$$

где M – молекулярный вес соединения, $T_{\text{пл}}$ – температура плавления соединения. $T_{\text{пл}}$ соединений заимствованы из [4]. Полученные результаты $\Delta_f H^0_{\text{пл}}$ флавоноидов и их производных приведены в таблице.

Далее по уравнению:

$$\Delta_f H^0(298,15) \text{ C}_a\text{H}_b\text{O}_c(\text{тв.}) = \Delta_f H^0(298,15) \text{ C}_a\text{H}_b\text{O}_c(\text{ж.}) - \Delta_f H^0_{\text{пл}}. \quad (4)$$

рассчитаны стандартные энтальпии образования исследуемых флавоноидов в твердых состояниях (табл.).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] Казанская А.С., Скобло В.А. Расчеты химических равновесий. М.: Высш. школа, 1974. 288с.
- [2] Рябин В.А., Остроумов М.А., Свит Т.Ф. Термодинамические свойства веществ: Справ. Л.: Химия, 1977. 329с.
- [3] Викторов В.В. Методы вычисления физико-химических величин и прикладные расчеты. М.: Химия, 1977. 360с.
- [4] Прибыткова Л.Н., Адекенов С.М. Флавоноиды растений рода *Artemisia*. Алматы: Гылым, 1999. 180с.

Авторы: Касенов Булат Кунурович, д.х.н., профессор Химико - металлургического института им. Ж. Абишева, Тел.8(7212)433161, kasenov1946@mail.ru.

Абильдаева Алия Жамбаевна, к.х.н., Химико - металлургический институт им. Ж. Абишева, Тел. 8(7212)433161, hmi2009@mail.ru.

Касенова Шуга Булатовна, д.х.н., доцент Химико - Химико - металлургического института им. Ж. Абишева, Тел. 8(7212)433161, hmi2009@mail.ru.

Рахимова Бибигуль Багдатовна, к.х.н., зав. лабораторией технологии лекарственных форм фитопрепаратов АО «Международный научно-производственный холдинг «Фитохимия».

Сагинтаева Женисгуль Имангалиевна, к.х.н. Химико - металлургического института им. Ж. Абишева, Тел. 8(7212)433161, hmi2009@mail.ru.

Давренбеков С.Ж., Химико - металлургический институт им. Ж. Абишева, Тел. 8(7212)433161, hmi2009@mail.ru.

Адекенов Сергазы Мынжасарович, д.х.н., профессор, академик НАН РК, АО «Международный научно-производственный холдинг «Фитохимия».

УДК 615.322

Б.М. Изтелеу, Г.Н.Кудайбергенова, Г.Е. Азимбаева, М.М. Матаев

ВЫДЕЛЕНИЕ ПЕКТИНОВЫХ ВЕЩЕСТВ ИЗ ТОПИНАМБУРА

Одним из самых высокоурожайных и экономически выгодных кормовых, технических, пищевых и лекарственных растений является топинамбур (земляная груша, подсолнечник клубненосный, валашская репа и др.) - *Helianthus tuberosus* L.- из семейства сложноцветных, содержащий важнейшие в наше время биологически активные соединения и пищевые добавки. Отличие топинамбура от других растений в том, что в его состав входит большое количество белков и пектиновых веществ. Пектиновые вещества выводят из организма токсины [1].

Пектины применяются при переработке плодов и ягод в производстве конфитюров, джема, желе, фруктово-желейных масс и начинок, благодаря высоким структурообразующим свойствам, а также способности поддерживать натуральный фруктовый аромат использованного сырья.

Пектиновые вещества нерастворимы в холодной воде, но их можно извлечь из растительного сырья горячей водой или, еще легче, горячими разбавленными кислотами. С химической точки зрения, пектины представляют собой смесь сложных соединений углеводной природы [2].

Целью настоящей работы является получение пектина из клубней топинамбура.

Объектом исследования служили клубни топинамбура сортов "Интерес" Бостандыкского района города Алматы, Южно-Казахстанской области Мактааральского района, отобранные в конце сентября- середине октября 2010 года. Сырье после очистки и мытья, высушивали и измельчали до однородной массы.

Содержание влаги исследуемых объектов определяли гравиметрическим методом. Для определения сырой золы сжигали в муфельной печи до полного озоления. Пектиновые вещества определяли титриметрическим методом [3].

Макро и микроэлементы топинамбура определены методом атомно-эмиссионного полук количественного спектрального анализа. Содержания углерода и водорода определилось методом микроанализа. ИК-спектры сняты на спектрометре «Thermo Electron Corporation» (США) в таблетках KBr.

Результаты исследования химического состава топинамбура приведены в таблице 1. В качестве экстрагирующего вещества были выбраны этиловый спирт и дистиллированная вода при температуре 80-85°C.

Таблица 1

Химический состав клубней топинамбура

№	Место произрастания топинамбура	рН	n показ тель преломле ния	Зольность, %	Влажность, %	Пектиновые вещества, %	
						Водорас- творимые	Не растворимые в воде
1	Бостандыкский район г.Алматы	6,819	1,3340	2	1,33	20,52	23,69
2	Мактааральский район Южно-Казахстанской области	6,92	1,3340	1,33	67,77	34,57	38,15

По результатам химического состава клубней топинамбура, химический состав исследуемого объекта представлен в виде пектиновых веществ. Как известно, пектины

играют важную роль в жизни человека, как продукт выводящий из организма токсиновые вещества. Как видно из таблицы, клубни топинамбура богаты пектиновыми веществами.

Таблица 2. Содержание макро-, микроэлементов в клубнях топинамбура

Элементы (в виде оксида)	Бостандыкский район г. Алматы
	%
SiO ₂	0,96
Al ₂ O ₃	0,0118
Fe ₂ O ₃	0,8
CaO	4,902
MgO	5,544
K ₂ O	49,0
Na ₂ O	0,77
P ₂ O ₅	0,135
Ti	0,01
Sr	0,05
Cu	0,2
Mn	0,01
Mo	0,1
F	0,24
P	0,064
Al	0,0063
NO ₃	0,005

По результатам таблицы 2, из всех обнаруженных макро – и микроэлементов в клубнях топинамбура в наибольшем количестве содержатся K₂O, CaO, MgO. В наименьшем количестве – Al₂O₃, Ti. Следует отметить большое содержание калия и натрия, играющих особую роль в обмене веществ организма. Биологическая функция ионов K⁺, Ca²⁺, Na⁺ заключается в том, что они нормализуют ритм сердца, функции нервной системы и активируют обмен воды в организме.

Таблица 3. Физико-химические показатели пектина из топинамбура

№	Показатели	Пектин из топинамбура
1	Внешний вид, цвет и запах	Без цветный, ярко-желтый порошок
2	Влажность, %	12,5
3	pH 1% (водного) раствора пектина	7,2
4	Зольность, %	2,5

По результатам исследования установлено, что в зависимости от места произрастания растений количественный состав пектина значительно отличается. Полученный пектин из топинамбура ярко –желтый, без запаха и не сладкий вкусом.

Таблица 4. Элементный анализ пектина из топинамбура

№	Место произрастания топинамбура	Выход, %	Найдено, %			Брутто формула	Вычислено, %		
			С	Н	О		С	Н	О
1	Бостандыкский р/н г. Алматы	18	4,1	6,0	9,9	$(C_7H_{10}O_6)_n$	4,2	5,9	0,5
2	Мактааральский р/н Южно-Казахстанской области	20	4,9	5,8	9,3	$(C_7H_{10}O_6)_n$	9,6	6,62	3,78

Как видно из элементного анализа, брутто формула пектина, соответствует с литературными данными.

ИК-спектр пектина характеризуется наличием полосы поглощения валентных колебаний гидроксильной группы в области 3419,3 – 3343,2 см⁻¹, валентных колебаний метиновых групп в области 2942,2-2887,8 см⁻¹. В ИК-спектре имеются интенсивные полосы поглощения деформационных колебаний гидроксильной группы в областях 1434,8-1258,4 см⁻¹. В ИК-спектре обнаруживалась полоса поглощения в областях 1032,3-1002,4 см⁻¹, соответствующая валентным колебаниям связей СО и полоса поглощения 1636,3, 1220,3 см⁻¹ валентным колебаниям СОН [4].

Полученные данные свидетельствуют о том, что высокое содержание пектиновых в изучаемом топинамбуре, широко распространены и указывают на перспективность ее дальнейших исследований.

Полученный пектин можно применять в качестве дешевых отечественных пищевых добавок в пищевой промышленности и для лечения различных заболеваний в медицине.

Список литературы:

1. «Чудо топинамбур» газета: Здоровы от природы. Г.Алексеева, 2005 г., с.3-4
2. Н.С.Краснова, Л.Н.Лучина Разработка пектина для лечебно-профилактического питания//Пищевая промышленность, 1998., №1,-с.50-51
3. Б.П.Плешков Практикум по биохимии растения, М., Изд-во: Колос, 1976,- с.119-122
4. Д.Ш.Чолбаева Получение пектина и исследование его физико-химических свойств// Автореферат дис.канд.техн.наук. –Душамбе, 1987, -с.25.

Авторы: Изтелеу Бакшат Мараткызы, магистрант Казахского государственного женского педагогического университета, Тел. 87751503026, bakshat_83@mail.ru.

Кудайбергенова Гульзира Нурсапаевна, к.х.н., старший преподаватель Казахского государственного женского педагогического университета, Телефон 87013062610, gulzi05@mail.ru.

Азимбаева Гульбайра Ералиевна, Казахский государственный женский педагогический университет, Тел. 87022571855, azimbaeva_g@mail.ru.

Матаев Мухаметкали Мусагалиевич, Казахский государственный женский педагогический университет, Тел. 87016454344, mataev_06@mail.ru.

УДК 547(075.32)

В.Я. Денисов, Т.Б. Ткаченко, Т.В. Чуйкова, Е.В. Королева

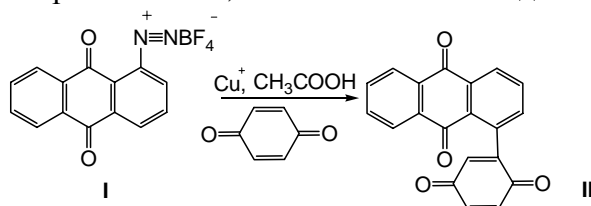
СИНТЕЗ И ИЗУЧЕНИЕ СВОЙСТВ ПРОИЗВОДНЫХ АНТРАХИНОНА С НЕНАСЫЩЕННЫМИ ЗАМЕСТИТЕЛЯМИ

Производные антрахинона, содержащие ненасыщенные углеводородные заместители, могут быть трансформированы в целый ряд соединений, представляющих интерес как потенциально обладающие фармакологической активностью (аннелированные с ядром антрахинона карбо- и гетероциклы, поликарбонильные соединения и пр.). Однако, известные методы синтеза производных антрахинона с углеродсодержащими заместителями достаточно сложны и многостадийны.

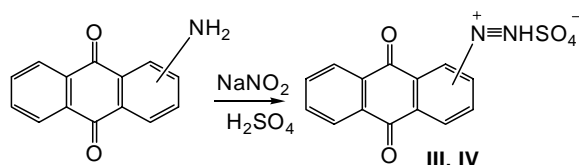
Весьма удобным синтетическим методом введения углеродного заместителя в ароматическое ядро является реакция арилирования непредельных соединений аренидiazониевыми солями (реакция Меервейна). В результате указанного взаимодействия элиминируется азот диазогруппы, а водород при sp^2 -атоме углерода замещается на арильную группу (арилирование), либо к кратной связи присоединяются арильная группа и атом хлора (анионарилирование). В ряду антрахинона указанная реакция изучена мало. Нами исследовано взаимодействие гидросульфатов, тетрафторборатов и тетрахлоркупратов антрахинонилдiazония с непредельными соединениями, содержащими как активированную (акриламид, метилметакрилат, метилакрилат), так и неактивированную кратную связь (стирол, фенилацетилен) [1].

Установлено, что образование продуктов арилирования, либо анионарилирования возможно не только при использовании активированных непредельных соединений, но и для фенилацетилена, и обычно сопровождается замещением диазогруппы антрахинонилдiazония на водород, гидроксигруппу и, в случае тетрахлоркупратов, на галоген.

Реакция Меервейна является удобным способом получения арил-1,4-бензохинонов. При этом исследователи используют либо традиционный катализ солями меди (I), либо добавляют небольшие количества гидрохинона, который так же может катализировать данную реакцию. При взаимодействии тетрафторбората 1-антрахинонилдiazония с 1,4-бензохиноном в присутствии соли меди (I) удалось получить 1-антрахинонил-1,4-бензохинон с выходом 20%.



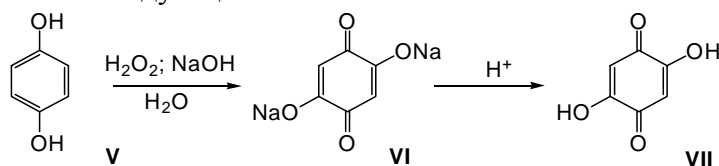
Противоион диазосоли и положение диазогруппы в антрахиноновом ядре может оказывать влияние на её устойчивость и реакционную способность, поэтому в реакцию с бензохиноном были введены гидросульфаты 1- и 2-антрахинонилдiazония (III, IV), которые были получены с хорошими выходами из 1- и 2-аминоантрахинонов соответственно.



При взаимодействии бензохинона с солью (III) в уксусной кислоте в присутствии хлорида меди (I) образуется продукт (II) с выходом около 35%. Если в качестве катализатора данной реакции применять сульфат железа (II), то происходит значительное осмоление смеси продуктов, в которой хроматографически наблюдается образование соединения (II). Использование в данной реакции гидрохинона приводит к образованию трудноразделимой смеси продуктов. Реакция с использованием соли (IV) протекает с образованием в качестве основного продукта 2-гидроксиантрахинона.

По литературным сведениям [2] бензохиноны с электронодонорными заместителями легко вступают в реакции арилирования солями фенилдиазония, присутствие электроноакцепторных групп приводит к реакции без выделения азота и образованию продукта сочетания.

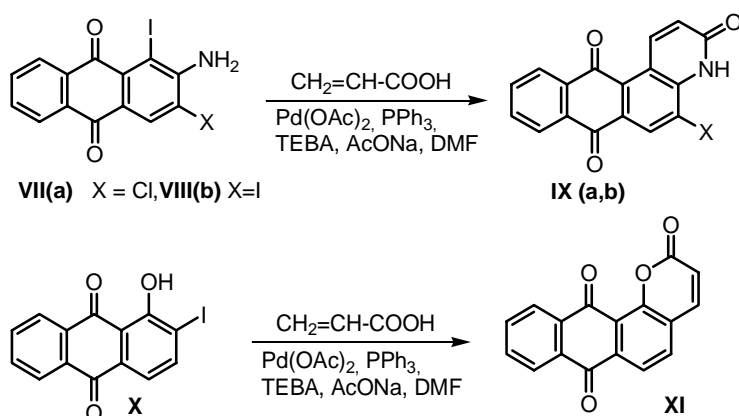
Дигидроксизамещенный 1,4-бензохинон симметричного строения (VII) был синтезирован по следующей схеме:



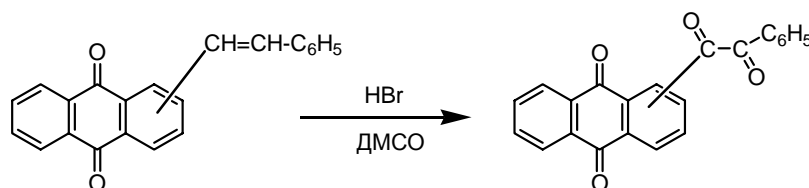
Следует отметить, что хотя выделение продукта (VII) затруднено процессом фрагментации, которая обусловлена использованием концентрированного раствора щелочи, взаимодействие его с тетрафторборатом 1-антрахинонилдиазония в условиях реакции Меервейна приводит к получению производного антрахинона с усложненным углеродным скелетом.

Универсальным синтетическим методом введения алкенильных заместителей в ароматическое кольцо является реакция Хека или этиленовая конденсация [3]. В присутствии комплексов нуль-валентного палладия 1- и 2-иодантрахиноны реагируют с терминальными алкенами с образованием продуктов замещения на алкенильную группу. Изучение реакции Хека в ряду йодантрахинонов открыло путь синтеза ранее труднодоступных алкенилзамещенных антрахинонов и позволило получить достаточно широкий ряд производных антрахинона с разнообразными алкенильными заместителями ($-\text{CH}=\text{CH}-\text{Ph}$, $-\text{CH}=\text{CH}-\text{COOH}$, $-\text{CH}=\text{CH}-\text{COOCH}_3$, $-\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{COOCH}_3$, $-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2\text{OH}$, $-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2\text{OH}$).

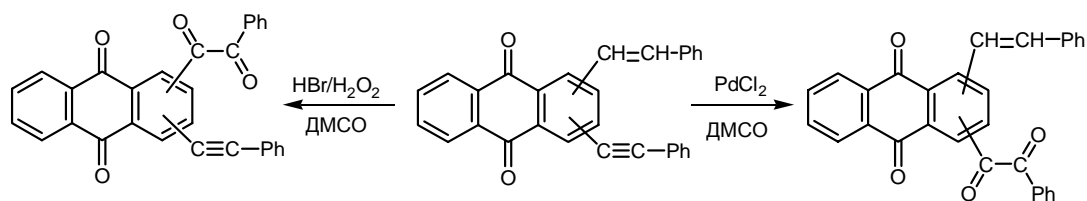
Реакция Хека существенно ускоряется при использовании тетраалкиламмониевых солей, например триэтилбензиламмонийбромид (ТЭБА) [4], что позволяет вовлечь в этиленовую конденсацию интернальные алкены, а также иодантрахиноны, имеющие в *орто*-положении электронодонорные заместители, проявляющие пониженную реакционную способность в условиях этиленовой конденсации и склонность к диiodированию. Проведение конденсации в условиях «классической реакции Хека», т. е. в присутствии основания (ацетата натрия), трифенилфосфина в полярном растворителе (ДМФА), но с добавлением тетраалкиламмонийбромидов позволило существенно сократить время реакции (до 3,5 часов), снизить ее температурный режим от 120° до 70°C и избежать процесса диiodирования. Особый интерес представляет получение алкенилзамещенных антрахинонов, с различными функциональными группами в алкенильном фрагменте. В этом случае возможна дальнейшая модификация алкенильного заместителя. Таким образом при взаимодействии amino- и гидроксизамещенных иодантрахинонов VIII (a,b) и X с акриловой кислотой были получены гетероциклические производные антрахинонов IX (a,b) и XI.



Особый интерес представляет изучение окисления ненасыщенных фрагментов до вицинальных дикарбонильных соединений. Такие соединения находят широкое применение в органическом синтезе, медицине и технике. Их используют как биологические ценные препараты, медицинские диагностикумы, люминофоры, мономеры для термостабильных полимеров и др. Синтетические возможности этих соединений в получении различных классов органических субстратов трудно переоценить, поскольку особый интерес к ним связан с возможностью синтеза на их основе новых гетероциклических фрагментов и их привлекательностью в качестве потенциальных биологически активных соединений. На примере α - и β -стирилзамещенных антрахинонов, полученных по реакции Хека, показана возможность их окисления в вицинальные дикарбонильные соединения в системе HBr/DMCO .



Сопоставление условий окисления алкенилпроизводных антрахинона с таковыми для антрахинонов, имеющих углеродные заместители с тройной связью [5], позволило выявить селективные методы окисления для двойной и тройной связей в антрахиноновых производных.



Список литературы:

1. Денисов, В.Я. Исследование реакций солей антрахинонилдiazония / В.Я. Денисов, Т.Б. Ткаченко // Химия и химическая технология.- Т.48, вып.9.- 2005.-С.99.
2. Finley, K.T. The addition and substitution chemistry of quinines, Department of Chemistry, State University College, Brockport, New York 14420, U.S.A.,- 877-1144 s.
2. Мороз, А.А. Ацетиленовая конденсация как метод синтеза этилилантрахинонов / А.А. Мороз, И.А. Будзинская, Т.З. Мамедов, Т.П. Галевская // ЖОрХ.- 1982.- Т. 18, вып. 7. – с. 1475.
3. Heck R., Nolly J. Palladium-catalysed vinylic hydrogen substitution reaction with aryl, benzyl, sterylhalides //J. Org. Chem., 1972. - V.27. - P. 2320-2325.

4. Jeffery T. On The Efficiency of Tetraalkylammonium Salts in Heck Type Reactions. // Tetrahedron Lett., 1994. –V. 35. – P. 3051- 3055.

5. Юсубов, М. С. Прямое превращение 1,2-дибром-1,2-диарилэтанов в ароматические дикетоны. // М. С. Юсубов, В.Д. Филимонов // Журнал органической химии. 1989. Т.25, вып. 7. – С. 1561-1563.

Авторы: Денисов Виктор Яковлевич, д.х.н., профессор, зав. кафедрой органической химии ФГБОУ ВПО «Кемеровский государственный университет»

Ткаченко Татьяна Борисовна, к.х.н., доцент, ФГБОУ ВПО «Кемеровский государственный университет».

Чуйкова Татьяна Владимировна, к.х.н., доцент, ФГБОУ ВПО «Кемеровский государственный университет».

Королева Елена Валерьевна, аспирант кафедры органической химии ФГБОУ ВПО «Кемеровский государственный университет», Тел. 8(3842) 584877, organic@kemsu.ru.

УДК 542.97; 547.262

К. Досумов, Е.Г. Ергазиева

ПОЛУЧЕНИЕ ЭТИЛЕНА КАТАЛИТИЧЕСКОЙ КОНВЕРСИЕЙ ЭТАНОЛА

Как известно основное нефтехимическое сырье получают из нефти. Снижение природных энергоресурсов заставляют исследователей в области химии искать более альтернативные источники сырья. На сегодняшний день наиболее перспективным источником является биоэтанол получаемый из биомассы. По сравнению с природным газом, нефтью и углем, биоэтанол является возобновляемым источником с неограниченными запасами. Из биоэтанола можно получить широкий спектр промежуточных и основных продуктов нефтехимического и тонкого органического синтеза [1-3].

Сырьём для получения биоэтанола могут быть различные сельскохозяйственные культуры, а также отходы лесной, деревоперерабатывающей, целлюлозно-бумажной промышленности, полеводства и животноводства маниок, картофель, сахарная свекла, батат, сорго, ячмень которые содержат в своем составе крахмал или сахар [4].

Согласно прогнозам, в ближайшей перспективе биоэтанол станет еще более доступным за счет перехода на технологию второго поколения с использованием лигно-целлюлозной биомассы в качестве исходного сырья [5].

В стратегии разработок в мировом масштабе лидируют четыре направления превращения этанола это синтез этилена, синтез ароматических, производство биотоплива и синтез дивинила методом Лебедева-Ипатьева [6,7].

Как известно этилен является продуктом дегидратации этанола и используется в нефтехимической промышленности для производства полиэтилена, оксида этилена и дихлорэтана. В настоящее время его годовой выпуск - один из основных показателей потенциала промышленного развития [8]. Согласно [9], при современном соотношении цен процесс получения этилена из этанола является выгодным даже при закупке этанола из других стран.

В настоящей работе было исследовано каталитическое превращение этанола. В качестве перспективных каталитических систем рассматривались оксиды меди, хрома и церия нанесенные на оксиды алюминия, СаА и клиноптилолит (CL>70%).

Катализаторы были приготовлены методом капиллярной пропитки носителя по влагоемкости. Прокаливание образцов, обеспечивающее формирование необходимой активной фазы проводили при температурах 300°C три часа, а также при 500°C также в течение трех часов. Перед началом опыта катализаторы были восстановлены в токе водорода в течение одного часа при температуре 500°C.

Влияние температуры реакции на активность медьсодержащих катализаторов на носителе изучено в интервале температур 250- 450°C. При условии реакции: $V_{\text{этанол}} = 0,6$ мл/час, $V_{\text{ар}} = 200$ мл/мин, $V_{\text{кат}} = 4$ мл, $W = 3000 \text{ ч}^{-1}$ в продуктах реакции в основном образуется этилен, в следовых количествах пропилен и этан. Как видно из рис. 1 варьирование температуры реакции от 250 до 450 °C увеличивает активность катализатора независимо от природы носителя, максимум выхода основного продукта наблюдается при температуре 400°C. На всех катализаторах увеличение температуры реакции от 250 до 400°C приводит к увеличению выхода целевого продукта, дальнейшее повышение температуры реакции на 50°C снижает активность катализатора в направлении этилена. Нанесение 3% Cu на носитель CaA при температуре реакции 400°C незначительно повышает выход этилена от 25 до 35%. Наибольший положительный эффект наблюдается с нанесением оксида меди на носитель $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ выход этилена повышается от 35 до 75%.

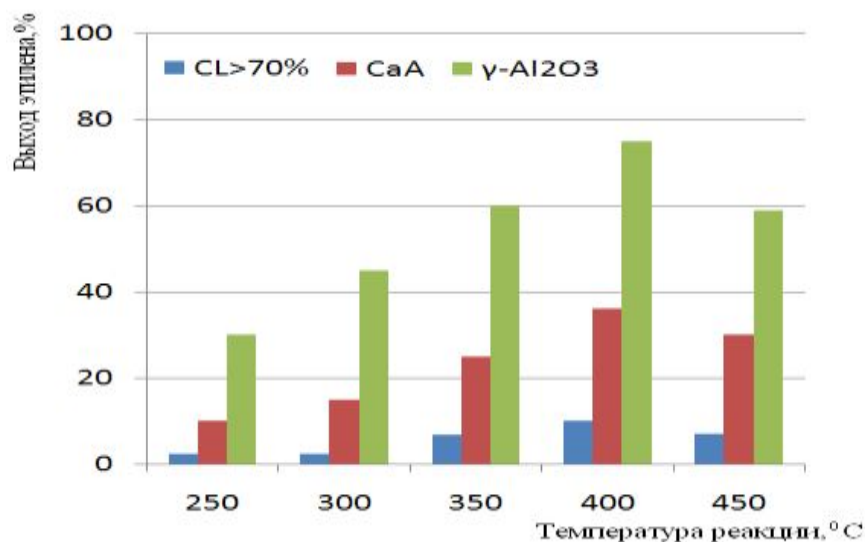


Рис.1. Влияние температуры реакции на активность 3% Cu катализатора на носителях

Нами также было изучено активность других переходных элементов таких как

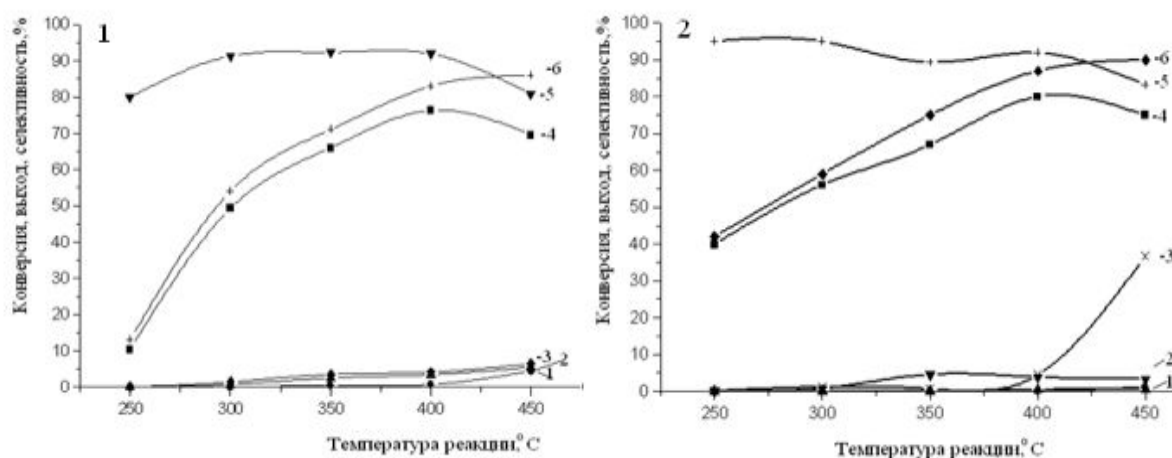


Рисунок 2. Температурная зависимость каталитической активности катализаторов 3%Cr/ γ -Al₂O₃ (1), 3%Ce/ γ -Al₂O₃ (2): Выходы этана (1), пропилена (2), этилена (4), селективности по пропилену (3), по этилену (5) и конверсия этанола (6).

хром и церий на образование продуктов в реакции дегидратации этанола на наиболее оптимальном носителе γ -Al₂O₃ (рисунок 2).

На катализаторе 3%Cr/ γ -Al₂O₃ с повышением температуры реакции от 250 до 450°C конверсия этанола увеличивается от 13 до 86%. При температуре 250°C с выходом 10,4 % образуется этилен при этом конверсия этанола 13%, с селективностью 80%. Повышение температуры реакции на 50°C резко почти в два раза повышает выход целевого продукта-этилена. Выход этилена достигает 49,3% с селективностью 91,3% при конверсии этанола 54%. В продуктах реакции наблюдается образование в небольших количествах (0,74 %) пропилена. При 350°C в продуктах реакции кроме этилена и пропилена, образуется метан и этан с выходом 0,44% и 0,40% соответственно. Конверсия этанола составляет 71%, при этом выход этилена 66%, пропилена 2,5%, с селективностью 92,3% и 3,5%, соответственно.

Наибольший выход целевого продукта-этилена наблюдается при повышении температуры реакции до 400°C, конверсия этанола при этом 83%. Селективность этилена 91,9%, что немного ниже по сравнению с селективностью при 350°C. С повышением температуры до 450°C начинает образовываться в небольших количествах 0,55% пропан. Конверсия этанола достигает 86%, выход этилена также как и селективность по нему понижается, достигает 69,5% и 80,8% соответственно.

На катализаторе 3%Ce/ γ -Al₂O₃ при варьировании температуры реакции от 250 до 450°C конверсия этанола повышается от 42 до 90%. Выход этилена составляет 39,9% с селективностью 95%, конверсия этанола при этом 42%. С увеличением температуры реакции на 50°C в продуктах реакции кроме этилена появляется пропилен с выходом 0,70%, конверсия этанола повышается до 59%, выход основного продукта этилена достигает 56%. При температуре реакции 350 °C в продуктах реакции образуются этилен с выходом 67% и пропилен 4,5. Наибольший выход этилена 80% наблюдается при температуре реакции 400°C, селективность по этилену составляет 91,9% при конверсии этанола 87%. Начиная с 400°C кроме этилена и пропилена в небольших количествах образуется этан 0,38%. Дальнейшее повышение температуры реакции до 450°C приводит к понижению выхода целевого продукта до 75%, конверсия этанола составляет 90%.

Таким образом, полученные данные показывают, что наиболее оптимальной температурой на всех катализаторах, независимо от природы активной фазы, для реакции дегидратации этанола является 400°C. Исследованные катализаторы показали активность в процессе дегидратации этанола. По сравнению с 3%Cu и 3%Cr/ γ -Al₂O₃ катализаторами 3%Ce/ γ -Al₂O₃ проявил наибольшую активность, выход целевого продукта- этилена составил 80%, с селективностью 91,9% при конверсии этанола 87%.

Список литературы:

1. Dyrre P. Biobutanol: an attractive biofuel // Biotechnol. J. – 2007. – Vol. 2, № 12. – P. 1525–1534.
2. Qureshi N. Butanol (a superior biofuel) production from agricultural residues (renewable biomass): Recent progress in technology / N. Qureshi, T. C. Ezeji // Biofuels, Bioprod Bioref. – 2008. – Vol. 2, № 4. – P. 319–330.
3. Festel G. W. Biofuels – economic aspects // Chem. Eng. Technol. – 2008. – Vol. 31, № 5. – P. 715–720.

4. *Maki-Arvela P.* Recent progress in synthesis of fine and specialty chemicals from wood and other biomass by heterogeneous catalytic processes / P. Maki-Arvela [et al.] // Catal. Rev. – 2007. – Vol. 49. – P. 197–340.

5. *Cao F.* Biodiesel production from high acid value waste frying oil catalyzed by superacid heteropolyacid / F. Cao [et al.] // Biotech. Bioeng. – 2008. – Vol. 101, № 1. – P. 93–100.

6. *Kulkarni M.G.* Solid acid catalyzed biodiesel production by simultaneous esterification and transesterification / M.G. Kulkarni [et al.] // Green Chem. – 2006. – Vol. 8. – P. 1056–1062.

7. *Aimaretti N.* Batch study of glycerol decomposition in one-stage supercritical production of biodiesel / N. Aimaretti [et al.] // Energy Fuels. – 2009. – Vol. 23, № 2. – P. 1076–1080.

8. *Behzadi, S.* Review: Examining the use of different feedstock for the production of biodiesel / S. Behzadi, M. M. Farid // Asia-Pac. J. Chem. Eng. – 2007. – Vol. 2. – P. 480–486.

9. *Snare M.* Heterogeneous catalytic deoxygenation of stearic acid for production of biodiesel / M. Snare [et al.] // Ind. Eng. Chem. Res. – 2006. – Vol. 45. – P. 5708–5715.

Авторы: Досумов Кусман, д.х.н., Казахский Национальный университет им. аль-Фараби "Центр физико химических методов исследования и анализа".

Ергазиева Гаухар Ергазиевна, к.х.н., м.н.с. АО «Институт органического катализа и электрохимии им. Д.В.Сокольского», Тел. 2916632, ergazieva_g@mail.ru.

УДК 54-126, 54-32

**В.Н. Глотова, А.В. Яркова, Т.Н. Иженбина, О.С. Гордеева,
Е.П. Фитерер, В.Т. Новиков**

СИНТЕЗ ЛАКТИДА

В последнее время большой интерес вызывают биоразлагаемые полимеры, поддающиеся биологическому разложению [1]. Биоразлагаемые полимеры могут расщепляться в условиях окружающей среды под действием микроорганизмов, влаги, температуры и других факторов. Продуктами полного разложения в основном являются углекислый газ, вода и гумус. Биоразлагаемые полимеры практически не вносят вклад в пополнение парниковых газов и глобальное потепление [2]. К числу основных применений биоразлагаемых полимеров является упаковка пищевых продуктов: пленки, контейнеры, пеноматериал, посуда, одноразовые бутылки, а также мешки для сбора и компостирования отходов.

В последнее время биоразлагаемые полимеры также нашли применение в медицине как хирургические шовные материалы из полимеров молочной, гликолевой и других оксикислот; в фармакологии в качестве оболочки для пролонгированных лекарственных средств [3]; в тканевой инженерии; имплантаты из полимеров α и β -алканоатов, в ортопедии для соединения костей вместо использования металлических нитей, скоб, шин и других устройств [4,5].

Наиболее перспективным сырьем для производства биоразлагаемых полимеров является молочная кислота, производимая из возобновляемого растительного материала, и которая может содержать до 10% примесей (уксусная, янтарная, винная кислоты, пропионовая, пировиноградная и др.).

Полимеры этих кислот получают тремя способами [6,7,8]: 1) термической поликонденсацией кислот; 2) поликонденсацией с азеотропной отгонкой воды; 3) через получение циклических эфиров кислот с последующей их каталитической конденсацией. Третий способ является наиболее эффективным для получения высокомолекулярного биоразлагаемого полимера.

Синтез биоразлагаемых полимеров [6] на основе молочной кислоты включает следующие стадии:

1. Концентрирование раствора кислоты;
2. Получение олигомеров молочной кислоты с использованием катализаторов (окиси цинка, трехокиси сурьмы);
3. Получение лактида;
4. Очистка лактида;
5. Полимеризация лактида в присутствии катализатора;

Удаление воды из раствора кислоты осуществляли перегонкой при атмосферном давлении, под вакуумом и азеотропной дистилляцией [5] (наиболее эффективные азеотропообразователи: толуол, кумол, хлорбензол, четыреххлористый углерод. Методом ВЭЖХ показано, что с водой также частично перегоняется молочная кислота (до 3,2%) и примеси (янтарная, уксусная, винная, пропионовая кислоты и др.). Азеотропная отгонка воды в лабораторных условиях значительно сокращает время этой операции. Необходимо отметить, что при использовании бензола образуется трудно разделяемый гетероазеотроп. Далее, в концентрированный раствор молочной кислоты добавляется катализатор (окись цинка), и продолжается удаление воды, образующейся при поликонденсации.

Температура размягчения олигомера молочной кислоты меняется в течение трех часов синтеза от 70⁰...190⁰С. С увеличением степени полимеризации молочной кислоты, увеличивается выход лактида.

Синтез лактида проводился при температуре 190...220⁰С и разрежении 15...20 мм рт. ст. Полученный лактид представляет собой от светло-желтого до белого цвета кристаллы, которые обычно содержат также молочную кислоту и олигомеры. Примеси необходимо удалять и контролировать, чтобы получить полимер нужного качества.

Была проведена идентификация полученных лактидов с помощью ИК-спектроскопии, дифференциально-термического анализа, ВЭЖХ. В ИК-спектре наиболее характерные полосы поглощения карбонильной группы C=O характеризуются интенсивным поглощением в области спектра 1900-1580 см⁻¹. Колебания группы C-O-C появляются в области 1200-1000 см⁻¹. Полосы поглощения в области 3000-2800 см⁻¹ принадлежит метильной группе CH₃ [33]. Результаты дифференциально-термического анализа свидетельствуют о том, что полученные лактиды имеют температуры плавления 125⁰С.

Полученный кристаллический лактид нестабилен и начинает изменять свои свойства на воздухе уже через несколько часов.

В результате проделанной работы можно сделать следующие выводы: отработана методика удаления воды из промышленных растворов молочной кислоты, получения преполимера термической конденсацией и превращения его в лактид.

Данная работа была проведена в рамках ГК №16.522.11.2006.

Список литературы:

1. Белкова Т. Гибкие упаковочные материалы. http://charoid.ru/gorod/06_009.
2. Тасекеев М.С.. Производство биополимеров как один из путей решения проблем экологии и АПК/ Тасекеев М.С., Еремеева.- Аналит. Обзор.- Алматы: НЦ НТИ, 2009.-200 с.

3. Волков А.А. Клеточная трансплантология и тканевая инженерия. 2005, №2, с. 43.
4. Марычев С.Н.. Полимеры в медицине. / Марычев С.Н., Калинин Б.А.- Учебн. Пос. /Владим. гос. ун-т;–Владимир: ВГУ,– 2001. –68 с.
5. Anderson J. M. Biological responses to materials. Annu. Rev. Mater. Res. 2001, 31:p. 81–110.
6. Mohammadi-Rovshandeh J., Sarbolouki N. Synthesis and In Vitro Hydrolytic Degradation of Polyglycolide and Its L-Lactide Copolymer. Iranian Polymer Journal. -2001, Vol. 10 N 1.- p. 53-58.
7. Singh V., Tiwari M. Structure-Processing-Property Relationship of Poly(Glycolic Acid) for Drug Delivery Systems 1:Synthesis and Catalysis. Intern. J. of Polymer Science.- Volume 2010, Article ID 652719, -p. 1-23.
8. Бакибаев А.А. Исследование условий регулируемого синтеза полимолочной кислоты, используемой в биосовместимых имплантатах//Вестник карагандинского университета, 2012 №2(66).

Авторы: Фитерер Елена Петровна, к.х.н., ст. преподаватель кафедры технологии органических веществ и полимерных материалов ФГБОУ ВПО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет», Тел. 8(3822) 56-33-73, fiterer2000@yandex.ru.

Новиков Виктор Тимофеевич, к.х.н., доцент кафедры технологии органических веществ и полимерных материалов ФГБОУ ВПО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет», Тел. 8 (3822) 56-35-84, vikT4646@yandex.ru.

Глотова Валентина Николаевна, аспирант.

Яркова Анна Викторовна, магистрант.

Иженбина Тамара Николаевна, студент.

Гордеева О.С., ФГБОУ ВПО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет»

УДК 544.228

Е. И. Кагакин, П. В. Лапсина, В. Г. Додонов

ПОЛУЧЕНИЕ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ ЧАСТИЦ НИКЕЛЯ ИЗ ЕГО КАРБОНАТА

Наночастицы и кластеры металлов – важное состояние конденсированной фазы. Металлические наночастицы занимают промежуточное положение между отдельными атомами и «массивным» металлом. Переход от макрообъектов к наноразмерным приводит к изменениям их физико-химических свойств, в частности их реакционной способности. Наночастицы металлов являются системами, обладающими избыточной энергией и высокой химической активностью. Благодаря особенностям, связанным с их размерами и внутренним строением, они обладают уникальным сочетанием электрических, магнитных, оптических, каталитических и других свойств, не характерных для «массивных» металлов.

Разработанные к настоящему времени методы получения ультрадисперсных материалов весьма разнообразны. Однако химические методы получения наноматериалов, сочетающие в себе подходы неорганического, металлоорганического и органического синтеза с процессами гетерогенного фазообразования в коллоидных системах, распола-

гают большим числом возможностей для контроля формо-размерных характеристик, структуры, состава, процессов самоорганизации и физических свойств получаемых наночастиц. Основопологающим принципом химического синтеза наночастиц является инициация химической реакции с контролем процессов нуклеации и роста получаемого продукта.

Наиболее широко распространено химическое восстановление в жидкой фазе, в водных и неводных средах. В качестве соединений металлов обычно используют их соли, в качестве восстановителей — гидразин, алюмогидриды, борогидриды, гипофосфиты, формальдегид, соли щавелевой и винной кислот.

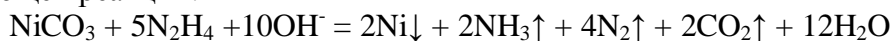
Широкое распространение метода связано с его простотой и доступностью. Химическое восстановление является многофакторным процессом. Оно зависит от подбора пары окислитель-восстановитель и их концентрации. Также существенное влияние на процесс оказывают температура, pH среды, диффузионные и сорбционные характеристики.

До настоящего времени химические способы получения наночастиц металлов ограничивались восстановлением водорастворимых солей. Установление возможности получения наночастиц металлов, минуя стадию растворения, открывает новые возможности в химии и технологии металлических наноструктур (учитывая тот факт, что номенклатура водонерастворимых соединений металлов, особенно природного происхождения, значительно шире, чем водорастворимых).

Большой интерес представляет получение наночастиц переходных металлов, в частности, никеля из малорастворимых или практически нерастворимых фаз. Здесь открываются широкие перспективы использования в катализе, электронике, информатике и т.д.

Ультрадисперсный металлический порошок никеля получали восстановлением кристаллического карбоната никеля раствором гидразингидрата, взятого в избытке.

Восстановление кристаллического карбоната предположительно протекает по следующей реакции:



Синтез проводили при нагревании, в диапазоне температур от 30°C до 95°C. Полученные металлические порошки промывали дистиллированной водой, сушили при комнатной температуре и хранили в герметичных полиэтиленовых пакетах.

Фазовый состав и структуру полученных образцов исследовали методами малоугловой и широкоугловой рентгенографии. На установке КРМ-1 «на просвет» в железном характеристическом излучении ($\lambda_{\text{Fe}}=1.973\text{\AA}$) были получены кривые интенсивности малоуглового рассеяния. Профили дифракционных пиков никеля получены на дифрактометре ДРОН-2.0 в медном излучении (Cu K_{α} , Ni-фильтр, $\lambda_{\text{Cu}}=1.5418\text{\AA}$). Измерение проводили путем подсчета импульсов в отдельных точках. Полученные экспериментальные данные были нормированы на интенсивность падающего пучка с поправкой на коллимационные искажения. По кривым малоуглового рассеяния были рассчитаны массовые функции распределения неоднородностей по размерам в приближении однородных сфер. Для обработки данных широкоугловой и малоугловой рентгенографии использовалось программное обеспечение, разработанное авторами [1].

В центре коллективного пользования кемеровского научного центра СОРАН методом растровой электронной микроскопии (РЭМ) на сканирующем микроскопе JEOL JSM6390 SEM получена информация о строении поверхности частиц никеля, формах и размерах агломератов.

Установлено, что скорость процесса восстановления кристаллического карбоната никеля до металлического никеля в значительной степени зависит от температуры.

При температуре 30°C восстановление кристаллической соли протекает чрезвычайно медленно (в течение нескольких суток). Повышение температуры до 95° приводит к резкому повышению скорости процесса, и в этом случае время полного восстановления составляет около 40 мин.

Было установлено, что температура оказывает влияние и на формо-размерные характеристики ультрадисперсного никеля, полученного из кристаллической соли. Согласно результатам рентгенофазового анализа (РФА) все образцы, полученные при различных температурах, представляют собой рентгенографически чистый никель. По данным растровой электронной микроскопии частицы никеля представляют собой сложные агломераты, преимущественно сферической формы с диаметром от 0,5 мкм до 10 мкм и более, состоящие из «выпуклых» структур нанометрового размера. Повышение температуры от 30°C до 95°C приводит к уменьшению размера частиц металлического никеля примерно в 20 раз (рис. 1). Рентгенофлуоресцентный анализ (РФЛА) показал высокую чистоту ультрадисперсных порошков, однако было обнаружено наличие примеси кислорода (0.7 – 2.5 масс. %), очевидно адсорбированного на поверхности частиц, т.к. все эксперименты проводились на воздухе. При повышении температуры с 60°C до 95°C наблюдается увеличение площади удельной поверхности, определенной методом БЭТ, примерно в 3 раза (с 0.422 до 1.391 м²/г), что согласуется с данными РЭМ.

Полученные по кривым интенсивности МУР массовые функции распределения для порошков никеля, синтезированных при различных температурах, бимодальны. (рис.2). Первый максимум (рис. 2б), предположительно соответствующий отдельным нанокристаллитам, с повышением температуры становится уже и явно смещается в сторону меньших размеров, при этом средний размер нанокристаллитов уменьшается ориентировочно в 2.5 раза. Второй максимум находящийся в области 150 – 700 нм, вероятнее всего имеет агрегационную природу и характеризует размеры агломератов. При повышении температуры также наблюдается смещение второго максимума в сторону меньших размеров, хотя и незначительное (рис. 2а).

Морфология частиц никеля, полученных при восстановлении водных растворов солей никеля гидразингидратом описывается в рамках трехуровневой модели [3]. Сопоставляя результаты МУР и РЭМ, можно предположить, что данная модель может быть применима и к частицам никеля, полученным из кристаллической соли при различных температурах. Фракция 5-15 нм (рис.2) составлена из нанокристаллитов, которые слагаются в агрегаты 150 - 700 нм (I уровень). Эти агрегаты в свою очередь могут блокироваться в более крупные ассоциаты (II уровень) преимущественно сферической формы. А образцы, полученные при более низких температурах, вероятнее всего могут быть описаны в рамках четырехуровневой модели с образованием рыхлых агломератов III уровня, имеющих микронные размеры.

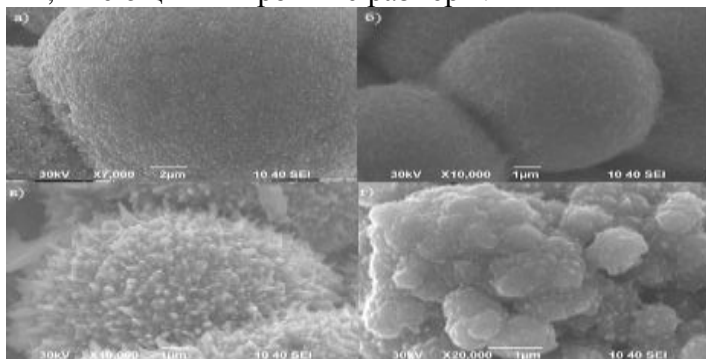


Рисунок 1. Растровые электронные микрофотографии металлических частиц никеля, полученных при различных температурах: а) 30°C; б) 40°C; в) 60°C; г) 80°C.

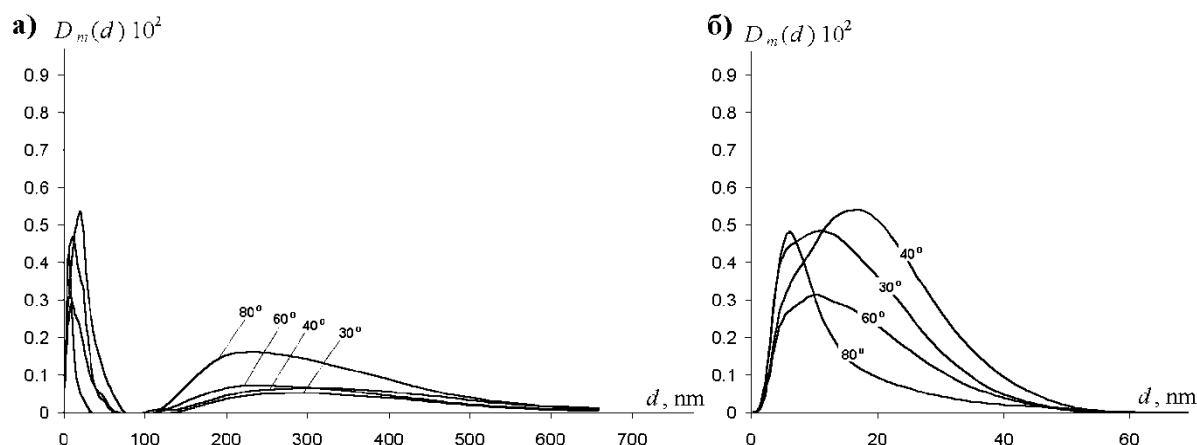


Рисунок.2. Массовые функции распределения по размерам частиц никеля, полученных при разных температурах: а) общий вид функции распределения; б) частный вид функции распределения в области малых размеров, характеризующий отдельные кристаллиты.

Список литературы:

1. Dodonov, V.G. The improved method of particle size distribution analysis from the small-angle X-ray scattering data / Z. Kristallogr. Supplied issue. – 1991. – No 4.
2. Додонов, В. Г. Использование ненулевых дифракционных рефлексов для анализа дисперсности продуктов твердофазных реакций/ В. Г. Додонов, В. М. Пугачев// VI Международная конференция «Радиационные гетерогенные процессы». Тез. докл. – Кемерово. – 1995. – Т.2.
3. Захаров, Ю. А. Получение наноразмерных порошков никеля и кобальта для современной промышленности/ Ю. А. Захаров, Р. П. Колмыков// Ползуновский вестник. – 2008. - №3.

СЕКЦИЯ 3

ТЕХНОЛОГИЯ И ПЕРЕРАБОТКА ПОЛИМЕРОВ И КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

УДК 678.011

Т. Н. ТЕРЯЕВА

ПОЛИМЕРНЫЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ МАТРИЦ РАЗЛИЧНОЙ ПРИРОДЫ

Введение дисперсных минеральных наполнителей в полимеры позволяет получать пластические массы с заданным сочетанием свойств, обеспечивает расширение сырьевой базы и ассортимента наполнителей, приводит, в ряде случаев, к удешевлению полимерных материалов. Это, в свою очередь, определяет стремительный рост производства дисперсно-наполненных пластических масс. Многообразие дисперсных наполнителей и полимерных связующих, используемых при создании дисперсно-наполненных пластмасс, делает актуальными исследования процессов структурообразования, определяющих технологические и эксплуатационные характеристики композитов, технологию их получения и переработки при разработке более прогрессивных технологий формования изделий, позволяющих автоматизировать технологические процессы, создании новых композиционных материалов.

Полимерные композиты являются гетерогенными системами с четкой границей раздела фаз. В зоне контакта меняется состав полимерной матрицы, её структура, что обусловлено формированием отличающейся по свойствам от исходных компонентов границы раздела полимер-наполнитель (межфазного слоя). Реактопласты на поверхности наполнителя отверждаются с более высокой скоростью, кристаллизация термопластов приводит к образованию слоя с повышенной плотностью и жёсткостью, степенью кристалличности, увеличению сцепления полимера с наполнителем. Между наполнителем и полимером могут возникать специфические взаимодействия. Структура полимерных композитов также определяется характером распределения компонентов по объёму изделия, задаваемым интенсивностью деформационного воздействия в процессах их получения и переработки.

Совершенствование технологий получения композитов, формования изделий и выбор технологических параметров напрямую связаны с исследованиями процессов структурообразования дисперсно-наполненных пластических масс, протекающих под действием нестационарных температурных и силовых полей, реализуемых в технологических процессах.

В результате проведённых исследований установлены научно-обоснованные закономерности структурообразования дисперсно-наполненных полимерных композиционных материалов на основе полимерных матриц различной природы в условиях воздействия нестационарных температурно-временных и силовых параметров процессов и разработаны высокоэффективные технологии получения и переработки композитов в изделия с улучшенным комплексом технологических и эксплуатационных свойств.

С учётом структурообразования дисперсно-наполненных композиций на основе термореактивных ненасыщенных полиэфирных смол с гибридным наполнителем определены параметры переработки, обеспечивающие проведение процесса отвержде-

ния в две стадии с резко различающимися скоростями реакции, что позволяет высокоэффективно перерабатывать эти материалы литьём под давлением. Предложена модель и получено математическое описание процесса отверждения в условиях нестационарных температурных полей в виде разностных, полиномиальных и линейных уравнений, учитывающих интенсивность экзотермического эффекта реакции, теплового воздействия и параметры литьевых машин, а также конструктивные и геометрические характеристики изделий [1,2]. Показано, что при переработке в условиях воздействия нестационарных температурных и силоскоростных полей, реализуемых при литье под давлением, осуществляется стержневой режим течения дисперсно-наполненных ненасыщенных полиэфирных смол (премиксов), что способствует незначительному излому стекловолоконного наполнителя, и обеспечивает длину волокна больше критической. Математическое описание процесса течения премиксов в стержневом режиме с элементами скольжения получено в виде степенного уравнения.

Исследования процесса структурирования линейного дисперсно-наполненного термостойкого полифениленсульфида показали, что он протекает по радикально-цепному механизму, скорость которого определяется интенсивностью воздействия силоскоростных и температурных параметров процессов переработки. Показана возможность направленного управления процессом сшивания путем варьирования содержанием инициаторов, стабилизаторов радикальной полимеризации, природой и количеством наполнителя в композициях на основе ПФС [3]. Получены корреляционные нелинейные математические зависимости, связывающие параметры структуры, формирующейся в условиях предварительной термообработки и переработки методом литья под давлением с технологическими и эксплуатационными свойствами композиционных материалов на основе полифениленсульфида. Предложены оптимальные составы стеклонеполненного полифениленсульфида и технологические параметры литья под давлением для получения термостойких изделий инженерно-технического назначения с высоким уровнем эксплуатационных характеристик [4,5].

Исследован новый вид дисперсного наполнителя для пластмасс – охра Гавриловского месторождения. Определен комплекс основных параметров дисперсного наполнителя необходимый для проектирования составов дисперсно-наполненных полимерных композиционных материалов. Показано, что структуру и свойства поверхности охры можно направленно регулировать путем термообработки. Выявлены закономерности изменения структуры, характеристик охры и композиционных материалов с полиолефинами в условиях воздействия повышенных температур [6]. Установлена количественная связь технологических параметров и эксплуатационных характеристик полимерных композиционных материалов на основе полиолефинов, наполненных охрой, от содержания дисперсного наполнителя и параметров дисперсно-наполненной структуры, а также условий его термической обработки, что позволяет прогнозировать свойства изделий на стадии проектирования составов и технологии переработки [7-9].

Разработана технология получения и переработки литьевых и экструзионных материалов общетехнического назначения на основе полиолефинов и нового дисперсного наполнителя - охры Гавриловского месторождения, включающая процесс физической модификации структуры и состава поверхности охры, позволяющая получать окрашенные полимерные изделия из наполненных полиолефинов с повышенной термостойкостью, жёсткостью и пониженной усадкой.

Разработанные технологии получения и переработки композиционных материалов на основе полимерных матриц различной природы позволяют снизить энергоёмкость, затраты на производство изделий конструкционного назначения с одновременным повышением их качества.

Список литературы

1. Теряева, Т.Н. Теплофизические методы определения технологических параметров переработки премиксов / Т.Н. Теряева, П.Г. Алексеев, В.М. Мелёхин // Пласт. массы. – 1977. – №1. – С. 44-46.
2. Теряева, Т.Н. Выбор режима отверждения премикса ПСК-5Н / Т.Н. Теряева, Г.В. Сагалаев, П.Г. Алексеев, Л.А. Бахвалов, И.С. Персиц // Пласт. массы. – 1978. – №1. – С. 26-29.
3. Теряева, Т.Н. Предварительная термообработка полифениленсульфида / Т.Н. Теряева, С.Д. Евменов, В.Н. Третьяков, Б.В. Ёрж, Л.М. Козаков // Пласт. массы – 1984. – №2. – С. 33-34
4. Третьяков, В.Н. Композиции на основе полифениленсульфида / В.Н. Третьяков, Т.Н. Теряева, С.Д. Евменов, Л.В. Колпакова // Пласт. массы. – 1985. – № 5. – С. 23-24.
5. Третьяков, В.Н. Переработка композиций на основе полифениленсульфида / В.Н. Третьяков, А.П. Богданов, Т.Н. Теряева, С.Д. Евменов, В.В. Юнников // Пласт. массы. – 1987 – № 8. – С. 35-36.
6. Теряева, Т.Н. Физико-химические свойства охры, используемой в качестве наполнителя для полимеров / Т. Н. Теряева, О. В. Касьянова, Г. М. Ротова, О. В. Костенко // Журнал прикладной химии. – 2008. – Т. 81. – Вып. 8. –С. 1394-1397.
7. Теряева, Т.Н. Реологические свойства полипропилена, наполненного охрой / Т.Н. Теряева, О.В. Касьянова // Пласт. массы. – 2007. – № 5. – С. 37-40.
8. Теряева, Т.Н. Эксплуатационные свойства композиций полипропилена и охры / Т.Н. Теряева, О.В.Касьянова // Пласт. массы. – 2009 – № 9. – С. 33-37.
9. Костенко, О.В. Влияние термической обработки минерального наполнителя на свойства полимерных композиций / О.В. Костенко, Т.Н. Теряева // Пласт. массы. – 2010. – № 4. – С. 34-37.

Автор: Теряева, Т.Н., д.т.н., доцент каф. ТПП КузГТУ Телефон: 3842-39-69-38.

E-mail: tnt.tppm@kuzstu.ru

УДК 541.64

В. Г. Бондалетов, Л. И. Бондалетова, М. М. Дубова, О. В. Бондалетов

**СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ЦИКЛОПЕНТАДИЕНОВОЙ ФРАКЦИИ
С АКРИЛОВЫМИ МОНОМЕРАМИ ПОД ДЕЙСТВИЕМ КАТАЛИЗАТОРОВ
ЦИГЛЕРА-НАТТА**

В настоящее время для получения олиф, клеев, лаков и красок, а также в качестве мягчителей в резиновых и других композициях широко используют нефтеполимерные смолы (НПС). НПС – синтетические низкомолекулярные смолы, получаемые катионной или радикальной полимеризацией непредельных соединений различных фракций жидких продуктов пиролиза [1]. Основной сырьевой базой для синтеза НПС служат отходы и побочные продукты нефтехимических производств, и прежде всего, непредельные фракции пироконденсата, который образуется при пиролитическом разложении прямогонных бензинов.

Широкое применение нефтеполимерных смол обусловлено тем, что они обладают многообразными ценными физическими и химическими свойствами. Однако на-

ряду с достоинствами НПС обладают некоторыми недостатками: окисляемостью, низкой адгезией, недостаточной совместимостью с окисированными растительными маслами. Улучшения характеристик смол и расширения областей их применения можно достичь, как в результате химической модификации синтезированных НПС различными ненасыщенными соединениями, чаще всего малеиновым ангидридом, α , β -ненасыщенными многоосновными кислотами, триглицеридами жирных кислот (растительными маслами) и др. [2], так и в результате модификации исходного сырья различными мономерами: метилметакрилатом, винилацетатом, акриловой и метакриловой кислотой с последующей сополимеризацией их с непредельными компонентами фракций [3, 4]. И в том, и в другом случае модификация позволяет ввести в структуру синтезированных олигомерных продуктов активные функциональные группы, что придает сополимерам ряд новых свойств: улучшенные адгезионные и прочностные свойства, повышенную температуру размягчения и возможность дальнейшей модификации. При получении модифицированных смол кроме метода модификации и типа модифицирующего агента существенную роль играет и выбор фракции жидких продуктов пиролиза.

Данная работа посвящена исследованию сополимеризации непредельных соединений циклопентадиеновой фракции жидких продуктов пиролиза и акриловых мономеров под действием каталитической системы Циглера-Натта и изучению свойств полученных сополимеров.

В качестве исходной фракции для получения модифицированных НПС взята дициклопентадиеновая фракция (ДФ) с температурами выкипания 110...190 °С жидких продуктов пиролиза прямогонного бензина установки ЭП-300 ООО «Томскнефтехим», содержащая 50...55 % дициклопентадиена. Предварительной перегонкой при атмосферном давлении исходной ДФ получена циклопентадиеновая фракция (ЦФ), которая содержала 18...20 % реакционноспособного циклопентадиена и не подлежала хранению. Модифицирующими агентами выбраны акриловые мономеры: метилметакрилат (ММА), бутилметакрилат (БМА), этилакрилат (ЭА) и бутилакрилат (БА), взятые в количестве 10 и 20 % от массы фракции. Соплимеризацию ЦФ и акриловых мономеров проводили при температуре 60 °С под действием каталитической системы четыреххлористый титан (TiCl_4) – диэтилалюминий хлорид ($\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$), взятых в эквимольном соотношении, по методике, описанной в работе [4]. Концентрация TiCl_4 равнялась 2 %. После завершения реакции каталитическую систему дезактивировали оксидом пропилена.

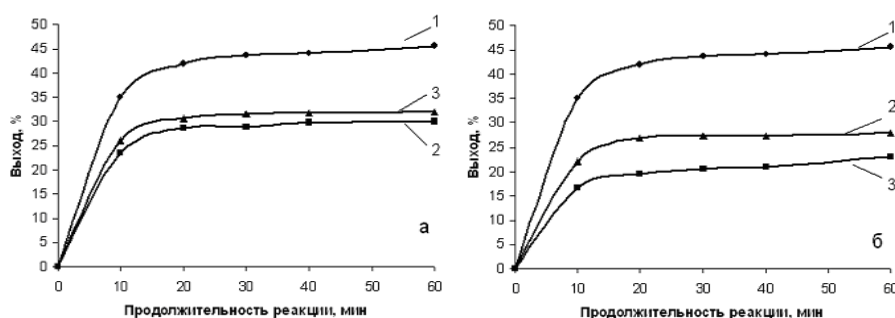
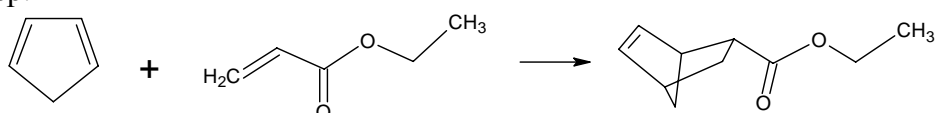


Рис. 1. Зависимости выхода смол от продолжительности (со)полимеризации ЦФ (1а, 1б), ЦФ и 10 % ЭА (2а), ЦФ и 20 % ЭА (3а); ЦФ и 10 % БА (2б), ЦФ и 20 % БА (3б)

Зависимости выхода смол, полученных (со)полимеризацией ЦФ и ЭА (БА), от продолжительности процесса представлены на рис. 1, из которого видно, что изменение состава исходной фракции за счет введения модифицирующего агента (акриловых мо-

номеров) приводит к снижению выхода модифицированных смол. Аналогичные зависимости были получены и при сополимеризации ЦФ с метиловым или бутиловым эфиром метакриловой кислоты.

Данные результаты свидетельствуют о высокой скорости сополимеризации – максимальный выход смол достигается в течение 15...20 мин, а при дальнейшем увеличении продолжительности процесса наблюдается незначительный прирост сополимера. Снижение выхода смол, вероятно, связано с образованием малореакционноспособного продукта взаимодействия акрилового мономера с цикlopentadiеном (аддукта) по реакции, известной как реакция Дильса-Альдера и протекающей по принципу 1, 4-присоединения диенофила к сопряженным кратным связям диена. В исследуемой системе в качестве диена выступает цикlopentadiен, а в качестве диенофила – акриловый мономер.



Доказательством образования аддукта является наличие в ЯМР ¹H-спектрах модифицированных смол сигналов с химическим сдвигом 6,2...6,25 м.д., характерных для олефиновых протонов аддукта и отсутствующих в спектрах немодифицированных смол (рис. 2). Правильность отнесения сигналов подтверждается сравнением ЯМР ¹H-спектров экспериментальных образцов со спектром модельного аддукта, рассчитанным с помощью программы ACD/Labs 6,00. При выделении смолы посредством удаления непрореагировавших углеводородов при пониженном давлении аддукт остается в составе НПС (рис. 2, 2), а при осаждении смолы в этанол он практически полностью отмывается (рис. 2, 3), о чем свидетельствует ЯМР ¹H-спектр фильтрата (рис. 2, 4).

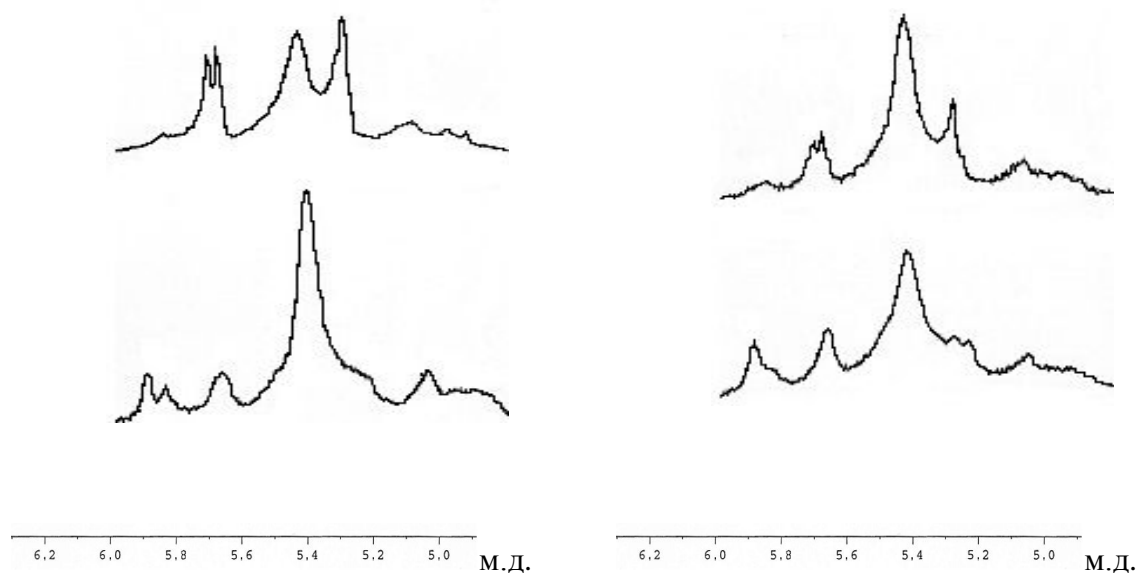


Рис. 2. ЯМР ¹H-спектры нефтеполимерных смол, полученных (со)полимеризацией ЦФ (1), ЦФ и 10 % ЭА (2, 3), и фильтрата после выделения осажденной смолы (4). Образцы 1, 2, 4 получены после удаления непрореагировавших углеводородов, образец 3 – переосаждением смолы в этанол

Анализ непрореагировавших углеводородов, выполненный методом газожидкостной хроматографии, показал, что полученные смолы содержат звенья цикlopentadiена, индена, стирола, α-метилстирола и акрилового мономера.

Растворы модифицированных смол имеют более темную окраску (80...150 мг I₂/100 см³ KI) по сравнению с растворами немодифицированных смол

(50...80 мг I_2 / 100 см³ KI), но более светлую по сравнению с модифицированными смолами, полученными на основе фракции C₉ и ДФ. При использовании эфиров акриловой кислоты получают более светлые смолы (80...100 мг I_2 / 100 см³ KI), чем при использовании эфиров метакриловой кислоты (100...150 мг I_2 / 100 см³ KI).

Из дезактивированных оксидом пропилена реакционных растворов методом полива были нанесены пленки на металлические, стеклянные и жестяные подложки. Технические показатели полученных пленок, определенные по стандартным методикам [5], свидетельствуют о хорошей совместимости модифицированных смол с окисированными растительными маслами и об улучшении эластичности и адгезии покрытий на их основе. Существенного влияния длины алкильного заместителя и типа кислотного остатка на свойства покрытий не выявлено.

Таким образом, сополимеризацией циклопентадиеновой фракции и эфиров (мет)акриловой кислоты под действием каталитической системы Циглера-Натта синтезированы модифицированные нефтеполимерные смолы, содержащие сложноэфирные группы, с улучшенными свойствами, которые могут быть использованы для получения лакокрасочных материалов.

Список литературы

1. Думский, Ю.В. Химия и технология нефтеполимерных смол. – М.: Химия, 1999. – 312 с.
2. Синтез модифицированной нефтеполимерной смолы / Ю.В. Думский [и др.] // Каучук и резина, 1988. – № 12. – С. 30–32.
3. Соплимеризация алкенилароматических мономеров продуктов пиролиза с акрилонитрилом, винилацетатом и дивинилом / Р.Г. Исмаилов [и др.] // Доклады АН Азерб. ССР, 1968. – Т. 24. – № 1. – С. 11–13.
4. Синтез модифицированной метилметакрилатом нефтеполимерной смолы / В.Г. Бондалетов [и др.] // Нефтепереработка и нефтехимия, 2008. – № 10. – С. 19–23.
5. Лившиц, М.Л. Технический анализ и контроль производства лаков и красок. – М.: Высш. школа, 1987. – 264 с.

Автор: Бондалетов Владимир Григорьевич, канд. хим. наук, доцент.

ФГБОУ «Национальный исследовательский Томский политехнический университет»; 634050 г. Томск, пр. Ленина, 30 Телефон: 8(3822)563584

E-mail: bondaletovVG@mail.ru

УДК 678.7

О. В. Костенко, Т. Н. Теряева

МИНЕРАЛОНАПОЛНЕННЫЙ ПОЛИЭТИЛЕН НИЗКОЙ ПЛОТНОСТИ

Введение минеральных наполнителей в полимеры позволяет улучшить прочностные показатели, огнестойкость, тепло- и электрофизические свойства, снизить токсичность при горении и т.д.

В Кузбассе имеется значительное количество минеральных ископаемых, которые могут быть использованы в качестве наполнителя для полимеров. Одним из таких минералов является охра Гавриловского месторождения, исследование свойств которой показало возможность использования для наполнения полимеров [1]. Результаты исследования свойств композиционных материалов на основе полиэтилена низкой плотности охры представлены в табл. 1 и 2.

Таблица 1

Технологические свойства ПКМ на основе ПЭНП с охрой

Содержание охры, %	V_c , %	ρ , кг/м ³	ПТР, г/10 мин	W , %
0	0	920,16±7,4	1,35	0
2,68±0,23	9,61	859,43±39,51	1,21	0,077±0,026
6,91±0,31	9,45	915,82±40,01	1,05	0,203±0,020
12,74±0,44	9,05	966,60±17,00	0,84	0,226±0,023
16,74±0,58	8,54	1082,22±48,06	0,78	0,299±0,035
24,13±0,60	7,64	1136,59±45,38	0,65	0,334±0,024
33,04±0,59	7,63	1300,56±64,16	0,6	0,367±0,021

* V – коэффициент неоднородности распределения частиц наполнителя в полимерной матрице; $\rho_{ист}$ – истинная плотность ПКМ; ПТР – показатель текучести расплава; W – содержание влаги и летучих веществ.

Таблица 2

Эксплуатационные свойства ПКМ на основе ПЭНП с охрой*

Содержание охры, %	Y , %	T_B , °C	E_p , МПа	ϵ_p , %	σ_p , МПа	НВ, МПа
0	3,31±0,21	94±1	85,5±10	105±2	10,2±0,34	10,06±0,79
2,68	3,21±0,18	93±2	94,5±11,9	96,2±3,8	10,1±0,20	10,19±0,44
6,91	3,11±0,17	95±1	96,5±6,12	89,7±5,5	10,2±0,34	14,48±1,81
12,74	2,52±0,12	96±2	131,00±37,9	79,5±7,8	10±0,36	17,81±3,97
16,74	2,23±0,17	97±3	132,1±18	57,9±3,2	9,63±0,56	19,98±3,56
24,13	1,68±0,21	97±2	137,2±43	55,8±4,3	9,17±0,23	20,79±4,02
33,04	1,51±0,17	101±2	166,9±7,5	31,7±8,6	10±0,45	41,71±12,40

* Y – линейная усадка литевых образцов; T_B – теплостойкость по Вика; E_p , ϵ_p , σ_p – модуль упругости, относительное удлинение и разрушающее напряжение при растяжении; НВ – твердость.

Зависимости исследованных характеристик от содержания наполнителя с достаточной точностью описываются нижеприведёнными уравнениями:

$$\rho = 937,5 - 51,89\varphi + 114,80\varphi^2$$

$$W = -0,099 + 0,11\varphi - 0,0063\varphi^2$$

$$ПТР_\varphi = ПТР_0 e^{-0,14\varphi},$$

$$Y = 3,84 - 0,33\varphi,$$

$$T_B = 91,4 + 1,2\varphi,$$

$$E_p = 68,34 + 13,05\varphi,$$

$$\epsilon_p = 121,45 - 11,93\varphi,$$

Анализ технологических (табл. 1) и эксплуатационных свойств (табл. 2), полученных зависимостей позволил определить оптимальную степень наполнения ПЭНП, которая составила 6,91–12,74 % (об) или 20–30 % (масс).

При таком содержании охры ПКМ имеют меньшую усадку, повышенные прочностные характеристики литевых изделий при сохранении режима переработки ненаполненной матрицы. Полимерные композиции с содержанием охры от 12,74 до 33,04 % (об.) имеют высокие эксплуатационные характеристики, но для переработки их в изделия необходима корректировка технологических режимов, отличных от ПЭНП, что связано с увеличением вязкости расплавов композиций.

С целью модификации свойств ПКМ были исследованы: физическая модификация наполнителя (термообработка), использование пластифицирующих добавок (фталевого ангидрида).

Предварительная термообработка охры при 300 °С позволяет удалить адсорбционную и химически связанную воду с поверхности частиц, улучшает взаимодействие в системе «наполнитель–полимер», улучшает технологические свойства ПКМ и повышает качество изделий из композиций на основе ПЭНП. Экспериментально установлено, что термообработка охры до температуры 200 °С, а также предварительная сушка ПКМ перед получением готовых изделий не влияют на технологические и эксплуатационные свойства ПКМ на основе ПЭНП. Два фактора (термообработка охры при 300 °С и предварительная сушка ПКМ перед получением готовых изделий) вместе уменьшают усадку в 1,5 раза, что позволит получать изделия с точными размерами.

Использование фталевого ангидрида в количестве 5 % (масс.) от содержания наполнителя позволит улучшить перерабатываемость ПКМ с сохранением эксплуатационных свойств.

Так как охра представляет собой пигмент, то было произведено исследование возможности окрашивания полимера с его помощью, в т.ч. и посредством получения суперконцентратов. Установлено, что композиции с содержанием охры 6,91 % (об.) можно использовать как суперконцентраты для получения окрашенных изделий на основе ПЭНП: с нетермообработанной охрой – желто-коричневые и с термообработанной при 300 °С – красно-коричневые.

Проведёнными исследованиями установлено, что изделия из ПКМ на основе ПЭНП с охрой нетермообработанной и термообработанной при 300 °С относятся к пластмассам общетехнического назначения, которые могут работать при обычных и средних температурах в нагруженном и слабонагруженном состояниях.

Список литературы

1. Теряева, Т. Н. Физико-химические свойства охры, используемой в качестве наполнителя для полимеров / Т. Н.Теряева, О. В. Касьянова, Г. М. Ротова, О. В. Костенко // Журнал прикладной химии. – 2008. – Т. 81. – Вып. 8. – с. 1394-1397.

Авторы: Костенко О.В., к.т.н., доцент, каф. ТПП КузГТУ

E-mail: kostenko_ov@ako.ru

Теряева, Т.Н., д.т.н., доцент каф. ТПП КузГТУ Телефон: 3842-39-69-38.

E-mail: tnt.tppm@kuzstu.ru

УДК 66.081.6-278

Л. Н. Потехина

ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ МОДИФИЦИРОВАННЫХ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ С РЕГУЛИРУЕМЫМИ СВОЙСТВАМИ

Фильтрационные мембраны из ацетатов целлюлозы перспективны для очистки воды и разделения многокомпонентных жидких смесей. Известно, что эффективность таких мембран определяется, в основном, распределением пор по размерам.

Существуют различные методы воздействия на кривую распределения пор по размерам, которые, как правило, связаны с рецептурой формовочных растворов и технологией изготовления мембран. Значительно меньше изучены вопросы связи структуры мембран со структурой и свойствами исходного полимера.

Целью работы являлось определение воздействия паров мезофазогенных растворителей на структуру и свойства порошкообразного полимера (диацетата целлюлозы).

Исследована физико-химическая модификация ацетатов целлюлозы парами смесей воды и мезофазогенного растворителя, в котором производные целлюлозы образуют лиотропную жидкокристаллическую фазу (ЖК-фазу). Данный способ создает возможность получения мембран, способных селективно очищать многокомпонентные жидкие смеси.

Мезофазогенными называют низкомолекулярные жидкости, в которых производные целлюлозного ряда образуют лиотропную ЖК-фазу. Под влиянием паров таких растворителей происходят структурные изменения в матрице полимерной системы.

Набухание и растворение ацетатов целлюлозы в низкомолекулярных жидкостях определяется, в первую очередь, наличием разного вида функциональных групп в полимере. Избирательные взаимодействия растворителей с полярными группами в эфирах целлюлозы создают возможности для регулирования межмолекулярных контактов и, соответственно, структурообразования полимерной матрицы.

Объектами исследования в работе служили промышленные образцы порошкообразного воздушно-сухого диацетата целлюлозы (ДАЦ) древесного и хлопкового происхождения. Содержание связанной уксусной кислоты в образцах составляло 54,5-55,3%, средневязкостная молекулярная масса древесного ДАЦ – $8,2 \cdot 10^4$, хлопкового – $7,0 \cdot 10^4$, их насыпная плотность – 1,3-1,32 г·см⁻³.

Модификацию ДАЦ осуществляли в комнатных условиях в герметически закрытом сосуде, частично заполненном водно-органической смесью. В качестве сорбата использовали бинарные смеси дистиллированной воды и апротонного диполярного растворителя – диметилсульфоксида (ДМСО) квалификации ч.д.а. со следующими характеристиками: плотность $\rho=1,1 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$, температура кипения $T_{\text{кип}}=189,0^\circ\text{C}$, температура плавления $T_{\text{пл}}=18,5^\circ\text{C}$, дипольный момент $\mu=3,96 \text{ D}$ (в дебаях) и диэлектрическая постоянная $\epsilon=48,9$. Соотношение вода: растворитель = 90:10 (по объему жидкостей). На расстоянии 5 см от поверхности жидкости помещали в ситах с диаметром пор 0,5 мм порошкообразный ДАЦ и проводили паровую обработку полимера. Количество поглощенных паров определяли весовым методом по разности масс навески после и до паровой обработки. Взвешивание проводилось на торзионных весах (точность измерений $\pm 0,0001 \text{ г}$). В процессе набухания определяли степень сорбции C_c порошкообразным ДАЦ паров растворителя:

$$C_c = \frac{m - m_0}{m_0} \times 100\%,$$

где m_0 и m - масса исходного и набухшего образца соответственно, г.

Степень сорбции паров варьировали от 0 до 10 масс. %. Отбор проб полимера для формования мембран осуществляли по мере его насыщения парами сорбата.

Из полученных модифицированных образцов ДАЦ готовили полимерные растворы для формования мембран. Для растворения полимера был взят традиционный технологический растворитель квалификации ч.д.а. – смесь ацетона с водой в соотношении 95:5. Концентрация ДАЦ в формовочных композициях составляла 7% масс.

Исследованы растворы контрольных и модифицированных образцов ДАЦ.

Концентрированные растворы ДАЦ в ацетоне представляют собой структурно-сложные системы, которые наряду с макромолекулами и их агрегатами содержат микрогелевые частицы (МГЧ), остатки природной непрореагированной в процессе ацетилирования целлюлозы и сопутствующих полисахаридов.

Спектральные характеристики структурно-сложного раствора полимера могут дать информацию о его параметрах. Поэтому для определения спектральных характеристик был использован метод спектра мутности (СМ). Метод позволяет определить размеры надмолекулярных и микрогелевых частиц и их концентрацию.

Метод спектра мутности основан на измерении зависимости мутности системы τ от длины волны падающего света λ в определенном интервале $\Delta\lambda$.

Мутность τ характеризует количество световой энергии, рассеянной за единицу времени одним кубическим сантиметром системы во всех направлениях.

Изучение структуры растворов с помощью метода СМ дает возможность получать дополнительную информацию о качестве раствора и, следовательно, о структуре получаемых мембран. Ниже приведены результаты исследований.

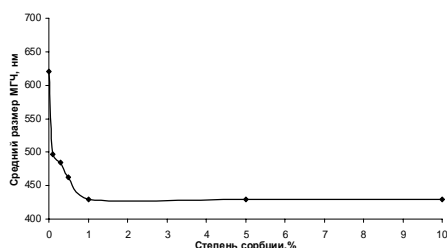


Рис.1. Зависимость среднего размера МГЧ от степени сорбции паров ДМСО

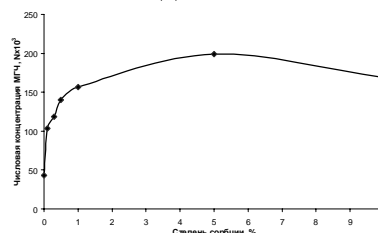


Рис.2. Зависимость числовой концентрации МГЧ от степени сорбции

Анализ графических зависимостей, приведенных на рис. 1 и 2, свидетельствует о том, что существенные изменения наблюдаются в интервале сорбции паров ДМСО от 0 до 5%. В этом диапазоне происходит уменьшение средних размеров МГЧ от 624 до 429 нм и рост числовой концентрации МГЧ от 44×10^3 до 199×10^3 .

Мембраны формовали методом полива растворов с последующим испарением растворителя. Раствор наносили на полированные плоские стекла, предварительно обезжиренные этиловым спиртом и ацетоном с помощью стеклянной круглой фильеры. Полноту удаления растворителя контролировали по изменению массы. Толщину мембран измеряли микрометром. Она составляла 90-110 мкм.

Изучены процесс набухания и пористость мембран, полученных из немодифицированного и модифицированного порошка ДАЦ. Анализ графических зависимостей степени набухания от времени показывает, что в начале процесса степень набухания резко возрастает, а затем достигает предельного значения и стабилизируется, т.е. система достигает равновесного состояния. Наиболее интенсивно набухание полимера происходит при воздействии на него паров адсорбата с малой концентрацией ДМСО (0,1%).

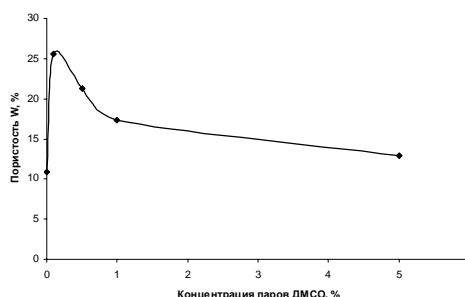


Рис. 3. Зависимость пористости модифицированных ДАЦ-мембран от концентрации паров ДМСО

Из рис. 3 видно, что наибольшего значения пористость достигает при обработке порошкообразного ДАЦ малыми порциями ДМСО. Пористость зависит от концентрации паров мезофазогенного растворителя в исходном растворе. Мембраны, насыщенные меньшим количеством ДМСО, обладают большей пористостью: у мембран, модифицированных 0,1 % ДМСО, пористость составляет 25,6 %, а у мембран с 5,0 % ДМСО

– 12,9 %. Тем не менее, это значение больше пористости мембран, не подвергшихся модификации (10,9%).

Из полученных результатов можно сделать вывод, что процесс сорбционной модификации исходного полимера парами мезофазогенных растворителей подчиняется закономерности «доза-эффект».

Также были проведены исследования проницаемости полученных мембран по дистиллированной воде. Под проницаемостью понимали количество пермеата, получаемого в единицу времени с единицы рабочей поверхности мембраны.

Анализ результатов позволил сделать выводы о том, что проницаемость существенно зависит от концентрации паров ДМСО, используемых для модификации исходного полимерного сырья; наилучшей проницаемостью обладают мембраны, обработанные смесью паров воды и ДМСО в количестве 0,1%; значительное влияние на проницаемость оказывает также давление фильтрации. Наиболее существенное влияние наблюдается с $P > 0,4$ МПа; немодифицированные мембраны с концентрацией ДАЦ 7% оказались в исследованном диапазоне давлений неработоспособными (обладали практически нулевой проницаемостью).

Кроме того, была изучена селективность разработанных мембран на смесях воды с сывороточным белком. Под селективностью понимали способность мембран задерживать растворенное в воде вещество с определенной молекулярной массой.

Полученные данные для мембран, изготовленных на основе 7%-ого исходного раствора ДАЦ в ацетоне с модифицирующей добавкой – парами ДМСО, показали, что селективность, как и проницаемость сильно зависит от давления фильтрации. Наибольшей селективностью, достигающей 92% по сывороточному белку, обладают мембраны, изготовленные из ДАЦ, обработанного парами с концентрациями ДМСО 0,1 и 0,5%. Немодифицированные мембраны при одинаковых давлениях оказывались при этом практически неработоспособными.

Из приведенных выше результатов следует, что модификация полимеров парами мезофазогенных растворителей позволяет управлять структурой и эксплуатационными характеристиками фильтрационных мембран.

Автор: Потехина Лариса Николаевна, ассистент, кандидат технических наук.

Энгельсский технологический институт (филиал) Саратовского государственного технического университета имени Гагарина Ю.А.; 413100, Саратовская область, город Энгельс, площадь Свободы, 17. Телефон: 8-919-836-91-23 E-mail larisa.potehina@mail.ru

УДК 541.64:547.241:678.744

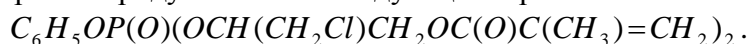
Г. Д. Бахтина, А. Б. Кочнов, И. А. Новаков

СВОЙСТВА СВЯЗУЮЩИХ ДЛЯ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ С ПОНИЖЕННОЙ ГОРЮЧЕСТЬЮ НА ОСНОВЕ НЕНАСЫЩЕННЫХ ОЛИГОМЕРОВ И ФОСФОРХЛОРСОДЕРЖАЩИХ МЕТАКРИЛАТОВ

Полимерные композиционные материалы (ПКМ) на основе ненасыщенных полиэфиров и винилэфирных смол широко применяются в строительстве, судо-, автомобиле-, вагоностроении, для изготовления химического оборудования и в других областях, предъявляющих повышенные требования к огнестойкости изделий и конструкций. Значительный интерес для получения ПКМ с высоким уровнем свойств представляют винилэфирные смолы группы Dion, из которых для получения огнестойких и

химически стойких материалов, в частности слоистых стеклопластиков, рекомендована бромированная эпоксивинилэфирная смола.

Для повышения огнеустойчивости композиционных полимерных материалов на основе непредельных олигомеров целесообразно осуществлять модификацию связующих их сополимеризацией с фосфорхлорсодержащими метакрилатами (ФМ) [1,2]. В данной работе представлены свойства связующих, синтезированных сополимеризацией ненасыщенного полиэфира марки ПН-609-21 М (ПН) и винилэфирной смолы марки DION 9300 (ВЭС) производства фирмы OY Reichhold AB (Финляндия) (содержание брома 16,2 %) с перспективными фосфорсодержащими метакрилатами ФМФ и ФМГФ. Диметакрилат ФМФ (Р – 6,2 %; Cl – 14,3 %) получен взаимодействием фенилдихлорфосфата с глицидиловым эфиром метакриловой кислоты. Основной компонент данного мономерного продукта имеет следующее строение:



ФМГФ (Р – 7,2 %; Cl – 13,4 %) синтезирован в две стадии: на первой осуществлена конденсация гидрохинона с фенилдихлорфосфатом при избытке последнего; на второй стадии к полученному олигоэфиру по концевым хлорангидридным группам присоединялся глицидилметакрилат (ГМА). В обоих случаях реакция с ГМА проводилась в присутствии катализатора и ингибитора полимеризации, от которых синтезированные метакрилаты не освобождались перед их использованием в качестве модификаторов непредельных смол.

Сополимеризацию фосфорсодержащих метакрилатов с ПН и ВЭС осуществляли в присутствии окислительно-восстановительных иницирующих систем: пероксид метилэтилкетона – октоат кобальта – марганцевоорганический катализатор (МОК-1) и гидропероксид кумола (ГПК) – нафтената кобальта (НК-2) – МОК-1 при комнатной температуре с последующим прогреванием при 70-80 °С в течение 6-8 часов. Содержание гель-фракции в сополимерах составляло 94,0-96,5 %, степень превращения двойных связей по данным ИК спектроскопии – 77-80 %. Свойства отвержденных связующих представлены в таблице.

Таблица

Свойства отвержденных связующих

Фосфорсодержащий модификатор		Теплостойкость по Вика, оС	Твердость по Бринеллю НВ, МПа	Водопоглощение за 30 суток, %	Стойкость к термоокислительной деструкции		
ФМ	Количество в мономер-олигомерной смеси, % масс.				t _{10%} , °С	t _{50%} , °С	Кокс. остаток при 500 °С, %
Сополимеры ФМ с ПН-609-21 М							
ФМФ	30,0	150-170	160-170	1,5-2,6	~ 250	~ 320	13,0-14,0
ФМГФ	30,0	130-150	150-160	2,8-3,0	~ 250	~ 310	20,0-22,0
Немодифицированная ПН		160-170	160-165	1,5-2,3	190-200	280-290	5,0-6,0
Сополимеры ФМ с ВЭС							
	20,0	98-100	150-165	0,41	280-	330-	29,0

ФМФ					290	350	
	30,0	100-102	165-170	0,49	200-240	320-340	24,0
ФМГФ	30,0	85-95	155-160	0,78	~270	~360	36,0
Немодифицированная ВЭС		95-100	150-160	0,13	280	350	17,5

Из данных таблицы следует, что введение в состав связующих фосфорсодержащих метакрилатов не оказало существенного влияния на представленные свойства полимеров. Сополимеры ФМФ с ПН и ВЭС имеют несколько более высокие показатели теплостойкости и твердости и более низкое водопоглощение за 30 суток по сравнению с соответствующими сополимерами ФМГФ. Сополимеры ФМ с ВЭС уступают сополимерам ненасыщенных полиэфиров по теплостойкости, но отличаются наименьшим водопоглощением.

Все представленные сополимеры уступают по водостойкости отвержденной немодифицированной винилэфирной смоле. Полученные фосфорсодержащие сополимеры имеют близкие значения температур, характеризующих стойкость к термоокислительной деструкции. Введение в состав связующих на основе ненасыщенных олигомеров ФМ не позволило повысить их стойкость к термоокислительной деструкции. Связующие, модифицированные ФМГФ, имеют более высокие коксовые остатки при температуре 500 °С, которые достигают наибольшего значения в случае сополимеров с ВЭС. Изменение количества ФМФ при сополимеризации с ВЭС не привело к заметному изменению изученных показателей.

Огнеустойчивость синтезированных сополимеров обусловлена наличием в структуре макромолекул атомов фосфора, хлора (и брома для сополимеров ВЭС). Оценка огнестойкости произведена путем определения кислородного индекса. Установлено, что модифицированные связующие превосходят по этому показателю отвержденные ненасыщенные смолы. Кислородный индекс сополимеров при содержании ФМ 30 % составляет 24-27 %. Наибольшее значение этого показателя достигнуто для сополимеров бромированной винилэфирной смолы.

Сополимеры ФМ с ПН и ВЭС были испытаны в качестве связующих при получении стеклопластиков с целью снижения их горючести. Степень наполнения стеклотканью составляла 50-60 %. Кислородный индекс стеклопластиков, изготовленных с применением модифицированной фосфорсодержащими метакрилатами ненасыщенной полиэфирной смолы марки ПН-609-21 М, составляет 28,0-29,0 %. Более высокие значения кислородного индекса имеют стеклопластики на основе сополимеров ФМ с ВЭС (до 34 % при содержании ФМ в мономер-олигомерной смеси 30 %). Кислородный индекс стеклопластиков превосходит данный показатель для отвержденных связующих, так как стеклоткань способствует повышению огнеустойчивости.

Представленные данные показывают, что синтезированные фосфорсодержащие метакрилаты представляют интерес в качестве полимеризационноактивных модификаторов ненасыщенных смол для получения полимерных материалов, обладающих пониженной горючестью. В связи с преимуществами метода синтеза ФМФ при получении трудносгораемых полимерных композиционных материалов предпочтение может быть отдано данному фосфорсодержащему метакрилату.

Список литературы

1. Модифицирование полиэфирных связующих стеклопластиков фосфорсодержащими метакрилатами для снижения их горючести / И. А. Новаков, Г. Д. Бахтина, А. Б. Кочнов, Ю. В. Ветютнева, Т. А. Аникина, С. А. Шокова // Российский химический журнал (Журнал Российского химического общества им. Д. И. Менделеева), 2009. – Т. 53. – № 4. – С. 35-40.

2. Особенности (со)полимеризации фосфорсодержащих метакрилатов и полимерные материалы на их основе/ И. А. Новаков, Г. Д. Бахтина, А. Б. Кочнов, Л. И. Греков // Панорама современной химии России. Синтез и модификация полимеров: Сб. обзорных статей.– М.: Химия, 2003.– С. 87-108.

УДК 541.12.038.24 + 017

М. А. Нурбекова*, Т. К. Джумадилов**

**ИССЛЕДОВАНИЕ МОЛЕКУЛЯРНЫХ КОМПЛЕКСОВ СИСТЕМЫ
ПОЛИЭТИЛЕНГЛИКОЛЬ (М = 15 000) – ТЕТРАФЕНИЛБОРАТ НАТРИЯ,
ПОЛУЧЕННЫХ В СМЕСИ ПРОТОННО-АПРОТОННЫХ РАСТВОРИТЕЛЕЙ**

Определены температуры плавления и диаграмма состояния молекулярных комплексов, синтезированных в смеси апротонно-протонных растворителях, от их концентрации.

Известно, что в химических процессах, протекающих в растворах, растворитель является не только средой, но и реагентом. Его роль сложна и неоднозначна. Основными параметрами, характеризующими свойства растворителя, являются диэлектрическая проницаемость, дипольный момент, донорно-акцепторные числа и другие. Однако, как отмечается в [1], в процессе комплексообразования определяющим фактором является не диэлектрическая проницаемость растворителя, а специфика сольватации катионов и анионов.

Донорно-акцепторные свойства растворителей характеризуют их химическую активность и являются характеристиками влияния природы растворителя на процессы в растворах. Поэтому представляло интерес изучить влияние природы растворителя на процесс структуро- и фазообразования комплексов полиэфиров с низкомолекулярными солями и их свойства.

Ранее нами методом оптической микроскопии и рентгеновской дифракции изучались особенности структуро- и фазообразования молекулярных комплексов в ряде апротонных и протонных растворителей. Полученные результаты указывают на существование нескольких комплексов в таких растворителях.

В настоящей работе изучено влияние смеси этих растворителей растворителя на состав и структуру комплексов полиэтиленгликоль-тетрафенилборат натрия и обсуждены результаты исследований.

Экспериментальная часть

В работе использовали соль тетрафенилбората натрия ($\text{NaB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$) (ч.д.а.) после дополнительной сушки.

Полиэтиленгликоль (ПЭГ-15000) фирмы «Шухардт» (Германия) использовали после сушки при слабом вакууме.

Этанол и ацетонитрил очищали по методу [2].

Комплексы синтезировали смешиванием растворов отдельных компонентов в обычных условиях. Растворитель выпаривали под вакуумом при комнатной температуре. Далее образцы выдерживали под вакуумом при 303-308К в течение нескольких суток для удаления оставшихся следов растворителя и доводили до постоянного веса.

Температуру плавления исходных компонентов и их молекулярных комплексов определяли с помощью оптического микроскопа «BOETIUS» фирмы «RAPIDO» (Dresden, Германия) при увеличении $\times 16$.

Дифрактограммы на больших углах снимали на приборе ДРОН-3 с $\text{CuK}\alpha$ -излучением при режиме работы 35 кВт, 20 мА.

Результаты и их обсуждение

На основе данных рентгеновской дифракции получена структурная диаграмма системы ПЭГ – NaBPh_4 (рис. 1).

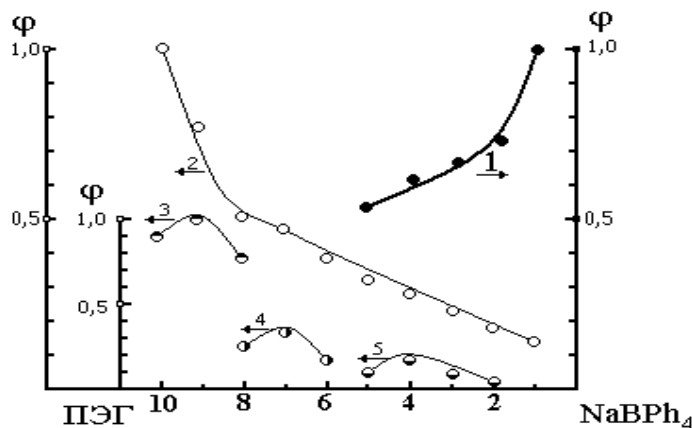


Рис.1. Структурная диаграмма системы ПЭГ- NaBPh_4
1-линия NaBPh_4 , 2-линия ПЭГ, 3-5 – линии молекулярных комплексов

Как свидетельствуют экспериментальные данные, структурная диаграмма характеризуется пятью кривыми. На рисунке 2, кривые 1 и 2 показывают изменение содержания полимера и соли в системе. Интенсивность кристаллических линий ПЭГ резко падает с ростом содержания второго компонента и при $C_{\text{П}}/C_{\text{С}} = 1:1$ кристаллические линии полимера исчезают. Кристаллические рефлексы соли также уменьшаются и при соотношении ПЭГ: $\text{NaBPh}_4 = 6:1$ они не наблюдаются. Остальные кривые 3 – 5 относятся к молекулярным комплексам, характеризующимся межплоскостными расстояниями со значениями $d = 11.32, 7.36, 6.41, 5.60, 4.79, 4.69, 3.94, 3.70, 3.08 \text{ \AA}$ (кривая 3); набор межплоскостных расстояний со значениями $d = 6.80, 4.79, 4.69, 3.53 \text{ \AA}$ описывается кривой 4 и значения $d = 7.36, 6.41, 4.69, 3.53 \text{ \AA}$ относятся к кривой 5. Как видно из рисунка 1, эти кривые проходят через максимум и прерываются при определенных соотношениях системы ПЭГ – NaBPh_4 . Максимумы на кривых Φ – ПЭГ: NaBPh_4 указывают на составы молекулярных комплексов.

Диаграмма состояния, построенная на основе данных температуры плавления системы ПЭГ ($M=15000$) – NaBPh_4 , представлена на рис.2.

Температуры плавления полученных молекулярных комплексов сильно отличаются от т.пл. исходных компонентов, что указывает на формирование новых соединений. Полученные результаты свидетельствуют о том, что фазовая диаграмма характеризуется одной дистектической точкой при соотношении 4:1 (т.пл. = 490K) и двумя перитектическими точками при соотношениях 9:1 (т.пл. = 406K) и 7:1 (т.пл. = 460K). Точка эвтектика наблюдается при соотношении 15:1 (т.пл. = 328 K). Температура плавления ПЭГ равна 338 K.

Кривая ликвидуса и линии солидуса делят фазовую диаграмму на восемь полей. Выше кривой ликвидуса $T_{\text{ПЭГ}} E P_1 P_2 M$ находится жидкая фаза поля 1. Остальные области имеют по две фазы – жидкую и твердую. В сплавах от $T_{\text{ПЭГ}}$ до точки E жидкая фаза сосуществует с кристаллами ПЭГ (поле 2). Жидкая фаза сосуществует с кристаллами химического соединения MK_1 (поле 3). Через точку E проводится прямая горизонтальная линия до вертикальной прямой, проведенной от точки P_1 , ниже нее находятся кристаллы ПЭГ и кристаллы химического соединения MK_1 (поле 4). От точки P_1 проводит-

ся горизонтальная линия до вертикальной, которая проведена от точки P_2 . Ниже этой линии (поле 6) имеются две твердые фазы – кристаллы MK_1 и MK_2 . По кривой P_1P_2 выделяются кристаллы MK_2 и растворяются кристаллы MK_1 (поле 5). В этой области жидкость сосуществует с кристаллами MK_2 . Далее от точки P_2 проводится горизонтальная прямая до прямой линии, проведенной от точки M . Ниже этой прямой находятся кристаллы MK_2 и MK_3 (поле 8). В области ниже кривой P_2M (поле 7) жидкость сосуществует со смесью кристаллов MK_2 и ПЭГ. В точке M продукт начинает обугливаться. Далее, начиная с состава 3:1 до состава 1:1, температура плавления падает. Ниже этой кривой жидкость сосуществует с кристаллами MK_3 .

Составы, полученные для комплексов из структурной диаграммы (9:1(MK_1), 7:1(MK_2), 4:1(MK_3)), совпадают с полученными из фазовой диаграммы.

Комплексы MK_1 (т.пл. = 406К) и MK_2 (т.пл. = 460К) плавятся инконгруэнтно и характеризуется перитектическими точками P_1 и P_2 , а комплекс MK_3 (т.пл. = 490К) плавится конгруэнтно, т.е. с дистектическим максимумом (M).

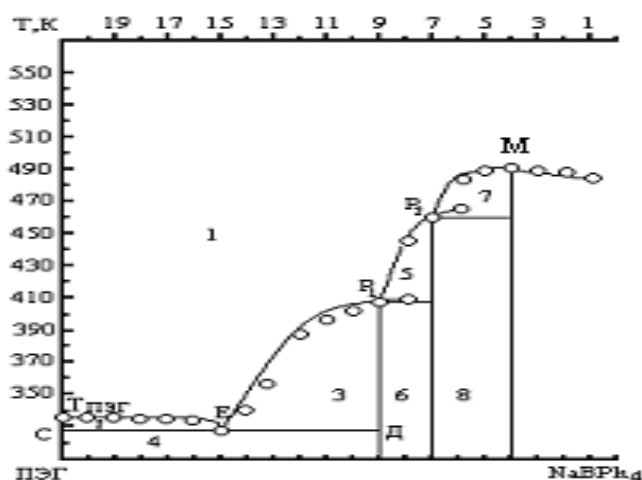


Рис. 2. Фазовая диаграмма системы ПЭГ (ММ=15000)- $NaBPh_4$,

M - дистектическая точка, P_1 , P_2 - перитектические точки, E - эвтектическая точка

Таким образом, при сопоставлении результатов рентгеновской дифракции и оптической микроскопии, обнаружено три комплекса различных составов и структур, сформированных в смеси протонно-апротонных растворителей этанол-ацетонитрил при объемной соотношении 30:70.

Список литературы

1. Фиалков, Ю. Я. Физическая химия неводных растворов / Ю. Я. Фиалков, А.Н. Житомирский, Ю. А. Тарасенко. – М.: Химия, 1973. – 376 с.
2. Вайсбергер., Э. Органические растворители / Э. Вайсбергер [и др.] ИЛ, 1958. – 520 с.
3. Торебеков, О.Т., Джумадилов Т.К., Бектуров Е.А. // Вестник КазНУ. Сер. хим. 2004. Т.35. №3. С.296 – 299.
4. Rayne D.R., Wright P.V. // Polymer.1982. V.23. P.690–697.

Автор: Нурбекова Маржан Абдыжапаровна. Казахский государственный женский педагогический университет г. Алматы ул. Айтеке би 99 Телефон: 87272330352, мобильный тел.: 87018424683 E-mail marzhan85@mail.ru

И. Ш. Абдуллин, Р. Г. Ибрагимов, В. В. Парошин

ВЛИЯНИЕ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ПЛАЗМЫ ПОНИЖЕННОГО ДАВЛЕНИЯ НА СВОЙСТВА ПОЛИМЕРНЫХ МЕМБРАН

Использование традиционных способов очистки сточных вод, промышленных предприятий включающих механическую, биохимическую, химическую или реагентную очистку, не позволяет в большинстве случаев обеспечить необходимую эффективность очистки. Кроме того, классические схемы, как правило, не позволяют создать замкнутый оборот воды на предприятиях, использовать, или регенерировать ценные компоненты сточных вод, а также обеспечить экономически целесообразную их утилизацию. В качестве примеров можно отметить, что до настоящего времени нет надежных и эффективных схем очистки сточных вод предприятий легкой промышленности. [1-4].

Мембранные методы – современный инструмент реализации ряда приоритетных направлений развития науки, технологий и техники, их практическое значение связано, прежде всего, с решением глобальных проблем, стоящих перед человечеством в XXI в.: создание высоких технологий, обеспечение безопасности проживания, производство экологически чистых продуктов питания, высококачественной питьевой воды, а также формирование должного баланса между решением социально-экономических проблем и сохранением окружающей среды.

Актуальной проблемой является разработка локальных систем очистки сточных вод и регенерации технологических жидкостей предприятий промышленности, в которых сочетаются традиционные и баромембранные процессы. Такие схемы обеспечивают не только охрану окружающей среды от отходов предприятий, но и рациональное использование природных ресурсов - возврат в производство очищенной воды и извлечение из отходов ценных компонентов, что позволяет успешно решать проблемы охраны окружающей среды на тех предприятиях, для которых ранее не могли найти способа очистки сточных вод [1].

Целью работы является модернизация технологии изготовления трубчатых ультрафильтров БТУ-0,5/2 за счет применения низкотемпературной плазмы пониженного давления, как на стадии изготовления дренажного каркаса, так и при обработке готового изделия - трубчатого ультрафильтра.

Трубчатый ультрафильтр используется для опреснения соленых и очистки сточных вод; для разделения смесей высокомолекулярных и низкомолекулярных соединений, азеотропных смесей, для выделения гелия и водорода из природных газов, кислорода из воздуха. Они имеют следующие преимущества: малую материалоемкость; низкое гидравлическое сопротивление потоку пермиата; возможна механическая очистка мембранных элементов, удобство установки трубчатых мембранных элементов в аппараты[5].

Современные трубчатые ультрафильтры имеют следующие недостатки:

повышенная усадка дренажного каркаса; повышенная точность изготовления и механической обработки внутренней поверхности; низкая механическая прочность усложняет технологию изготовления качественного трубчатого ультрафильтра; низкая химическая и термическая стойкость; неоднородная поверхностная структура; низкие эксплуатационные свойства; неоднородность производительности и селективности по площади поверхности; отслаивание мембраны от каркаса и разрушение ультрафильтра при определенных технологических условиях.

По сравнению с другими методами обработки поверхности плазменная технология имеет следующие преимущества [6]: экологичность, т.к. вредные вещества не используются для обработки и не образуются в виде побочных продуктов; обеспечение воспроизводимых результатов благодаря использованию программируемого регулятора процесса; автоматизация и интегрируемость в технологические линии; щадящее воздействие на композиционные мембраны из-за отсутствия значительной температурной нагрузки; отсутствие воздействия агрессивных химикатов на обрабатываемые материалы.

Воздействие плазмы пониженного давления на полимерные материалы является комплексным: происходит одновременно обработка внешней поверхности мембраны и внутренней поверхности пор и капилляров. В результате обработки устанавливается более равномерное распределение элементарных зарядов, происходит перераспределение механических напряжений в системе. Все это приводит к выравниванию свойств материалов в разных направлениях и перераспределению пор и капилляров, изменяются как размеры пор, так и соотношение между отдельными группами. Целенаправленное изменение поверхностных и структурных свойств полимерных мембран в результате обработки их низкотемпературной плазмой позволит управлять технологическими параметрами мембранных процессов [7-8].

Внедрение процесса высокочастотной емкостной (ВЧЕ) плазменной обработки на этапах изготовления каркаса (рис. 1) и формирования мембраны (рис.2) позволяет создать модернизированный ультрафильтр с улучшенными физико-механическими и эксплуатационными свойствами.

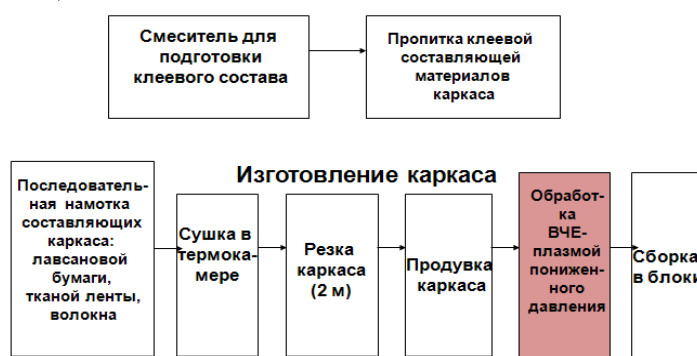


Рис. 1 – Процесс изготовления каркаса трубчатого ультрафильтра БТУ-0,5/2



Рис. 2 - Технология изготовления формовочного раствора и формирование мембраны

В ФГБОУ ВПО «КНИТУ» была создана экспериментальная установка для обработки трубчатых ультрафильтров, которая была запатентована (Патент № 112577 от 23.06.2011).

Обработке ВЧЕ-плазмой пониженного давления подвергались также и материалы, из которых изготавливался дренажный каркас трубчатого ультрафильтра БТУ-0,5/2:

стекловолокно (ГОСТ 6943-94), электроизоляционная лента (ГОСТ 5937-81), лавсановая бумага (ТУ-13-04-640-82).

Определяли изменения следующих характеристик механических свойств испытуемых материалов: относительный предел прочности при растяжении, относительная разрывная нагрузка; относительное удлинение при растяжении.

Относительная разрывная нагрузка волокна увеличилась на 22% при времени обработки $t=7$ мин., $I=0,5$ А, $U=4$ кВ.

При обработке лавсановой бумаги ВЧЕ-плазмой пониженного давления происходит увеличение на 30% относительного удлинения при растяжении, а при увеличении времени обработки более 4 мин. происходит снижение этого показателя.

При обработке лавсановой бумаги в ВЧЕ-плазме в атмосфере аргона в режиме $P=26,6$ Па, $G=0,04$ г/сек, $I=0,05$ А при $t=4$ мин. относительный предел прочности увеличился на 30%.

У образца лавсановой бумаги, крепившегося на поверхности каркаса трубчатого ультрафильтра показатель смачиваемости увеличился на 85%, а у образца помещенного внутрь каркаса трубчатого ультрафильтра этот же показатель увеличился на 79% при режиме обработки $U=4$ кВ, $I=0,3$ А, $P=108$ Па, $t=5$ мин. на воздухе.

Использование плазменной обработки сокращает время технологических операции при формировании мембраны на этапах предформирования мембраны, коагуляции мембранообразующего полимера, отмывка БТУ- 05/2, а также происходит отказ от операции отжиг мембраны.

Таким образом, в работе установлено, что применение в технологии изготовления трубчатого ультрафильтра БТУ-0,5/2 обработки ВЧЕ-плазмой пониженного давления дренажного каркаса и самого трубчатого ультрафильтра БТУ-0,5/2 приведет к созданию конкурентоспособного изделия с улучшенными физико-механическими и эксплуатационными характеристиками.

Список литературы

1. Дытнерский Ю.И. Мембранные процессы разделения жидких смесей. М.: Химия, 1975. - 230 с.
2. Яковлев С.В. и Ласков Ю.М. "Очистка сточных вод легкой промышленности", Москва: изд. Литературы по строительству, 1972.
3. Ласков Ю.М., Федоровская Т.Г. и Жмаков Г.Н. "Очистка сточных вод предприятий кожевенных и меховых промышленности", М: легкая и пищевая промышленность, 1984, 164 с.
4. Родионов А.И., Клушин В.Н., Торочешников Н.С. Техника защиты окружающей среды,- М.: Химия, 1989,- 512 с.
5. Дубяга В.П., Перепечкин Л.П., Каталевский Е.Е. Полимерные мембраны.- М.: Химия, 1981.- 232 с.
6. Абдуллин И.Ш. Неравновесная низкотемпературная плазма пониженного давления в процессах обработки натуральных полимеров / И.Ш. Абдуллин [и др.]// Вестник Казанского технологического университета. - 2003. - №2. - С.348 - 353.
7. Гильман А. Б., Потапов В. К. Плазмохимическая модификация поверхности полимерных материалов/ А.Б. Гильман// Прикладная физика.- 1995. - №3-4.- С. 14-22.
8. Абдуллин И.Ш. Экспериментальная установка для исследования трубчатых мембранных фильтров/ И.Ш. Абдуллин [и др.] // Вестник Казанского технологического университета.- 2010.- №11.-С.618-620.

Автор: Парошин Владислав Викторович, аспирант. Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Казанский национальный исследовательский технологический университет».

Телефон: 89625551224 E-mail: dulchi_vlad@mail.ru

УДК 678.7

Д. М. Кисельков, Р. М. Якушев, И. В. Москалев

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ КОМПОЗИЦИЙ ПОЛИМЕР-ВПЯМ

Благодаря необычной структуре высокопористые ячеистые материалы (ВПЯМ) выделяют в особый класс пористых проницаемых материалов. Структура металлического ВПЯМ представляет собой непрерывный каркас, обладающий высокой пористостью 70 – 98 % и, соответственно, проницаемостью (рисунок 1). Возможность варьирования пористости, диаметра ячеек (*pri*-условное обозначение, характеризующее количество пор в погонном см) и теплопроводности (может быть изготовлен из Al, Cu, Ti, Fe и др.) позволяет управлять как свойствами самих пен, так и свойствами полимерных композиций на их основе. Проведенные ранее исследования показали целесообразность использования ВПЯМ в качестве теплопроводного каркаса, существенно повышающего скорость горения энергетических конденсированных систем (ЭКС) [1].

Одной из важнейших задач в процессе разработки ЭКС является обеспечение требуемых механических характеристик. Целью данной работы являлось оценка влияния параметров пены на механические характеристики композиций ВПЯМ-полимер. Структура ВПЯМ представляет собой сложную трехмерную сетку, состоящую из необратимо деформируемых тяжей. Поэтому, при армировании эластичных полимерных систем металлическим каркасом ожидается существенное снижение обратимых деформаций и повышение модуля упругости.

Механические испытания проводились при комнатной температуре на разрывной машине ИРП-50440-5-12 при скорости 10 мм/мин. Для исследования механических свойств были выбраны 3 типа ВПЯМ из меди, как наиболее перспективного материала для разработки ЭКС. Они были изготовлены шликерным методом: 1 – 0,7 мм (60 *pri*), пористость 93,8 %; 2 – 1,2 мм (45 *pri*), пористость 95,1 %; 3 – 4,5 мм (25 *pri*), пористость 95,6 %. Исследования проводились на полимерной системе из олигобутадиенового каучука СКД-КТР, сшитого эпоксидиановой смолой ЭД-20 (массовое соотношение 10:2,15) в присутствии третичного амина, как катализатора.

Приведены кривые растяжения (рисунок 2) полимерной матрицы и образцов, армированных ВПЯМ различной пористости. Кривая растяжения связующего имеет типичный для эластомеров S-образный вид, относительное удлинение составляет порядка 800 – 900 %. При растяжении ВПЯМ без связующего максимум напряжения достигается при относительном удлинении не более 2 %. В этом случае деформаций самих ребер не происходит, т.к. способность к пластической деформации элементов, полученных из порошкообразной меди в результате спекания, по-видимому, отсутствует. Кривые растяжения армированных образцов выглядят в виде дуги с линейным участком в интервале относительного удлинения не более 2 %, так же, как и в случае с чистым ВПЯМ. Вместе с тем, угол наклона линейного участка армированных образцов меньше, чем у исходного ВПЯМ. Затем скорость нарастания напряжения уменьшается,

что объясняется последовательным разрушением ребер. Так как толщина тяжелой варьируется, то сначала разрываются наименее прочные и дефектные элементы. Максимум напряжения отвечает ситуации, когда происходит лавинообразный разрыв единой пространственной сетки ВПЯМ и далее деформируется лишь связующее. Этот максимум можно рассматривать как прочность армированного композита, в этой же точке определялось относительно удлинение. Модуль упругости ВПЯМ 60 ррi без связующего определялся при удлинении 0,1 %, который составил 0,55 ГПа, расчетное значение модуля упругости по уравнению при кажущейся плотности 0,55 г/см³ составило 0,455 ГПа. Модуль упругости для образцов из ВПЯМ 60 ррi, 45 ррi, 25 ррi со связующим составляет 14,9, 16,4, 19,4 МПа соответственно.

Наибольшее значение прочности и деформации достигнуто на образце с диаметром ячеек 0,7 мм (60 ррi). Очевидно, что количество ребер в сечении разрушения и их суммарная площадь являются определяющим фактором в формировании комплекса прочностных характеристик армированного композита. Это подтверждается зависимостью механических свойств от объемной доли армирующего каркаса (рисунок 3).

С увеличением объемной доли ВПЯМ, как и следовало ожидать, прочность композита возрастает, а относительное удлинение – снижается, т.к. ВПЯМ выполняет функцию армирующего элемента с невысокой деформативной способностью.

В общем случае, пористость напрямую связана с массовой долей армирующего материала. Но при утолщении стенок ребер и увеличении кажущейся плотности ВПЯМ эта зависимость не соблюдается. При аппроксимации зависимости механических характеристик от пористости ВПЯМ (рисунок 4) линейной функцией с коэффициентом корреляции не ниже 0,85 в исследованном интервале пористости максимальное напряжение обратно пропорционально, а удлинение – прямо пропорционально пористости ВПЯМ с одинаковым коэффициентом пропорциональности.

Анализ результатов экспериментального исследования влияния армирующего каркаса на механические свойства полимерных связующих ЭКС показал, что при заполнении полостей эластичным связующим относительное удлинение ВПЯМ при максимуме напряжения возрастает практически на порядок и достигает значения 20 – 30 %. Это связано с перераспределением напряжений между ребрами и полимером, диссипацией энергии разрушения в дефектных областях каркаса. При армировании ЭКС ВПЯМ с пористостью 0,9 – 0,95 заметного снижения способности к упругим деформациям и прочности композита, по-видимому, не следует ожидать, т.к. механические характеристики реальных ЭКС ниже, чем ВПЯМ с эластичной матрицей.

Список литературы

1. Yakushev R., Strelnikov V., Kiselkov D. Thermophysical and energetic properties of solid rocket propellants reinforced by open-cell metal foams. Book of abstracts of 1st Korean International Symposium on High Energy Materials. Incheon, Korea. 2009. P. 122.
2. Ashby, M. F., Evans, A. G., Fleck, N. A., Gibson, L. J., Hutchinson, J. W. and Wadley, H. N. G., 2000, "Metal Foams, A Design Guide," Butterworth-Heinemann, Woburn, MA.

Автор: Кисельков Дмитрий Михайлович. Институт технической химии УрО РАН.

Телефон: (342) 237-82-80 Факс: (342) 237-82-90 E-mail: dkiselkov@yandex.ru

УДК 678. 674' 524' 420

С. Д. Евменов, Е. Б. Силинина

**ОДНО ИЗ НАПРАВЛЕНИЙ УТИЛИЗАЦИИ ВЫШЕДШЕЙ ИЗ
УПОТРЕБЛЕНИЯ ТАРЫ ИЗ ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТА**

Потребление полиэтилентерефталата (ПЭТ) в России в 2010 году составило 580 тыс. тонн, что явилось рекордными темпами роста за последние 10 лет – прирост составил 100 тыс. тонн (22%). На сегодняшний день внутренние производители ПЭТ не в состоянии полностью обеспечить потребности рынка, поэтому около 46 % гранулированного ПЭТ импортируется в Россию из-за границы [1].

Следует отметить, что структура потребления ПЭТ в России коренным образом отличается от видовой структуры потребления в остальном мире, где наибольшая доля производимого ПЭТ (64-65 %) перерабатывается в волокна и нити. Формирование российского рынка ПЭТ находится в основном под влиянием развития упаковочной отрасли, и крупнейшим сектором потребления ПЭТ (94,8 %) является производство преформ для последующего выдувания бутылок и других емкостей. Производство волокон и пленок из ПЭТ в России остается крайне неразвитым и составляет 4,1% [2].

Неудивительно, что с 2000 по 2010 годы прирост объемов переработки ПЭТ методом выдувного формования составил около 410 тыс. тонн, а только в 2010 году – 16 тыс. тонн, что в пять раз больше показателей 2009 года. [1]. Ежегодно в России образуется порядка 300-400 тыс. т отходов ПЭТ, из них основную часть составляют бутылки из-под напитков [3]. Поэтому актуальность вопроса утилизации тары и упаковки из ПЭТ не вызывает сомнений.

С точки зрения утилизации ПЭТФ является одним из немногих материалов, подвергающихся деполимеризации до исходных продуктов, которые затем можно вновь использовать либо как сырье для поликонденсации ПЭТФ, либо как добавку к исходному сырью [4]. Однако такой способ утилизации имеет существенный недостаток – высокую дороговизну процесса. Поэтому в настоящее время гораздо более распространенным методом утилизации данного материала является его повторная переработка, включающая получение вторичного материала (ВПЭТ) и последующее формование различных изделий.

Около трети получаемого ВПЭТ используют для изготовления волокна, которое идет, например, на производство ковровых покрытий для жилых, офисных помещений и салонов автомобилей. В Европе приблизительно 70% всего ВПЭТ идет на получение текстильных и набивочных волокон. Кроме того волокна из полимерных материалов весьма широко используют в качестве фильтрующих и теплоизоляционных материалов [5].

Целью данной работы является исследование возможности применения ВПЭТ в качестве сырья для производства волокна и последующего изготовления на его основе теплоизоляционных материалов, т.к. они во многом способствуют применению энергосберегающих технологий в области передачи тепла.

Схема получения ВПЭТ включала в себя традиционно используемые для этой цели технологические стадии: предварительную сортировку и очистку, измельчение, отмывку, сушку и экструзионное гранулирование.

При получении изделий из ВПЭТ следует учитывать возможное изменение технологических свойств полимера на стадии изготовления изделий из первичного мате-

риала и в период эксплуатации. С этой целью изучались основные свойства материала, определяющие возможность его дальнейшей переработки и качество получаемого волокна (таблица 1).

Таблица 1

Сравнение свойств первичного и вторичного ПЭТФ

Свойство	Первичный ПЭТФ	Вторичный ПЭТФ
Плотность, кг/м ³	1380-1420	1320 ±0,006
Температура плавления, °C	248 - 252	240 - 250
Молекулярная масса	20000-40000	~ 34800
Массовая доля влаги, %	0,1-0,5	0,19 ±0,02

Результаты показали, что из исследованных характеристик наблюдается только некоторое уменьшение плотности (~ на 7%), что, скорее всего, связано со снижением степени кристалличности материала вследствие механических и термических воздействий.

На основе результатов дифференциально-термического анализа ВПЭТ выбран температурный интервал переработки данного материала, составляющий 220-290⁰C [6].

В процессе эксперимента определена молекулярная масса ВПЭТ, которая составила 34800. Эта величина находится в пределах значений данного параметра, обеспечивающего получение прочных и эластичных волокон (20 000 ÷ 40 000). [7]

Результаты определения термостабильности для ВПЭТ, которая оценивалась по отношению показателя текучести расплава полимера после его выдержки при соответствующей температуре в течение 30 мин к показателю текучести расплава полимера после его выдержки при той же температуре в течение стандартного времени (4 мин), показали, что в целом этот параметр лежит в допустимом интервале. Это дает возможность утверждать, что ВПЭТ является достаточно термически устойчивым полимером.

Методом поднятия из расплава с постоянной скоростью стержня диаметром 6,4 мм исследована способность расплава ВПЭТ к волокнообразованию, которая носит название прядомость. Зависимость этого параметра от температуры в диапазоне 260 – 290⁰C имеет экстремальный характер, что связано с различными механизмами обрыва нитей.

При росте температуры прядомость увеличивается вследствие уменьшения вязкости, и достигает максимума при 280⁰C.

Формование непрерывного волокна проводили методом вытягивания из расплава, включающим следующие основные стадии: получение прядильного расплава в экструдере; выдавливание расплава через фильеру экструдера; охлаждение; приемка (намотка) полученных волокон на шпулю.

Формуемый расплав экструдировали при температуре 250⁰C с постоянной массовой скоростью через фильеру с четырьмя отверстиями диаметром 0,6 мм. Принимающее устройство, установленное на расстоянии 2 м от фильеры, обеспечивало скорость приема волокна со скоростью 280 – 1100 м/мин. Вдоль пути формования жидкая струя деформировалась, растягивалась, охлаждалась, затвердевала и превращалась в волокно. Затвердевание при формовании из расплава происходило вследствие охлаждения волокон путем теплообмена с окружающей средой. Было установлено, что на качество получаемых волокон существенное влияние оказывают стабильность подачи расплава через фильеру и скорость вытяжки получаемого волокна.

Из полученного в процессе эксперимента волокна иглопробивным способом был сформован волокнистый материал, основные эксплуатационные характеристики которого представлены в таблице 2. Плотность данного материала помимо других

факторов существенно зависит от диаметра волокна, полученного из ВПЭТФ при различных скоростях формования, и падает с уменьшением диаметра.

По существующей классификации теплоизоляционных материалов [8] исследуемый материал относится к полужестким (сжимаемость от 6 до 30 %).

Таблица 2

Эксплуатационные характеристики волокнистого материала на основе ВПЭТФ

Плотность, кг/м ³	Сжимаемость, %	Коэффициент возвратимости
55-75	19,57±0,2	2,25±0,007
110-125	21,45±0,002	1,96±0,005
150-175	24,75±0,03	1,69±0,005

Коэффициент возвратимости, характеризующий упругое сжатие, т.е. свойство материала не полностью восстанавливать первоначальный объем, находится в пределах 1,69–2,25 при значении нормативного показателя не менее 0,6 [8], причем увеличение плотности материала ведет к снижению коэффициента возвратимости.

Теплопроводность материала, предназначенного для использования в качестве теплоизоляции, оценивается по коэффициенту теплопроводности. Значения данного коэффициента, полученные в процессе эксперимента для образцов с различной плотностью при температуре поверхности 30⁰С, представлены в таблице 3.

Таблица 3

Зависимость коэффициента теплопроводности от плотности волокнистого материала

Плотность, кг/м ³	Коэффициент теплопроводности, Вт/м ² К
55-75	0,0522±0,0001
110-125	0,0898±0,0002
150-175	0,122±0,0003

Видно, что у образцов с большей плотностью коэффициент теплопроводности выше. Видимо, это связано с тем, что увеличение диаметра волокна ВПЭТФ приводит к уменьшению объема воздуха между волокнами, и, соответственно, к некоторому ухудшению теплоизоляционных свойств.

Сравнение свойств нетканого волокнистого материала на основе вторичного ПЭТФ с характеристиками наиболее распространенных теплоизоляционных материалов [8] показало, что волокна, полученные из вторичного ПЭТФ, могут быть использованы для производства теплоизоляционных материалов, причем основные эксплуатационные свойства данного материала удовлетворяют требованиям для теплоизоляционных изделий.

Список литературы

1. Грищенко И.В. Рынок ПЭТ: неожиданные повороты.// Пластикс. - 2011.- № 10 (104). - с.26-31.
2. http://ekoresurs.ru/pet_polietilentereftal
3. http://www.solidwaste.ru/i/jurnaldocs/36/pages10_11.pdf
4. Пономарева В. Т., Лихачева Н. Н., Ткачик З.А. Использование пластмассовых отходов за рубежом. // Пластические массы. - 2002.- № 5. - с. 44 - 48.
5. Деркач Я. С. Переработка отходов бытовой ПЭТФ-тары. // Мир полимерных материалов. - 2001г. - с. 107-108.
6. Евменов С.Д., Смирнов А.В., Силинина Е.Б. Исследование процесса получения вторичного полиэтилентерефталата и композиционных материалов на его основе.// Вестн. КузГТУ, 2004, №5. с.62-65.

7. Роговин З.А. Основы химии и технологии химических волокон.— М.: Химия, 1974. – 340 с.

8. Тепловая изоляция. Под ред. Г. Ф. Кузнецова. Изд. 2-е, перераб. и доп. - М.:Стройиздат. - 1973 г. - 439 с.

Автор: Евменов С.Д., профессор, к.т.н.; доцент каф. ТПП КузГТУ

E-mail: evmenov@kyzstu.ru

УДК 678

О. В. Касьянова

СОЗДАНИЕ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ВТОРИЧНОГО ПОЛИЭТИЛЕНА

Производство пластических масс возрастает ежегодно в среднем на 5–6 %. Такой рост обусловлен, с одной стороны, стремительным развитием потребляющих отраслей промышленности и сельского хозяйства, а с другой – уникальностью свойств самих полимеров, которые способны изменяться в широком диапазоне показателей путем использования целенаправленного синтеза, химической модификации, наполнения и др. Привлекательными полимеры делают также: экономичность процесса переработки, позволяющих получать изделия, не требующие сложной и затратной дополнительной обработки; небольшая трудоемкость пластмассовых изделий – в 4–5 раз меньше, чем при использовании металлов [1].

Лидирующее место по объему производства и потребления среди термопластов приходится на полиэтилен (ПЭ) – его доля составляет в среднем 30–42 % от общего объема выпуска пластмасс [2]. Однако, в тех же пропорциях и теми же темпами, что и производство ПЭ происходит его накопление в виде отходов. В России полимерные отходы из ПЭ составляют более 40 %. Ранее преобладающая часть полимерных отходов, в том числе и отходов из ПЭ, оказывалась на свалках, а незначительная – использовалась как вторичное сырье. На сегодняшний день, благодаря современным технологиям получения полимерных изделий значительно расширились возможности использования полиэтиленовых отходов. Так, например, введение вторичного полиэтилена (ВПЭ) во внутренние слои многослойных изделий (многослойные пленки, выдувные изделия, профили и т.д.) позволяет существенно снизить расход первичного дорогостоящего сырья. Между тем, необходимо отметить, что для получения качественных изделий отвечающих ГОСТу или техническим условиям, а также расширения ассортимента изделий из ВПЭ необходимо знать комплекс технических характеристик исходного сырья. Однако не все производители предлагающие на рынке ВПЭ представляют соответствующие характеристики. Одной из основных причин является нестабильность свойств ВПЭ, повышенная склонность его к деструкции (термоокислительной, механодеструкции) в диапазоне температур переработки, что в свою очередь сказывается на эксплуатационных характеристиках готовых изделий из ПКМ, а также изменению цвета. Для повышения стабильности свойств, улучшения перерабатываемости в ВПЭ вводят комплексные добавки [3].

Одним из перспективных направлений в стабилизации ВПЭ является введение в них неорганических наполнителей. Так, например, введение слюды в ВПЭ способствует получению изделий обладающих низкой ползучестью, повышенной тепло- и атмосферостойкостью. При введении в ВПЭ мелкодисперсного фосфогипса получены композиции имеющие повышенное удлинение при разрыве.

Цель работы – создание новых композиционных материалов на основе ВПЭ с минеральными наполнителями, добываемыми и получаемыми в регионе, исследование их основных технологических и эксплуатационных свойств.

Объекты исследования:

- Агломерат вторичного полиэтилена, получаемый из вышедшей из употребления сельскохозяйственной пленки (ОАО «Полимер», г. Кемерово);
- Охра, в работе использовали термообработанную охру (температура термообработки 300 °С). Размер частиц термообработанной охры 16–28 мкм, плотность – 2,83 г/см³, насыпная плотность – 0,810 г/см³, рН – 4÷5, твердость по Моосу 1÷3 [4].

Тальк, слоистый силикатный минерал (3MgO·4SiO₂·H₂O). Благодаря своим физико-химическим свойствам (плотность – 2,8 г/см³, насыпная плотность – 0,820 г/см³, рН – 9, твердость по Моосу – 1) тальк широко используется в качестве наполнителя пластмасс. Введение талька в полимерные материалы позволяет повысить механические свойства (упругость, прочность при изгибе) [5].

Экспериментальная часть

Первая задача экспериментальной части заключалась в выборе оптимальных технологических параметров (температуры материального цилиндра и головки; числа оборотов шнека) получения и переработки композиций на лабораторном экструдере фирмы «Брабендер» (диаметр червяка – 19 мм, длина червяка – L=20D). Оптимальные требования к экструдату – это его минимальное разбухание и небольшое количество воздушных включений. Изменяя температуру материального цилиндра по зонам от 100–190 °С и число оборотов шнека от 9–35 об/мин выбрали следующие режимы: T₁=100 °С, T₂=170 °С, T₃=170 °С; n=19–27 об/мин. При выбранных параметрах получили композиции на основе ВПЭ с охрой и тальком с содержанием наполнителя 1%, 3%, 5%, 10 % (масс).

Следующей задачей экспериментальной части являлось исследование технологических и эксплуатационных свойств полученных композиционных материалов. Образцы для исследования эксплуатационных характеристик получали литьем под давлением на литьевой машине плунжерного типа ВЛ-40 при следующих технологических параметрах: температура инжекционного цилиндра 190±5°С; температура формы 20±°С; давление литья 90 МПа; время выдержки под давлением 5 с; время охлаждения 25 с. Технические характеристики определялись по стандартным методикам [6], результаты представлены в табл.2.

Таблица
Технологические и эксплуатационные свойства композиционных материалов на основе ВПЭ с минеральными наполнителями

Свойства	Содержание наполнителя, % (масс)						
	Тальк				Охра		
	0	3	5	10	3	5	10
ρ, г/см ³	0,915	0,952	0,971	0,981	0,987	0,999	1,069
W, %	0,073	0,06	0,061	0,068	0,051	0,053	0,055
ПТР, г/10мин	1,81	1,81	1,75	1,44	1,33	1,27	1,08
T, %	90,6	91,6	94,9	97,3	91,1	90,2	94
T _{пл} , °С	115	116	113	111	119	116	108
У, %	1,7	1,63	1,58	1,52	1,67	1,63	1,58
σ _р , МПа	22,3	31,7	32,1	34,3	25,3	27,7	30,4

ρ – истинная плотность; W – содержание влаги и летучих веществ; ПТР – показатель текучести расплава; T – термостабильность; $T_{пл}$ – температура плавления; U – линейная усадка; σ_p – прочность при разрыве

Анализ полученных данных показал, что введение наполнителей и их содержание в ПКМ влияет на технологические и эксплуатационные свойства ВПЭ. Установлено, что с увеличением процентного содержания талька и охры монотонно возрастает ρ по сравнению с ненаполненным ВПЭ. На изменение плотности ПКМ могут оказывать влияние: плотность и форма частиц наполнителя; структурные изменения в полимерной матрице, обусловленные введением наполнителя.

У ненаполненного ВПЭ отмечается большее выделение летучих продуктов по сравнению с композициями материалами. Можно предположить, что частицы наполнителей создают барьерный эффект препятствуя выделению летучих продуктов разложения.

ПТР наполненного ВПЭ также зависит от содержания наполнителя, между тем, на значение ПТР полимерных композиций на основе ВПЭ влияет природа наполнителя. Так при введении талька 3 % ПТР не изменяется по сравнению с ненаполненным ВПЭ, а при этом же содержании охры снижается на 27 %. Тальк имеет пластинчатую структуру, а также низкую твердость по-видимому частицы талька способствует образованию агрегатов, которые под воздействием напряжений сдвига ориентируются и разрушаются в процессе вязкого течения, облегчая скольжение сегментов макромолекул. Течение в системе происходит преимущественно по разрыхленным слоям, имеющих большой свободный объем (расстояние между молекулами), поэтому при малых степенях наполнения не наблюдается снижение текучести расплава. Согласно полученным результатам исследования ПКМ на основе ВПЭ тальком охрой и микросферами можно перерабатывать такими методами, как экструзия (в том числе выдуванием), литье под давлением (для данных методов переработки рекомендуются интервалы значений ПТР от 0,2 до 3,6 г/10 мин).

В условиях получения и переработки ПКМ могут находиться длительное время в перерабатывающем оборудовании (например, накопление дозы расплава в литевой машине) под действием высоких температур. Известно, что вторичное полимерное сырье имеет повышенную склонность к деструкции (термоокислительной, механодеструкции) в диапазоне температур переработки. В результате деструкции, как правило, происходит нарушение стабильности свойств перерабатывающего материала (например, колебание вязкости), что в свою очередь сказывается на эксплуатационных характеристиках готовых изделий из ПКМ, изменению цвета, а также приводит к нестабильности показателей получаемых в разных циклах. Ввиду чувствительности полимерной матрицы (ВПЭ) при вторичной переработке к процессам деструкции важной характеристикой является термостабильность. По значению ПТР определенного при температуре 170⁰С рассчитали термостабильность расплава ВПЭ и композиций на его основе. Полимер считают термостабильным, если в течение определенного времени (как правило 30 мин.) ПТР изменяется не более, чем на 15–20 %, т.е. отношение PTR_1/PTR_0 лежит в интервале: $0,85-0,8 \leq T \leq 1,15-1,2$ [7]. Результаты экспериментальных данных показывают, что введение наполнителей в изучаемом диапазоне наполнения повышает термостабильность расплава ВПЭ.

Как показали результаты исследования, при введении наполнителей и увеличении их содержания в ВПЭ снижается усадка литевых образцов, повышается прочность при разрыве. Так, например, при содержании 10 % талька усадка снизилась на 11 %, а прочность повысилась на 54 %, при содержании охры усадка снизилась на 7 %, прочность возросла на 36 % по сравнению с ненаполненным ВПЭ.

Таким образом, анализ экспериментальных данных показал, что добываемые и получаемые в регионе минеральные наполнители, возможно, использовать для создания ПКМ на основе ВПЭ. Между тем, необходимо отметить, что охра по сравнению с тальком обеспечивает окраску ВПЭ, что немаловажно для вторичного полимерного сырья. При введении талька в изучаемом диапазоне наполнения не наблюдается резкого изменения текучести, следовательно, меньше будет расходоваться энергетической мощности перерабатывающего оборудования.

Список литературы

1. Туголукова, Л. Ф. Проблемы и возможности утилизации полимерных отходов / Л. Ф. Туголукова, С. И. Дубровская // материалы межд. науч.-практ. конферен. «Современные проблемы экологии и природопользования: теоретические и практические аспекты», г. Кемерово – 2009. – С. 52–56.
2. <http://polyplastic.ru/press/news/2011/02/09/item5376>
3. Мантия, Ф. Ла Вторичная переработка пластмасс / Ф. Ла Мантия (ред); пер. с англ. под ред. Г. Е. Заикова. – СПб.: Профессия, 2007. – 400 с.: ил
4. Теряева, Т. Н. Физико-химические свойства охры, используемой в качестве наполнителя для полимеров/ Т. Н. Теряева [и др.] // Журнал прикладной химии – 2008. – №8. – С. 1394–1397.
5. Наполнители для полимерных композиционных материалов: справ. пособие: пер. с англ. С. В. Бухарова; под ред. П. Г. Бабаевского / под ред. Г. С. Каца. – М.: Химия, 1981. – 736 с.
6. Бабаевский, П. Г. Практикум по полимерному материаловедению / под ред. П. Г. Бабаевского. – М.: Химия, 1980. – 256 с.: ил.
7. Калинин, Э. Л. Справочник. Выбор пластмасс для изготовления и эксплуатации изделий / Э. Л. Калинин, М. Б. Саковцева. – Л.: Химия, 1987. – 416 с.

СЕКЦИЯ 4

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ПРИРОДНЫХ ЭНЕРГОНОСИТЕЛЕЙ И УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ

УДК 661.183

Е.С. Брюханова, А.Г. Ушаков, Г.В. Ушаков

СОРБЕНТ НА ОСНОВЕ ВТОРИЧНОГО СЫРЬЯ ДЛЯ ОЧИСТКИ ВОДНЫХ СРЕД ОТ ЖИДКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ

Актуальность Проблема очистки сточных вод, содержащих масла, смолы, нефтепродукты и аналогичные не смешивающиеся с водой жидкие углеводороды широко распространена во всем мире. И связано с интенсивным развитием нефтеперерабатывающей промышленности.

Это актуально и для Кемеровской области, в которой растет роль нефтепереработки. Кроме того Кузбасс, по мнению специалистов, имеет убедительные геологические перспективы открытия своих крупных запасов нефти и газа. И хотя на сегодняшний день добыча и переработка угля превалирует над нефтью, уже в ближайшие годы все может измениться. И уже сегодня необходимо задуматься о возможных негативных последствиях ведения нефтедобычи и нефтепереработки на экологию региона.

Несмотря на разработку большого количества способов очистки вод от разлитых на их поверхности или диспергированных в объеме углеводородов, проблема окончательно не решена и является актуальной с точки зрения, как экологической безопасности, так и охраны окружающей среды.

Для сбора и удаления с поверхности воды жидких углеводородов, широко применяются пористые материалы, обладающие адсорбционными свойствами. Такие сорбенты должны легко отделяться от очищаемой жидкости, иметь высокую сорбционную способность. Применяемые вещества помимо достаточных сорбционных свойств должны обладать высокими эксплуатационными характеристиками, в особенности термической устойчивостью, а также невысокой стоимостью, в виду большого объема их потребления.

В лаборатории Кузбасского государственного технического университета при содействии Малого инновационного предприятия Научно-технического центра «Эко-система», разрабатывается и исследуется новый сорбент для очистки вод от нефти и нефтепродуктов. В качестве сырья для получения нефтесорбента служат твердые углеводородсодержащие материалы – отходы угледобывающих и углеперерабатывающих, деревообрабатывающих и животноводческих предприятий, в частности угольные отходы, древесные опилки и стружка, являющиеся вторичным сырьем.

Технология получения сорбента состоит из стадий подготовки сырья, получения полупродуктов, переработки полупродуктов с получением основного и сопутствующих продуктов.

Схематически последовательность процессов, позволяющая получить эффективный нефтесорбент, представлена на рисунке 1.

В результате реализации предлагаемой технологии возможно получение нефтесорбента, а также газообразного топлива, химических продуктов (масел, эфиров, спиртов и т.п.). Предлагаемая технология реализована в виде лабораторной и опытной уста-

новки. Лабораторные и опытные образцы нефтесорбента подвергали исследованию на сорбционную способность по маслу, водопоглощение, плавучесть и т.п.

Экспериментальные данные. Для получения лабораторных и опытных образцов нефтесорбента использовали сырье, состоящее из смеси древесных опилок (наполнитель) и подготовленных отходов птицефабрик – биомассы (связующее) в различных соотношениях: с содержанием связующего материала 30, 40, 60 и 80 % на сухую массу, соответственно смеси «30/70», «40/60», «60/40», «80/20», при этом из смесей получали формованные гранулы фракций: 2-10 мм, 10-15 мм, 10-20 мм. Характеристика исходного сырья приведена в таблице 1.

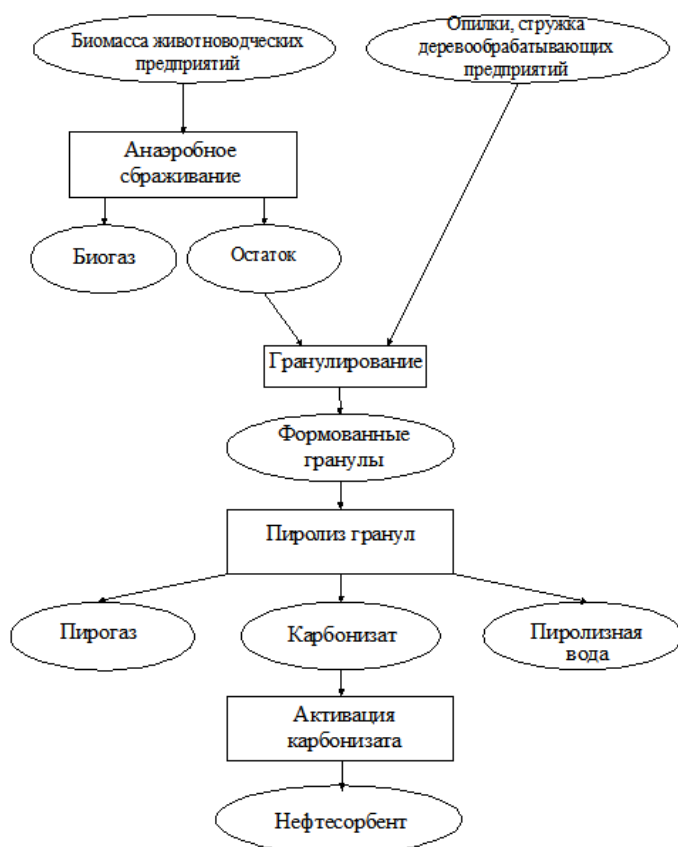


Рис. 1. Схема получения нефтесорбента из вторичного сырья

Полученные образцы нефтесорбента обладали различными свойствами. Основным показателем, характеризующим эффективность сорбентов в очистке вод от разливов нефтепродуктов, является их адсорбционная нефтеемкость (таблица 2). Так, например, нефтесорбент образца 30/70 на 11, 80 и 190 % поглощает больше масла, чем соответственно образцы 40/60, 60/40 и 80/20.

По результатам экспериментов составлены графические 3-мерные зависимости выхода нефтесорбента (рисунок 2) и нефтеемкости (рисунок 3) от содержания биомассы в исходной смеси, представляющие собой поверхности. Подобные схемы могут быть использованы для определения основных параметров процессов при получении нефтесорбента заданного качества.

Таблица 2. Адсорбционная нефтеемкость сорбентов на основе вторичного сырья

Обра- зец сырья	30/70			40/60			60/40			80/20		
Фрак- ция фор- мован- ных гранул, мм	2-10	10-15	15-20	2-10	10-15	15-20	2-10	10-15	15-20	2-10	10-15	15-20
Адсорб- цион- ная нефте- ем- кость ($E_{обп,i}^м$), г/г	4,68	4,59	4,46	4,26	4,09	4,00	2,69	2,54	2,45	1,64	1,54	1,49

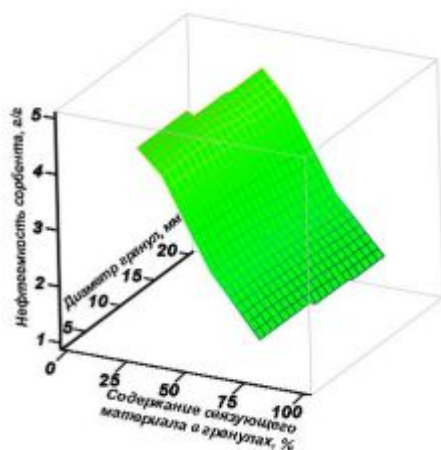


Рис. 2. Поверхность значений емкости нефтесорбента

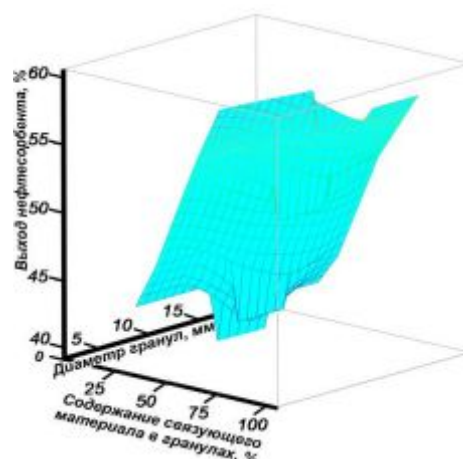


Рис. 3. Поверхность значений выхода нефтесорбента

Как видно, адсорбционная нефтеемкость сорбента незначительно зависит от размера перерабатываемых гранул, поэтому влиянием гранулометрического состава формованных гранул на эффективность сорбента в рассматриваемых условиях можно пренебречь. В свою очередь, значительное влияние на адсорбционную нефтеемкость оказывает соотношение в сырье остаток анаэробного сбраживания/опилки. При этом, чем выше содержание биомассы в формованных гранулах, тем меньше поглотительная способность нефтесорбента и больше выход целевого продукта.

Проведенные эксперименты показали, что наибольшей адсорбционной нефтеемкостью обладают сорбенты, полученные при пиролизе и активации формованных гранул, содержащих от 30 до 40 % остатка анаэробного сбраживания на сухую массу, вне зависимости от размера гранул. При этом в выбранном диапазоне максимальный выход целевого продукта соответствует переработке формованных гранул образца 40/60 диа-

метра 2-10 мм.

Таблица 3. Свойства нефтесорбентов

Вид нефтесорбента	Влажность, %	Зольность, %	Насыпная плотность гранул, кг/м ³	Адсорбционная нефтемкость, г/г	Водопоглощение, г/г	Плаваемость, сут.
Разработанный*	2,0	22,4	151	4,26	2,1	20
Используемые	5,0-7,0	5-10	200-250	5,00-7,00	0,5-1	2-5

* без обработки гидрофобизирующими реагентами

Заключение Таким образом, установлено, что исходным сырьем в получении нефтесорбента, служат формованные гранулы диаметром 2-10 мм, содержащие 40±2 % биомассы и вторичное сырье деревообрабатывающих предприятий; полученный при этом целевой продукт не уступает по характеристикам используемым сегодня углеродным сорбентам (на основе древесины и угля), а по показателю «плаваемость» значительно их превосходит (таблица 3).

Авторы статьи:

Брюханова
Елена Сергеевна
- ассистент каф. химической технологии твердого топлива и экологии
КузГТУ

Ушаков
Андрей Геннадьевич
- к.т.н., ассистент
каф. химической технологии твердого топлива и экологии
КузГТУ

Ушаков
Геннадий Викторович
- к.т.н., доцент каф. химической технологии твердого топлива и экологии
КузГТУ

УДК 621.892:662.276.72

Е.А. Будовая

МОДИФИКАЦИЯ СТРУКТУРНО-РЕОЛОГИЧЕСКИХ СВОЙСТВ СБОРНОЙ УСИНСКОЙ НЕФТИ С ПОМОЩЬЮ ОБРАБОТКИ МАГНИТНЫМ ПОЛЕМ И ДЕПРЕССОРНЫМИ ПРИСАДКАМИ

В настоящее время в процессе добычи, транспорта и хранения высоковязких нефтей возникает ряд проблем связанных с ухудшением реологических характеристик. С понижением температуры образуются асфальтосмолопарафиновые отложения на стенках технологического оборудования, что приводит к значительным нарушениям технологических процессов.

Энергия магнитного поля является одним из самых эффективных, экономичных и доступных видов энергии, ускоряющих различные процессы: увеличивается массо- и теплообмен, ускоряются химические реакции, снижаются механическое сопротивление и вязкость обрабатываемой среды. Депрессорные присадки в последние годы достаточно широко используются при транспорте высокопарафинистых вязких нефтей.

Из-за ухудшения реологических характеристик перекачиваемых с подогревом по магистральному трубопроводу «Уса-Ухта-Ярославль» нефтей Тимано-Печерского региона, встает вопрос о модернизации существующего способа перекачки высокозастывающей смеси нефтей с использованием комплексных методов обработки физическими полями и депрессорными присадками.

Целью работы является изучение влияния химических реагентов и магнитной обработки на структурно-реологические свойства сборной усинской нефти, перекачиваемой по МН «Уса-Ухта-Ярославль».

Магнитная обработка осуществлялась с использованием магнитной системы устройства МАУТ (ПКФ «Экси-Кей», г. Томск), созданной на основе сплава Ne-Fe-B и обеспечивающей амплитуду магнитной индукции до 0,35 Т. Это позволяет создать неоднородное магнитное поле высокой плотности за счет конфигурации перпендикулярных и параллельных магнитных полей. В ходе работы исследуемые нефти по тefлоновой трубке диаметром 3,5 мм пропускались через магнитную систему при 20°C со скоростью 7,5 см³/мин.

Исследование температуры застывания проводилось на приборе «Кристалл», разработанном в Институте химии нефти СО РАН. Реологические характеристики нефти до и после МО определялись на рео-вискозиметре BROOKFIELD LVDV-III Ultra при температурах +40 °C, +30°C, +20°C и +15°C.

Исследуемая нефть является высокозастывающей высокопарафинистой высокосмолистой и характеризуется повышенным содержанием парафинов (около 8 % мас.), смол и асфальтенов (16,9 % мас. и 3,3 % мас. соответственно). На рисунках 1 и 2 показано изменение вязкости образцов необработанной и магнитообработанной (МО) нефти в зависимости от скорости сдвига при различных температурах.

Во всем диапазоне температур скорость сдвига весьма существенно влияет на текучесть нефтей, и они обладают свойствами неньютоновских жидкостей при скоростях сдвига до 10 с⁻¹. При этом обработанная нефть в процессе течения проявляет ньютоновские свойства, реологическая кривая частично спрямляется, наблюдается существенное снижение значений предельного напряжения сдвига τ_0 и эффективной вязкости μ (таблица 1).

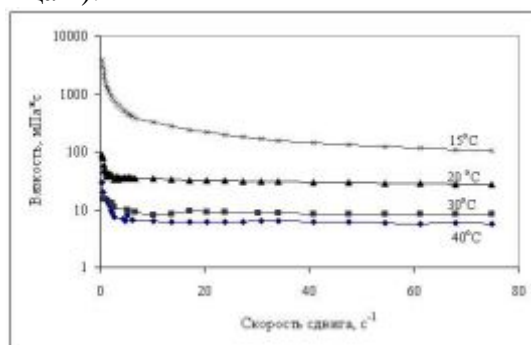


Рис.1 Изменение вязкости необработанной нефти в зависимости от скорости сдвига

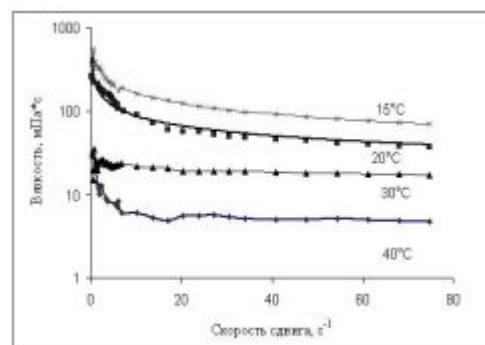


Рис.2 Изменение вязкости нефти в зависимости от скорости сдвига после обработки в магнитном поле

Таблица 1 – Реологические характеристики исследуемой нефти при различных температурах

Образец нефти	Температура застывания, °C	Предельное напряжение сдвига, Па			Пластическая вязкость, мПа*с		
		30°C	20°C	15°C	30°C	20°C	15°C
Необработанная	+1,4	0,1	0,2	11,4	8,3	27,6	103,6
Нефть после МО	+3,1	0,2	0,1	0,6	17,5	38,0	70,6
Нефть + присадка	-1,4	0,1	0,1	0,7	8,5	21,5	62,5
Нефть + присадка после МО	+2,5	0,2	9,2	10,3	7,5	44,7	336,8

После МО при температуре 30 °С наблюдается увеличение τ_0 в 2 раза, а при понижении до 20 и 15 °С, напротив, существенное снижение в 2 и 19 раз, соответственно. При температуре 30 и 20 °С у образца, обработанного в магнитном поле, происходит увеличение вязкости μ в 2 и 1,4 раза, соответственно. При снижении температуры до 15 °С вязкость нефти после МО снижается на 30 %.

Так же МО была подвергнута нефть, обработанная присадкой ДНП-1. Результаты проиллюстрированы на рисунках 3 и 4.

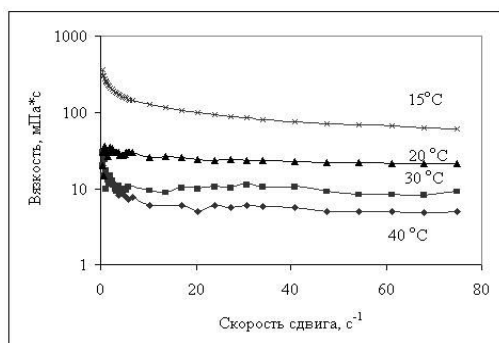


Рис.3 Изменение вязкости нефти, обработанной присадкой ДНП-1, в зависимости от скорости сдвига

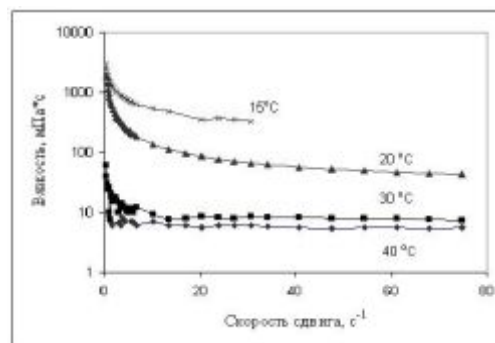


Рис.4 Изменение вязкости нефти, обработанной присадкой ДНП-1, в зависимости от скорости сдвига после обработки в магнитном поле

При температурах 40 и 30 °С наблюдается незначительное снижение вязкости по сравнению с образцом, не обработанным в магнитном поле, однако при более низких температурах μ возрастает в 2 и 5 раз.

Исследования температуры застывания показали, что обработка магнитным полем данной нефти не дает положительного эффекта, т.к. после МО температура застывания как обработанной, так и необработанной нефти повышается. Однако добавление присадки ДНП-1 в необработанную нефть позволяет снизить T_z на 3 °С.

Ввод присадки в нефть позволил снизить предельное напряжение сдвига и пластическую вязкость. При 15 °С добавление присадки позволяет снизить пластическую вязкость на 40 %, однако МО образца с присадкой приводит к ее росту в 5,4 раза.

Таким образом, было показано, что магнитная обработка магнитным устройством МАУТ сборной усинской нефти, обработанной депрессорной присадкой, приводит к ухудшению вязкостно-температурных характеристик в интервале температур 40 – 15 °С. При пропускании через магнитную систему нефти, необработанную депрессорной присадкой, также наблюдается увеличение вязкости при 40, 30 и 20 °С. Только при понижении температуры нефти до 15 °С вязкость снижается на 30 %, а предельное напряжение сдвига – в 19 раз.

Низкая эффективность магнитной обработки сборной усинской нефти может быть связана с высоким содержанием в нефти смол и асфальтенов, поляризация которых в магнитном поле вызывает глубокие структурные превращения, сопровождающиеся распадом структуры и возникновением за счет коагуляции новых более прочных нефтяных агрегатов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ткачев О.А., Тугунов П.И. Сокращение потерь нефти при транспорте и хранении. М., Недра. 1988. 118 с.
2. Тертерян Р.А. Депрессорные присадки к нефтям, топливам и маслам. М., Химия. 1990. 237 с.

3. Урьев Н.Б. Физико-химические основы технологии дисперсных систем и материалов. М.: Химия, 1988. 256 с.

Авторы статьи:

Будовая

Елена Аркадьевна

- магистрант 1 года обучения

Национальный исследовательский

Томский политехнический университет

УДК 66.061.081.074.532

Вагнер С. Э.*, Дьяков С. Н.*, Фрицлер В. К.*, Трясунов Б. Г.****

РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЙ СХЕМЫ ПОЛУЧЕНИЯ БЕНЗОЛА «ДЛЯ СИНТЕЗА» И ТИОФЕНА ИЗ СЫРОГО КОКСОХИМИЧЕСКОГО БЕНЗОЛА

В России на экспорт отгружается до 40% произведенной химической и нефтехимической продукции. Сравнение товарной структуры российского экспорта и импорта показывает, что из страны вывозится преимущественно химическая продукция низких переделов, а ввозится – продукция высоких переделов, начиная от синтетических смол и пластмасс, до изделий из них и химических волокон и нитей. В связи с этим химические компании направляют свои инвестиции в сторону высоких технологий глубокой переработки сырья с производством наукоемкой малотоннажной продукции [1]. Данное направление присутствует и в коксохимической промышленности.

Основная цель работы – создание технологии глубокой переработки сырого бензола с производством наукоемкой малотоннажной продукции: бензола «для синтеза», тиофена, толуола, ксилолов. Получение бензола «для синтеза» и тиофена из продукта коксохимического производства – сырого бензола, – является актуальной современной задачей. Однако, ранее разработанные методы очистки сырого бензола не вышли за рамки лабораторных исследований или нашли ограниченное применение в промышленности. В настоящее время нет технологии получения бензола марки «для синтеза» из сырого коксохимического бензола без разрушения других компонентов, которыми являются парафиновые и нафтеновые углеводороды, непредельные, сернистые, азотистые соединения.

Одним из таких способов является жидкостная экстракция [2]. В качестве экстрагента применяли смеси растворителей, один из которых обладает высокой селективностью (диэтиленгликоль (ДЭГ), а другой – большой емкостью (диметилсульфоксид (ДМСО)). Данная очистка позволяет снизить содержание алканов и циклоалканов на 90% (до уровня, установленного ГОСТ 8448-78), при этом остается незначительное количество непредельных углеводородов и тиофена, и позволяет сконцентрировать в рафинате предельные и непредельные углеводороды и тиофен, не разрушая их [3]. Это особенно важно, так как доказывает, что жидкостная экстракция позволяет очищать бензол от соединений различных классов, с получением бензола нужной чистоты, без разрушения ценных компонентов и без образования вредных отходов, так как метод в большей степени относится к физическим процессам. Оптимизация процесса экстракции продолжается.

Для извлечения остаточного тиофена и непредельных соединений предложена очистка на сильноокислом сульфокатионите. Данный метод апробирован для очистки

бензольной фракции 79-80,5 °C на сильноокислом сульфокатионите КУ-2-8. Под действием остатка серной кислоты в матрице катионита происходит сульфирование непредельных углеводородов, которые в свою очередь вступают в реакцию полимеризации с тиофеном, с образованием вокруг катионита черной полимерной смолы. Отдельно был снят ИК-спектр чистого тиофена и спектры исходного и отработанного катионитов области спектров 3107 и 3073, показывают, что на катионите имеется фрагмент кольца тиофена, это доказывает образование полимеров на катионите, но оценить количественно сложно, так как полимеры представляют собой только пленку на массе катионита.

Ранее нами была предложена схема очистки фракции БТК сырого коксохимического бензола экстрагированием из него ароматических соединений растворителями в экстракторе, выделение легких примесей из экстракта в отпарной колонне и выделение фракции БТК из экстракта с последующим разделением ее на составляющие и доочисткой бензола в колонне с катионитом [4]. Катионит применяется однократно с последующей утилизацией, пути решения проблемы регенерации сейчас ищутся. Для доочистки бензола вместо катионита можно использовать адсорбент [5]. Его можно так же применять в качестве насадки в ректификационной колонне.

Идея заключается в следующем: тиофен и бензол имеют близкие величины относительной летучести, а предельные углеводороды образуют с бензолом азеотропы, кипящие при одной температуре, из-за чего разделение данных компонентов на обычной ректификационной колонне труднодостижимо.

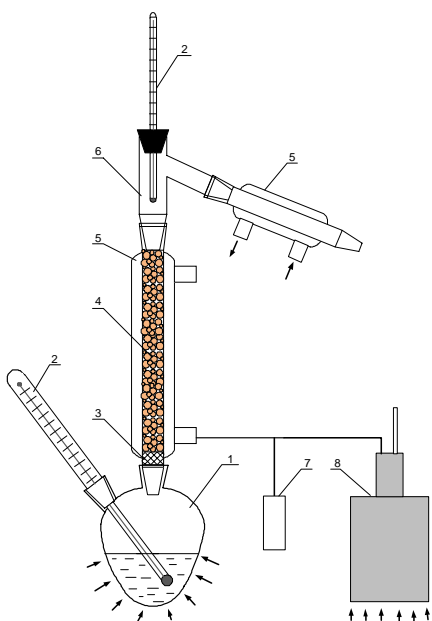


Рис. 1. Ректификация с насадкой-сорбентом СаА:

1 – куб, 2 – термометр, 3 – металлическая решетка, 4 – сорбент, 5 – холодильник Либиха, 6 – насадка Вюрца, 7 – конденсатор-отводчик, 8 – парогенератор.

Сорбент в колонне служит как насадкой, создающей необходимую поверхность обмена между паром и жидкостью, так и сорбентом, который адсорбирует определенные виды компонентов. При этом вначале происходит процесс сорбции компонентов на поверхности цеолита, пока не наступает равновесие между двумя процессами сорбции-десорбции. При этом цеолит сорбирует компоненты из газовой фазы, а десорбированные молекулы потеряв энергию переход в жидкую фазу. Создавая высокое орошение колонны можно добиться лучшего разделения. Удаление предельных углеводородов важно, так как их присутствие значительно снижает качество бензола «для синтеза», а именно температуру кристаллизации.

Известно, что к предельным углеводородам селективен сорбент СаА, а к непредельным и тиофену никель-замещенный цеолит NiCaX [5]. Первоначально решено оценить эффективность колонны с целью разделения компонентов, образующих азеотропные смеси.

Была исследована ректификация узкой фракции сырого бензола 79,0-80,5 °C с насадкой-сорбентом, селективной к предельным углеводородам. В качестве сорбента использовали цеолит СаА с пористой структурой, который способен поглощать алканы до C20. Исследования адсорбционной очистки бензола проводили на лабораторной установке представленной рис.1. Для подогрева колонны использовали пар, подаваемый из паро-

генератора. Использование пара имеет отрицательные стороны: сложность точного поддержания температуры и образование конденсата. Перегрев приводит к смещению процесса в сторону десорбции предельных углеводородов. В ходе опытов установлено, что цеолит СаА адсорбирует так же предельные углеводороды и тиофен. Подбор режимов ректификации и сорбентов продолжается.

Химический состав цеолита показал в нем наличие оксида алюминия [6], который способствует как катализатор процессу изомеризации и полимеризации, что объясняет причину потемнения кубового остатка, остающегося в процессе ректификации.

Таблица 1

Химический состав цеолита СаА

Наименование	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	SO ₃	Na ₂ O	P ₂ O ₅	TiO ₂	MnO
Содержание, %	38,15	0,53	30,11	10,65	0,41	0,05	0,03	1,28	0,02	0,14	0,01

В итоге создается предпосылка для создания технологии по экстракционной очистке сырого бензола с получением тиофеновой фракции и очищенной фракции БТК, которая подается на ректификационную колонну с насадкой сорбентом, где происходит выделение бензола с одновременной его очисткой, и дальнейшее разделение на толуол и ксилол (рис. 2).

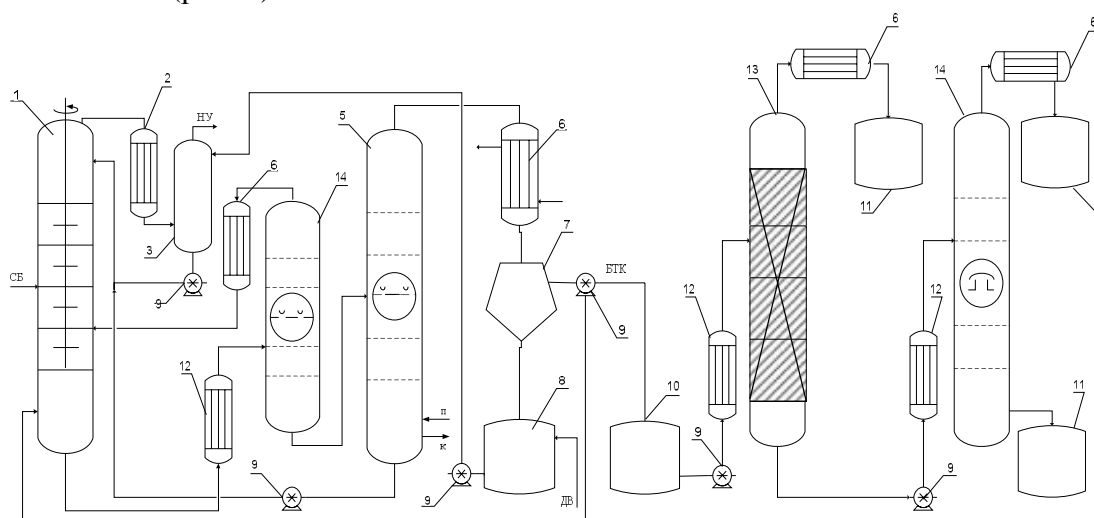


Рис. 2. Принципиальная технологическая схема комплексной очистки сырого бензола:

СБ – сырой бензол; Раф – рафинат; П – пар; К – конденсат; БТК – бензол-толуол-кси-л-ольная фракция; ДВ – добавка воды; 1 – экстракционная колонна; 2 – водяной тепло-обменник; 3 – колонна водной промывки; 4 – отпарная колонна; 5 – испаряющаяся колонна; 6 – дефлегматор; 7 – сепаратор; 8 – сборник воды; 9 – насос; 10 – сборник БТК; 11 – сборники готовой продукции; 12 – решофер; 13 – ректификационная колонна с насадкой-сорбентом; 14 – ректификационная колонна.

Особый интерес представляет ультразвуковая обработка сырого бензола, целью которой является разрушение непредельных углеводородов и полиароматических соединений за счет добавления к сырью раствора соли NiSO₄ или FeSO₄. Вода в процессе испаряется, соли выпадают в осадок и играют роль катализаторов, приводящие к процессам разрушения двойных связей с участием паров воды.

Данный метод апробирован на модельной смеси, к ней добавлялся раствор соли сульфата никеля. В ходе эксперимента произошел разогрев смеси, что привело к поте-

рям легкокипящих компонентов. Работа продолжается, изготовлен герметичный реактор, в котором будет происходить очистка бензола.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Министерство промышленности и энергетики Российской Федерации. Стратегия развития химической и нефтехимической промышленности России на период до 2015 г. [Текст] : приказ от 14 марта 2008г, №119.
2. Трейбал, Р. Жидкостная экстракция. – М.: Химия, 1966. – 724 с.
3. Вагнер, С. Э. Экстракционные методы очистки сырого коксохимического бензола / С. Э. Вагнер, Б. Г. Трясунов. – Кемерово: Вестник КузГТУ, 2010. – № 4. – С. 124-127.
4. Вагнер, С. Э. Нетрадиционные способы очистки сырого коксохимического бензола / С. Э. Вагнер, Б. Г. Трясунов // Химия твердого топлива, 2012. – № 4. – С. 23-27.
5. Зарецкий, М. И. Очистка коксохимического бензола от тиофена и неароматических углеводородов (обзор) // Кокс и химия, 2002. – № 9. – С. 30-35.
6. Кельцев, Н. В. Основы адсорбционной техники. – М.: Химия, 1984. – 592 с.

Авторы:

Вагнер Сергей Эдуардович	Трясунов Борис Григорьевич	Дьяков Сергей Николаевич	Фрицлер Вячеслав Константинович
- аспирант кафедр ры химической технологии твер дого топлива и экологии, инженер ЦЗЛ ОАО «Кокс»	- д.х.н., профес сор кафедры хи мической техно логии твердого топлива и эколо гии	к.т.н., управляю щий директор ОАО «Кокс»	- начальник ЦЗЛ ОАО «Кокс»

УДК 532.6; 66.065.2, 54-41

К.В. Гуцал, Е.Ю. Темникова, А.Р. Богомолов

ВОЗМОЖНОСТЬ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ПОЛИЭФИРОВ МАРКИ «ЛАПРОЛ» ДЛЯ СНИЖЕНИЯ ПОВЕРХНОСТНОГО НАТЯЖЕНИЯ

Кузнецкий угольный бассейн является крупнейшим угледобывающим и углеперерабатывающим регионом России. На его долю приходится почти 57% добычи угля в стране (за 2008 - 2010 годы 550,8 млн. тонн угля, за 2011 г. – более 192 млн. тонн, за январь-август 2012 г. – порядка 128 млн. тонн). Более 50% добытого в Кемеровской области угля отправляется на экспорт. Очень важно рассматривать уголь в качестве главного энергетического потенциала 21 века, в связи с чем жизненно необходимо обеспечить стабильные поставки качественного угля на экономически выгодных условиях, а так же снижать вред, наносимый окружающей среде [3].

Существующие технологии угледобычи и их экономическая оптимизация приводят к снижению добычи чистого угля. Запасов высококачественного угля остается все меньше, вследствие чего на обогатительных фабриках совершенствуются технологии переработки добываемого угля, обогащения мелкого угля, и, соответственно, методы его флотации [1].

Важность изучения процессов флотации с целью их совершенствования для эффективного разделения на низкочольный продукт и породу обусловлена стремлением

производителей к снижению затрат как на флотацию, так и на транспортные расходы. Важной задачей изучения флотационных процессов является разработка и внедрение новых флотореагентов. Флотореагенты подразделяются на три основных вида: собиратели, пенообразователи, модификаторы флотации [2]. Информации о применении полиэфиров марки «Лапрол» в качестве пенообразователя (вспенивателя) нами в литературе обнаружено не было.

Целью данного исследования является изучение возможности использования полиэфиров марки «Лапрол» (в частности, лапролы марок ЭС564 и 502) для снижения поверхностного натяжения. Измерение поверхностного натяжения водных растворов лапролов марок ЭС564 и 502 проводились методом капиллярного поднятия. Расчеты производились с применением таблиц Сагдена [4].

В работе использовались три капилляра разных диаметров (в частности 0,528 мм, 0,741 мм и 0,764 мм). Измерения поверхностного натяжения проводились для дистиллированной воды и для водных растворов с массовой концентрацией лапролов 0,05%, 0,1% и 0,5%.

Для измерения внутренних диаметров капилляров и высоты поднятия столба жидкости в капилляре использовался катетометр В-630 (цена деления 0,02 мм). Для подготовки растворов использовались электронные весы с точностью измерения до 0,0001 г.

Таблица 1.
Результаты измерения поверхностного натяжения воды

d_k , мм	σ , Н/м
0,528	0,07194
0,741	,07084
0,764	0,06429

Таблица 2.
Результаты измерения поверхностного натяжения водного раствора лапрола М-1000 с концентрацией 0,05%.

d_k , мм	σ , Н/м
0,528	0,03788
0,741	0,04437
0,764	0,04459

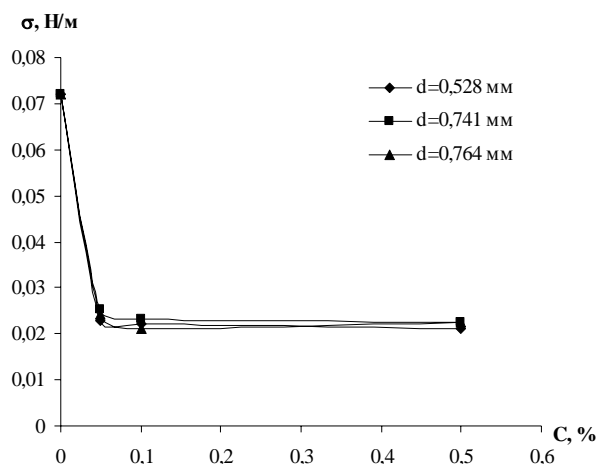


Рис. 1. Зависимость поверхностного натяжения от концентрации лапрола 502.

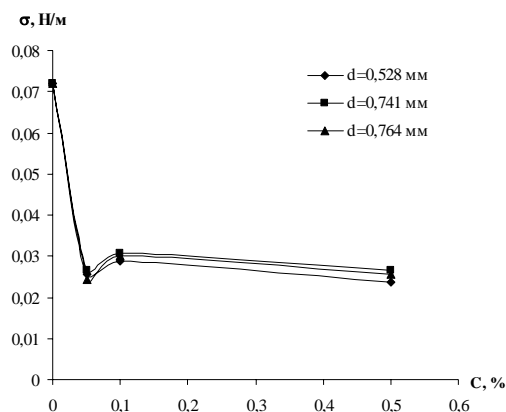


Рис. 2. Зависимость поверхностного натяжения от концентрации лапрола ЭС564.

Подготовка внутренних поверхностей капилляров производилась по следующей методике: капилляр при помощи шприца промывался уайт-спиртом, затем дистиллированной водой. После этого в него закачивали хромовую смесь и выдерживали 5-6 часов. Затем, после удаления хромовой смеси, промывали этиловым спиртом, дистиллированной водой и выдерживали в течение 1 часа в сушильном шкафу при температуре 100°C.

Методика проведения измерений была апробирована на дистиллированной воде. Затем были сделаны предварительные измерения поверхностного натяжения водного раствора лапрола М-1000 с концентрацией 0,05%.

Согласно таблице 1 наиболее близкий к справочным данным для воды ($\sigma=0,072$ Н/м) результат получен на капилляре с наименьшим внутренним диаметром (0,528мм). Добавление лапрола М-100 (таблица 2) в концентрации 0,05% снизило σ почти в 2 раза, а добавление лапрола 502 (рис. 1), либо лапрола ЭС564 (рис. 2) – более чем в 3 раза, что доказывает эффективность использования лапролов для снижения поверхностного натяжения. Наиболее эффективным из рассмотренных полиэфиров является лапрол 502 (при наименьшей концентрации – 0,05% - наибольшее снижение поверхностного натяжения – до 0,02272 Н/м).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Абрамов, А. А. Флотационные методы обогащения / А.А. Абрамов. – М.: Изд-во Московского государственного горного университета, изд-во «Горная книга», «Мир горной книги». – 2008. – 710 с.
2. Богданов, О. С. Теория и технология флотации руд /О.С. Богданов, И.И. Максимов, А.К. Поднек, Н.А. Янис. – М.: Недра, 1990. – 363 с.
3. Антипенко Л. А. Технологические регламенты обогатительных фабрик Кузнецкого бассейна, Издание второе, переработанное и дополненное /Л.А. Антипенко. – Изд-во «Прокопьевское полиграфическое производственное объединение», 2007. – 463 с.
4. Адамсон А. Физическая химия поверхностей / А. Адамсон, перевод с английского И. Г. Абидора, под ред. З. М. Зорина, В. М. Муллера. – М.: Мир, 1979. – 568 с.

Авторы статьи:

Гуцал
Константин Владимирович
- ведущий инженер
КузГТУ

Темникова
Елена Юрьевна
- к.т.н., доцент каф.
Теплоэнергетики КузГТУ

Богомолов
Александр Романович
- с.н.с., д.т.н., ИТ СО РАН,
г. Новосибирск

УДК 662.749

А.В. Неведров, А.В. Папин

**ПОЛУЧЕНИЕ ПОЛУКОКСОВАННЫХ УГЛЕЙ В КАЧЕСТВЕ
ЭФФЕКТИВНЫХ ВОССТАНОВИТЕЛЕЙ ДЛЯ ЭЛЕКТРОТЕРМИЧЕСКИХ
ПРОИЗВОДСТВ**

На отечественных предприятиях в качестве восстановителей для электротермических производств в основном используются коксовый орешек, полукокс, уголь марки Т.

В электротермических производствах восстановители выполняют следующие функции [1]:

- источник углерода и сопутствующих элементов;
- восстановление оксидов;
- формирование электропроводности шихты и теплового состояния дуговой печи;
- разрыхление шихты, обеспечение ее газопроницаемости;
- улавливание из колошникового газа и возврат в процесс рудной пыли и полупродуктов.

Потребность в восстановителях для электротермических производств России составляет приблизительно 3 млн. т/год.

К качеству восстановителей для электротермических производств предъявляются требования, представленные в табл. 1. Здесь же представлены качественные характеристики основных видов восстановителей: коксового орешка, полукокса (Ленинск-Кузнецкого завода полукоксования), угля марки Т.

Из данных, представленных в табл.1 видно, что коксовый орешек имеет следующие недостатки:

- низкая реакционная способность;
- низкое удельное электросопротивление.

Недостатками угля марки Т являются:

- низкая реакционная способность;
- низкая удельная поверхность;
- высокий выход летучих веществ.

К недостаткам полукокса относится:

- высокий выход летучих веществ.

Выявленные недостатки восстановителей оказывают следующее негативное влияние на электротермические производства:

- низкое электросопротивление восстановителя вызывает перегрев колошника и увеличивает расход электроэнергии;
- низкие реакционная способность и удельная поверхность восстановителя замедляют реакции восстановления, что приводит к снижению производительности печи;
- с повышением выхода летучих веществ восстановителя возрастает объем пиролизных газов, выход смолы. В результате этого загрязняются сточные воды и атмосфера смолистыми веществами, происходит расстройство хода печи, частые обвалы шихты, повышается взрывоопасность производства.

Наименьшим количеством недостатков среди всех рассмотренных восстановителей обладает полукокс.

Наиболее подходящим сырьем для получения полукокса для электротермических производств являются каменные угли марок Д и СС. Страховым В.М., Родькиным С.П. и др. [2] были проведены промышленные испытания по полукоксированию углей марок Д и СС в вертикальных печах Пинча на Ленинск-Кузнецком заводе полукоксования. Качественные характеристики полученного полукокса представлены в табл. 2.

Таблица 1

Требования к восстановителю и качественные характеристики основных видов восстановителей для электротермических производств

Показатели	Требования к восстано- вителю	Качество		
		Полукокс ЛК	Коксовый орешек	Уголь мар- ки Т
Массовая доля вла- ги W^r , % (менее)	0,2 (≤ 20)	9-20	< 24	6-10
Крупность, мм	4-20	>10	10-25	25-50
Массовая доля серы S^d , % (менее)	0,4-1,5	0,4-0,5	0,4-0,6	0,3-0,4
Содержание оксида фос- фора, кг на 100 кг углерода (менее)	0,1	0,08-0,16	0,08-0,11	$\leq 0,07$
Удельное электросопрот- ивление, Ом·см (более)	3,0	$1,57 \cdot 10^6$	2,3-4,5	$8 \cdot 10^4$
Удельная поверхность, m^2/g (более)	7,0	28	5-12	6
Реакционная способность по CO_2 , мл/(г·с) (более)	0,8	6-10	0,4-1,4	0,6
Выход летучих веществ V^d , % (менее)	5,0	7,3-11,0	0,5-1,5	10-11

Таблица 2

Качественные характеристики полукокса

Показатели	Полукокс из угля	
	Д	СС
Технический анализ, %:		
W^r	13,8	14,6
A^d	10,0	7,9
V^{daf}	17,2	12,6
S^d	0,18	0,18
P^d	0,031	0,037
Элементный анализ, %:		
C^{daf}	88,83	86,83
H^{daf}	2,97	3,55
N^{daf}	2,76	2,64
O^{daf}	5,24	6,78
S^{daf}	0,20	0,20
Реакционная способность по CO_2 , $cm^3/(g \cdot s)$	4,35	1,98
Удельное электросопротивление, Ом·см	$1,57 \cdot 10^6$	$1,63 \cdot 10^6$
Пористость, %	45,9	32,9
Структурная прочность, %	64,7	78,5

Результаты промышленных испытаний, представленные в табл. 2, свидетельствуют об эффективности использования углей марок Д и СС в качестве сырья для получения полукоксованных углей в качестве восстановителей для электротермических производств.

Основным недостатком полукокса как восстановителя является высокий выход летучих веществ.

Основными технологическими факторами, оказывающими влияние на содержание летучих веществ в полукоксе, являются температура и скорость нагрева частиц топлива в процессе полукоксования [3].

Предполагается, что существует возможность получения полукокса, соответствующего требованиям к восстановителям для электротермических производств, за счет увеличения конечной температуры и снижения скорости нагрева в процессе полукоксования.

Список литературы

1. Нефедов П.Я. О требованиях к качеству углеродистых восстановителей для процессов рудной электротермии // Кокс и химия. – 2000. – № 8. – С. 24-32.
2. Страхов В.М., Родькин С.П., Фешкова И.В. и др. Полукоксование углей марки СС в вертикальных печах // Кокс и химия. – 1998. – № 9. – С. 35-36.
3. Федосеев, С. Д. Полукоксование и газификация твердого топлива / С. Д. Федосеев, А. Б. Чернышев. – М.: Гостоптехиздат, 1960. – 326 с.

Авторы:

Неведров
Александр Викторович
- к.т.н., доцент каф.
химической технологии
твердого топлива и экологии
КузГТУ

Папин
Андрей Владимирович
- к.т.н., доцент каф.
химической технологии
твердого топлива и экологии
КузГТУ

УДК 542.87

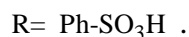
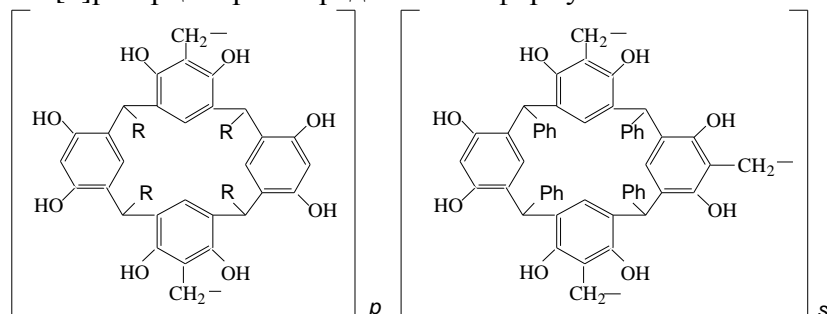
Е.В. Остапова, Г.Н. Альтшулер

ПОЛИСУЛЬФОНАТОТЕТРАФЕНИЛМЕТАЦИКЛОФАНОКТОЛ КАК ОСНОВА НОВЫХ ЭЛЕКТРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ВОДОРОДНОГО ТОПЛИВНОГО ЭЛЕМЕНТА

Обострившиеся в последние десятилетия проблемы, связанные с производством и экологическими последствиями использования различных сырьевых ресурсов в энергетике и на транспорте, дали существенный импульс исследованиям в области альтернативной энергетики, в том числе совершенствовании топливных элементов (ТЭ). Эффективность работы ТЭ определяется особенностями его конструкции и свойствами функциональных материалов. Интенсивно исследуются возможности применения пористых полимерных композитов, содержащих наночастицы металлов регулируемой дисперсности [3], при изготовлении электродов ТЭ. В данной работе проведено изучение электрохимических свойств полисульфонатотетрафенилметациклофаноктола и композитов на его основе, содержащих наночастицы Pd и Ag, с целью получения новых электродных материалов для водородного ТЭ.

Сетчатый полисульфонатотетрафенилметациклофаноктол был получен [1] в виде сферических гранул диаметром 0.05-0.5 мм двукратным сульфированием полимера, синтезированного каталитической резольной поликонденсацией *cis*-тетрафенилметациклофаноктола с формальдегидом по методике [2].

Предполагаемая структура элементарного звена сетчатого полисульфотетрафенилкаликс[4]резорцинарена представлена формулой



Полимер содержит ионогенные OH- и SO₃H-группы, диссоциирующие в полярных растворителях с образованием свободных протонов. Ионообменная емкость полисульфонатотетрафенилметациклофаноктола по 0.1 н. NaOH и по 0.1 н. NaCl, составляет 5.6 и 2.4 эквивалентов на килограмм сухого полимера. Являясь катионитом, полисульфонатотетрафенилметациклофаноктол обладает в набухшем состоянии ионной электропроводностью, существенно зависящей от типа подвижного противоиона. В данной работе измерена электрическая проводимость сульфированного политетрафенилметациклофаноктола, приведённого в равновесие с изоэлектропроводными водными растворами электролитов, содержащими одно и двухзарядные катионы (таблица).

Таблица Удельная электрическая проводимость политетрафенилметациклофаноктола (χ), приведенного в равновесие с раствором электролита при 298 К

Электролит	HCl	LiCl	NaCl	AgNO ₃	CuCl ₂	NiCl ₂
$\chi \cdot 10^4$, См/см	2080	120	135	117	43	40

Присутствие SO₃H-групп в структуре полисульфонатотетрафенилметациклофаноктола позволяет вводить в полимер широкий спектр катионов с целью последующего получения металлокомпозитов, обладающих каталитической активностью в окислительно-восстановительных реакциях и представляющих интерес в качестве электродных материалов для топливных элементов. Лучшим катализатором электродных реакций в водородных топливных элементах признана платина, но её дефицит в природе и высокая стоимость стимулируют поиски новых каталитических систем. В данной работе в качестве электродных материалов ТЭ рассмотрены композиты, содержащие наноразмерные частицы палладия и серебра на матрице полисульфонатотетрафенилметациклофаноктола.

Палладиевосеребряный композит содержит 0.02 г палладия и 0.1 г серебра на 1г сухого полимера.

Палладиевые композиты, содержащие 2-5% металла, получали введением тетрааммиаката палладия в полисульфонатотетрафенилметациклофаноктола методом ионного обмена из раствора, содержащего так же значительное количество инертных к восстановлению катионов, и последующим гидрированием полимера при $1.013 \cdot 10^{-5}$ Па и 363 К. Дисперсность металлических частиц палладия, рассчитанная по данным рентгеновского рассеяния по полуширине рефлекса при $2\theta = 40.1^\circ$, составляет 25 ± 5 нм. Для получения палладиевосеребряного композита в палладиевый композит методом ионного обмена вводили катионы серебра и восстанавливали их в полимерной фазе водоро-

дом при 363 К и $1.013 \cdot 10^{-5}$ Дисперсность металлического серебра, рассчитанная по полуширине рефлекса при $2\theta = 38.1^\circ$, равняется 50 ± 5 нм. Палладиевосеребряный композит содержит 0.02 г палладия и 0.1 г серебра на 1 г сухого полимера.

Проведены измерения электрических потенциалов электродов, содержащих композиты на основе полисульфотетрафенилкаликс[4]резорцинарена, погружённых в водные растворы H_2SO_4 , через которые пропусклся H_2 или O_2 .

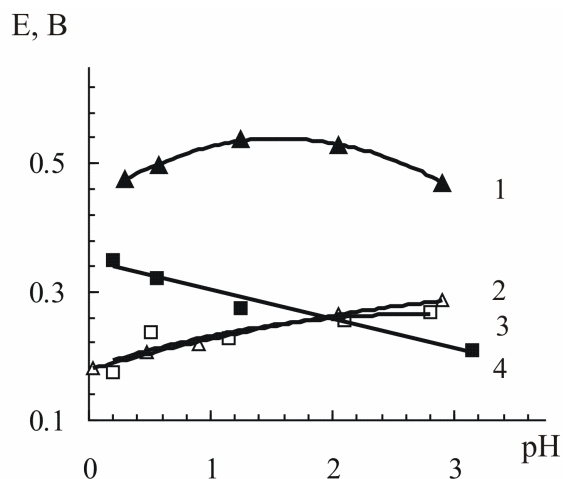


Рис. Электрические потенциалы электрода, содержащего палладиевосеребряный нанокompозит, в системах водный раствор $H_2SO_4 - O_2$ (1) и водный раствор $H_2SO_4 - H_2$ (2); электрода, содержащего палладиевый нанокompозит, в системах водный раствор $H_2SO_4 - H_2$ (3) и водный раствор $H_2SO_4 - O_2$ (4), измеренные относительно насыщенного хлорсеребряного электрода при 298

Максимальная разность потенциалов наблюдается между электродом, заполненным палладиевосеребряным композитом, в атмосфере O_2 и потенциалами электродов, содержащими палладиевосеребряный или палладиевый композит, в присутствии H_2 , погружённых в водные растворы H_2SO_4 , pH которых лежит в интервале 0 - 2. Результаты потенциометрии показывают, что для достижения максимального значения э.д.с. водородного ТЭ отрицательный электрод на базе палладиевого композита следует использовать в паре с положительным электродом, функциональным материалом которого является палладиевосеребряный композит.

С применением нанокompозитов на основе полисульфонатотетрафенилметацикло-фаноктола изготовлен экспериментальный образец водородного ТЭ электрохимического генератора. В топливном элементе с палладиевым нанокompозитом в качестве материала отрицательного электрода, на котором идёт окисление водорода, и с палладиево-серебряным композитом в качестве материала положительного электрода, на котором идёт восстановление кислорода, при напряжении 0.6 В плотность тока достигала 0.07 A/cm^2 .

Список литературы

1. Альтшулер, Г.Н. Способ получения полимерного катионита. Патент на изобретение № 2291171 / Г. Н. Альтшулер, Л. П. Абрамова, О. Г. Альтшулер // Б.И. - 2007. - № 1. - С. 296.
2. Altshuler, H. N. Novel network polymers based on calixresorcinarenes / H. N. Altshuler, E. V. Ostapova, O. N. Fedyaeva, L. A. Sapozhnikova, O. H. Altshuler // Macromol. Symposia. - 2002. - V. 181. - № 1. - P. 1-4.2.

Авторы статьи:

Остапова
Елена Владимировна
профессор, д.х.н., КузГТУ,
ИУХМ СО РАН, г. Кемерово

Альтшулер
Генрих Наумович
профессор, д.х.н., ИУХМ СО РАН,
г. Кемерово

УДК 622.648.24

А.В. Папин, А.В. Неведров, Е.В. Жбырь

ИССЛЕДОВАНИЕ КАЧЕСТВЕННЫХ ХАРАКТЕРИСТИК КОКСА, ПОЛУЧЕННОГО ИЗ ОБОГАЩЕННЫХ УГОЛЬНЫХ ШЛАМОВ

При добыче и обогащении углей образуются отходы – обводненные шламы и тонкие илы (мелкодисперсный и высокозольный продукт), в твердой части которых, кроме органического вещества углей, содержится от 30 до 80 масс. % минеральной части. Они также характеризуются высоким содержанием воды – до 50 масс. %, что затрудняет сбыт и использование этих отходов.

В настоящее время шламообразование резко увеличилось, в т.ч. из-за повышения зольности добываемых углей, содержания мелочи и пр. Шламонакопители занимают большие территории вокруг угольных предприятий, они выводятся из хозяйственного оборота, при этом замораживается часть средств, вложенных в добычу и переработку угля. Кроме того, они загрязняют окружающую среду. В настоящее время только в Кузбассе накоплено более 25 млн.т шламов.

Перевод угольных шламов в технологически приемлемое сырье позволит не только улучшить экологическую обстановку в регионе, но и получить существенный экономический эффект.

Известен ряд методов глубокой деминерализации угля. Это, прежде всего, химическое извлечение минеральных компонентов последовательным действием кислот и щелочей при автоклавировании угольной суспензии. Другой метод – также последовательное извлечение кислотами и щелочами, но при спекании тонкоизмельченного угля со специально подобранными солями и щелочами. Однако эти процессы являются весьма сложными и дорогостоящими. Единственный, широко применяемый для селективного разделения тонких классов угля (-100 мкм), флотационный метод обогащения не всегда обеспечивает получение желаемых результатов, что связано с недостаточной эффективностью разделения тонких частиц при флотации, а также сложностью и высокой стоимостью обезвоживания и сушки флотационного концентрата. Отсюда – представляется перспективным применять метод масляной агломерации, основанный на различной смачиваемости жидкими углеводородами угольных и породных частиц в воде. При этом, в результате турбулизации пульпы происходит селективное образование углемасляных агрегатов, которые уплотняются, структурно преобразуясь в прочные гранулы сферической формы [1].

Для исследования процесса утилизации угольных шламов Кузнецкого бассейна объектами исследования были выбраны шламы средней зольности углей марок К и Г.

В табл.1 приведена характеристика исходных угольных шламов.

Сущность процессов переработки угольных шламов заключалась в их сгущении с последующим обогащением методом масляной агломерации (т.к. другие методы обогащения не приемлемы в виду низкой селективности этих процессов при обогащении из-за тонкодисперсного состояния угольных частиц) [2].

Изначально угольные шламы представляли собой водные суспензии с концентрацией твердой фазы приблизительно 100-150 г/л. Поэтому первоначальным этапом подготовки (перед обогащением) угольных шламов являлось их сгущение. Полученная водно-угольная суспензия имела 56–60 мас.% твердой фазы, т.е. с концентрацией около 600 г/л, и далее подвергалась обогащению по методу масляной агломерации

Таблица 1

Технический анализ исходных угольных шламов

Наименование показателя	Шлам угля марки К	Шлам угля марки Г
Влага аналитическая, W^a , %	1,44	1,35
Зольность, A^d , %	34,5	38,0
Высшая теплота сгорания, Q_s^r , кДж/кг	35500	34250
Выход летучих веществ, V^{daf} , %	27,85	40,85

В качестве связующего реагента при обогащении водно-угольной суспензии использовалось отработанное машинное масло с эксгаустеров коксохимических производств. Связующий реагент добавлялся в количестве 15 % от массы исходного угля.

Полученные результаты показали высокую селективность процесса масляной агломерации и возможность получения низкозольного концентрата. В результате обогащения были получены угольные концентраты углей марок Г и К зольностью 5,4 и 9,0 % соответственно.

Для выполнения основных исследований и возможности получения приемлемого концентрата для коксования из отходов обогащения углей коксующихся марок, был выбран угольный шлам марки К с ЦОФ «Березовская» (г. Березовский).

Требуемые качественные показатели шихты для коксования и полученного угольного концентрата отражены в табл. 2.

Таблица 2

Качественные показатели шихты и угольного концентрата

Наименование	Обозначение	Требования к показателям шихты по технологическому регламенту	Показатели обогащенного угольный концентрата угля марки К
Толщина пластического слоя, мм	У	не менее 14	14
Пластометрическая усадка, мм	X	не менее 30	33
Выход летучих веществ, мас. %	V^{daf}	25-28	28,0
Зольность, мас. %	A^d	не более 9,2	5,4
Сера общая, мас. %	$S_{общ.}$	не более 0,5	0,25
Влага в рабочем состоянии, мас. %	W_t^r	8-10	10,5
Содержание классов 0-3 мм (помол), мас. %		не менее 74	98

Полученный концентрат из угольного шлама угля марки К, отвечающий требованиям технологических регламентов производства кокса, необходимо было исследовать на возможность применения его в технологии коксования.

Наиболее точную информацию о пригодности углемасляного концентрата в технологии коксования можно получить, приготовив из него или при помощи него прочный кокс.

Коксование угольного концентрата осуществлялось путем применения ГОС-Тированной методики – технического анализа углей. Согласно методике, при определении выхода летучих веществ, образуется коксовый королек, по свойствам которого можно сделать вывод о качестве кокса.

Значения индекса свободного вспучивания и код определяли по ГОСТ 30313-95. Получившееся значение королька 1,5 – соответствующий код 1. Фактические значения параметров равны: $\Sigma OK = 15 \%$, $R_{o,r} = 1,10 \%$, $y = 14$ мм.

Расчетный индекс свободного вспучивания равен 5 единицам, показывающий, что полученный угольный концентрат пригоден для технологии коксования.

Данные испытаний на прочность коксовых корольков из обогащенного угольного концентрата соответствовали требованиям к углям, идущим на коксование.

Полученные данные показывают эффективность применения угольного концентрата для процесса коксования и возможность применения масляной агломерации с целью получения ценного коксохимического сырья хорошего качества и соответственно получения качественного кокса.

Предлагаемый способ переработки угольных шламов предприятий угольной отрасли позволит достигнуть следующих результатов:

- расширить сырьевую базу для коксохимических производств и энергетики;
- значительно улучшить экологическую обстановку в угледобывающих и углеперерабатывающих регионах;
- повысить экономическую эффективность предприятий угольной отрасли.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Клейн М.С., Байченко А.А., Почевалова Е.В. Обогащение и обезвоживание тонких угольных шламов с использованием метода масляной грануляции // Горный инф.-аналит. бюллетень. – 2002. – № 4. – С. 237 – 239.
2. Солодов Г.А., Жбырь Е.В., Папин А.В., Неведров А.В. Технология переработки шламовых вод предприятий угольной отрасли // Известия Томского политехнического университета. – 2007. – Т.310. – №1. – С. 139-144.

Авторы статьи:

Папин	Неведров	Жбырь
Андрей Владимирович	Александр Викторович	Елена Викторовна
- к.т.н., доцент каф. химической технологии твердого топлива и экологии КузГТУ	- к.т.н., доцент каф. химической технологии твердого топлива и экологии КузГТУ	- к.т.н., доцент каф. химической технологии твердого топлива и экологии КузГТУ

УДК 547.592:665.77

Ж.К. Каирбеков, Н.Т. Смагулова, Э.Т. Ермолдина

ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ БИТУМОВ ИЗ КОКСОХИМИЧЕСКОЙ СМОЛЫ

В Республике Казахстан имеются богатые запасы углеводородных горючих полезных ископаемых. Если запасы нефти сосредоточены, в основном, на западе, то месторождения твердого углеводородного сырья – угля встречаются в различных регионах нашей страны и интенсивно разрабатываются. Превращение угля, являющегося в

настоящее время лишь топливом и источником энергии, в ценное сырье и получение из него различных химических продуктов имеют большое практическое значение[1; 2].

В качестве сырья для разработки новой технологии переработки коксохимической смолы применяли сырую, предварительно не обезвоженную смолу ТОО "Сары-Арка". Смола состоит из 27,00 % асфальтенов и смол, 60,00 % полиароматических углеводородов, поэтому ее использовали для получения битума. С целью получения битума окисление исходной смолы проводили на лабораторной установке при температуре 240⁰С, расходе воздуха 1,5 л/мин на 1 кг сырья, в течение 6 часов. Физико-механические показатели полученного продукта окисления исходной смолы при 240⁰С через 30 минут не соответствует требованиям ГОСТа. Поэтому был определен химический групповой состав продукта. По результатам исследования содержание углеводородов 17,01 % масс., смол 22,01 % масс., асфальтенов 45,00 масс. % , карбен и карбоид 15,98% масс.. Таким образом показано, полученный битум по физико-механическим показателям и групповому составу, несколько отличаются от дорожного нефтяного битума, что, очевидно, это связано с групповым химическим составом в котором преобладают асфальтены, который приведет к старению битума.

Высокомолекулярные фракции коксохимической смолы представлены преимущественно кислородсодержащими веществами с функцией кислорода в форме гидроксильной и карбонильной групп. Присутствие в сырье уже готового полиассоциата определяет рациональный путь синтеза асфальтенов преимущественно через реакции конденсации кислородсодержащих веществ, что может быть осуществлено окислением смолы при более низких температурах (до 160⁰С). Кроме того, повышение температуры окисления способствует вовлечению в реакции окисления фенольных составляющих смолы, что вызывает ухудшение свойства битума [2].

Поэтому окисление исходной смолы проводили при 160⁰С температуре, подаче воздуха 1,5 л/мин на 1 кг сырья, в течение 3-х часов. Каждый 30 минут отбирали пробы и определяли физико-механические показатели по ГОСТу. Физико-механические показатели полученного продукта через 90 минут окисления представлен в таблице 1.

Таблица 1 – Физико-механические свойства полученного продукта

Показатели	Битум	Битум марки БНД130/200	Методы испытания
Пенетрация, 0,1 мм, при 25 ⁰ С	131	131-200	ГОСТ11501
Температура размягчения, ⁰ С не ниже	38	38	ГОСТ11506
Температура хрупкости, ⁰ С не ниже	-20	-18	ГОСТ11507
Индекс пенетрации		-2,5	ГОСТ 22245

Как видно из таблицы 1 значение пенетрации вязкого дорожного нефтяного битума и физико-механических показателей отвечает всем требованиям стандарта. Исходя из этих данных, битум полученный методом окисления смолы можно отнести вязкому дорожно-нефтяному битуму марки БНД 130/200. По значению индекса пенетрации (-2,5) полученный битум по реологическим свойствам и деформационным характеристикам соответствует битумам 3 группы гелевого строения реологического состояния. Химический групповой состав битума приведен в таблице 2.

Таблица 2 – Химический групповой состав битума марки БНД130/200

Фракция	Смола		Рефракционный коэффициент
	г	% масс.	
Углеводороды:	0,63	44,68	
Парафино-нафтеновые	0,08	5,00	< 1,49
Моноциклоароматические	0,24	11,86	1,49- 1,53
Конденсированные бициклоароматические	0,25	13,60	1,53- 1,59
Конденсированные полициклоароматические	0,06	14,22	>1,59
Смолы:	1,52	30,50	
Петролейно-бензольные	0,22	7,00	
Бензольные	0,64	11,99	
Спирто-бензольные	0,66	11,51	
Асфальтен	1,36	23,00	
Карбен, карбоид	0,79	1,82	
ИТОГО:	5,0	100	

По результатам группового анализа содержание смол 30,50 % масс., в том числе петролейно-бензольных смол 7,00 % масс., бензольных смол 11,99 масс.%, спирто-бензольных смол 11,51 % масс.. Асфальтен 23,00 масс. %. Общее количество углеводородов в битуме 44,68 % масс., в том числе парафино-нафтеновых углеводородов 5,00 % масс., моноциклоароматических углеводородов 11,86 % масс., конденсированных бициклоароматических углеводородов 13,60 % масс., конденсированных полициклоароматических углеводородов 14,22 % масс.. Содержание карбен и карбоида составляет 1,82 % масс.

Физико-механические показатели полученного продукта при окислении 160⁰С температуре через 120 и 150 минут исходной смолы не соответствует требованиям ГОСТа [3]. По сравнению с исходной смолой содержание карбена (35,88 % масс.) и карбоида (35,21 % масс.) выше в продуктах окисления полученных через 120 и 150 минут. Это объясняется тем, что при использовании в качестве окисляемого сырья коксохимическую смолу ароматического основания в результате глубоких превращений накапливается большое количество карбена, карбоида соответственно 35,88 и 35,21 % масс. при одновременном снижении содержания масляной фракции.

Был определен физико-химические показатели полученного продукта через 180 минут окисления. Физико-химические показатели полученного продукта приведен в таблице 3.

Таблица 3 – Физико-механические показатели полученного продукта

Показатели	Битум	Битум марки БН70/30	Методы испытания
Пенетрация, 0,1 мм, при 25°С	21	21-40	ГОСТ11501
Температура размягчения, не ниже °С	70	70-80	ГОСТ11506
Индекс пенетрации		+0,80	ГОСТ 22245

Как видно из таблицы, так как значение пенетрации вязкого дорожного нефтяного битума и физико-механических показателей отвечает всем требованиям стандарта. Исходя из этих данных, битум полученный методом окисления смолы можно отнести строительному битуму марки БН 70/30. Химический групповой состав битума марки БН70/30 приведен в таблице 4.

Таблица 4 – Химический групповой состав битума марки БН70/30

Фракция	Содержание		Рефракцион- ный коэффициент
	г	% масс.	
Углеводороды:	0,63	19,47	
Парафино-нафтеновые	0,34	-	< 1,49
Моноциклоароматические	0,15	2,08	1,49- 1,53
Конденсированные бициклоароматические	0,08	1,16	1,53- 1,59
Конденсированные полициклоароматические	0,06	16,67	>1,59
Смолы:	1,52	30,45	
Петролейно-бензольные	0,21	0,61	
Бензольные	0,59	8,20	
Спирто-бензольные	0,72	21,20	
Асфальтен	2,06	29,88	
Карбен, карбоид	0,79	20,00	
ИТОГО:	5,0	99,80	

По результатам группового анализа содержание смол 30,45 % масс., асфальтенов 29,88 % масс. Общее количество углеводородов в битуме 19,47 % масс.

Таким образом, показано возможности получения дорожного битума по физико-химическим показателям соответствующим марке 130/200 и строительного битума марки БН 70/30.

Список литературы

1. Полушкин А.Н., Кулов Ю.И. Переработка и утилизация угольных отходов, физические процессы горного производства // Тезисы докл. Всесоюз. науч. конф. вузов СССР с участием НИИ Моск. горн. института. – М., 1991. – С. 986 – 996.
2. Гун Р.Б. Новое в производстве улучшенных битумов // Нефтехимия. – 1988. – Т. 6, № 6. – С. 28-44.
3. Котов С.В., Леванова С.В., Мадумарова З.Р., Погуляйко В.А., Зиновьева Л.В., Тыщенко В.А. Влияние температуры окисления на качественные показатели дорожных битумов // Нефтехимия. – 1988. – С. 47-52.
4. Апостолов С.А. Научные основы производства битумов. – М.: Гостоптехиздат, 1950. – 200 с.

Авторы статьи:

Каирбеков
Ж.К
- д.х.н., профессор ДГП
«Научно-исследовательский институт новых химических технологий и материалов» при РГП КазНУ имени Аль-Фараби

Смагулова
Н.Т.
- к.х.н., профессор ДГП
«Научно-исследовательский институт новых химических технологий и материалов» при РГП КазНУ имени Аль-Фараби

Ермолдина
Э.Т.
- PhD доктор ДГП
«Научно-исследовательский институт новых химических технологий и материалов» при РГП КазНУ имени Аль-Фараби

СЕКЦИЯ 5

ЭКОЛОГИЧЕСКИЕ ПРОБЛЕМЫ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ
И СМЕЖНЫХ ОБЛАСТЕЙ

УДК 544.52+544.526.2+552.52

Е.М. Глебов¹, И.П. Поздняков¹, В.П. Гривин¹, В.Ф. Плюснин¹, Н.М. Бажин¹,
Сюй Чанг², Фенг Ву², М.Н. Тимофеева³¹Институт химической кинетики и горения СО РАН, Новосибирск, Россия²Экологический факультет, Университет Ухани, Ухань, КНР³Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск, РоссияФОТООКИСЛЕНИЕ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ В ВОДНЫХ
РАСТВОРАХ, КАТАЛИЗИРУЕМОЕ ЖЕЛЕЗОСОДЕРЖАЩИМИ ГЛИНАМИ

Каталитические свойства глин широко используются в современной химии. В частности, гетерогенные катализаторы на основе глин и глинистых материалов применяются для очистки сточных вод [1, 2]. Отметим также, что фотохимические процессы, инициируемые железосодержащими глинами, играют важную роль в процессах самоочищения природных водных систем от органических примесей.

Целью данной работы является изучение первичных фотохимических процессов для синтетической железосодержащей глины монтмориллонита KSF и слоистых алюмосиликатов (далее – layered aluminosilicates, LAS), приготовленных из натуральных железосодержащих глин. Методом наносекундного лазерного импульсного фотолиза были исследованы гомогенные и гетерогенные фотохимические процессы, инициированные глинистыми материалами.

Гомогенные фотохимические процессы в суспензиях монтмориллонита KSF

Химический состав монтмориллонита KSF приведен в Табл. 1. При растворении KSF в воде образуется суспензия с pH 3, ионы железа частично выщелачиваются в раствор. KSF использовался в качестве катализатора в органическом синтезе [3]. В литературе неоднократно отмечалась его фотокаталитическая активность [4]. Предполагалось, что механизм катализируемого KSF фотоокисления органических соединений включает в себя образование гидроксильного радикала [4], однако прямые экспериментальные подтверждения образования $\bullet\text{OH}$ радикала в литературе отсутствовали.

Таблица 1. Химический состав монтмориллонита KSF (%)

SiO ₂	SO ₃	MgO	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO
49.1	16.3	22.3	4.8	4.3	2.3

Образование гидроксильных радикалов при фотолизе KSF было зарегистрировано с помощью метода лазерного импульсного фотолиза. Использовалась установка с возбуждением третьей гармоникой АИГ лазера (355 нм, длительность импульса 5-6 нс). В качестве ловушки для $\bullet\text{OH}$ радикалов использовался дикатион метил виологена (далее – MV²⁺). Типичная кинетическая кривая образования и гибели промежуточного поглощения и его спектр приведены на Рис. 1. Спектр принадлежит катион-радикалу MV⁺(OH)²⁺. Константа скорости образования катион-радикала совпадает с известным из литературы значением константы скорости реакции между $\bullet\text{OH}$ радикалом и катионом MV²⁺ [5]. Этот факт однозначно свидетельствует об образовании катион-радикала

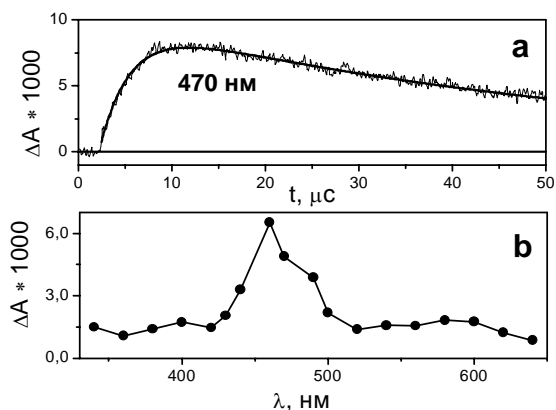


Рисунок 1. Лазерный импульсный фотолиз (355 нм) монтмориллонита KSF в H_2O (10 г/л, pH 3, кювета 1 см, раствор продут аргонном) в присутствии 1×10^{-3} М MV^{2+} . **a** – пример кинетической кривой; **b** – спектр промежуточного поглощения через 7.2 мс после лазерного импульса.

ствуют катионы как трех-, так и двухвалентного железа. Основными комплексными

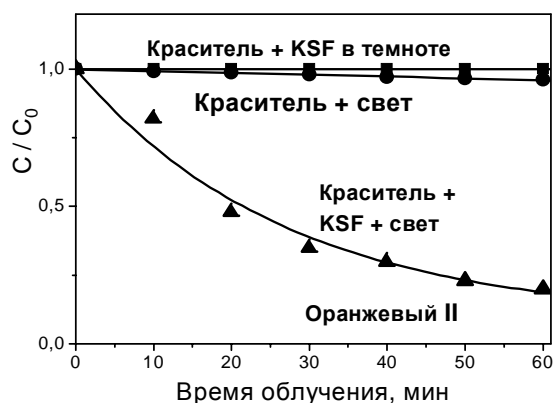


Рисунок 2. Фотолиз красителя Оранжевого II (12 мг/л) в присутствии монтмориллонита KSF (4 мг/л). Облучение светом лампы на галогенидах металлов ($\lambda > 365$ нм), регистрация УФ-спектра поглощения.

процесса фотолиза вследствие рассеивания и экранирования света частицами глины. Оптимальным для проведения фотодеградациии является значение pH 3; увеличение или уменьшение кислотности приводит к резкому уменьшению квантового выхода фотолиза красителя. Именно при pH 3 концентрация комплекса $\text{Fe}(\text{OH})_{\text{aq}}^{2+}$ в растворе максимальна.

Гетерогенные фотохимические процессы в суспензиях LAS

Другим типом глинистых материалов, использованных в работе, были пилларированные слоистые алюмосиликаты (LAS), полученные из природных монтмориллонитов [8]. Способом регулирования текстурных и физико-химических свойств LAS явля-

в объеме растворителя. Количество и скорость образования $\text{MV}^+(\text{OH})^{2+}$ в центрифугированных образцах совпадают с соответствующими значениями в исходной суспензии. Таким образом, образование гидроксильных радикалов происходит в объеме растворителя без участия гетерогенных процессов. Частицей, фотолиз которой приводит к образованию $\cdot\text{OH}$ радикала, является комплекс $\text{Fe}(\text{OH})_{\text{aq}}^{2+}$, образованный в кислом растворе ионами Fe(III), вышедшими из глины в объем растворителя.

Аналитически были определены концентрации различных комплексов в суспензии KSF. Оказалось, что в раствор из глины вымывается около 8% железа и практически 100% сульфат-анионов. В растворе присутствуют катионы как трех-, так и двухвалентного железа. Основными комплексными формами Fe(III) являются $\text{Fe}(\text{SO}_4)^+$, $\text{Fe}(\text{SO}_4)_2^-$ и $\text{Fe}(\text{OH})_{\text{aq}}^{2+}$. Fe(II) образует комплексы $\text{Fe}_{\text{aq}}^{2+}$ и FeSO_4^- . Из всех этих комплексов только $\text{Fe}(\text{OH})_{\text{aq}}^{2+}$ имеет достаточно высокий квантовый выход фотолиза.

Фотокаталитические свойства KSF были изучены на примере органического красителя Оранжевого II, широко используемого в текстильной промышленности. Влияние KSF на скорость фотолиза красителя показано на Рис. 2. Регистрировалось обесцвечивание образцов в ходе фотолиза (детали эксперимента опубликованы в [7]). Обнаружено, что скорость фотолиза возрастает при росте концентрации частиц глины в диапазоне 1-5 г/л. Дальнейшее увеличение концентрации глины приводит к ингибированию

ется модификация их структуры посредством обмена исходных катионов на объемные полядерные катионы, например, Fe^{3+} . В процессе нагревания комплексные катионы образуют соответствующие оксиды, которые, подобно колоннам (pillars), фиксируют силикатные слои на определенном расстоянии друг от друга, создавая регулярную пористую структуру [8]. Для приготовления LAS были использованы глины из месторождений Хумулуут (Монголия) и Мухортала (Бурятия). Характеристики глин и детали процесса пилларирования приведены в [9].

Эксперименты по лазерному импульсному фотолизу LAS в присутствии MV^{2+} (аналогичные описанным в разделе о фотохимии KSF) продемонстрировали отсутствие фотохимической активности как суспензий так и центрифугированных образцов. Следовательно, для LAS процессы в объеме растворителя незначительны. Фотохимические свойства LAS могут определяться только гетерогенными процессами.

Были проведены эксперименты по лазерному импульсному фотолизу (266 нм, 4 гармоника АИГ лазера) фенола в присутствии суспензий LAS. Было зарегистрировано промежуточное поглощение, спектр которого совпадает со спектром феноксильного радикала PhO^\bullet [10]. Были измерены относительные квантовые выходы образования феноксильных радикалов для четырех различных типов LAS. Для трех из них наблюдалось существенное (до 70%) увеличение выхода радикалов PhO^\bullet , что свидетельствует о каталитической активности пилларированных глин в процессе фоторазложения фенола.

Таким образом, фотокаталитическое действие монтмориллонита KSF объясняется прямым фотолизом комплексов $\text{Fe}(\text{OH})_{\text{aq}}^{2+}$ в объеме растворителя. Для случая LAS фотокатализ обусловлен гетерогенными процессами.

Работа поддержана РФФИ (гранты №№ 11-03-00268, 12-03-00482, 12-03-91153-ГФЕН).

Список литературы

1. *Feng, J., Hu, X., Yue, P. L.* Discoloration and mineralization of Orange II using different heterogeneous catalysts containing Fe: a comparative study // *Environ. Sci. Technol.*, 2004. - V. 38. - № 21. P. 5773-5778.
2. *Ramirez, J. H., [et al.]* Azo-dye Orange II degradation by heterogeneous Fenton-like reaction using carbon-Fe catalysts // *Appl. Catal. B*, 2007. - V. 71.- № 3-4. - P. 312-323.
3. *Habibi, D., Marvi, O.* Montmorillonite KSF clay as an efficient catalyst for the synthesis of 1,4-dioxo-3,4-dihydrophthalazine-2(1H)-carboxamides and -carbothioamides under solvent-free conditions using microwave irradiation // *Catal. Commun.*, 2007. – V. 8. - № 2. – P. 127-130.
4. *Gournis, D., Karakassides, M. A., Petridis, D.* Formation of hydroxyl radicals catalyzed by clay surfaces // *Phys. Chem. Minerals*, 2002. – V. 29. - № 2. – P. 155-158.
5. *Solar, S. [et al.]* Reactivity of OH and O^\bullet with aqueous methyl viologen studied by pulse radiolysis // *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, 1985. – V. 81. - № 4. - P. 1101-1112.
6. *Zhang, X. [et al.]* Evidence of Hydroxyl Radical Formation upon the Photolysis of Iron-rich Clay in Aqueous Solutions // *React. Kinet. Catal. Lett.*, 2008. – V. 94. - № 2 - P. 207-218.
7. *Li, J. [et al.]* Degradation of Orange II by Heterogeneous Photocatalytic Reaction Using Montmorillonite KSF // *React. Kinet. Catal. Lett.*, 2008. – V. 95. - № 2 - P. 247-255.
8. *Тимофеева, М. Н., Ханхасаева, С. Ц.* Методы регулирования физико-химических и каталитических свойств слоистых алюмосиликатов // *Кинетика и катализ*, 2009. – Т. 50. - № 1. – С. 63-71.

9. Timofeeva, M. N. [et al.]. Synthesis of Fe,Al-pillared clays starting from the Al,Fe-polymeric precursor: Effect of synthesis parameters on textural and catalytic properties // Appl. Catal., B, 2009. – V. 88. – № 1-2. – P. 127-134.

10. Поздняков, И.П. [и др.]. Оптические спектры и кинетические характеристики радикалов, возникающих при фотолизе водных растворов комплекса $\text{Fe}(\text{OH})_{\text{aq}}^{2+}$ и фенола // Изв. РАН, Сер. Хим., 2004. – № 12. – С. 2605-2612.

Авторы статьи:

Е.М. Глебов
- к.ф.-м.н., с.н.с.
Институт химической кинетики и горения СО РАН, Новосибирск, Россия

И.П. Поздняков
- Институт химической кинетики и горения СО РАН, Новосибирск, Россия

В.П. Гривин
- Институт химической кинетики и горения СО РАН, Новосибирск, Россия

В.Ф. Плюснин
- Институт химической кинетики и горения СО РАН, Новосибирск, Россия

Н.М. Бажин
- Институт химической кинетики и горения СО РАН, Новосибирск, Россия

Сюй Чанг
- Экологический факультет, Университет Ухани, Ухань, КНР

Фенг Ву
Экологический факультет, Университет Ухани, Ухань, КНР

М.Н. Тимофеева
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск, Россия

УДК 665.753

М.А. Иголинская, Г.В. Данцевич

**ИССЛЕДОВАНИЕ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫХ СВОЙСТВ
ДИЗЕЛЬНОГО ТОПЛИВА С ДЕПРЕССОРНЫМИ ПРИСАДКАМИ,
ИСПОЛЬЗУЕМОГО НА ПРЕДПРИЯТИЯХ КЕМЕРОВСКОЙ ОБЛАСТИ**

Низкотемпературные свойства дизельного топлива (ДТ) для сурового Сибирского региона являются очень важными для бесперебойной работы современной техники. Особенно актуальным становится этот вопрос в холодный период года с октября по март для многих предприятий области: угольных разрезов, автопредприятий, дорожно-строительных организаций, использующих дизельное топливо для заправки своей техники - погрузчиков, экскаваторов, большегрузных автомобилей и прочих машин.

В Кемеровскую область основную долю дизельного топлива поставляют крупнейшие в стране компании: Газпромнефть и Роснефть. Однако, вместе с тем, на территории области действуют нефтеперерабатывающие заводы (НПЗ), которые могут производить дизельное топливо, такие как Черниговский НПЗ, Итатский НПЗ, Анжерская нефтегазовая компания. Произведенная ими продукция также предлагается предприятиям области. Поэтому исследование и сопоставление низкотемпературных свойств дизельного топлива от разных производителей представляет научный и практический интерес.

В качестве объектов исследования выбраны образцы дизельного топлива, которое реализуется в Кемеровской области и используется различными предприятиями. Всего исследовано более 40 образцов ДТ. Исследования проведены в аккредитованной испытательной лаборатории ФБУ «Региональный центр стандартизации, метрологии и испытаний в Кемеровской области», имеющей статус технически компетентной и независимой.

Измерение низкотемпературных показателей проводилось с использованием двух разных видов оборудования, предлагающих экспрессный и арбитражный метод исследования. Измерение экспресс-методом низкотемпературных характеристик проводилось на приборе ИННП, оборудованным элементом Пельте, с оптическим датчиком детекции по появлению помутнения в образце. Данный прибор позволяет определять температуру помутнения и температуру застывания дизельного топлива. Измерение арбитражным методом исследования по ГОСТ 20287-91, ГОСТ 22254-95, проводилось на криостате и с применением специальной установки по определению предельной температуры фильтруемости. На установке определялись все регламентируемые температурные свойства ДТ: температура помутнения, предельная температура фильтруемости и температура застывания. Установка представляет собой термостат с автоматической регулировкой температуры, заполненный крионосителем, с площадкой для помещения пробирок с испытуемым топливом с охлаждением до минус 60 °С. Для определения температуры фильтруемости применялась автоматическая установка для прокачивания ДТ через патрон с металлической фильтрующей сеткой с размером стороны ячейки 45 мкм.

Из литературных источников известно, что для «традиционного» дизельного топлива низкотемпературные свойства находятся в следующем соотношении. Значения температуры помутнения и предельной температуры фильтруемости равны или различаются на один – два градуса между собой. Фактически это температура, при которой начинают кристаллизоваться парафины, содержащиеся в дизельном топливе. Дизельное топливо мутнеет. Мельчайшие кристаллики парафина способны забивать поры топливных фильтров и предохранительных сеточек, оседать в каналах трубопроводов и парализовать работу двигателя. Предельная температура фильтруемости ДТ является важным параметром для проведения технологических операций, перекачивания ДТ, а также характеризует способность прокачивания его в двигателе. Этот показатель в качестве обязательного включен в Технический регламент «О требованиях к автомобильному бензину, дизельному топливу..», утвержденному Постановлением Правительства РФ №118 от 27.02.2008г. Указанное соотношение соблюдается в случае, если не добавлены депрессорные присадки, способные понижать температуры фильтруемости и застывания. Для летних видов дизельного топлива, в которые нет необходимости добавлять депрессорные присадки, температура помутнения, как правило, равна минус 5 °С, а для зимнего составляет минус 25 °С. Температура застывания дизельного топлива на десять градусов ниже указанных температур. Нами исследованы температурные характеристики дизельных топлив летнего вида без добавления депрессорных присадок, данные приведены в таблице 1.

Таблица 1 Зависимость температуры помутнения, фильтруемости и застывания дизельных топлив без депрессорных присадок (для летнего вида).

№ образца	Марка топлива	Температура, °С		
		помутнения, Тп	предельной фильтруемости, Тф	застывания, Тз
1	ДТ-Л-0,05-62	-16	-16	-24
2	ДТ-Л-0,05-62	-11	-13	-23
3	ДТ-Л-0,05-62	-9	-9	-18
4	ДТ-Л-0,05-62	-5	-6	-12
5	ДТ-Л-0,05-62	-5	-6	-14
6	ДТ Евро	-9	-10	-16
7	ДТ Евро	-13	-14	-23
8	ДТ Евро	-11	-13	-20

Для эксплуатации дизельного топлива в холодный период заводами – производителями применяются различные депрессорные присадки. Например, Hi-Gear Diesel Antigel -56° , ДДП-Антигель, Dodiflow 5416. Их влияние проявляется в способности диспергировать микрочастицы молекул парафинов и препятствовать их соединению в ассоциаты, тем самым обеспечивать подвижность ДТ при низких температурах. Добавление [депрессорных присадок](#) производится при температуре выше температуры помутнения топлива, оптимальной является температура не ниже +10°C.

Во время исследования низкотемпературных свойств ДТ с присадками было выяснено, что температура помутнения и температура фильтруемости могут значительно различаться между собой: от 5 до 20 градусов. Температура застывания при этом понижается на 15 - 25 градусов. Добавление депрессорной присадки к летнему виду ДТ (образцы № 4,5) в количестве 0,075% понижает температуру помутнения до минус 17 °С, предельную температуру фильтруемости до минус 26 °С, а температуру застывания до минус 42 °С. В таблице 2 представлены результаты исследований температурных свойств для зимнего вида дизельного топлива различных марок.

Таблица 2 Температурные свойства зимнего вида дизельного топлива

№ образца	Марка топлива	Температура, °С		
		помутнения, Тп	предельной фильтруемости, Тф	застывания, Тз
1	ДТ-Л + 0.075%	-17	-26	-42
	ДТ-З-0.05-35	-14	-34	-52
2	ДТ-З-0.05-35	-15	-33	-54
3	ДТ-З-0.05-53	-26	-30	-39
4	ДТ-З-0,05-35	-25	-34	-48
5	ДТ-З-0,05-35	-27	-38	-54
6	ДТ Евро	-20	-27	-40
7	ДТ-З-0.05-35	-11	-27	-40
8	ДТ-З-0.05-35	-24	-39	-44

При сопоставлении результатов, полученных на двух разных приборах, упомянутых выше, было выяснено, что экспресс-метод для большинства образцов не дает достоверных результатов по температуре застывания дизельного топлива с присадками. Согласно значению на индикаторе прибора ИННП отображалась температура застывания ДТ, так как образец становился очень мутным. Однако при визуальном контроле выяснилось, что температура еще не достигнута, топливо становилось очень вязким, но не теряло подвижности. Потребовалось дополнительное исследование на установке, обеспечивающей арбитражный метод измерения. При сравнении данных по двум приборам разница в температурах застывания достигала 10-12 градусов. Из этого следовало, что низкотемпературные характеристики ДТ с депрессорными присадками необходимо определять только арбитражным методом исследования. Экспресс-метод допустим для определения ДТ летнего вида, не содержащего депрессорных присадок. На основании полученных данных по низкотемпературным свойствам дизельных топлив, реализуемых и применяемых в области и учитывая средние температуры в зимний период сформулирован основной тезис по использованию дизельного топлива. Для стабильной работы техники в зимний период наиболее предпочтительны низкотемпературные характеристики в диапазоне температур по фильтруемости минус 27÷ минус 34. ДТ должно использоваться при температуре окружающего воздуха выше Тф на 5 °С.

Авторы статьи:

Иголинская
Марина Александр-

Данцевич
Галина Викторовна

ровна
- начальник лабора-
тории, к.т.н., доцент ФБУ
«Кемеровский
ЦСМ»

- ведущий инженер
испытательной
лаборатории ФБУ
«Кемеровский
ЦСМ»

УДК 622.323+628.33

У.Ж. Джусипбеков, Г.О. Нургалиева, З.К. Баяхметова, А.С. Таубаева

ОПЫТНО-ПРОМЫШЛЕННЫЕ ИСПЫТАНИЯ ТЕХНОЛОГИИ ОЧИСТКИ ВОДЫ ОТ НЕФТИ КОМПОЗИЦИОННЫМИ МАТЕРИАЛАМИ

Развитие нефтедобывающей, нефтеперерабатывающей и нефтехимической отраслей приводит к резкому повышению потребности в воде для производственных нужд и соответствующий рост количества сточных вод. Поэтому обеспечение эффективной очистки сточных вод от нефтяных загрязнений и организация замкнутых циклов водоснабжения в промышленном производстве является актуальной задачей. Известны различные методы очистки сточных вод от нефти: механические, физико-химические, химические и биохимические [1-5]. Например, механические методы очистки удаляют только плавающую нефть и нефтешламы, при этом эмульгированная и растворенная нефть не извлекается, поэтому такая очистка не эффективна. К физико-химическим методам очистки сточных вод относятся коагуляция, флотация, сорбция, экстракция, обратный осмос, электродиализ, ионообмен и др. Физико-химические методы очистки предполагают введение в очищаемую воду химических реагентов, способствующих укрупнению эмульгированных частиц в результате их взаимодействия и объединения в агрегаты. В этом случае происходит загрязнение очищаемой сточной воды шламами. Химические методы очистки позволяют полностью очистить воду от нефти и нефтепродуктов. Однако, в результате химических реакций возможно образование еще более токсичных веществ, чем углеводороды нефти. Применение биологического метода способствует наиболее глубокой очистке сточных вод от нефтяного загрязнения, но процессы биологического окисления углеводородов протекают медленно. Этот метод применим только при низкой концентрации нефти, при строгом соблюдении температуры и рН-среды. Кроме того, необходимость поддержания температуры воды выше 18-20°C в биопрудах и аэротенках требует материальных и финансовых затрат. Обычно очистку сточных вод от нефти осуществляют комбинированием различных методов. Выбор метода зависит от многих факторов: количество сточных вод различных видов, их расходы, возможность и экономическая целесообразность извлечения примесей из сточных вод, требования к качеству очищенной воды при ее использовании для повторного и оборотного водоснабжения и сброса в водоем, мощность водоема, наличие районных или городских очистных сооружений.

Анализ научно-технической и патентной литературы показал, что существуют и применяются различные способы очистки сточных вод от нефти. Однако техническая реализация этих методов требует значительных материальных затрат и имеют существенные недостатки. Практически нет технологий, которые стабильно могли бы доводить содержание нефтепродуктов в сточных водах до требуемого значения. Поэтому разработка высокоэффективных и не дорогих способов очистки сточных вод от нефти является актуальной проблемой.

В Институте химических наук им. А.Б.Бектурова разработана технология очистки нефтезагрязненных вод композиционными материалами на основе бурых углей Казахстана. На укрупненной установке наработаны опытные образцы композиционных материалов в виде таблетки разных размеров. На модельных системах «вода – нефть» и «вода – нефтепродукты» установлены влияние количество препаратов ГКМ-1а и ГКМ, концентрации нефти, продолжительности процесса на степень очистки воды. Создана лабораторная установка процесса очистки воды от нефти, которая состоит из сборника сточной воды, емкости для обессоливания нефти, реактора для очистки воды от нефти сорбентом, узла для регенерации отработанного сорбента и из сборника очищенной воды. В лабораторных условиях определены оптимальные условия процесса очистки воды от нефти месторождения «Жыланкабак» (Атырауская обл.) после ее обессоливания с использованием композиционных материалов.

На промышленной площадке ННТ «Жамансор» ПФ «ОрдабасыМунайГаз» месторождения «Жыланкабак» (Атырауская обл.) отработаны технологические режимы очистки воды от нефти после ее обессоливания. Проведенные испытания показали, что степень очистки воды от нефти зависит от количества препаратов ГКМ и ГКМ-1а (0,05-2,5 мас.ч) и концентрации нефти (100÷3000 мг/л). Процесс сорбции осуществлялся при температуре 20° С в течение 30 мин, при этом препараты использовались в виде таблеток размером 1,5 см при толщине сорбента ГКМ 2,5 мм, а ГКМ-1а – 3,0 мм. Результаты проведенных работ приведены в таблице.

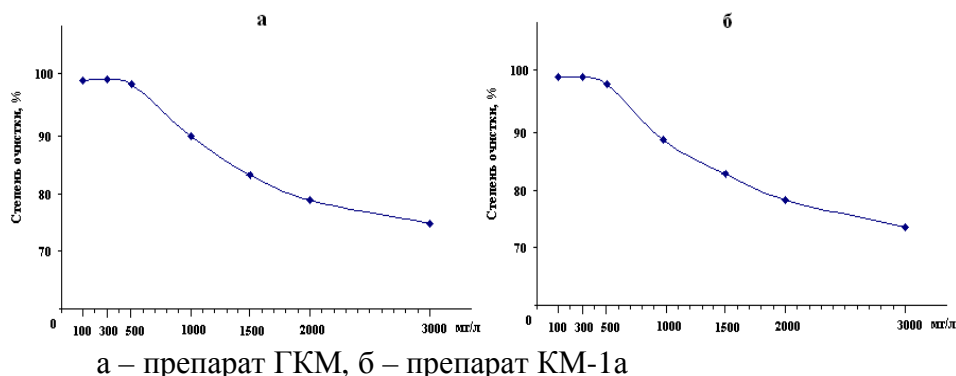
Анализ полученных в ходе испытаний данных (таблица) свидетельствует, что эффективность препаратов ГКМ и ГКМ-1 в качестве сорбента возрастает при увеличении их количества. Например, при концентрации нефти 500 мг/л и использовании препарата ГКМ и ГКМ-1а в количестве 0,05 мас.ч. степень очистки воды от нефти составляет 92,01 и 91,82%, а при повышении их количества до 2,5 мас.ч. степень очистки воды достигает 99,71 и 99,40% соответственно.

Таблица. Влияние количества препарата ГКМ и ГКМ-1а на степень очистки воды от нефти

Количество препарата, мас.ч	Количество сорбированной нефти, г	Степень очистки, %
препарат ГКМ		
0,05	0,0920	92,01
0,10	0,0935	93,49
0,50	0,0965	96,51
1,00	0,0989	98,94
1,50	0,0990	99,03
2,00	0,0994	99,42
2,50	0,0997	99,71
препарат ГКМ-1а		
0,05	0,0918	91,82
0,10	0,0932	93,18
0,50	0,0963	96,34
1,00	0,0980	98,05
1,50	0,0988	98,82
2,00	0,0991	99,10
2,50	0,0994	99,40

Представленные на рисунке результаты показывают, что повышение концентрации нефти в сточной воде от 100 до 3000 мг/л приводит к снижению степени очистки воды. Так, при применении препаратов ГКМ и ГКМ-1а в количестве 1,0 мас.ч. при концентрации нефти 100 мг/л степень очистки воды составляет 99,63% (рис. а) и 99,32%

(рис.б) соответственно, а при увеличении ее концентрации до 3000 мг/л степень очистки уменьшается соответственно до 74,80 и 73,09%. Вероятно, в указанных условиях поры препаратов ГKM и KM-1a заполняются нефтью и их сорбционная способность уменьшается.



а – препарат ГKM, б – препарат KM-1a
Рис. Зависимость степени очистки воды от концентрации нефти

Таким образом, разработана технология очистки нефтезагрязненных вод композиционными материалами на основе бурых углей Казахстана, в лабораторных условиях отработаны оптимальные условия процесса. На промышленной площадке ННТ «Жамансор» месторождения «Жыланкабак» (Атырауская обл.) на укрупненной установке проведены опытно-промышленные испытания предложенной технологии. В ходе проведенных работ установлено, что при использовании препаратов ГKM и KM-1a степень очистки воды от нефти составляет 99,71 и 99,40%. Опытно-промышленные испытания показали возможность использования композиционных материалов на основе бурых углей Казахстана для очистки нефтесодержащих сточных вод.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Захаров, С.Л. Очистка сточных вод нефтебаз // Экология и промышленность России, 2002. – № 2. – С.17– 19.
2. Электрофлотационная технология очистки сточных вод, содержащих нефтепродукты / Ю.И. Капустин [и др.] // Химическая промышленность, 2000. – № 7. – С. 53-56.
3. Набаткин, А.Н. Применение сорбентов для ликвидации нефтяных разливов / А.Н. Набаткин, В.Н. Хлебников // Нефтяное хозяйство, 2000. – № 11. – С. 61-67.
4. Каменщиков, Ф.А. Удаление нефтепродуктов с водной поверхности и грунта / Ф.А. Каменщиков, Е.И. Богомольный. – М.: Ижевск, 2006. – 528 с.
5. Кобызева, Н.В. Использование иммобилизованной микрофлоры для очистки сточных вод от нефтепродуктов / Н.В. Кобызева, А.Г. Гатауллин, Н.Н. Симицев // Вода и экология: проблемы и решения, 2008. – № 1. – С. 74-89.

Авторы статьи:

У.Ж. Джусипбеков
АО «Институт
химических наук
им.А.Б.Бектурова»

Нургалиева
Гулзипа Орынтаевна,
АО «Институт
химических наук
им.А.Б.Бектурова»

З.К. Баяхметова,
АО «Институт
химических наук
им.А.Б.Бектурова»

А.С. Таубаева,
АО «Институт
химических наук
им.А.Б.Бектурова»

УДК 66.074.396.5:661.471

Г.И. Гринь, В.А. Пономарёв

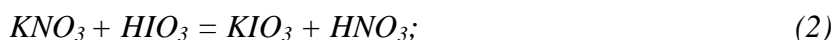
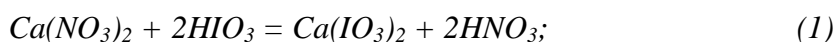
ТЕХНОЛОГИЯ ИЗВЛЕЧЕНИЯ ЙОДА ИЗ РАСТВОРОВ $\text{HNO}_3\text{-N}_2\text{O}_4\text{-H}_2\text{O-I}_2\text{-HIO}_3$

Развал советского военно-промышленного комплекса привёл кроме всего прочего к тому, что на пространствах бывшего советского блока скопилось значительное количество высокотоксичных и химически агрессивных отходов на основе концентрированной нитратной кислоты и оксидов азота, нуждающихся в срочной утилизации. Переработка таких систем осложнена наличием в их составе, кроме концентрированной нитратной кислоты и оксидов азота, ингибитора коррозии (йода). Что вызывает потребность в разработке технологии предварительного извлечения йода из системы.

Такое извлечение может быть осуществлено различными способами, при которых получается либо молекулярный I_2 , либо HIO_3 , или оба продукта. [1]

В случае ректификации паровая фаза будет обогащена нитратной кислотой с образованием N_2O_5 , а кубовый остаток HIO_3 и I_2O_5 .

Связывание образовавшихся соединений йода целесообразно проводить с помощью азотнокислых солей кальция и калия. [2] Такая целесообразность вытекает из образования, в ходе взаимодействия с последними, труднорастворимых соединений по реакциям:



Принципиальная технологическая схема извлечения йода из системы на основе концентрированной нитратной кислоты и оксидов азота представлена на рис.1.

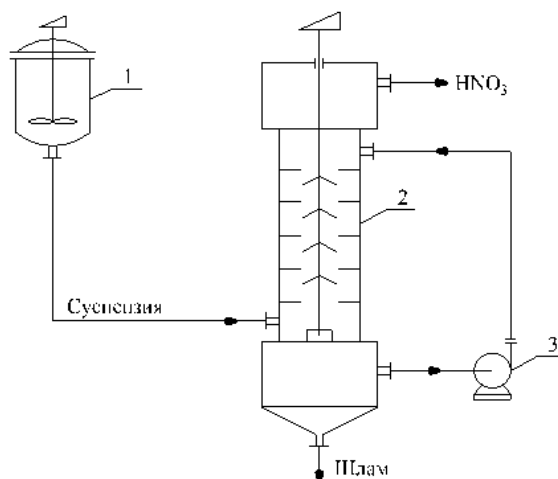


Рис. 1 – Принципиальная технологическая схема извлечения йода из системы на основе концентрированной нитратной кислоты и оксидов азота

1 – реактор для приготовления суспензии; 2 – дифференциально-контактный тепло-массообменный аппарат; 3 – циркуляционный насос.

В предложенной схеме в реакторе 1 при протекании реакций (1; 2) получается суспензия, которая направляется в дифференциально-контактный тепло-

массообменный аппарат (рис. 2), где происходит активация возбуждённых молекул (при избытке $(\text{Ca}(\text{NO}_3)_2)$ за счёт энергии от вращающихся конических диспергирующих дисков движущемуся потоку. При необходимости дальнейшей интенсификации процесса выделения йода в схему включается насос для рецикла взаимодействующих потоков.

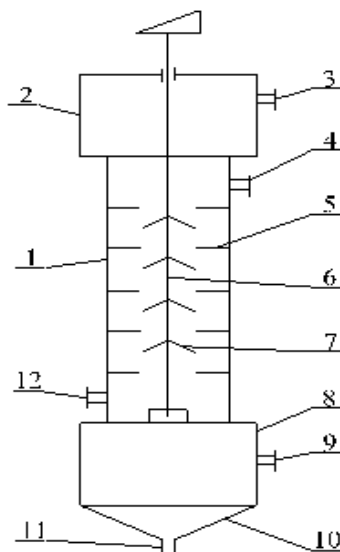


Рисунок 2 – Дифференциально-контактный тепло-массообменный аппарат (ДКТМА)

ДКТМА состоит из цилиндрического корпуса 1, верхней 2 и нижней 8 с коническим днищем отстойных зон. Корпус 1 снабжён: вращающимся валом 6, проходящим по оси аппарата, на валу закреплены конусные диспергирующие диски 7 с радиальными прорезями, высота корпуса аппарата секционирована неподвижными кольцевыми перегородками 5, которые делят высоту на камеры интенсивного дробления (разделения) и коалесценции противоположно движущихся фаз, в верхней и нижней частях цилиндрического корпуса расположены патрубки: 4 – для входа циркуляционного потока и 12 – для входа суспензии из реактора в рабочую зону ДКТМА. В верхней отстойной зоне расположен патрубок 3 для выхода лёгкой фазы. В нижней отстойной зоне расположены патрубки: 9 – для забора раствора на циркуляцию, 11 – для удаления шлама.

Основные достоинства таких аппаратов: простота конструкции перемешивающего устройства, малый расход подводимой энергии извне, простота обслуживания, низкая чувствительность к твердым примесям.

Несмотря на небольшую степень образования йодата кальция и особенно калия при создании определенных условий процесса извлечения йода из системы на основе нитратной кислоты и оксидов азота, можно достичь существенных результатов за счёт активации выделения йода и разделения контактируемых масс (так для $\text{Ca}(\text{IO}_3)_2$ она составила 6,08 %). В конечном итоге она определяется избытком расходных солей, временем протекания процесса, температурой и концентрацией компонентов, входящих в систему.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1 Созонтов В.Г., Кармазін У.Г., Мітронов А.П., Саломашина С.О. «Виділення йоду з водних розчинів азотної кислоти», журнал «Хімічна промисловість України» - 1999 №4: С.19-23

2 Созонтов В.Г. «Кінетика виділення йоду з водних розчинів азотної кислоти та оксидів азоту», журнал «Хімічна промисловість України» - 1999 №5: С. 15-18

Авторы статьи:

Пономарёв Владимир
Александрович
Инженер АО «Северодонецкий
ОРГХИМ» Украина,
Луганская обл.

Гринь Григорий Иванович
- проректор Национального
технического университета
«Харьковский политехнический
институт», д.т.н., проф

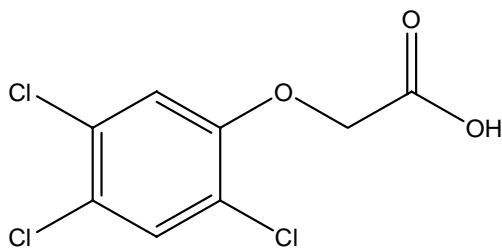
УДК 544.52+544.526.2+547.32

М.П. Юркова, И.П. Поздняков, В.П. Гривин, В.Ф. Плюснин

**ФОТОЛИЗ ГЕРБИЦИДА 2,4,5-ТРИХЛОРФЕНОКСИУКСУСНОЙ
КИСЛОТЫ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ**

Методом наносекундного лазерного импульсного фотолиза исследована фотодеградация гербицида 2,4,5-трихлорфеноксиуксусной кислоты (2,4,5-Т) в водных растворах. Показано, что в первичном фотохимическом акте происходит одно- и двухфотонная ионизация гербицида с образованием пары гидратированный электрон – катион-радикал.

2,4,5-трихлорфеноксиуксусная кислота (2,4,5-Т) является одним из широко применяемых гербицидов в сельском хозяйстве [1, 2]. 2,4,5-Т, как производное 2,4,5-трихлорфенола, является токсичным веществом, и его поступление в водоемы ведет к ухудшению качества питьевой воды [1]. Фотохимический метод является одним из



2,4,5-Т

перспективных подходов к очистке водных систем от токсичных органических веществ [3].

Данная работа посвящена изучению фотохимии 2,4,5-Т в водных растворах методом наносекундного лазерного (266 нм) импульсного фотолиза. Основное внимание уделено изучению первичных фотохимических стадий и определению активных промежуточных частиц в фотодеградации гербицида.

В литературе описаны стационарный фотолиз водных растворов [2] и фотокаталитическое разложение 2,4,5-Т в присутствии диоксида титана [3, 4] с образованием основных продуктов фотодеградации: различных хлорфенолов и продуктов окисления и гидролиза ацетильной группы. Эксперименты по импульсному фотолизу 2,4,5-Т ранее не проводились.

2,4,5-трихлорфеноксиуксусная кислота ("Sigma-Aldrich", > 97%) была использована без дополнительной очистки. Эксперименты проводились в слабощелочных водных растворах (pH 9-10) в диапазоне концентраций кислоты 10^{-5} – 10^{-3} моль/литр. Концентрации 2,4,5-Т вычисляли, используя коэффициент экстинкции $\epsilon = 2340 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ($\lambda = 289 \text{ nm}$). Для измерения pH образцов использовали pH-метр "Анион-4100".

УФ-спектры поглощения записывались на спектрофотометре Agilent 8453 ("Agilent Technologies"). Для стационарного фотолиза использовалась ртутная лампа среднего давления (ДРШ-500) с водным и хлорным фильтрами для выделения линий 313 и 254 нм. Эксперименты по лазерному импульсному фотолизу проводились на ранее описанной [5] установке с возбуждением четвертой гармоникой (266 нм) неодимового лазера LS-2137U производства ООО "Лотис ТИИ" (длительность импульса 5–6 нс,

энергия в импульсе 1–20 мДж). Временное разрешение установки составляло 50 наносекунд.

Все эксперименты проводили в кювете с длиной оптического пути 1 см в насыщенных кислородом или аргоном водных растворах при температуре 298 К и атмосферном давлении.

Импульсное возбуждение обескислороженных водных растворов 2,4,5-Т (266 нм) приводит к появлению промежуточного поглощения, состоящего из двух полос с максимумами в районе 500 и 720 нм (рис. 1а), которые исчезают с существенно различающимися скоростями (рис. 1б), это указывает на образование двух интермедиатов (1), что является типичной ситуацией в фотохимии фенолов и хлорфенолов в водных растворах [6, 7]. Из работ по импульсному радиолизу известно, что широкая полоса с максимумом на 720 нм принадлежит поглощению гидратированного электрона (e_{aq}^- , $\epsilon^{720} = 2.27 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) [8, 9].

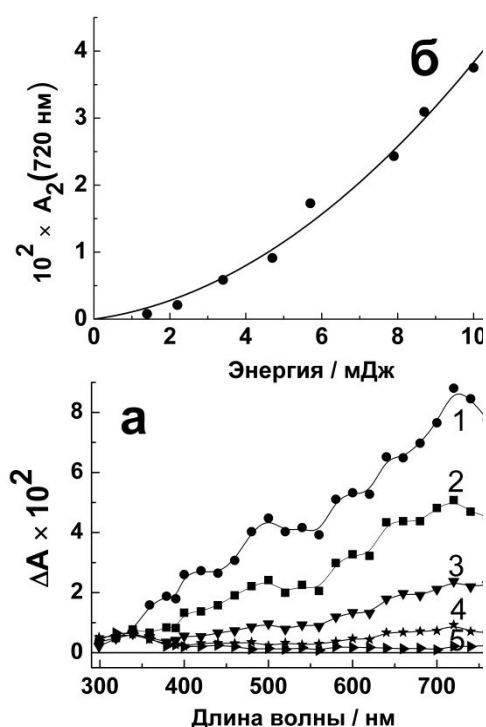


Рис. 1. (а) Спектры промежуточного поглощения, зарегистрированные через 0.05 (1), 0.4 (2), 1.6 (3), 4 (4) и 48 (5) мкс после лазерного возбуждения 2,4,5-Т ($4 \times 10^{-5} \text{ M}$); (б) Зависимость величины начального поглощения гидратированного электрона на 720 нм, рассчитанная по выражению (4) от интенсивности лазерного импульса

Следует отметить, что для катион-радикала 4-хлоранизола, близкого аналога 2,4,5-Т – в литературе приводится максимум полосы поглощения равный 475 нм [6], что хорошо согласуется с наблюдаемым максимумом поглощения $[\text{ArOAc}]^{+\bullet}$ ($\approx 490 \text{ nm}$).

На рис. 2а, б представлены кинетические кривые гибели промежуточного поглощения на 480 и 720 нм при разной начальной интенсивности возбуждающего им-

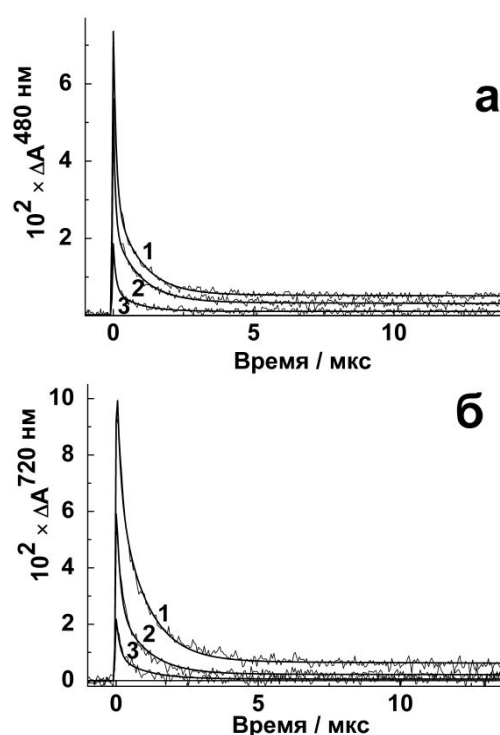


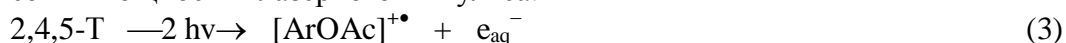
Рис. 2. Кинетические кривые на 480 (а) и 720 (б) нм. (1-3) – 9.7, 6.5 и 4.7 мДж/импульс. Гладкие кривые – глобальная обработка по формуле (3) с временами 130 нс и 1 мкс. $[2,4,5\text{-T}] = 1.7 \times 10^{-4} \text{ M}$

пульса. Данные кривые хорошо аппроксимируются биэкспоненциальной зависимостью (2), что позволяет определить характерные времена жизни катион-радикала ($\tau_1 = 130$ нс) и гидратированного электрона ($\tau_2 = 1$ мкс).

$$\Delta A = A_1 \exp(-t/\tau_1) + A_2 \exp(-t/\tau_2) + A_3 \quad (2)$$

Основными каналами гибели гидратированного электрона в обескислороженных растворах могут являться захват 2,4,5-Т с образованием анион-радикала и рекомбинация с катион-радикалом с регенерацией исходного соединения. Так как концентрация последней частицы много меньше начальной концентрации кислоты, то реакцией рекомбинации можно пренебречь и оценить константу скорости захвата гидратированного электрона гербицидом ($k = (\tau_2[2,4,5\text{-Т}])^{-1} \approx 7 \times 10^9 \text{ М}^{-1}\text{с}^{-1}$). Катион-радикал 2,4,5-Т, по-видимому, подвергается гидролизу молекулой воды с образованием долгоживущего феноксильного радикала, поглощение которого соответствует долгоживущей компоненте A_3 (рис. 1а, б). Используя характерное время жизни катион-радикала (130 нс) и концентрацию растворителя, можно оценить константу скорости гидролиза ($k \approx 1.4 \times 10^5 \text{ М}^{-1}\text{с}^{-1}$). Можно предполагать, что феноксильный радикал гибнет в реакции с анион-радикалом 2,4,5-Т с образованием конечных продуктов фотолиза 2,4,5-Т.

Выход интермедиатов демонстрирует нелинейную зависимость от интенсивности возбуждающего импульса (рис. 1б), что указывает на вклад двухфотонной ионизации при высоких мощностях лазерного импульса.



Аппроксимация экспериментальных данных (рис. 1б) по выходу гидратированного электрона на 720 нм по формуле (4):

$$\Delta A = a \times I + b \times I^2 \quad (4)$$

позволяет оценить квантовый выход однофотонной фотоионизации 2,4,5-Т, $\phi(266 \text{ нм}) = 2.3 \times 10^{-3}$. Наблюдаемый квантовый выход фотоионизации равен 0.03 при энергии возбуждения 0.23 Дж/см^2 (рис. 1б) [10].

Лазерное УФ возбуждение 2,4,5-трихлорфенокиуксусной кислоты в водных растворах приводит к одно- и двухфотонной ионизации гербицида с образованием пары гидратированный электрон – катион-радикал. В обескислороженных растворах гидратированный электрон гибнет в реакции захвата исходным соединением, катион-радикал гидролизуетсся водой с образованием долгоживущего феноксильного радикала.

Работа выполнена при финансовой поддержке грантов РФФИ №№ 09-03-00330-а, 11-03-00268-а и Программы международных интеграционных проектов СО РАН 2009 – 2011 гг. (грант № 70).

Список литературы

4. Encyclopaedia of Occupational Health and Safety, 4th ed. / Ed. by Jeanne Mager. N.Y.: Stelman, 1998. Vol. 4. 287 p.
5. Crosby D. G., Wong A. S. // J. Agric. Food Chem. 1973. I. 21 (6). P. 1052-1054.
6. Tanaka K., Reddy K.S.N. // Applied Catalysis B: Environmental. 2002. I. 39. P. 305–310.
7. Barbeni M., Morello M., Pramauro E., Pelizzetti E., Vincenti M., Borgarello E. and Serpone N. // Chemosphere. 1987. Vol. 16, I. 6. P. 1165-1179.
8. Pozdnyakov I.P., Plyusnin V.F., Grivin V.P., Vorobyev D.Y., Bazhin N.M., Vauthey E. // J. Photochem. Photobiol. A:Chem. 2006. Vol. 181, № 1. P. 37-43.
9. Da Silva J. P., Jockusch S., Martinho J. M. G., Ottaviani M. F., Turro N. J. // Org. Lett. 2010. I. 12. P. 3062-3065.
10. Gadosy T. A., Shukla D., Johnston L. J. // J. Phys. Chem. A. 1999. I. 103. P. 8834-8839.

11. Buxton G.V., Greenstock C.L., Helman W.P., Ross A.B. // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1998. I. 17. P.513-887.
12. Hare P.M., Price E.A., Bartels D.M. // J. Phys. Chem. A. 2008. I. 112. P. 6800-6802.
13. М.П. Юркова, И.П. Поздняков, В.П. Гривин, В.Ф. Плюснин. // ХИУР. 2011. Т. 19. С. 705-710.

Авторы статьи:

Юркова	Поздняков	Гривин	Плюснин
Мария Павловна	Иван Павлович	Вячеслав Павлович,	Виктор Федорович
инженер Института химической кинетики и горения СО РАН	к.х.н., с.н.с. Института химической кинетики и горения СО РАН	к.ф.-м.н., с.н.с. Института химической кинетики и горения СО РАН	д.х.н., проф., зав. лаб. фотохимии, Институт химической кинетики и горения СО РАН

УДК 54.116; 629.4.014

А.А. Каськов, А.Р. Богомолов, Е.И. Кагакин

РАЗРАБОТКА СОСТАВА РЕАГЕНТА ДЛЯ ПРЕДОТВРАЩЕНИЯ СМЕРЗАНИЯ УГЛЯ

Для борьбы с примерзанием и смерзанием углей при хранении и транспортировании в России и за рубежом применяют различные технологические приемы, например, обезвоживание и сушку путем смешивания перед отгрузкой влажных углей с сухим, ворошение влажных углей, начинающих смерзаться, а также обогреваемые транспортные средства. При перегрузках углей с одного вида транспорта на другой, перед выгрузкой у потребителей угли в вагонах размораживают в обогреваемых гаражах-теплицах, либо механически воздействуют на смерзшиеся угли в вагонах с помощью бурорыхлительных, виброударных машин, землеройной техники. Широко применяют и химические средства для обработки внутренних поверхностей вагонов перед погрузкой угля и для обработки массы угля в период его погрузки в вагоны. Этот метод борьбы с примерзанием и смерзанием углей обладает существенными преимуществами по сравнению с механическими и тепловыми методами, требующими значительных материальных и энергетических затрат. При этом, важно создание и применение эффективной низко застывающей профилактической смазки-антифриза.

Целью данной работы является разработка низко застывающей профилактической смазки на основе продуктов вторичных процессов нефтепереработки и отходов или побочных продуктов химических производств, которую можно использовать для предотвращения смерзания угля при транспортировке в условиях температур ниже -30°C .

Для создания низко застывающей профилактической смазки-антифриза, удовлетворяющей условию сохранения текучести при температуре не выше -30°C и обладающей удовлетворительными адгезионными свойствами, были составлены различные композиции, включающие в себя парафинистые отходы нефтепереработки и растворители, имеющие низкие температуры застывания. Была изучена текучесть индивидуальных компонентов в диапазоне температур от -35°C до $+15^{\circ}\text{C}$.

С использованием компонентов, удовлетворяющим заданным условиям были разработаны рецептуры нескольких композиций антифризов и проведены исследования текучести этих композиций в диапазоне температур от -35°C до $+15^{\circ}\text{C}$.

Для исследования способности приготовленных антифризов предотвращать примерзание угля к стенкам металлических вагонов использовали стальные модели полувагонов. Для испытаний использовали уголь ОАО ОФ «Междуреченская». Для определения влияния влажности угля на эффективность действия антифриза использовали уголь с разным влагосодержанием, для чего были приготовлены образцы угля с влагосодержанием 8,3%, 9,5%, 10,3%.

Композиции наносились на стенки моделей полувагонов в количестве 3мл на один полувагон. После засыпки угля полувагоны помещались в морозильную камеру, где выдерживались при температуре -37°C в течении 24ч. Затем полувагоны устанавливались в опрокидыватель, где под ударным воздействием на стенку полувагона производилась разгрузка угля. Определялось количество ударных воздействий на стенку полувагона необходимых для полного освобождения его от угля.

В результате проведенных исследований более десятка композиций, для использования на углеобогатительной фабрике «Междуреченская» рекомендовано три.

Предлагаемые композиции создают устойчивую пленку на стенках полувагонов, не стекая на дно. Уголь при выгрузке в модели опрокидывателя выходит небольшими рыхлыми комками.

Авторы: Каськов Андрей Александрович, ведущий электроник технического отдела
КузГТУ, г. Кемерово

Богомоллов Александр Романович, с.н.с., д.т.н., ИТ СО РАН, г. Новосибирск
Кагакин Евгений иванович, профессор, д.х.н., КузГТУ, г. Кемерово

УДК 614.72

Т.З.Ахверди, Е.Н. Ефременко

РЕШЕНИЕ ВОПРОСА ОЧИСТКИ ВОЗДУХА НА ПРОМЫШЛЕННЫХ ПРЕДПРИЯТИЯХ

Вопрос о воздействии человека на атмосферу находится в центре внимания специалистов и экологов различных стран мира, в том числе СНГ. И это не случайно, так как решение крупнейших экологических проблем современности — «парниковый эффект», нарушение озонового слоя, выпадение кислотных дождей — должно объединить учёных различных стран на информационном поле, обеспечивающем обмен информацией о современных технологических решениях.

Главные загрязнители (поллютанты) атмосферного воздуха, образующиеся в процессе производственной и иной деятельности человека — диоксид серы (SO_2), оксид углерода (CO) и твердые частицы. На их долю приходится около 98% в общем объеме выбросов вредных веществ. Помимо главных загрязнителей в атмосфере городов и поселков обнаруживается еще более 70 веществ, способных нанести вред здоровью человека, среди которых — формальдегид, фтористый водород, соединения свинца, аммиак, фенол, бензол, сероуглерод и др. Однако именно концентрации главных загрязнителей (диоксида серы и др.) наиболее часто превышают допустимые уровни во многих городах Азербайджана. При этом основными источниками загрязнения атмосферного воздуха на территории Азербайджана являются следующие отрасли: теплоэнергетика (тепловые электростанции, промышленные и городские котельные и др.), пред-

приятия черной металлургии, нефтедобычи и нефтехимии, автотранспорт, предприятия цветной металлургии и производство стройматериалов. Так при выплавке 1 т стали в атмосферу попадают твердые частицы (0,04 т), оксиды серы (0,03 т) и оксид углерода (до 0,05 т), а также в небольших количествах такие опасные загрязнители, как марганец, свинец, фосфор, мышьяк, пары ртути и др. [1]. В процессе сталеплавильного производства в атмосферу выбрасываются парогазовые смеси, состоящие из фенола, формальдегида, бензола, аммиака и других токсичных веществ. На разнообразных химических производствах атмосферный воздух загрязняют оксиды серы, соединения фтора, аммиак, нитрозные газы (смесь оксидов азота), хлористые соединения, сероводород, неорганическая пыль и т. п.).

Выхлопные газы двигателей внутреннего сгорания (особенно карбюраторных) содержат огромное количество токсичных соединений — бенз(а)пирена, альдегидов, оксидов азота и углерода. Отмечено загрязнение воздуха при сжигании мусорных свалок и горении пород в отвалах (терриконах).

Загрязнение атмосферного воздуха воздействует на здоровье человека и на окружающую среду различными способами — от прямой и немедленной угрозы до медленного и постепенного разрушения различных систем жизнеобеспечения организма.

Сеть мониторинга качества атмосферного воздуха состоит из 26 наблюдательных пунктов, которые находятся в 8 промышленно развитых городах: Азербайджана: Баку, Сумгаит, Гянджа, Мингечевир, Али-Байрамлы, Нахчыван, Лянкарань, Шеки. В этих городах действуют лаборатории мониторинга атмосферного воздуха, отбор проб которого производится 3 раза в сутки. В этих пробах определяются следующие загрязняющие вещества: твердые взвешенные частицы (пыль), сернистый газ, оксиды углерода, оксиды азота, сульфид водорода, сажа, ртуть, аммиак, хлор газообразный, фурфурол, хлористый водород, фтористый водород, серная кислота и растворимые сульфаты, фенолы. Данные о загрязнении атмосферного воздуха заносятся в компьютерные базы данных и ежемесячно поступают в компьютерный вычислительный центр, где обрабатывается и сохраняется многолетняя информация.

По данным официальных источников воздушное загрязнение в Азербайджане составляет 1 325 тыс. т, из которых 879 00 т приходится на долю стационарных источников, а оставшаяся часть — на мобильные источники. Стационарные источники выбрасывают в атмосферу 730 тыс. т CO, 23 тыс. т SO, 32 тыс. т NO и 19 тыс. т летучих органических гидрокарбонатов. Большинство промышленных выбросов в Азербайджане сконцентрировано в городах Баку, Сумгаит, Гянджа и Мингечаур.

Одним из перспективных направлений по снижению газового и теплового загрязнения воздушного бассейна является устранение причин появления вредных выбросов путем активного воздействия на процессы их образования. Как было указано выше, источниками вредных выбросов являются производные химических веществ, соединений и элементов, содержащихся как в атмосферном воздухе, так и в ископаемом топливе. В связи с этим качественное и количественное снижение опасных элементов, веществ и соединений в дымовых газах может быть достигнуто: 1) путем уменьшения количества вредных составляющих в исходных топливе и воздухе, участвующих в процессе горения; 2) организацией процесса сгорания топлива, при котором разности локальных температур сгорания топлива по объему горения были бы минимальными, а температура в локальных зонах объема горения была бы выровнена; 3) изменением объема горения; 4) подачей в зону горения минимально возможного количества воздуха из атмосферы с температурой подогрева, при которой количество кислорода в его составе наибольшее.

В реальных условиях изменение механизмов формирования опасных загрязнителей воздушного бассейна в зоне горения может быть достигнуто реализацией сле-

дующих мероприятий: 1) совершенствованием технологического цикла топливоподготовки и внедрением в него таких новых технологических процессов обработки топлива, как струйно-кавитационная и роторно-пульсационная обработка, струйно-кавитационное смешение; 2) замещением части топлива, подаваемого в зону горения, морской или пресной водой, перекисями, серпентином, силицидом или другими присадками, которые в условиях высоких температур выделяют атомарный кислород, атомарный водород, гидроксильную группу и другие атомы, ионы или радикалы, являющиеся активными центрами, ускоряющими цепную реакцию горения; 3) насыщением кислородом топлива непосредственно перед его подачей в зону горения; 4) применением горелок с рассеянным микрофакельным горением.

Очистка уже образовавшихся промышленных газов также является одним из перспективных направлений, снижающих загрязненность воздуха, и включает в себя очистку газовых выбросов от оксидов углерода, азота, серы и взвешенных частиц адсорбционными, абсорбционными и каталитическими методами.

Для очистки газовых выбросов от CO_2 могут применяться следующие методы: а) абсорбция CO_2 водой. Это простой и дешевый способ, однако эффективность очистки мала, так как максимальная поглотительная способность воды – 8 кг CO_2 на 100 кг воды; б) поглощение CO_2 растворами моноэтаноламина; в) очистка цеолитами типа СаА. Молекулы CO_2 очень малы и для их извлечения из природного газа и удаления продуктов жизнедеятельности (влаги и CO_2) в современных экологически изолированных системах возможно использование молекулярных сит типа СаО.

Очистка газовых выбросов от СО может быть реализована через: а) дожигание на платино – палладиевом катализаторе; б) конверсию (адсорбционный метод).

В химической промышленности очистка от оксидов азота на 80% и более осуществляется в основном в результате их превращений на катализаторах, при этом используются: а) окислительные методы, которые основаны на: - реакции окисления оксидов азота с последующим поглощением водой и образованием HNO_3 ; - окислении озоном в жидкой фазе; - окислении кислородом при высокой температуре; б) восстановительные каталитические методы, которые основаны на восстановлении оксидов азота до нейтральных продуктов в присутствии катализаторов или под действием высоких температур в присутствии восстановителей.

Разложение оксидов азота до нейтральных соединений может происходить в потоке низкотемпературной плазмы. Этот процесс при более низких температурах в присутствии катализатора протекает в двигателях внутреннего сгорания. Присутствие восстановителей в зоне реакции (угля, графита, кокса) также понижает температуру реакции восстановления. При температуре 1000°C степень разложения NO в реакции $\text{C} + 2\text{NO} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{N}_2$ составляет 100%.

При температуре выхлопных газов автомобиля в двигателе внутреннего сгорания возможна адсорбция оксидов азота водными растворами щелочей и известью Са- CO_3 , а также адсорбция оксидов азота твердыми сорбентами (угли, торф, силикагели, цеолиты). Для очистки газовых выбросов от взвешенных частиц, в частности пыли, традиционно используются гравитационное осаждение; электростатическое инерционное соударение; прямой захват и диффузия. Все процессы очистки осуществляются с помощью специальных фильтров, скрубберов и т.д.

Комбинирование указанных методов может позволить осуществить комплексную очистку воздуха с достаточно высокой эффективностью, и поэтому их применение и дальнейшее усовершенствование привлекает к себе внимание исследователей в виду их большой актуальности и научно-практической значимости.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Дуганов Г.В. Охрана окружающей природной среды. / Под редакцией Г.В. Дуганова. - Киев: Выща школа, 1990. – 300 с.
2. Информационное агентство [«1news.az» //]
3. Стромберг Ф.В. Экология города. / Под ред. Ф.В.Стромберга. – К.: Либра, 2000. - 464 с.
4. Мухленов И.П. Основы химической технологии: Учебник для студентов хим.-технол. спец. вузов / И.П. Мухленов, А.Е. Горштейн, Е.С. Тумаркина; - М.: Высш. школа, 1991. - 463 с.
5. Носков А.С. Технологические методы защиты атмосферы от вредных выбросов на предприятиях энергетики. / А.С. Носков, З.П. Пай. - Новосибирск, СО РАН, ГПНТБ, 1996. -156 с.

Авторы статьи:

Ахверди Турана Захидовна - студентка каф. химической энзимологии Химический факультет МГУ имени М. В. Ломоносова	Ефременко Елена Николаевна. - д.б.н., ведущий научный сотрудник каф. химической энзимологии Химический факультет МГУ имени М. В. Ломоносова
---	---

УДК 628.345.9

Г. Агабейли, Ф. Векилова, Н. Дадашова, И. Муртузаева, Е.Н. Ефременко

ОЧИСТКА РЕЧНЫХ ВОД АРАКСА – ПУТЬ К ПРЕОДОЛЕНИЮ ЭКОЛОГИЧЕСКИХ ПРОБЛЕМ ХИМИЧЕСКОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

В настоящее время проблема загрязнения водной среды является очень актуальной в связи с развитием промышленности и увеличивающимся давлением антропогенного фактора.

В Азербайджанской Республике имеются 8400 крупных и мелких рек, при этом река Араз является одной из самых крупных рек Кавказа, которая берет своё начало на территории Турции, близ города Сабирабада, и далее впадает в реку Куру. Её протяженность составляет 1072 км, площадь бассейна - 102 тысяч квадратных километров.

В водах реки Араз с помощью различных аналитических методов установлено превышение в 100 раз нормы по содержанию ионов меди, молибдена и других тяжелых металлов. Результатом такого загрязнения отмечено исчезновение планктонных культур микроорганизмов в водах реки, характерных для этих вод, значительным образом обеднена микрофлора, процесс самоочищения остановлен, и отмечается постепенное превращение речного бассейна в «мертвую зону».

Установлено, что на участке реки Араз "Горадиш" содержание фенольных соединений и соединений меди превышает норму в 4,3 раза; на участке "Шахсевен-1" - фенолов в 3 раза, соединений меди - в 4 раза, а на участке "Бахрамтеп" содержание соединений меди и фенольных соединений, соответственно, превышает норму в 3 и 2 раза.

Вместе с этим необходима очистка воды реки Араз по двум основным причинам: для питьевой цели (для человека) и для других организмов (общая очистка).

Для очистки воды, поступающей из реки Араз, до питьевых стандартов апробируется использование процессов окисления, коагуляции и фильтрации при-

месей. Во время этих процессов железо, марганец, переходят в нерастворимые формы и задерживаются фильтром, происходит обесцвечивание и обеззараживание воды. Для окисления рассматривается применение озона - экологически чистого окислителя, имеющего ограниченное время жизни и представляющего собой активную форму обычного кислорода.

Современные экологически чистые комплексные методы очистки воды предполагают использование **мембранных методов очистки**, для получения максимальной степени очистки воды при минимальных габаритах и предельной технической простоте установки, минимальных эксплуатационных расходах и минимуме обслуживающего персонала. Наилучшие результаты достигаются при помощи ярко выраженного синергетического эффекта комбинации современных окислительных технологий с мембранными технологиями.

При окислении растворенных примесей до нерастворимых соединений и при коагуляции, стимулированной этим окислением, возникают хлопья и коллоидные частицы, эффективность фильтрации которых традиционными фильтрами невелика и зависит от скорости фильтрации. Это приводит к необходимости применения громоздкого оборудования, большого расхода воды для промывки фильтров и довольно часто приводит к колебаниям качества очистки воды.

Фильтрация этих частиц при помощи ультрафильтрационной мембраны, как оказалось, является самым простым и надежным способом механической очистки воды. Такой метод несопоставимо более эффективен, чем отстаивание, фильтрация или контактная коагуляция, так как размер фильтруемых частиц в этом случае на несколько порядков меньше. Это позволяет значительно уменьшить время процесса, габариты установки за счет надежной фильтрации всех фракций взвешенных и коллоидных частиц и увеличить эффективность самого процесса.

Другая важная особенность нашего подхода - это использование принципиально нового типа коагулянта, генерируемого непосредственно в очищаемой воде при помощи окисления растворимых солей двухвалентных металлов озоном. При озонировании металлы окисляются с образованием нерастворимых коллоидных частиц оксидов. В процессе роста коллоидных наноразмерных частиц, обладающих выраженным каталитическим эффектом, происходит захват и окисление растворенных органических и неорганических примесей.

Основными результаты применения описанной технологии является следующее: 1 - гарантированное отсутствие проскока применяемого коагулянта в очищенной воде (после окисления озоном до нерастворимой формы, полностью задерживаемой ультрафильтрационной мембраной); 2 - нечувствительность метода к pH и температуре воды, в отличие от традиционной коагуляции.

Авторы статьи:

Агабейли	Ефременко	Ф. Векилова,	Н. Дадашова,	И. Муртузаева
Гюнель Бахрам	Елена Николаевна			
гызы	- д.б.н., ведущий			
- студентка каф.	научный сотруд-			
химической энзи-	ник каф. химиче-			
мологии Химиче-	ской энзимологии			
ский факультет	Химический фа-			
МГУ имени М. В.	культет МГУ			
Ломоносова	имени М. В. Ло-			
	моносова			

УДК: 620.187:541.183.123

Э.М. Акберова, В.И. Васильева, А.А. Цхай, М.Д. Малыхин, Н.А. Кранина,
Е.А. Сирота

ИЗМЕНЕНИЕ СВОЙСТВ ПОВЕРХНОСТИ ИОНООБМЕННЫХ МЕМБРАН ПРИ ЭЛЕКТРОДИАЛИЗЕ ПОДЗЕМНЫХ ВОД БАССЕЙНА АРАЛЬСКОГО РЕГИОНА

Изменение эксплуатационных свойств и электрохимической активности полимерных ионообменных мембран обычно происходит под воздействием токовых режимов и температуры, а также в результате контакта их поверхности с кислотами, щелочами и органическими компонентами при электродиализе.

Задача настоящей работы – исследование деградации структуры гетерогенных ионообменных мембран после воздействия тока и температуры методом растровой электронной микроскопии (РЭМ).

Объектами исследования являлись гетерогенные мембраны, выпускаемые ОАО «Щекиноазот» (г. Щекино): катионообменная МК-40 и анионообменная МА-40 (исходные образцы, подвергшиеся внешнему воздействию и проработавшие в электродиализном аппарате при обессоливании природных вод)

Микроскопические исследования мембран проводили с помощью микроскопа модели JSM-6380 LV (Япония) с предварительным напылением золота на сухих образцах, элементный состав определяли с использованием системы микроанализа INCA Enrygy 250 (Oxford Instruments, Великобритания). Количественная оценка порового состава на поверхности мембран проводилась с помощью авторского программного комплекса [1, 2], в котором реализованы методы цифровой обработки электронно-микроскопических фотографий мембран, позволяющие проводить автоматизированный анализ морфологии поверхности.

Изучение транспортных характеристик мембран после реального электродиализа показало, что воздействие тока и повышенных температур привело к увеличению диффузионной проницаемости мембраны МК-40 (рис. 1).

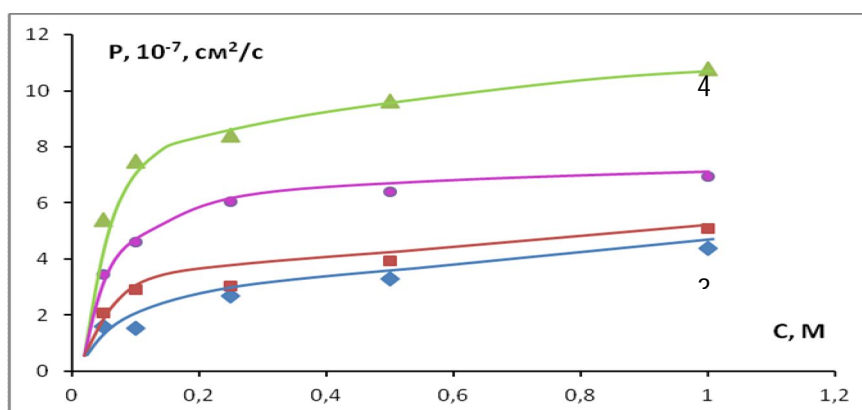


Рис. 1. Диффузионная проницаемость катионообменной мембраны МК-40: кондиционированный образец (1); образцы из приэлектродной секции реверсивного электродиализного аппарата (2), из аппарата концентратора (3), из приэлектродной секции аппарата опреснителя (4).

Установлено, что для образцов мембран МК-40 из приэлектродной секции аппарата-опреснителя проницаемость увеличилась более чем в 2 раза. Данный факт объясняется сдвигом максимума на порограмме (рис. 2) в область пор с большим радиусом и увеличением среднего размера пор в 2 раза по сравнению с кондиционированным образцом.

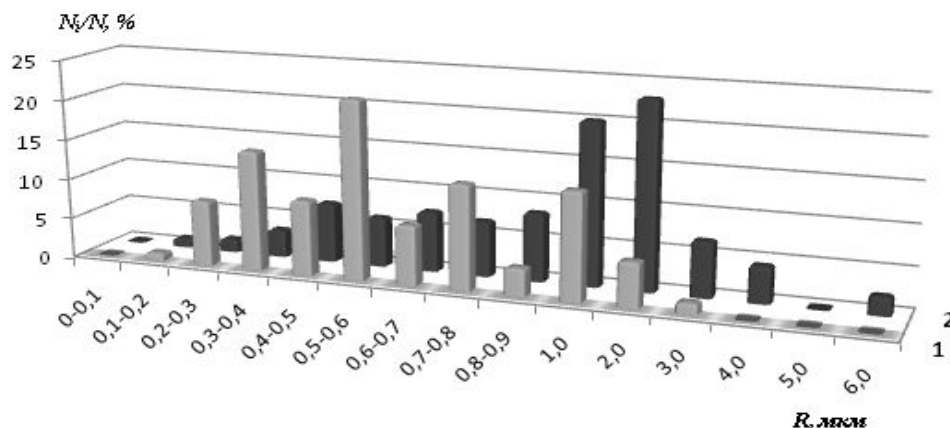


Рис. 2. Диаграммы распределения пор по радиусам мембраны МК-40: после кондиционирования (1), и работы в аппарате-опреснителе (2).

Однако изучение транспортных характеристик мембран из приэлектродных секций реверсивного электродиализного аппарата показало, что воздействие тока и повышенных температур привело к незначительному увеличению их диффузионной проницаемости по сравнению с кондиционированными образцами. В процессе длительной эксплуатации мембран произошло значительное изменение морфологии их поверхности, связанное с образованием минеральных отложений, локализованных на ионопроводящих участках поверхности, которые по результатам рентгеноспектрального микроанализа составили элементы Ca, Mg и Fe (рис. 3).

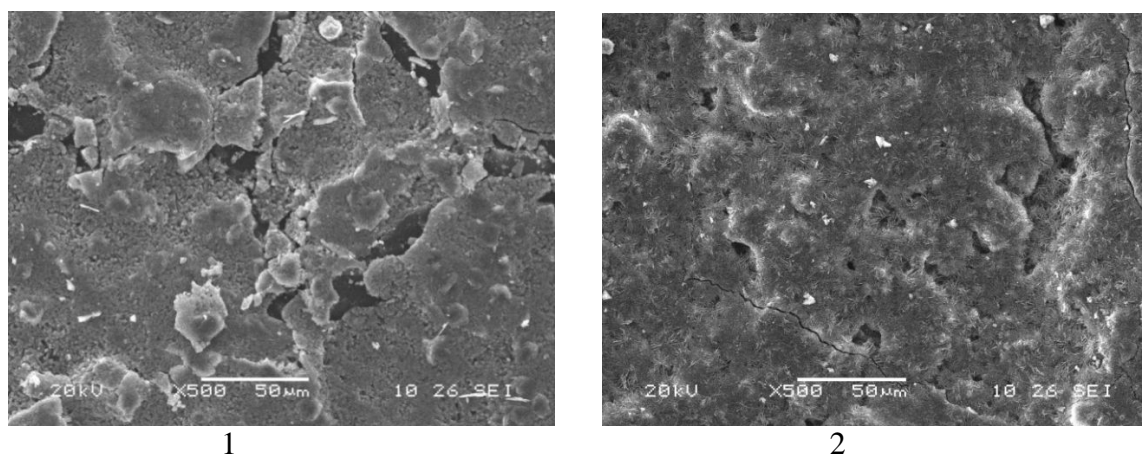


Рис. 3. РЭМ-изображения поверхности мембран МК-40 (1) и МА-40(2) из приэлектродных секций реверсивного электродиализного аппарата.

В сечении мембраны МК-40 визуализируются крупинки, иммобилизованного в фазе мембраны осадка (рис. 4.1). Полученные рентгеновские карты распределения элементов Ca, Mg и Fe по сечению мембраны подтверждают, что осадкообразование затрагивает не только поверхность, но и объем мембраны (рис. 4.2).

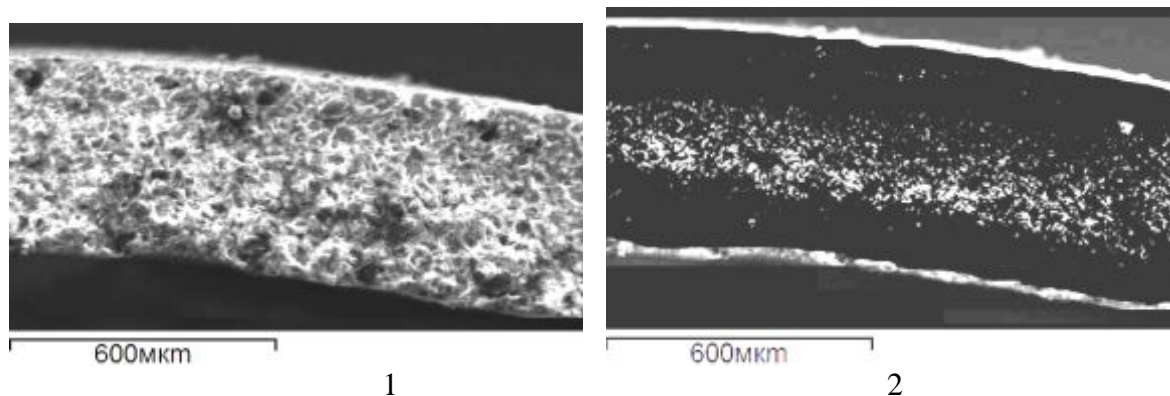


Рис. 4. Микрофотография (1) и карта распределения Mg (2) по сечению катионообменной мембраны МК-40 после реального электродиализа (увеличение 100). Распределение магния обозначено белым цветом.

Таким образом, длительное воздействие тока и температуры при реальном электродиализе приводит к изменению транспортных свойств мембран в результате структурных изменений. Одной из причин ухудшения электротранспортных свойств мембран является осадкообразование. Другая причина – увеличение порового пространства вследствие длительного воздействия тока и температуры.

Список литературы

1. Сирота Е.А., Кранина Н.А., Васильева В.И. и др. // Вестник ВГУ, Серия: Химия. Биология. Фармация. 2011. № 2. С. 53.
2. Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ. 2012610185 (Ru). Оценка площади ионопроводящих участков поверхности гетерогенных ионообменных мембран / Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Воронежский государственный университет». Сирота Е.А., Кранина Н.А., Васильева В.И. Дата регистрации 10.01.2012. марганца, мышьяка, никеля, ртути и селена. Томск, 2011. – 69с.

Авторы статьи:

Акберова Эльмара Ма-Ивановна, д.х.н., аспирант 3 г/о, факультет химического факультета ВГУ.	Васильева Вера профессор кафедры аналитической химии ВГУ.	Цхай Алек- сандр Алексее- вич, д.т.н., ди- ректор ТОО «Мембранные технологии, С.А.».	Малыхин Ми- хаил Дмитрие- вич, к.х.н., старший науч- ный сотрудник кафедры анали- тической химии ВГУ.	Кранина Наталья Александровна, аспирант 3 г/о, химический фа- культет ВГУ.	Сирота Екатерина Алек- сандровна, к.ф.- м.н., до- цент ка- федры цифро- вых тех- нологий факультета компьютер- ных на- ук ВГУ.
---	---	--	--	--	--

СЕКЦИЯ 6.

ЭНЕРГО-РЕСУРСОСБЕРЕГАЮЩИЕ ПРОЦЕССЫ В ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ, НЕФТЕХИМИИ И БИОТЕХНОЛОГИИ

УДК 51-74

Е.А. Будовая

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПОКАЗАТЕЛЕЙ ТЕХНИЧЕСКОГО АНАЛИЗА УГЛЯ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МЕТОДОВ МАТЕМАТИЧЕСКОЙ СТАТИСТИКИ

Основным потребителем углей кузнецкого бассейна являются металлургическая, коксохимическая и химическая промышленность[1]. Качество продукции этих производств, а так же такие важные технико-экономические показатели как время эксплуатации аппаратуры и степень ее износа существенно зависят не только от условий технологического процесса, но и от качества используемого угля и кокса. В свою очередь, качество кокса определяется качеством исходного сырья для его получения. Этим сырьем является уголь. Согласно нормативным документам при поставке угля для коксохимической промышленности поставщик обязан указывать показатели качества в сопроводительных документах, однако данные технического анализа сами по себе не несут информации, необходимой потребителю для принятия решения о возможности или невозможности использования угля в том или ином процессе[2,3,4]. По этой причине, данные, предоставляемые поставщиком, должны быть дополнительно проанализированы потребителем. Для этого могут быть использованы методы математической статистики.

Объектом исследования являлись угли, добываемые на разрезе «Черниговский». Показатели их качества, представленные в качестве исходных данных к настоящей работе, можно условно разделить на две группы по уровню трудоемкости анализов, которые необходимы для их определения. Так, определение теплотворной способности и пластометрических показателей являются сложными и трудоемкими процессами, кроме того не каждый потребитель угля имеет лабораторию технически оснащенную для проведения подобных испытаний. Однако потребителю зачастую необходимо знать, какой теплотворной способностью обладает уголь.

Поэтому необходимо исследование зависимостей показателей качества угля друг от друга и дальнейшее их количественное описание в случае их существования. Эти зависимости могут найти практическое применение, а именно в качестве модели для приблизительного прогнозирования теплотворной способности и пластометрических показателей при наличии данных технического анализа, предоставляемых поставщиком в сопроводительной документации, без проведения трудоемких исследований.

Целью выполнения данной работы являлось:

1. Исследование свойств углей разреза Черниговский на наличие качественных зависимостей теплотворной способности и пластометрических показателей от показателей технического анализа.
2. Количественное описание этих зависимостей с помощью методов математической статистики.
3. Оценка возможности практического применения полученных уравнений.

Изменения теплоты сгорания прежде всего связаны с изменением влажности или зольности углей или обоих этих показателей вместе. При снижении теплоты сгорания увеличивается влажность готовой пыли, ухудшаются характеристики ее воспламенения, повышается минимальная паропроизводительность котлов, при которых они могут устойчиво работать без дополнительной подачи мазута или газа (подсветка факела мазутом или газом).

Из-за снижения максимальной производительности сепараторов-пароперегревателей (СПП) по сушке и размолу, снижается максимально возможная паропроизводительность котлов, т.е. снижается возможный диапазон изменения нагрузки котлов. Обычно при этом снижаются температуры газов в топке и газоходах котлов, не выдерживаются расчетные параметры пара (температура и давление), снижается средняя эксплуатационная нагрузка котлов и, в конечном счете, ухудшаются все их экономические показатели (снижается коэффициент полезного действия (КПД), увеличивается удельный расход топлива на отпущенный кВт*ч, удельный расход электроэнергии на собственные нужды, увеличиваются потери тепла с механическим недожогом и уходящими газами, возникает перерасход топлива).

При улучшении качества сжигаемого угля происходит в целом обратная картина, и экономичность может даже в некоторых случаях улучшаться, но из-за повышения температур газов в топках и газоходах котлов, повышается вероятность увеличения шлакования топок и конвективных поверхностей нагрева котлов. Кроме того, увеличивается содержание вредных газовых выбросов (NO_x и SO_2) [5].

Целью исследования являлось выявление наличия зависимости теплотворной способности от технических характеристик углей (зольность, влажность, выход летучих веществ, содержание серы). Для этого в работе использовались методы корреляционного и регрессионного анализа.

Полученные уравнения имеют вид

$$Q = 8405.9 - 106.9 A d \quad (1)$$

$$Q = -44661.5 + 4122.9 V^{daf} - 80.5 (V^{daf})^2 \quad (2)$$

$$Q = 2486.4 + 1963.1 W - 170.7 W^2 \quad (3)$$

Для более точного описания была проведена оценка достоверности аппроксимации. По наибольшей величине достоверности аппроксимации были выбраны следующие уравнения

$$Q = -0.0882 A d^3 + 1.0721 A d^2 - 96.846 A d + 8341 \quad (4)$$

$$Q = 15.724 (V^{daf})^3 - 1214.8 (V^{daf})^2 + 32328 V^{daf} - 261628 \quad (5)$$

$$Q = 141.6 W^3 - 2293.3 W^2 + 12226 W - 13473 \quad (6)$$

Согласно проведенным расчетам, максимальная погрешность не превышает: для уравнения (1) 1%, для уравнения (2) 1,1%, для уравнения (3) 3%, для уравнения (4) 1,1%, для уравнения (5) 1,1%, для уравнения (6) 0, 3%. То есть, по уравнениям (1), (2), (4), (5) и (6) можно проводить расчет с достаточно высокой точностью.

Таким образом, в ходе проделанной работы получены уравнения, количественно описывающие зависимость теплотворной способности от зольности, выхода летучих веществ и влажности.

В случае зольности и выхода летучих веществ предпочтительнее использование уравнений линейного вида и полинома второго порядка соответственно, поскольку, в случае описания этих зависимостей полиномами третьего порядка, вычисление коэффициентов в уравнении регрессии представляет собой куда более сложную задачу.

Качественно вид этих зависимостей, согласно [6], определяется маркой угля, и является индивидуальным для каждого месторождения.

Расчет теплотворной способности по полученным уравнениям может проводиться в реальных условиях при поставке сырьевого угля для дальнейшего использования. При этом предпочтительнее всего использовать уравнение (1).

Проблема составления математических зависимостей тех или иных показателей качества угля друг от друга стоит особенно остро для коксохимических производств, а так же предприятий, использующих уголь в качестве сырья для получения энергии. Нормативной документацией регламентируется содержание сопроводительных документов для угольного сырья, однако для поставщика определение наиболее важных показателей, таких как теплотворная способность, является необязательным.

Это вынуждает потребителя оборудовать дополнительные лаборатории для их определения. Это требует дополнительных финансовых затрат на оборудование, обучение персонала. Сами анализы трудоемки и требуют определенных временных затрат, что не всегда может быть обеспечено в условиях непрерывного производства. Однако данные о теплотворной способности предприятиям необходимы. Расчет по статистическим уравнениям в этом случае оказывается альтернативой, поскольку не требует ни финансовых, ни временных затрат.

В ходе работы были:

1. Выявлены зависимости теплотворной способности угля от его зольности, влажности и выхода летучих веществ. Их вид определяется маркой угля, и является индивидуальным для каждого месторождения. В данном случае для углей марки КСН разреза Черниговский Кузнецкого угольного бассейна с ростом зольности в пределах 3-18% теплотворная способность уменьшается на 1800 ккал/кг, с увеличением выхода летучих веществ с 21,5 до 26,5%-увеличивается на 1300 ккал/кг, с увеличением содержания влаги с 3,3 до 7,0%-увеличивается на 1000 ккал/кг.

2. Получены статистические математические модели для расчета теплотворной способности на основании данных технического анализа. Они позволяют производить расчет с малой погрешностью и имеют вид

$$Q = 8405.9 - 106.9 A d$$
$$Q = -44661.5 + 4122.9V^{daf} - 80.5(V^{daf})^2$$
$$Q = 141.6W^3 - 2293.3W^2 + 12226W - 13473$$

3. Определено, что наиболее приемлемым для расчета является уравнение, позволяющее определить теплотворную способность через зольность. Такой вывод сделан на основании ряда причин:

а) при построении статистической модели в этом случае использовалось максимальное число экспериментальных точек;

б) ошибка при расчете теплотворной способности по данному уравнению минимальна и не превышает 1%.

в) линейное уравнение самое простое и не требует трудоемких вычислений.

Список литература:

1. Щадов В.М. Угольная промышленность России: стратегия и потенциал будущего//Уголь.-2005г.-№3.-с.3-5.

2. ГОСТ 25543-88 Угли бурые, каменные и антрациты. Классификация по генетическим и технологическим параметрам.

3. ГОСТ Р 51588-2000 Угли каменные и антрациты Кузнецкого и Горловского бассейнов для технических целей. Технические условия

4. ГОСТ 30313-95 Угли каменные и антрациты (Угли среднего и высокого рангов). Кодификация.

5. <http://www.sigma08.ru/jur3-8.htm>

6. Крым В.С. Химия твердого топлива/ В.С.Крым.-Киев:Типография государственного научно-технического издательства Украины, 1934.-285 с.

Авторы: Будовая Елена Аркадьевна, магистрант 1 года обучения,
Национальный исследовательский Томский политехнический университет пр.
Ленина 30, г. Томск, 634050, Россия. E-mail: elena_budovaya@sibmail.com

УДК 66.067.57

А.Б. Евграфова, В.А. Плотников

К РАСЧЕТУ ПРОИЗВОДИТЕЛЬНОСТИ ФИЛЬТРУЮЩИХ ЦЕНТРИФУГ

Предложено теоретическое решение процесса центробежного фильтрования, учитывающее гидродинамику течения суспензии в роторе.

Фильтрующие центрифуги для разделения дисперсных систем нашли самое широкое применение в химической, нефтеперерабатывающей, микробиологической, пищевой промышленности, а также в очистных сооружениях.

Проблема учёта особенностей гидродинамики имеет значение для фильтрующих центрифуг, поскольку закрутка потока, а также частичное заполнение рабочего объема дисперсной фазой вызывают неоднородности течений и, в итоге, существенные изменения технологических характеристик аппаратов при вариации параметров.

Широкое внедрение новых высокоэффективных аппаратов для разделения неоднородных систем сдерживается из-за отсутствия теоретически обоснованных и экспериментально проверенных инженерных методик расчета таких аппаратов. Поэтому разработка таких методик является весьма актуальной задачей и представляет значительный теоретический и прикладной интерес.

Анализ имеющейся литературы показывает, что, несмотря на большое количество работ отечественных и зарубежных авторов, посвященных исследованию гидромеханических процессов разделения неоднородных сред в фильтрующих центрифугах, данная проблема остается не до конца изученной.

В работах разных авторов также учитывается и ускорение частицы в радиальном направлении. При этом сила сопротивления определяется по закону Стокса и пренебрегают проскальзыванием частицы в окружном направлении относительно потока под действием силы Кориолиса. Отмечается также проблема снижения давления суспензии с ростом толщины осадка. Все это отмечают, мы же в свою очередь, предлагаем решение этих задач.

Процессы, происходящие в фильтрующей центрифуге, зависят от большого числа факторов, что и является *основным препятствием получения общего расчётного метода*. Кинетика центробежного фильтрования суспензий зависит от физических свойств среды (разность плотностей фаз, гранулометрический состав твердой фазы, вязкость жидкой фазы, удельное сопротивление осадка); гидродинамики вихревого потока суспензии в роторе и течения жидкости в слое осадка.

В настоящее время при расчёте производительности фильтрующих центрифуг пользуются следующими методиками:

1) по результату предварительного лабораторного моделирования и последующей операции масштабирования. Такой подход является затратным, и часто, малоэффективным.

2) через индекс производительности, который в большинстве случаев является грубо приближённым.

3) на основании уравнения фильтрования Дарси-Вейсбаха. Последний метод является наиболее точным по сравнению с первым и вторым, но и он не учитывает гидродинамику внутрироторного потока.

Предлагаемое решение вопроса основано на применении уравнения фильтрования Дарси-Вейсбаха, дополненным учётом следующих факторов: кривизны поверхности фильтрования; проскальзывания суспензии в роторе; снижения давления суспензии с ростом толщины осадка.

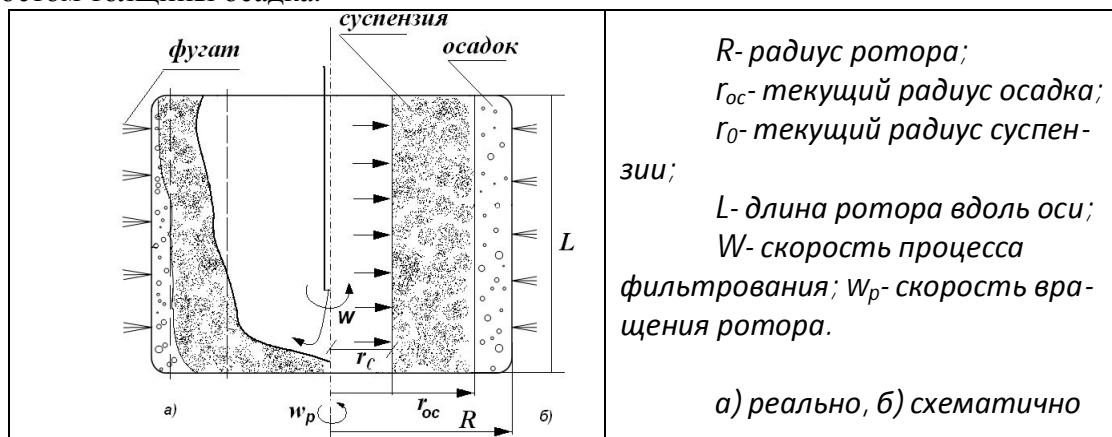


Рис. 1. Расчётная схема ротора фильтрующей центрифуги.

В основу расчёта положены следующие уравнения:

Скорость центростремительного фильтрования (1)	$W(r) = \frac{dV(r)}{F_{cp}(r)d\tau} = \frac{\Delta P(r)}{\mu(r_{oc}\delta(r) + R_\phi)},$ <p>где $F_{cp} = 2\pi L r_{cp}$, $r_{cp} = \frac{R-r}{\ln(R/r)}$, r- текущий радиус осадка.</p>
Уравнение накопления осадка в роторе (2)	$x_0 V(r) = \pi(R^2 - r^2)L,$
Эффективное давление фильтрования (3)	$\Delta P(r) = \rho_c \frac{(\omega_{ж} r_{cp})^2}{2} \left[1 - \left(\frac{r_0}{r_{cp}} \right)^2 \right],$ <p>где $\omega_{ж}$- угловая скорость вращения суспензии.</p>
Степень проскальзывания суспензии (4)	$\alpha = \frac{\omega_{ж}}{\omega_p}$
Начальные условия: начало процесса конец процесса	$\begin{aligned} \tau = 0, \quad V = 0, \quad \delta = 0, \\ \tau = T, \quad V = V_{\max}, \quad \delta = \delta_{\max} \end{aligned}$

Первое, что нами было сделано - преобразование исходной системы из четырёх уравнений к безразмерному виду. Система уравнений решалась методом последовательных приближений при помощи программы MathCad.

Получен результат, представленный далее в графическом виде на рисунке 2 и 3.

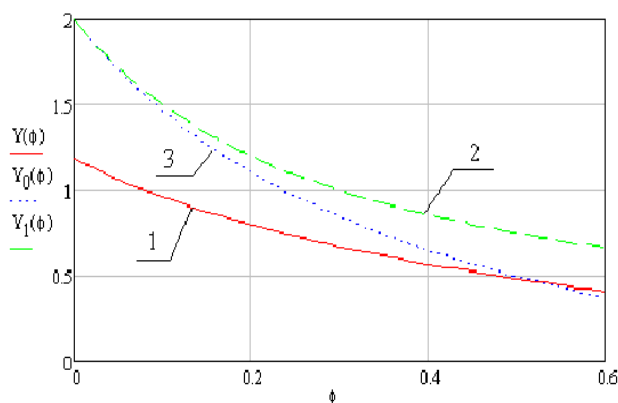


Рис. 2. Влияние проскальзывания и накопления осадка на скорость фильтрации, где
1- с учётом проскальзывания и кривизны поверхности,
2- без учёта кривизны поверхности фильтрации,
3- без учёта проскальзывания суспензии

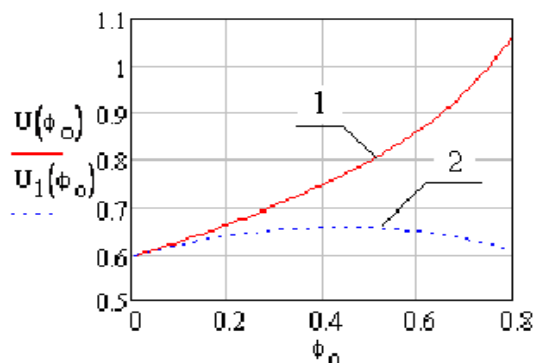


Рис. 3. Влияние проскальзывания суспензии на скорость фильтрации, где
1- без учёта проскальзывания суспензии,
2- с учётом проскальзывания суспензии.

По нашим расчётам, как видно из представленных графиков, проскальзывание суспензии, снижение давления в роторе при росте слоя осадка, кривизна поверхности фильтрации оказывают существенное влияние на процесс разделения в фильтрующей центрифуге, а именно, значительно снижают производительность в два раза. (50%).

1. Предложена математическая модель разделения суспензии в центробежном поле фильтрующей центрифуги.

2. Предложена зависимость для определения скорости фильтрации в условиях совместного воздействия перепада давлений, вызванного полем центробежных сил, с учётом кривизны поверхности фильтрации и проскальзывания суспензии в роторе.

3. На основании теоретических результатов предложена методика расчёта производительности фильтрующей центрифуги, содержащая эмпирический коэффициент, учитывающий степень закрутки вихревого потока в роторе.

Список литературы:

1. Аснер В.И., Каминский В.С., Ключко Г.П., Пресняков В.К., Шлау А.В. Конструкции и расчеты фильтрующих центрифуг. - М.: Недра, 1976.

2. Лагуткин М.Г., Баранов Д.А. Оценка действия силы Кориолиса в аппаратах с закрученным потоком. ТОХТ, 2004. Т.38. №1.

3. Плотников В.А., Трошкин О.А., Течение жидкости в цилиндрическом роторе с проницаемыми стенками. Современные МИАХП – Тез.докл. III Всесоюзной научной конференции, М: МИХМ, 1983.

4. Соколов В.И. Проблемы теории центрифугирования. Известия вузов. Пищевая технология, 1981, №1.

5. Таранцев К.В. и др. Выбор и расчет центрифуг. - Пенза, ПГУ, 1999.

6. Файнерман И.А. Центрифуги промышленные. Развитие основ расчета и конструирования: Автореф.дис. на соискание уч.степ. д.т.н. в форме нуч.докл. -М: 1991.

7. Чудаков Г.М. Перспективы использования фильтрующих центрифуг. Сахар, № 2, 2001.

8. www.ru-patent.info – (2043169, 2067033, 2096092, 2096093, 2102156, 2116139)

9. www.newchemistry.ru – аналитический портал химической промышленности.

Авторы статьи: Евграфова Анна Борисовна – аспирант КузГТУ.

Тел. +79039935566 E-mail: Evgrafovaanna@mail.ru

Плотников Валерий Алексеевич – канд. техн. наук, доц. каф. процессов, машин и аппаратов химических производств ИХиНТ, КузГТУ.

Тел. +79236005474 E-mail: pvla.pmahp.@kuzstu.ru, p.valera@bk.ru

УДК 547.2/4:541.64

Б.А. Жубанов¹, В.Д. Кравцова¹, О.А. Алмабеков¹, К.Х. Бекмагамбетова²

ТЕХНОЛОГИЯ ПРОИЗВОДСТВА АЛИЦИКЛИЧЕСКИХ ДИАНГИДРИДОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СОЛНЕЧНОЙ ЭНЕРГИИ И МАТЕРИАЛЫ НА ИХ ОСНОВЕ

¹АО «Институт химических наук им. А.Б. Бектурова, г. Алматы

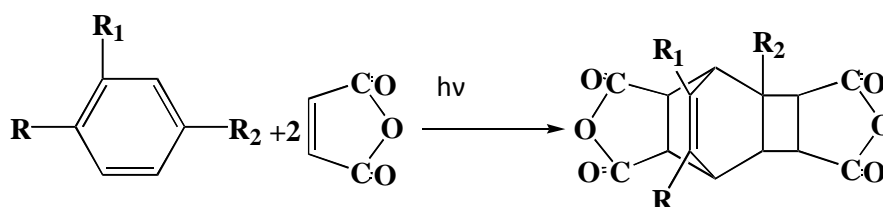
²АО «Алматинский университет энергетики и связи», г. Алматы

Внимание исследователей и производителей постоянно привлекают ресурсосберегающие и безотходные технологии, что определяет стратегию решения вопросов организации рентабельных производств. Успешно решать эту проблему позволяет применение нетрадиционных видов энергии. Так, с использованием солнечной энергии может быть организовано производство таких ценных химических соединений как диангидриды трициклодецентетракарбоновых кислот, являющиеся исходными мономерами для получения широкого круга термостойких полимеров – полиимидов, полиами-

доимидов, пирронов и др. [1,2].

Нами изучены особенности фотохимического взаимодействия малеинового ангидрида с бензолом, его алкил-, арил-, галогензамещенными в присутствии сенсibili-

заторов – ацетофенона, бензофенона, протекающего согласно схеме



Определены технологические параметры получения диангидридов на основе ма-

леинового ангидрида с бензолом, фтор-, хлорбензолом и толуолом – фотоаддуктов

АБ, АФБ, АХБ, АТ). Процесс осуществляется в гелиореакторах, представляющих собой систему двух последовательно соединенных блоков, каждый из которых выполнен из прозрачного для ультрафиолетового и видимого излучения стекла – фотоколлектора и фотоприемника в трубчатом исполнении. В гелиореактор загружается реакционная система – насыщенный раствор малеинового ангидрида в соответствующем углеводороде. С целью получения конечных продуктов с высоким выходом в каждом случае установлен оптимальный режим с учетом продолжительности, интенсивности облучения, чистоты исходных реагентов, природы и прозрачности стенок гелиореактора.

Степень конверсии малеинового ангидрида в зависимости от природы углеводорода при облучении в течение 20-25 ч при среднесуточной температуре 23-25°C достигает 70%, степень чистоты получаемых продуктов 90-95 %

После двукратной промывки ацетоном содержание основного вещества повышается до 99,0-99,5 %. Продолжительность работы фотоустановки составляет около 200 дней в году. Условия получения некоторых фотоаддуктов с использованием солнечной энергии приведены в таблице 1.

Таблица 1. Условия получения фотоаддуктов малеинового ангидрида с бензолом и его замещенными

Фотоаддукт	$\lambda_{\text{мах}}$, нм	Условия синтеза			
		$C_{\text{МА}}$, моль/л	$C_{\text{сенсиб.}}$, моль/л	продолж. облучения	выход, масс. %
АФБ	278	2,85	0,50	25-27	70 (92)
АБ	277	2,30	0,50	27-30	60 (80)
АХБ	280	2,00	0,45	35-37	55 (74)
АТ	282	1,90	0,40	45-50	50 (70)

В данной таблице в скобках приведен выход диангидридов при облучении реакционных растворов лампой ПРК-2М. Процесс получения фотоаддуктов с использованием энергии Солнца - периодический, непрерывный характер достигается в результате дополнительного использования излучения ртутно-кварцевых ламп различной мощности. К настоящему времени разработан проект производства фотоаддуктов с использованием энергии Солнца, в котором гелиореактор располагается на наружной установке, представляющей собой этажерку в металлоконструкции размерами 10х10х12м. Производительность опытно-промышленного варианта планируется в объеме 1 т/год.

Технология производства указанных соединений с использованием солнечной энергии рентабельна в районах с большим числом солнечных дней в году. Для других районов может быть предложена технология, основанная на комплексном использовании солнечной энергии и излучения ртутно-кварцевых ламп.

Проведенными в АО «Институт химических наук им. А.Б. Бектурова» исследованиями показано, что диангидриды трициклодецететракарбоновых кислот являются исходными мономерами для получения широкого круга термостойких полимеров, в том числе полиимидов и изделий на их основе. Нами были получены новые нагревостойкие эмаль-провода, химические волокна с пониженной горючестью, пленки с высокими электроизоляционными и оптическими характеристиками, пресс-изделия, пористые пленки для мембранной технологии и т.д., а также медицинские препараты для лечения онкологических больных [3-5]. Разработаны также способы получения их разнообразных производных тетракарбоновые кислоты, ди- и тетраэфиры, хлорангидриды и т.д. На предприятиях России, Киргизии и Казахстана были выпущены опытные и опытно-промышленные партии новых термостойких обмоточных эмаль-проводов и полиимидных пленок.

В результате модификации алициклических полиимидов другими полимерами - полиуретанами, эпоксидными смолами, полиамидами, ароматическими полиимидами, «акрилатными» полимерами были получены новые полимерные композиции с высоким уровнем физико-механических, термических и диэлектрических характеристик [6].

При использовании изделий из высокомолекулярных соединений в таких важнейших секторах экономики как нефтегазовый комплекс, железнодорожный транспорт, предприятия электротехнического профиля большое внимание уделяется разработке материалов с пониженной воспламеняемостью, ограниченным дымо- и газовыделением продуктов сгорания. В результате проведения соответствующих исследований были разработаны полимерные лаки и изделия на их основе с пониженной горючестью. Новые полимерные композиции, включающие от 5 до 15 масс. % модификатора трифенил- или трикрезилфосфата по диэлектрическим и физико-механическим параметрам не уступают исходному полиимиду, но кислородный индекс при этом возрастает от 0,23 до 0,45, при вынесении из открытого пламени они не поддерживают горения [7]. Улучшаются также температурные и прочностные характеристики температуры разложения на 10-25°C выше по сравнению с исходным полимером, прочность на разрыв на 10-30 МПа. Некоторые характеристики пленок приведены в таблице 2.

Таблица 2. Электрические параметры и механическая прочность композиционных пленок (25°C)

Параметры	ПИ+ТФФ (5 масс. %)	ПИ+ТФФ (15 масс. %)	ПИ+ТКФ (15 масс. %)
$\text{tg}\delta$ (1 кГц)	0,005	0,007	0,008
ϵ'	2,3–2,5	3,1–3,3	3,8–4,1
ρ_v , Ом•м	$(1-3) \cdot 10^{15}$	$2,5 \cdot 10^{15}$	$4,4 \cdot 10^{14}$
$E_{\text{пр}}$, кВ/мм	190–210 (до 250)	190–220	160–170
σ_v , МПа	150-170	155-180	160-180

Список литературы

1. Кравцова, В.Д. Галогенсодержащие полиимиды / Б.А. Жубанов, В.Д. Кравцова, О.А. Алмабеков, К.Х. Бекмагамбетова.- Алматы: ТОО «Эверо», 2004. -220 с.
2. Технологические особенности производства алициклических диангидридов с использованием солнечной энергии / Жубанов Б.А., Кравцова В.Д., Исаков Р.М. // Сб. тр. IX Межд. научно-техн. конф. «Перспективы развития химии и практического применения алициклических соединений». Волгоград, 2008. С. 44.
3. Кравцова, В.Д. Электрические свойства алициклических полиимидов / Жубанов Б.А., Кравцова В.Д., Бекмагамбетова К.Х., Ахметтаев Д.Д.. Алматы: ТОО «Print-S», 2010. - 225 с.
4. Модифицированные полиимидные композиции для защиты силового оборудования нефтегазового сектора / Жубанов Б.А., Кравцова В.Д., Исаков Р.М., Мельдешов А.А., Болотов Д.А. // Химический журнал Казахстана, 2011, № 3. С. 15-26.
5. Полиимидные лаки для обмоточной эмалевой изоляции / Жубанов Б.А., Кравцова В.Д., Бекмагамбетова К.Х. // Электротехника, 1998, № 11. С. 57-60.
6. Замена традиционной изоляции высоковольтных кабелей на изоляцию из полиимидных пленок / Бекмагамбетова К.Х. // Вестник Алматинского института энергетики и связи, 2010, № 2. С. 11-18.

7. Термическая устойчивость и огнестойкость галогенсодержащих алициклических полиимидов / Жубанов Б.А., Кравцова В.Д., Исаков Р.М., Бекмагамбетова К.Х. // Сб. тр. X Межд. конф. по химии и физико-химии олигомеров. Волгоград, 2009. С. 203.

Авторы: Кравцова Валентина Дмитриевна – главный научный сотрудник, д.х.н.
АО «Институт химических наук им. А.Б. Бектурова»
050010, Республика Казахстан, г. Алматы, ул. Ш. Уалиханова, 106
E-mail: vadamkr@mail.ru

УДК 691.618.93

Н.А. Кузнецова

РЕСУРСОСБЕРЕГАЮЩАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ ВЫСОКОЭФФЕКТИВНОГО ТЕПЛОИЗОЛЯЦИОННОГО ПЕНОМАТЕРИАЛА

Эффективное использование природных ресурсов, снижение тепловых потерь зданий и сооружений за счет использования теплоизоляционных материалов, уменьшение энергических затрат на производство этих материалов – это те вопросы, которые с каждым десятилетием становятся все более актуальными и представляют собой сегодня глобальную проблему. Решение столь значительной проблемы заключается в разработке технологий получения новых теплоизоляционных материалов с улучшенными эксплуатационными свойствами.

Наиболее долговечный и безопасный материал, имеющий наряду с высокими теплоизоляционными показателями такие характеристики как высокая прочность, химическая и биологическая стойкость, негорючесть, является пеностекло.

Цель работы – разработка технологии получения аналога пеностекла – пеностеклокристаллического материала по низкотемпературной технологии с использованием золошлаковых отходов ТЭС.

Исследуемые золошлаковые отходы представляют собой полидисперсную смесь. Частицы мелкозернистой части отходов включают зерна неправильной остроугольной формы, а также гладкие микросферы размером от 2 до 10 мкм. Размер более крупных зерен, присутствующих в виде сплавленных агломератов, в среднем составляет 50 мкм. Химический состав золошлаковых отходов в основном зависит от состава минеральной части твердого топлива и изменяется по содержанию основных оксидов в широких пределах. Состав исследуемой смеси отличается относительно низким содержанием оксида кальция, высоким содержанием кремнезема и средним содержанием оксида алюминия. По данным рентгенофазового анализа фазовый состав золошлаковых смесей представлен на дифрактограмме аморфной и кристаллической фазой в виде термически устойчивого минерала исходного топлива – кварца и кристаллического алюмосиликата кальция, образующегося при сжигании топлива (рис. 1).

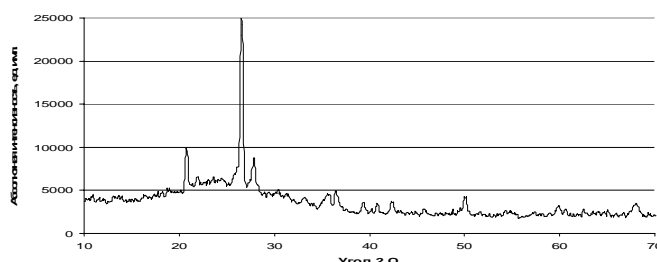


Рис. 1. Дифрактограмма золошлаковых отходов ГРЭС-2 г.Томска

Предлагаемая двухстадийная технология получения пеностекловых материалов предусматривает синтез стеклогранулята, представляющего собой стеклокристаллический продукт низкотемпературной обработки исходной шихты, минуя процесс варки стекла [1]. По ранее полученным результатам установлено, что количество стеклообразующих оксидов и оксидов щелочных металлов в стеклогрануляте должно быть достаточным для устойчивого стеклообразования, т. е. находится в пределах 60 – 75 по содержанию SiO_2 и 13 – 22 мас. % по Na_2O соответственно [2].

Химический состав отходов по соотношению стеклообразователей и оксидов модификаторов указывает на необходимость корректировки шихты кремнеземистыми и щелочными компонентами, в качестве которых выбраны природный маршаллит Елбашенского месторождения (Новосибирская обл.) и кальцинированная сода (ГОСТ 5100-85). Согласно ранее полученным данным [3] для синтеза стеклофазы выбраны два пограничных состава SiO_2 – 74; Al_2O_3 – 4; Na_2O – 22 и SiO_2 – 62; Al_2O_3 – 15; Na_2O – 23 (мас. %), по которым рассчитан компонентный состав шихт с максимально и минимально возможным содержанием отходов (табл. 1). Приготовление шихты осуществляли путем измельчения и перемешивания подготовленных компонентов в шаровой мельнице до удельной поверхности не менее $5000 \text{ см}^2/\text{г}$ с последующим гранулированием смеси на тарельчатом грануляторе до получения гранул со средним размером 10 мм.

Таблица 1. Компонентный состав и характеристика исходных шихт

Показатель		Обозначение шихты	
		ШЗ-1	ШЗ-2
Компонентный состав шихт, мас. %	Золошлаковый отход	25	55
	Маршаллит	50	20
	Сода	25	25
Площадь удельной поверхности исходных шихт, $\text{см}^2/\text{г}$		5198	6195
Температура обработки шихт, $^{\circ}\text{C}$		850	815

Температурный режим термообработки гранулированных шихт подбирали для определенного состава индивидуально по разработанной методике [4] с учетом следующих условий: максимальная температура обработки шихты ограничена 950°C ; шихту перед термообработкой гранулировали; переход шихты в расплавленное состояние должен проходить постепенно, без быстрого образования жидкой фазы. Было установлено, что значение максимальных температур обработки исследуемых шихт увеличивается с 815 до 850°C с ростом содержания кремнеземсодержащего компонента.

Установлено, что синтезированный стеклогранулят содержит стеклофазу в количестве достаточным для пиропластического состояния. Меньшее значение кристаллической фазы наблюдается в продуктах, полученных с минимальным количеством золошлаковых отходов, что объясняется более активным протеканием процесса стеклообразования в шихтах, содержащих высокое количество стеклообразователя. По данным рентгенофазового анализа кристаллическая фаза представлена в основном кварцем и незначительным количеством анортита, который изначально присутствуют в исходных золошлаковых отходах.

Далее полученный стеклогранулят подвергался помолу в шаровой мельнице до площади удельной поверхности $4000 - 5000 \text{ см}^2/\text{г}$, с последующим добавлением газообразователя в соответствии с ранее проведенными исследованиями окислительно-восстановительных процессов [5].

При исследовании кинетики вспенивания были получены образцы при различных температурах и выдержках. Экспериментальным путем установлены оптимальные температурные режимы вспенивания: для образцов с меньшим содержанием золошла-

ковых отходов температура вспенивания составляет 840 °С при выдержке 15 минут, для образцов с большим содержанием – 820 °С, 10 минут.

Таблица 2. Свойства пеностеклольных материалов

Обозначение исходного сырья для пеностекла	Свойства				
	Водопоглощение, мас. %	Плотность, кг/м ³	Прочность на сжатие, МПа	Теплопроводность, Вт/(м·К)	Себестоимость, руб за м ³
СГ-1	4,5	313	4,5	0,083	3500
СГ-2	3,6	290	4,8	0,080	2900
стеклобой	< 5	100 – 250	1 – 1,5	0,080	7700

Образцы полученных материалов имеют высокооднородную мелкопористую структуру с герметичными ячейками гексагональной и сферической формы и достаточно равномерным распределением пор по всему объему (рис. 2). При этом прочность полученных материалов отличается от традиционного пеностекла повышенными значениями 4,5 – 4,8 МПа (пеностекло 1 – 1,5 МПа). Для сравнения прочности образцов, полученных на основе золошлаковых отходов и стеклобоя, использован коэффициент прочности, представляющий отношение прочности образца к его плотности. Уменьшение размеров межпоровой перегородки и плотности пористого материала не приводит к снижению его коэффициента прочности. Полученные пеностеклокристаллические образцы независимо от исходного состава шихты и режимов термообработки имеют одинаковое значение данного коэффициента (приблизительно 1,3), которое в среднем в 2 – 3 раза превышает $K_{пр}$ для пеностекла, получаемого на основе стеклобоя.

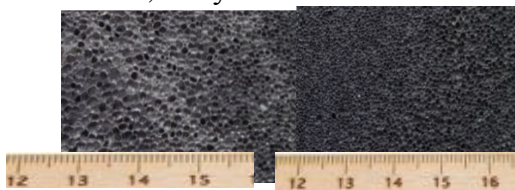


Рис. 2. Макроструктура полученного пеностеклокристаллического материала

Таким образом, установлена принципиальная возможность использования золошлаковых отходов ГРЭС г. Томска, что позволяет решать экологические проблемы утилизации данного вида отходов и расширяет сырьевую базу производства пеностекла. Разработаны составы исходных шихт с содержанием золошлакового отхода до 55 масс. %, что позволило получить стеклогранулят с содержанием остаточной кристаллической фазы в пределах 17 – 20 масс. %, пригодный для производства высококачественного пеностеклольного материала по разработанной технологии. Рассчитанная себестоимость готового изделия значительно меньше себестоимости пеностекла на основе стеклобоя, за счет использования дешевых отходов. Полученный пеностеклольный материал имеет повышенные прочностные характеристики по сравнению с традиционным пеностеклом, что позволяет расширить область его применения.

Список литературы

1. Казьмина О.В., Верещагин В. И., Семухин Б.С., Абияка А.Н. Низкотемпературный синтез стеклогранулята из шихт на основе кремнеземсодержащих компонентов для получения пеноматериалов // Стекло и керамика. – 2009. – № 10. – С. 5–8.
2. Казьмина О.В. Основы низкотемпературной технологии получения пеностеклокристаллических материалов из кремнеземистого сырья // Техника и технология силикатов. – 2010. – Т. 17. – № 2. – С. 7–17.
3. Казьмина О.В., Верещагин В.И., Абияка А.Н., Мухортова А.В., Поплет-

нева Ю.В. Температурные режимы получения гранулята для пеностеклокристаллических материалов в зависимости от состава шихты // Стекло и керамика. – 2009. – № 5. – С. 26–29.

4. Устройство для определения температуры размягчения и оценки вязкости материалов: пат. на ПМ 77443 Рос. Федерация. Заявл. 12. 05. 08; опубл. 20.06.08, Бюл. № 29. – 3 с.

5. Кузнецова Н.А., Казьмина О.В. Влияние окислительно-восстановительных характеристик пенообразующей смеси из золы на процессы вспенивания при получении пеностекла // Химия и химическая технология – 2012. (В печати)

Авторы: Кузнецова Наталья Андреевна, аспирант кафедры ТСН ТПУ
Национальный исследовательский Томский политехнический университет, 634050, г. Томск, пр. Ленина, 30; E-mail: kna007@sibmail.com

УДК 668.474:547.576

**К.Л. Кайгородов, В.Е. Тарабанько, Ю.В. Челбина, А.А. Ильин,
Н.В. Коропачинская**

**ПЕРЕРАБОТКА ОТХОДОВ ПРОИЗВОДСТВА БИОТОПЛИВА
В ВАНИЛИН И ДРУГИЕ ПРОДУКТЫ ТОНКОГО ОРГАНИЧЕСКОГО
СИНТЕЗА**

ИНСТИТУТ ХИМИИ И ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ СО РАН
Академгородок, 50, стр. 24, г. Красноярск, Россия, 660036
E-mail veta@icct.ru

Одной из наиболее перспективных технологий производства биотоплива является процесс ферментативного гидролиза лигноцеллюлозной биомассы до простых сахаров с их последующей переработкой в востребованные продукты – бутанол, ацетон и этанол [1,2]. В процессе получения биобутанола из растительной биомассы целлюлозы и гемицеллюлозы преобразуются в биотопливо, а лигнин, как побочный продукт, в основном сжигается, например, в виде пеллет (из 1 т сухой древесины получают 0,5 т сахаров и до 0,4 т лигнина) [3,4].

Каталитическое окисление лигнинов позволяет получать ароматические оксиальдегиды [5,6]. Из бурых гнилей древесины, т.е. лигнинов, образующихся при распаде древесины под действием целлюлозоразрушающих грибов (ферментативные лигнины, ФЛ), ароматические альдегиды образуются с высокими выходами, до 14 – 19 масс. % [5]. Наблюдаемое увеличение выходов ароматических альдегидов из ФЛ по сравнению с техническими демонстрирует преимущества первых в качестве сырья для производства ванилина и сиреневого альдегида [5]. Ресурсы бурых гнилей в природе огромны, но рассеяны и поэтому бесперспективны в качестве промышленного сырья.

При производстве биобутанола на стадии ферментативного гидролиза в промышленных масштабах образуется субстрат, аналогичный по структуре лигнину бурых гнилей древесины [4]. Следовательно, ФЛ, отход производства биобутанола, может оказаться весьма перспективным сырьем для получения ванилина и сиреневого альдегида.

Цель настоящей работы заключается в исследовании каталитического окисления ферментативного лигнина, отхода производства биобутанола из осиновой древесины, кислородом в щелочной среде.

В работе использовали порошок ферментативного лигнина, продукт ферментативного гидролиза древесины, полученный на первой стадии производства биобутанола, с содержанием целлюлозы 21,8 масс. % и лигнина 55,1 масс. %. Каталитическое окисление в щелочной среде в присутствии оксида меди проводили в автоклаве из нержавеющей стали с перемешиванием магнитной мешалкой ($800 - 900 \text{ мин}^{-1}$), объемом 1 литр при температуре $120 \div 170^\circ\text{C}$ и парциальном давлении кислорода 0,2 МПа.

В процессе окисления ферментативного лигнина и цельной древесины осины зависимость выхода альдегидов от времени имеет 2 максимума и устойчиво воспроизводится (рис. 1). Такое бимодальное распределение может быть связано с особенностями деструкции разветвленных и сетчатых полимеров [7] или наличием двух форм лигнина, обладающих различной активностью в процессах окисления [5].

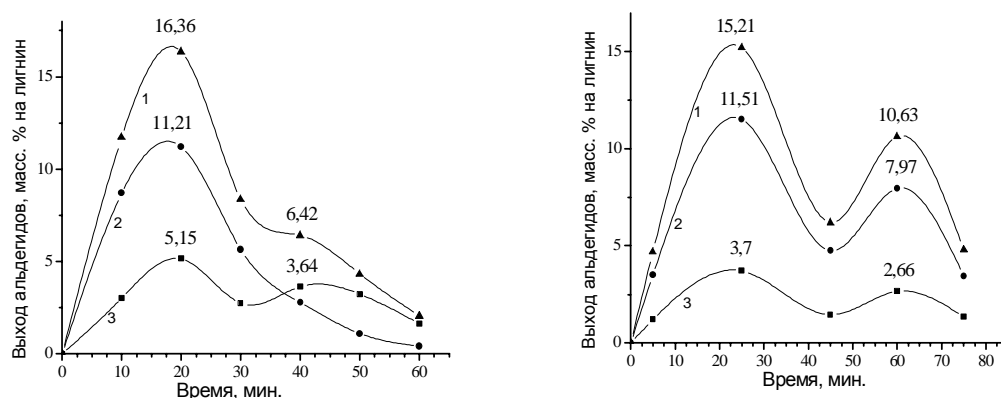


Рис. 1. Окисление ферментативного лигнина (слева) и древесины осины (справа): 1 – суммарный выход продуктов; 2 – сиреневый альдегид; 3 – ванилин (160°C ; 7,5 г ферментативного лигнина; 15 г древесины; 150 мл воды).

В используемом реакторе время выхода на максимумы, которое можно использовать для оценки скорости реакции, почти не меняется при снижении температуры со 170 до 130°C , и только при 120°C наблюдается резкое увеличение времени выхода на первый максимум. Это показывает, что в области температур выше 130°C , несмотря на довольно высокую интенсивность перемешивания ($800 - 900 \text{ мин}^{-1}$), процесс окисления в реакторе с вращающейся магнитной мешалкой протекает в диффузионной области. Известно, что окисление лигнинов в диффузионном режиме дает малые выходы ванилина и сиреневого альдегида [8].

Действительно, максимальные выходы альдегидов (рис. 1) при окислении древесины осины и ферментативного лигнина составляют $15 - 16$ масс. % в расчете на лигнин, в том числе 11% сиреневого альдегида, т.е. вдвое ниже по сравнению с максимальными результатами по окислению осиновой древесины кислородом [5]. Тем не менее, наблюдаемое совпадение выходов ароматических альдегидов из ферментативного лигнина и древесины означает, что ферментативный лигнин, отход производства биобутанола, окисляется в ванилин и сиреневый альдегид столь же эффективно, как и древесина.

Заметим, что полученные выходы практически совпадают с лучшими результатами окисления лигносульфонатов нитробензолом и кислородом ($15 - 16$ масс% в расчете на лигнин) [5] и могут быть повышены при переходе процесса из диффузионной в кинетическую область [9,10]. В этом случае могут быть достигнуты селективности,

близкие к таковым для нитробензольного окисления, а в этом процессе полученный нами выход альдегидов составляет 34 % в расчете на лигнин. Следовательно, рассматриваемый ферментативный лигнин, как и лигнины бурых гнилей, при использовании их в качестве субстрата для получения ароматических альдегидов, потребуют меньших расходов реагентов (щелочь, кислород) по сравнению, например, с лигносульфонатами и сульфитными щелоками.

Таким образом, полученные результаты показывают, что ферментативный лигнин, отход переработки древесины в биобутанол, является концентрированным, неконденсированным перспективным технологическим сырьем для получения ванилина и сиреневого альдегида, превосходящим лигносульфонаты по выходу целевых продуктов и, следовательно, расходу реагентов в расчете на получаемый ванилин.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований и Красноярского краевого фонда поддержки научной и научно-технической деятельности, грант № 11-03-98032.

Список литературы:

1. *Правильников, А. Г.* Состав и осаживающая способность ферментных препаратов, полученных с помощью новых рекомбинантных штаммов *Penicillium verruculosum*. – Автореферат, Москва, 2012.
2. <http://agroobzor.ru/bio/a-113.html>
3. sustainability.formas.se/.../Lignin--the-future...
4. *Комаров, С.М.* Тулунский бутанол: топливо из леса // *Химия и жизнь*, 2009. – № 5. – С. 8–11.
5. *Тарабанько, В.Е.* Каталитические методы получения ароматических альдегидов из лигнинсодержащего сырья / В.Е. Тарабанько, Н.В. Коропачинская // *Химия растительного сырья*. – 2003. – № 1. – С. 5–25.
6. Влияние природы лигнина на эффективность каталитического окисления ванилина и сиреневый альдегид / В.Е. Тарабанько [и др.] // *Известия РАН, Серия химическая*. – 1995. – № 2. – С. 375–379.
7. *Пен, В.Р.* Имитационное моделирование деструкции макромолекул лигнина с разной топологической структурой / В.Р. Пен, Р.З. Пен // *Ж. прикладной химии*. – 1999. – т. 72. – вып. 7. – С. 1194–1198.
8. *Коропачинская, Н.В.* Каталитическое окисление березовой древесины (*Betula Pendula* Roth.) кислородом в сиреневый альдегид и ванилин / Н.В. Коропачинская, В.Е. Тарабанько, М.Ю. Черняк // *Химия растительного сырья*. – 2003. – № 2. – С. 9–14.
9. On the mechanism of vanillin formation in catalytic oxidation of lignin with oxygen / V.E. Taraban'ko [et al.] // *React. Kinet. Catal. Lett.* – 1995. – V. 55. – № 1. – P. 161–170.
10. *Тарабанько, В.Е.* Исследование механизма и усовершенствование процесса окислительного расщепления лигнинов в ароматические альдегиды / В.Е. Тарабанько, Д.В. Петухов // *Химия в интересах устойчивого развития*. – 2003. – т.11. – С. 645–657.

Авторы: Тарабанько Валерий Евгеньевич, д.х.н., профессор,

Коропачинская Н.В., Кайгородов К.Л., Челбина Ю.В., Ильин А.А.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии и химической технологии Сибирского отделения Российской академии наук, г. Красноярск, Академгородок, 50, стр. 24. E-mail: miltoniaph@mail.ru

УДК 662.758.2

А.А. Петрова, М.В. Киргина, Э.Д. Иванчина

ПРОГНОЗИРОВАНИЕ ОКТАНОВЫХ ЧИСЕЛ ИНДИВИДУАЛЬНЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ МЕТОДОМ КВАНТОВОЙ ХИМИИ

Детонационная стойкость основных видов углеводородных топлив (бензинов и дизельных топлив) определяет их эффективное сгорание, напрямую связана с эксплуатационными и экологическими характеристиками транспортных средств.

Современные автомобильные бензины представляют смеси компонентов, получаемых различными технологическими процессами [1]. В бензинах в зависимости от углеводородного состава сырья и технологии синтеза может содержаться свыше 200 индивидуальных углеводородов различного строения, содержание которых, а также взаимодействие между собой определяют свойства бензина. Одним из основных показателей качества товарного бензина служит его детонационная стойкость, оцениваемая октановым числом. Существующие математические методы расчета детонационной стойкости бензинов основаны на покомпонентном и групповом углеводородном составе топливной смеси. Учитывая многокомпонентность бензинов, прогнозирование октановых чисел индивидуальных углеводородов является затруднительным. На сегодняшний момент детонационная стойкость многих индивидуальных углеводородов остается неизвестной, а имеющиеся данные различаются.

В большинстве методик расчета октановых чисел не учитываются неаддитивность октановых чисел смешения и межмолекулярные взаимодействия, возникающие между компонентами в бензиновой смеси. Ранее была разработана математическая модель для расчета октановых чисел товарных бензинов, основанная на анализе причин отклонения октановых чисел смешения от аддитивности [2].

Дальнейшие исследования показали, что для расчёта октановых чисел смеси необходимо достоверное определение октановых чисел индивидуальных углеводородов. В литературе наблюдается значительный разброс показателей детонационной стойкости, который составляет до 13 пунктов, следовательно, актуальна задача проведения исследований, которые позволят рассчитать достоверные значения октановых чисел.

Целью данной работы является разработка методики определения октановых чисел индивидуальных углеводородов на основе расчета энергий диссоциации молекул с использованием квантово-химических методов расчета.

Одной из возможностей оценить детонационную стойкость молекулы является расчет энергии ее диссоциации. Данная методика позволит надежно рассчитывать октановые числа индивидуальных углеводородов, так как она основывается на механизме детонации в двигателе. Детонация имеет цепной механизм, по которому, одной из основных стадий является стадия инициирования радикалов (разрыв С-С связей). Детонация представляет собой разрыв молекулы, следовательно логичным является предположить что чем сложнее разорвать молекулу, тем выше её детонационная стойкость.

В ходе работы были рассчитаны энтальпии молекул углеводородов, входящих в состав товарных бензинов. По энтальпии можно определить энергию диссоциации молекул, которая является показателем детонационной стойкости, а, следовательно, и качества бензина. Для оценки и прогнозирования величины энергии диссоциации были проведены расчеты энтальпий (энергий диссоциации) молекул углеводородов, входящих в состав товарных бензинов [3].

На кафедре Химической технологии топлива и химической кибернетики на основе разработанной математической модели расчета октановых чисел бензиновых композиций с учетом интенсивности межмолекулярных взаимодействий компонентов смеси была создана компьютерная моделирующая система расчета процесса компаундирования высокооктановых бензинов «Compounding». Исходными данными для проведения расчетов, с использованием разработанной программы, являются данные хроматографического анализа. Моделирующая система «Compounding» снабжена программным модулем, позволяющим автоматически систематизировать информацию о составах потоков, полученных после хроматографического анализа. В процессе систематизации происходит агрегирование компонентов до 69 индивидуальных углеводородов, основным принципом которого является схожесть углеводородов по структуре и детонационной стойкости.

Из данного ряда были выявлены следующие гомологические ряды: н-алканы, изо-алканы (моно- и дизамещенные), циклоалканы, ароматические углеводороды. Значения энергий диссоциации которых были рассчитаны с использованием пакета квантово-химических программ Gaussian.

С использованием установленных зависимостей был рассчитан новый набор октановых чисел индивидуальных углеводородов (таблица 1), который может быть использован в формализованной модели расчета октановых чисел смешения бензинов.

Таблица 1 – Рассчитанные значения октановых чисел

углеводород	ИОЧ углеводорода		
	ИОЧ справочное	ИОЧ расчетное	Δ^*
н-пропан	105,7	115,66	9,96
н-бутан	93,6	86,32	7,28
н-пентан	61,7	51,27	10,43
н-гексан	20,00	16,9	3,1
н-гептан	0	0	0
н-октан	-15	-6,74	8,26
н-нонан	-20	-14,63	5,37
и-бутан	102,00	104,4	2,4
и-пентан	95,5	101,3	5,8
2-метил-пентан	73,4	62,22	11,18
2-метил-гексан	42,4	48,89	6,49
2-метил-гептан	21,7	22,11	0,41
3-метил-пентан	74,30	73,78	0,52
3-метил-гексан	52,00	51,86	0,14
3-метил-гептан	26,80	27,14	0,34
2,2-диметилбутан	91,80	91,6	0,2
2,2-диметилпентан	92,80	92,5	0,3
2,2-диметилгексан	72,50	73,0	0,5
2,4-диметил-пентан	83,1	83,05	0,05
2,4-диметил-гексан	65,2	65,22	0,02
2,4-диметил-гептан	64	64,03	0,03
циклопентан	101,00	101,15	0,15
метилциклопентан	91,30	91,24	0,06
этилциклопентан	67,20	67,12	0,08
толуол	116,00	116,0	0

Анализ результатов показал, что разработанная методика на основе учета энергий диссоциаций молекул позволяет рассчитывать октановые числа с приемлемой погрешностью, что позволит уточнить известные октановые числа углеводородов и тем самым повысить точность расчетов.

Для проверки нового, уточненного набора октановых чисел индивидуальных углеводородов были проведены расчеты октановых чисел смешения базовых компонентов высокооктановых бензинов различных установок. Результаты расчета на новом наборе октановых чисел были сопоставлены с экспериментальными значениями. Октановое число потоков на новом наборе стало ближе к эксперименту для семи потоков из одиннадцати.

Данная методика расчета октановых чисел индивидуальных углеводородов может быть применена для расчета октановых чисел веществ, значения которых неточны, либо даже неизвестны. Так как тенденция в области нефтепереработки идет в сторону утяжеления сырья, актуально применение этой методики для расчета октановых чисел тяжелых компонентов бензина C_{9+} , C_{10+} .

Недостатком разработанной на кафедре математической модели процесса компаундирования товарных бензинов и компьютерной моделирующей системы на её основе является то, что тяжелые углеводороды C_{9+} рассматриваются как единый псевдокомпонент. Так как ароматические углеводороды C_{9+} имеют самые высокие октановые числа, рассмотрение их как псевдокомпонентов вносит большую погрешность в расчеты. Разработанная методика позволит рассчитать октановые числа углеводородов C_{9+} , C_{10+} и повысить точность расчетов.

С использованием разработанной методики расчета октановых чисел индивидуальных углеводородов были произведены расчеты различных рецептур компаундирования товарных бензинов.

Разработка рецептур велась с учетом требований предъявляемых к товарным бензинам согласно действующему техническому регламенту «О требованиях к автомобильному и авиационному бензину, дизельному топливу и судовому топливу, топливу для реактивных двигателей и топочному мазуту».

Таким образом, разработанная методика расчета октановых чисел индивидуальных углеводородов позволяет повысить точность расчетов октановых чисел базовых компонентов товарных бензинов и тем самым повысить эффективность процесса компаундирования за счет точного и оперативного расчета рецептур смешения бензинов, что позволит свести на нет риск получения некондиционных партий бензинов и снизить расход дорогостоящих и высокооктановых компонентов.

Список литературы

1. Карпов С.А., Борзаев Б.Х., Елиша М.К. Актуальные аспекты производства современных автомобильных топлив // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2007. – № 5. – С. 15–19.
2. Смышляева Ю.А., Иванчина Э.Д., Кравцов А.В., Зыонг Ч.Т. Учет интенсивности межмолекулярных взаимодействий компонентов смеси при математическом моделировании процесса компаундирования товарных бензинов // Нефтепереработка и нефтехимия. Научно-технические достижения и передовой опыт. - 2010. – № 9. – с. 9–14.
3. Орлов Ю.Д., Лебедев Ю.А., Сайфуллин И.Ш. Термохимия органических свободных радикалов. – М.: Наука.2001. – 304 с., ил.

Авторы: Петрова Анастасия Андреевна, магистрант (аспирант первого года обучения) Национальный исследовательский Томский политехнический университет, Россия, 634050, г. Томск, проспект Ленина, дом 30. E-mail: petrova-a@sibmail.com

УДК 662.764: 662.659

С.А. Шевырёв, С.С. Азиханов, Н.В. Тиунова

О ПЕРСПЕКТИВАХ ГАЗИФИКАЦИИ ОРГАНИЧЕСКИХ ОТХОДОВ
УГОЛЬНОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

Одним из основных приоритетов в развитии топливно-энергетического комплекса России на период до 2050 года является повышение доли угля в топливно-энергетическом балансе. Однако рост темпа добычи и увеличение доли обогащения угля влечет за собой возрастание количества угольных отходов, содержащих органическую составляющую в количестве, экономически целесообразном для использования, но не вполне пригодных для переработки с использованием существующих традиционных технологий. К таким отходам можно отнести высокозольные шламы углеобогачительных фабрик, а также штыб, образующийся при угледобыче. В настоящее время в Кузбассе накоплено более 25 млн. тонн шламовых отходов [1], а ежегодная добыча штыба в России составляет около 180 млн. тонн в год [2].

Перспективным способом переработки таких отходов можно считать бескислородную газификацию в потоке перегретого пара (до 1200°C) атмосферного давления. Такая технология позволяет получать горючий газ средней теплоты сгорания с высоким содержанием H_2 и CO .

Нами проведены исследования по газификации карбонизированных образцов исходного материала (характеристики представлены в таблице 1).

Таблица 1. Характеристики исходного материала

Образец	Элементный состав, %			Технический анализ		
	N	C	H	Влагосодержание W^a , %	Выход летучих веществ V^d , %	Зольность A^d , %
Штыб угля шахты «Березовская»	1,51	77,27	3,94	1,08	19,27	9,59
Штыб угля разреза «Междуреченский»	1,89	80,04	3,94	1,07	19,76	7,96

Исследования проводились в температурном диапазоне 700-1000°C. Характерный выход газовых компонентов представлен на рисунке 1.

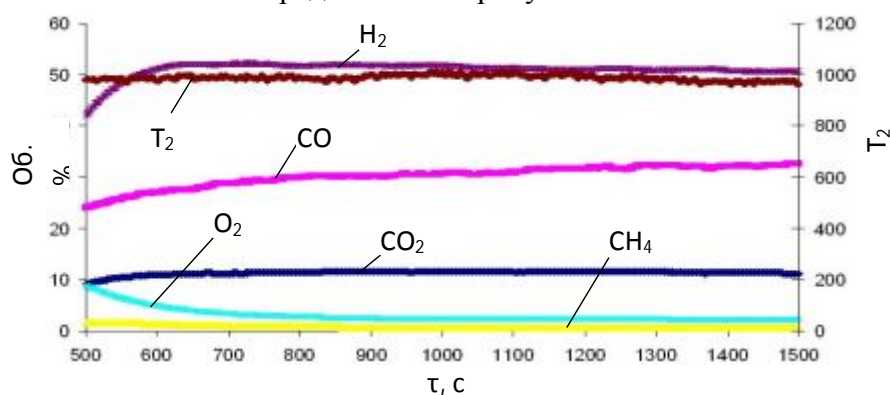


Рисунок 1. Зависимости образования характерных продуктов газификации для штыба «Междуреченский». Температура в слое материала

По результатам экспериментальных данных проведена оценка эффективности взаимодействия водяного пара с углеродом исходного вещества, которая показала, что в лабораторных условиях на получение продуктового газа используется не более 3 % энергии перегретого пара.

Получены данные о теплотворной эффективности охлажденного газа (ТЭОГ) (в зарубежной литературе – cold gas efficiency [3] или химический КПД в отечественной литературе [4]), характеризующей отношение валовой теплотворной способности технологического газа к валовой теплотворной способности исходного образца при нормальных условиях и определяемой как:

$$\eta_{\text{конв}} = \frac{V_2 \cdot Q_n^2}{\Delta m \cdot Q_n^{\text{исх}}} \cdot 100\% ,$$

где V_2 – количество получаемого газа; Q_n^2 – низшая теплота сгорания получаемого газа; Δm – количество вещества, перешедшего в газовую фазу; $Q_n^{\text{исх}}$ – низшая теплота сгорания исходного вещества.

Значение тепловой эффективности охлажденного газа при температурах выше 900°С превышает 100 %, а в отдельных случаях достигает 160 %.

Список литературы:

1. Серегин, А. И. Переработка угольных шламов в товарные продукты не-традиционным физико-химическим воздействием [Текст]: дис. ... канд.техн.наук: 05.17.07: защищена 17.06.09 / Серегин Андрей Иванович. – М., 2009. – 261 с.
2. Плотников, В. П. Экономическое обоснование внедрения выемочных комбайнов с гидроприводом исполнительных органов для добычи крупного угля / В.П. Плотников // Горный информационно-аналитический бюллетень. – 2006, №3. – С. 49-53.
3. Kumabe, K. Co-gasification of woody biomass and coal with air and steam / K. Kumabe [et al.] //Fuel. – 2007, V. 86. – P. 684-689.
4. Технологии газификации в плотном слое / Р.Ш. Загрутдинов [и др.]. – Барнаул. : Изд-во «Алтайский дом печати», 2009. – 296 с.

Авторы: Шевырев Сергей Александрович, аспирант

Азиханов Сергей Сейфудинович, к.т.н., доцент

ФГБОУ ВПО «Кузбасский государственный технический университет имени Т.Ф. Горбачева», 650000, г.Кемерово, ул. Весенняя, 28, E-mail: azihanov@rambler.ru

Тиунова Наталья Владимировна, старший преподаватель кафедры процессов, машин и аппаратов химических производств, институт химических и нефтегазовых технологий

СЕКЦИЯ 7

ИННОВАЦИОННЫЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНЫЕ ТЕХНОЛОГИИ В ПОДГОТОВКЕ СПЕЦИАЛИСТОВ ДЛЯ ХИМИЧЕСКОЙ ОТРАСЛИ

УДК 66:331.108

В. П. Дзекунов, А. А. Мейрманова

ПОДХОДЫ ПО ФОРМИРОВАНИЮ В КАЗАХСТАНЕ ИННОВАЦИОННО - ОРИЕНТИРОВАННОЙ СИСТЕМЫ ПОДГОТОВКИ СПЕЦИАЛИСТОВ – ХИМИКОВ

В Казахстане химическая промышленность, наряду с нефтехимическим и горно-металлургическим комплексами и электроэнергетикой, оказывает решающее влияние на социально-экономическое развитие республики.

В связи с этим, в республике за последние годы принят ряд программных документов по развитию отечественной химической промышленности.

В частности, в Государственной программе по форсированному индустриально-инновационному развитию Республики Казахстан на 2010 - 2014 годы, утвержденной Указом Президента Республики Казахстан от 19 марта 2010 года № 958, в качестве одного из приоритетных направлений определено развитие конкурентоспособных производств химической промышленности, направленных на выпуск высокотехнологичной, экспортоориентированной и инновационной продукции с высокой добавленной стоимостью.

С целью создания условий для дальнейшего развития химической промышленности постановлением Правительства Республики Казахстан от 31 сентября 2010 года № 1001 утверждена Программа по развитию химической промышленности Республики Казахстан на 2010 - 2014 годы.

Программой, наряду с расширением объемов производства традиционных для республики видов химической продукции (минеральные удобрения, неорганические кислоты, щелочи и соли), предусматривается организация ранее не производимой в Казахстане продукции - цианида натрия, сульфата калия, кальцинированной соды, полипропилена и пропиленоксида, полиэтилена, поливинилхлорида, терефталевой кислоты, суперпластификаторов для бетона, присадки к маслам, флотореагентов и др.

Стратегическим планом развития Республики Казахстан до 2020 года, утвержденным Указом Президента Республики Казахстан от 1 февраля 2010 года № 922 к 2015 году предусмотрено увеличение валового производства химической продукции в 3 раза за счет модернизации действующих отечественных химических предприятий и организации производства более двадцати новых видов химической продукции.

В Казахстане для развития химической промышленности имеются все необходимые предпосылки - богатые природные ресурсы, опыт производства традиционных видов химической продукции, наличие отечественных научных школ в области химии, достаточное количество ВУЗов для подготовки кадров по химическим специальностям и др.

Вместе с тем, как показывает практика, одной из основных проблем, сдерживающих развитие казахстанского химического комплекса, является дефицит специалистов - химиков новой формации, способных решать задачи инновационного прорыва на основе внедрения научно-технологических разработок (использования достижений науки и техники) и формирования высокотехнологических производств в отрасли.

Основными причинами дефицита высококвалифицированных специалистов в отечественной химической промышленности являются:

- в республике отсутствует научно обоснованная система планирования и прогнозов потребности рынка в специалистах по химическим специальностям;
- материально-техническая база большинства отечественных ВУЗов не позволяет готовить специалистов-химиков на должном уровне;
- в республике по ряду узкоспециализированных направлений подготовка специалистов-химиков не проводится;
- в республике отсутствует дифференцированный подход к подготовке специалистов-химиков, исходя из производственной специфики регионов;
- в большинстве отечественных ВУЗах отсутствуют инновационно-образовательные программы, ориентированные на подготовку специалистов-химиков, способных комплексно сочетать исследовательскую, проектную и предпринимательскую деятельность;
- в республике слабо развито корпоративное образование;
- отсутствие действенного партнерства между ВУЗами и предприятиями;
- отсутствие практических навыков у выпускников ВУЗов.

Как показывает мировая практика, в индустриально развитых странах государство, с целью кадрового обеспечения национальных химических комплексов, берет на себя ряд организационных, финансовых и методических вопросов, в том числе:

- прогнозирование и анализ кадровой потребности отечественного рынка труда в специалистах по химическим специальностям;
- создание центров сертификации и переподготовки кадров;
- разработку образовательных программ и модулей;
- разработку и утверждение профессиональных стандартов;
- разработку системы аттестации и сертификации на базе профессиональных стандартов;
- разработку комплекса мероприятий по повышению престижа инженерно-технических специальностей.

В Казахстане вопросами образовательно-производственного обеспечения химической промышленности в основном занимаются три органа государственного управления - Министерство индустрии и новых технологий, Министерство образования и науки, Министерство труда и социальной защиты, а также Комитет по техническому регулированию и метрологии Министерства индустрии и новых технологий.

За последние два года, после принятия программных документов в области химической промышленности, в республике активизировалась работа по налаживанию тесного взаимодействия между её основными участниками со стороны государства и бизнеса, в том числе в рамках Совета по развитию технического и профессионального образования и подготовки кадров в химической отрасли, который создан при Министерстве индустрии и новых технологий.

Кроме того, получили развитие механизмы государственно-частного партнерства при подготовке специалистов-химиков, участии работодателей в разработке программ, содействии в организации производственной практики студентов и их трудоустройстве, а также организации стажировок преподавателей ВУЗов на производственных предприятиях.

В Казахстане по поручению Главы государства начался процесс модернизации системы технического и профессионального образования с учетом потребностей индустриализации, одной из составляющей которой должна стать дуальная система обучения.

В республике с целью дальнейшего развития дуальной системы обучения проводится работа по определению перечня специальностей, по которым возможно ее применение и выработке требований к предприятиям, имеющим возможность её внедрения (создание или выделение на предприятиях учебных мест, учебных полигонов, мастерских и т.п. для дуальной системы обучения).

Модернизация системы технического и профессионального образования позволит подготовить высококвалифицированные кадры, необходимые для дальнейшей реализации Государственной программы по форсированному индустриально-инновационному развитию Республики Казахстан на 2010 - 2014 годы, в том числе и в области химической промышленности.

В 2011 году принята новая редакция Закона Республики Казахстан «О науке», который регулирует общественные отношения в области науки и научно-технической деятельности, определяет основные принципы и механизмы функционирования и развития национальной научной системы.

В соответствии с данным законом, в отечественных ВУЗах созданы департаменты инновационного развития и научных исследований, основной задачей которых является развитие и повышение эффективности научных исследований, создание инновационных технологий и новой наукоемкой продукции, ускорение использования полученных результатов в производстве и учебном процессе и т.п.

Кроме того, законом предусмотрено создание исследовательских университетов, основной задачей которых станет интеграция научной деятельности и образовательного процесса на всех уровнях высшего и послевузовского образования, что позволит готовить высококвалифицированных специалистов с творческим мышлением.

При этом, исследовательские университеты будут самостоятельно разрабатывать и реализовывать стандарты образовательных программ высшего и послевузовского образования. Однако, требования к условиям реализации и результатам освоения образовательных программ не могут быть ниже соответствующих программ высшего и послевузовского образования, устанавливаемых государственными стандартами.

В Казахстане в настоящее время прообразом таких университетов, становятся АОО «Назарбаев Университет», АО «Казахстанско-Британский технический университет», РГП на ПХВ «Казахский национальный университет им. аль-Фараби», РГП на ПХВ «Казахский национальный технический университет им. К.И. Сатпаева», Казахский национальный педагогический университет им. Абая и др.

В соответствии с Законом Республики Казахстан «О государственной поддержке индустриально-инновационной деятельности», который принят в 2012 году, обеспечение субъектов индустриально-инновационной деятельности квалифицированными кадровыми ресурсами будет осуществляться посредством размещения государственного образовательного заказа на подготовку специалистов для приоритетных секторов экономики.

С целью обеспечения отраслей национальной экономики высококвалифицированными кадрами, планируется разработать интегрированную экономикоматематическую модель прогнозирования кадрового обеспечения.

Таки образом, проводимая в республике работа, несомненно, окажет положительное влияние на формирование в республике действенной инновационно-ориентированной системы подготовки специалистов-химиков, и, как следствие, будет способствовать увеличению инновационного потенциала отечественной химической промышленности.

Автор: Дзекунов Виктор Павлович, главный менеджер, к.х.н., доцент. ТОО «Объединенная химическая компания», Республика Казахстан, 010000, г.Астана, ул. Кунаева, 12/1, офис 5 «б» Телефон : +7 (7172) 68-96-66 (вн. 184) Факс: +7 (7172) 68-96-66 E-mail: dzekunov@ucc.com.kz

УДК 199.9 (075.8)

Ж. С. Сафронова, В. В. Ченская, Е. В. Цалко

ПРИВЛЕКАТЕЛЬНОСТЬ КАРЬЕРЫ ХИМИКА-ТЕХНОЛОГА ДЛЯ СТУДЕНТОВ IV И V КУРСОВ ИХНТ

Современный рынок труда представляет собой сложную систему регулирования трудовых отношений. Популярные профессии вчера сегодня оказываются невостребованными. С разрушением системы средних специальных учебных заведений, образовался дефицит рабочих специальностей. Выпускники вузов не стремятся восполнить этот дефицит и кроме этого, новоиспеченные дипломированные специалисты, в большинстве своем, не идут работать по специальности. Это происходит по ряду причин. Одна из причин, это отсутствие рабочих мест (особенно это касается менеджеров, экономистов, юристов). Другая причина, это падение привлекательности для молодежи отдельных отраслей производства, в основном это касается инженерных специальностей. Есть еще ряд причин, почему молодежь не спешит на производство: идеалистические представления о своем будущем; низкая оплата труда; тяжелые условия труда; работа в «зрелых коллективах»; нежелание работодателя принимать выпускников вузов, в силу отсутствия у вчерашних студентов опыта работы. Так называемые «целевые» направления от предприятия для работодателя зачастую являются обузой и у студентов, проходящих производственную практику, резко снижается мотивация работать на производстве. Речь идет об отсутствии опытных наставников, программ адаптации и мотивации студентов для работы в данной отрасли производства и на данном предприятии. Так, только что окончившие вуз дипломированные специалисты, вновь идут получать второе высшее образование. «Возникла уникальная в мире индустрия вторых и третьих дипломов о высшем образовании. Так Россия стала мировым лидером по заочному высшему и среднему специальному образованию, по числу филиалов вузов» [2].

Сейчас появилось большое количество исследований, касающихся необходимости планирования собственной карьеры. Эти исследования призваны помочь молодежи адаптироваться на рынке труда, с наименьшими потерями найти свое место в жизни, помочь государству сэкономить материальные средства, направляемые на обучение и переобучение специалистов разных областей и предотвратить интенсивный рост безработицы. Карьеру, понимаемую как траекторию своего движения – человек должен строить сам, соотносясь со своими собственными целями, желаниями, способностями, особенностями личности и установками. Чем раньше человек начинает задумываться о своем месте в мире профессий, тем более успешен прогноз на его профессиональное будущее. *Профессиональная карьера* – рост знаний, умений, навыков. Профессиональная карьера может идти по линии специализации или транспрофессионализации, то есть, овладения другими областями человеческого опыта, связанным, с расширением инструментария и областей деятельности. Также различают профессиональную *внутриорганизационную карьеру*, связанную с траекторией движения человека в организации. Она может идти по линии: должностного роста (вертикальная карьера); продвижения внутри организации (горизонтальная карьера); продвижения к ядру организации - центру управления (центростремительная карьера). Планирование карьеры – это про-

цесс сопоставления потенциальных возможностей, способностей и целей человека, с требованиями организации, предприятия, отрасли, стратегией и планами их развития. Любое планирование карьеры необходимо начинать с определения привлекательности конкретной области для отдельного индивида.

Мы провели исследование привлекательности карьеры химика технолога среди студентов IV-V курсов ИХНТ КузГТУ. В качестве метода исследования был выбран метод анкетирования. В исследовании приняли участие 36 человек (17 человек IV курса и 19 человек V курса - выборка является репрезентативной). Эти курсы были выбраны нами потому, что именно на этом этапе студенты входят в фазу начала построения карьеры, становятся оптантами (фаза оптации). Оптанты озабочены вопросами выбора или вынужденной перемены профессии. Точных хронологических границ здесь нет, поскольку возрастные особенности задаются не только физиологическими, но и многоаспектными условиями культуры. Однако от старта карьеры зависит последующая самореализация, и скорость карьерного роста.

Анализ ответов на предложенные вопросы показал следующее. Задумывались о своей карьере 100% студентов и IV и V курсов. Большинство студентов (92%) знают, что такое карьера и имеет весьма точные представления о ней. «Реализация себя, профессиональное развитие, продвижение по службе» и прочее. Это соответствует современным представлениям о карьере, как результате поведения человека в области трудовой деятельности, который может быть связан с профессиональным и/или должностным ростом. Лишь 8% студентов затруднились с ответом. Подавляющее большинство понимают необходимость ее планирования, но по факту не делают этого.

На вопрос, хотели бы данные студенты работать по специальности, мы получили следующие ответы. Всего 18% студентов IV курса хотели бы работать по специальности не хотели бы этого 47% студентов и не определились 35% студентов. Среди студентов V курса 53% студентов уверенно ответили, что хотят работать по специальности и 47% студентов ответили отрицательно.

Интересным фактом является то, что среди студентов IV курса самостоятельно и целенаправленного выбора данной специальности не показал ни один из опрошенных. В качестве мотивирующих факторов выбрать данную специальность были: низкий проходной бал, желание учиться именно в КузГТУ, родительский контроль, случайность. А мотивами выбора специальности среди студентов V курса были: любовь к химии и собственное желание учиться (ответ 47% студентов); случайность (ответ 37% студентов) и родительский контроль (ответ 16% студентов).

На вопрос IV курсу, какой вы видите свою карьеру, 29% студентов ответили, что продвижение по службе; 24% студентов - рассчитывают на открытие собственного бизнеса; гедонистически (карьера - как работа, приносящая удовольствие, гордость) рассматривается 18% студентов. Остальные ответы были более абстрактными. Студенты V курса ответили на данный вопрос практически также. Так, свою карьеру, как продвижение по службе, постепенное повышение в должности видят 37% студентов; как высокооплачиваемая работа в удовольствие - 26% студентов; около 15% студентов хотят открыть свой бизнес, в области химической промышленности в том числе, 22 % студентов не определились с ответом.

Характерные ответы мы получили на вопрос о том, чего бы студенты хотели достичь в профессиональной жизни. Так большинство студентов и IV, и V курсов желают высокого уровня доходов и успеха (это самый традиционный ответ студентов в исследованиях подобного рода). Достичь в своей профессиональной жизни удовлетворения собственных амбиций; занять хорошую должность и обрести независимость, остальные ответы можно отнести к категории «не знаю».

Знают, где будут работать после окончания вуза среди студентов IV курса 5% опрошенных и 21% опрошенных среди студентов V курса. Причем, на V курсе это студенты целевого направления от предприятия, среди студентов IV курса таких нет.

Анализируя полученные данные можно сделать следующие выводы. Студенты IV и V курсов понимают, что такое карьера и понимают необходимость ее построения пока на теоретическом уровне, что является предпосылкой к формированию целенаправленного интереса к профессиональной деятельности вообще. Большинство студентов V курса хотели бы работать по специальности, тогда как на IV курсе привлекательность карьеры химика технолога для подавляющего большинства низка. Студенты V курса выбрали специальность более осознанно, многих привел к этой специальности интерес к химии и эти студенты смогли сохранить интерес к химии до выпускного курса. Студенты IV курса выбирали специальность, первоначально не проявляя особого интереса к ней, лишь у 18% студентов он был сформирован в процессе обучения. Иными словами, стойкость интереса к выбранной специальности закрепляет профессиональную направленность и усиливает, исходя из полученных данных, мотивацию к деятельности, тем более что студенты обучаются у тех же преподавателей в равных условиях.

Вопрос о видении собственной карьеры, был один из контрольных, для выяснения привлекательности карьеры химика технолога. Ответы студентов носили скорее характер абстрактных идеалистических представлений. Такие же идеалистические представления студентов мы выявили из вопроса о желаемых достижениях в профессии. К сожалению ни один студент не связывает свою карьеру с личностным и профессиональным развитием. Речь вновь идет скорее о материальном факторе и удовлетворении собственных амбиций в успехе. Нет понимания, что карьера успешна тогда, когда подразумевает созидательный момент, когда социализация личности носит законченный характер. Есть еще один фактор, который может привести к разочарованию в выбранной специальности и резко снизить привлекательность профессии. Это завышенные ожидания (высокая заработная плата, высокие должности, гарантированное продвижение по службе и так далее). Тем более что по исследованиям ученых, до трети специалистов с инженерными дипломами в России работают простыми рабочими, занимают отдельную нишу низко квалифицированного труда. Печальным фактом является и то, что студенты не определились с местом работы (особенно это касается V курса, тем более, что привлекательность карьеры химика технолога для них достаточно высока). Не были высказаны даже предположения или названа отрасль приложения своих сил. Заметим, что инженеры-технологи неорганического профиля востребованы химическими предприятиями Кузбасса, то есть, потребность в специалистах есть, и при наличии у выпускника привлекательности карьеры, соответствующей образованию, может сформироваться высокая мотивация к деятельности, которая способна компенсировать даже отсутствие некоторых способностей и способствовать преодолению преградностей профессиональной карьеры, выбранной области.

Список литературы

1. Кузьминов, Я., Фрумин, И. Профессиональное образование: Российский мастер-план. [Электронный ресурс] / Ведомости. – 2010. – № 161 (2679) – Режим доступа: http://www.iteam.ru/publications/human/section_67/article_4288/
2. Бизнес – образование в России и за рубежом. Федеральный экспертный канал [Электронный ресурс] / Молодежь – стратегический ресурс государства. – Режим доступа: <http://www.ubo.ru/articles/?cat=100>

Авторы: Федеральное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Кузбасский государственный технический университет им. Т. Ф. Горбачева».

Сафронова Жанна Сергеевна, кандидат педагогических наук, доцент, тел. 89236121155

Ченская Валентина Васильевна, кандидат химических наук, доцент, cadmiy00@mail.ru

Цалко Елена Викторовна, кандидат химических наук, доцент, sev.htnv@kuzstu.ru

УДК 378.147

А. Ю. ИГНАТОВА

АКТИВИЗАЦИЯ ПОЗНАВАТЕЛЬНОЙ ДЕЯТЕЛЬНОСТИ СТУДЕНТОВ С ПОМОЩЬЮ ИННОВАЦИОННЫХ ОБРАЗОВАТЕЛЬНЫХ ТЕХНОЛОГИЙ

В современных условиях развития России необходимы профессионально компетентные, социально активные и конкурентоспособные специалисты. Подготовка такого специалиста в системе высшего профессионального образования основана на реализации компетентностного подхода. Приоритет в подготовке компетентных специалистов отдается инновационным обучающим технологиям, направленным на развитие таких свойств личности, как коммуникативность, гибкость, стратегичность и критичность мышления, развитие у студентов творческих способностей, умения самостоятельно принимать решения, ответственного отношения к решению учебных и профессиональных проблем. Инновационные технологии способствуют лучшему освоению знаний и умений благодаря практическому использованию новых идей.

В связи с этим, проблема разработки и внедрения инновационных образовательных технологий в процесс обучения является актуальной в современном образовании.

Понятие «образовательные технологии» связывается с расширенным применением в учебном процессе различных средств компьютерной визуализации лекций и презентаций, тестовых форм, использованием новых поколений наглядных пособий, средств проверки умений студентов решать задания, привлечение студентов к проведению научных исследований, применение инновационных форм тестовых заданий, элементы личностно-ориентированного и проблемного обучения. Инновационные методы предполагают возрастание роли обучаемого в учебном процессе, смещение центра учебного процесса от преподавателя к студенту.

Согласно образовательным стандартам 3 поколения, в вузе должно быть предусмотрено применение инновационных технологий обучения, таких как чтение интерактивных лекций, проведение групповых дискуссий и проектов, анализ деловых ситуаций на основе кейс-метода и имитационных моделей, проведение ролевых игр, тренингов. При этом удельный вес занятий, проводимых в интерактивных формах, должен составлять не менее 10 % аудиторных занятий при подготовке бакалавров и не менее 40 % при подготовке магистров.

Цель данного исследования - анализ возможности и эффективности использования ряда инновационных образовательных технологий в профессиональной подготовке специалистов в условиях технического вуза.

Главная методическая проблема в вузе - активизация познавательной деятельности студентов, решение которой достигается посредством внедрения в учебный процесс современных педагогических технологий.

Гипотеза исследования предполагает, что использование инновационных образовательных технологий в учебном процессе вуза будет способствовать повышению активизации познавательной деятельности студентов.

Необходимо выявить и экспериментально проверить технологии, повышающие активность студентов в процессе обучения.

Для решения поставленных задач применялись следующие методы исследования: тестирование, наблюдение, педагогический эксперимент в естественных условиях профессионального учебного заведения, анализ объективных результатов познавательной деятельности студентов (контрольное тестирование по предмету, ФЭПО-тестирование, результаты студенческих олимпиад).

В исследованиях участвовали студенты 1-4 курсов КузГТУ, изучающие дисциплину «Экология». Экология относится к дисциплинам математического и естественнонаучного цикла, входит в базовую часть структуры основных образовательных программ большинства специальностей и направлений подготовки. Студентами направления подготовки 240100 «Химическая технология» данная дисциплина изучается в 1 семестре.

При изучении дисциплины использовались следующие инновационные образовательные технологии и методы: аудиовизуальное обучение, т.е. обучение с помощью технических средств, лекции-конференции, игровая форма занятий, инновационные формы тестовых заданий, исследовательские методы, применение электронных образовательных ресурсов, проведение студенческих олимпиад, работа в группах, технологии решения проблемных практических ситуаций. Например, при реализации игрового метода проводились ролевые игры: «Критическая экологическая ситуация», «Чистый воздух», «Оценка экологического состояния водных объектов». Применение исследовательского метода предполагало участие студентов в научных исследованиях, например, по оценке загрязненности атмосферного воздуха г. Кемерово выбросами автотранспорта. При разработке тестовых заданий вместо заданий с выбором одного правильного ответа из 3–5 вариантов использовались фасетные задания с выбором нескольких правильных ответов из большего числа вариантов, задания на установление правильной последовательности, на установление соответствия, на выбор правильных суждений, при этом тестовый материал был иллюстрирован.

Проведенные исследования показали, что использованные в обучении инновационные образовательные технологии способствуют активизации познавательной деятельности студентов и повышению эффективности усвоения знаний.

Регулярное применение одних только тестовых заданий при изучении дисциплины в течение семестра способствовало увеличению числа студентов, освоивших все дидактические единицы по результатам ФЭПО-тестирования, с 55-63 % (ФЭПО-13) до 88-100 % (ФЭПО-14).

Интересны результаты студенческих олимпиад по экологии, прошедших весной-летом 2012 г. К олимпиадам были массово привлечены студенты, уже изучившие дисциплину, и студенты, изучающие дисциплину в текущем семестре. Во внутривузовском отборочном туре Международной интернет-олимпиады, прошедшем в марте 2012 г., в котором приняло участие 64 студента, результаты, показанные студентами, уже освоившими дисциплину, оказались лучше результатов студентов, только что приступивших к освоению данной дисциплины, что вполне объяснимо. Так, согласно рейтинговой таблице, в числе 20 студентов, набравших наибольшее количество баллов, только 4 студента (20 %) приступили к изучению дисциплины. Однако, в отборочном туре Всероссийской олимпиады, который прошел в июне 2012 г. и в котором участвовало около 40 студентов, лучше оказались результаты студентов, изучивших дисциплину в текущем семестре. Из 23 студентов, прошедших отборочный тур, 13 студентов (56,5 %) бы-

ли из числа тех, кто изучил дисциплину в текущем семестре, что можно объяснить активизацией познавательной деятельности студентов, изучающих дисциплину. Само участие студентов в олимпиадах свидетельствует о высокой познавательной активности.

Перспективно использование в образовательном процессе современных технических средств обучения, в частности, планшетных компьютеров. Планшетный компьютер в настоящее время позволяет заменить книгу, тетрадь, но, главное, использовать специально созданные интерактивные и мультимедийные обучающие пособия.

С помощью программного обеспечения компании Apple iBooks Author автором разрабатывается версия электронного учебного пособия по экологии. Применение планшетных компьютеров в обучении студентов позволяет, не выходя из аудитории, выдать каждому из студентов необходимый материал по рассматриваемой теме с использованием внутривузовской беспроводной сети, проводить тест-опросы с выводом результатов на экран компьютера преподавателя. Основным применением планшетных компьютеров может стать замена бумажных учебных приложений. Современные средства разработки позволяют создавать не скучные, унылые пособия с неясными схемами и плохо различимыми формулами, а мультимедийные пособия с четкими ясными изображениями, которые при необходимости можно легко увеличить, возможностью вставки, как обычной, так и 3D-анимации, для более наглядного отображения подаваемого материала. Особым достоинством применения планшетных компьютеров можно выделить более эргономичную форму по сравнению с ноутбуком или персональным компьютером, удобство для чтения материала с экрана, а так же возможность легко изменять размеры шрифта для более комфортного чтения. При работе со специально созданным для планшетного компьютера учебным пособием у студента появляется возможность быстро переходить от одного раздела к другому, что позволяет без затрат лишнего времени вернуться к ранее пройденному материалу.

Таким образом, нами выявлены основные пути повышения активности студентов в процессе обучения путем использования информационных методов и инновационных образовательных технологий, усиления учебной мотивации, установки на активное овладение новыми видами деятельности, знаниями и умениями.

Автор статьи: Игнатова Алла Юрьевна - к.б.н., доцент каф. химической технологии твердого топлива и экологии КузГТУ

СЕКЦИЯ 8

АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ И КОНТРОЛЬ КАЧЕСТВА
В ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ

УДК 541.183

Л.А. Бобкова, В.В. Жаркова, В.В. Козик

КИНЕТИКА СОРБЦИИ ИОНОВ Co^{2+} И Cu^{2+} МАКРОСЕТЧАТЫМ
КАРБОКСИЛЬНЫМ КАТИОНИТОМ КБ-2Э-10

При анализе природных вод на содержание ионов металлов широко используются комбинированные методы, включающие стадию ионообменного концентрирования. Для выделения и концентрирования Co^{2+} и Cu^{2+} представляет интерес макросетчатый карбоксильный катионит КБ-2Э, синтезированный Кемеровским ЗАО «Токем» на основе полиметакрилата и длинноцепного сшивающего агента дивинилового эфира диэтиленгликоля (ДВЭДЭГ). Равновесные свойства катионита изучены достаточно подробно [1]. Количественные характеристики этих свойств свидетельствуют о высокой сорбционной емкости и избирательности поглощения ионов Co^{2+} и Cu^{2+} из водных растворов с различным солевым фоном. Для обоснованного выбора условий выделения и концентрирования Co^{2+} и Cu^{2+} на катионите КБ-2Э необходимы данные по кинетике сорбции и движении ионов в колонке. Однако кинетические свойства катионита практически не изучены. Цель данной работы – выявление лимитирующей стадии процесса сорбции Co^{2+} и Cu^{2+} катионитом КБ-2Э, установление влияния скорости пропускания раствора на кинетические характеристики процесса.

Экспериментальная часть. Исследование проводили методом построения выходных кривых ионов Co^{2+} и Cu^{2+} на Na-форме катионита КБ-2Э-10 (10% ДВЭДЭГ). Данный катионит отличается небольшим уменьшением объема при изменении солевой формы, что обеспечивает постоянство гидродинамических условий процесса. Колонку диаметром 0,7 см заполняли сорбентом с диаметром зерен $0,025 \div 0,05$ см. Скорость фильтрации раствора поддерживали постоянной с помощью перистальтического насоса. Сорбцию проводили из растворов нитратов Co^{2+} или Cu^{2+} с начальной концентрацией $2 \cdot 10^{-2}$ моль/л, pH ~ 4,5, ионной силой 0,1 (NaNO_3). Содержание Co^{2+} и Cu^{2+} в порциях фильтрата определяли комплексонометрически. Выходные кривые представляли в координатах $C/C_0 = f(V_{\text{ф}})$, где $V_{\text{ф}} -$ объем раствора, прошедшего через колонку, C/C_0 – отношение концентраций ионов в порции фильтрата и в исходном растворе. По объему до «проскока» и объему насыщения рассчитывали рабочую динамическую обменную емкость (ДОЕ) и полную динамическую обменную емкость (ПДОЕ). Объемную ширину сорбционного фронта ΔV измеряли между точками $C/C_0 = 0,15$ и $C/C_0 = 0,85$.

Результаты и их обсуждение. Выходные кривые сорбции представлены на рис. 1 Cu^{2+} и Co^{2+} катионитом КБ-2Э-10 в колонках различной длины. Полученные зависимости позволяют сделать вывод о формировании стационарного фронта сорбции на минимальной высоте слоя ионита - 2,6 см. Близость значений ширины хроматографического фронта ($\Delta V_{0,15-0,85}$) и скорости движения средней точки фронта ($\omega_{0,5}$) в колонках различной высоты, позволяет сделать вывод о формировании стационарного фронта свидетельствует о высокой избирательности сорбции ионов.

В близких условиях опыта емкость до проскока (ДОЕ) и степень использования слоя ионита ($\eta = \text{ДОЕ}/\text{ПДОЕ}$) при сорбции Co^{2+} почти в 2 раза выше, чем для Cu^{2+} . Вы-

ходные кривые Co^{2+} по сравнению с кривыми Cu^{2+} отличаются меньшим размытием участков в начальной и особенно в завершающей стадии процесса. Это может быть связано с различиями в кинетике процессов и характере формирования сорбционных фронтов ионов. Сорбция ионов Co^{2+} реализуется в основном за счет ионообменного взаимодействия с активными группами катионита. При поглощении ионов Cu^{2+} существенный вклад вносит координационная связь. В ионитных комплексах Cu^{2+} возможна реализация более высоких координационных чисел по карбоксильным группам по сравнению с ионами Co^{2+} , что способствует уплотнению структуры зерен. Вероятно, следствием этого является различная скорость движения фронта ионов Cu^{2+} и Co^{2+} от приповерхностных слоев вглубь зерен катионита. Размывание конечного участка выходных кривых, более существенное в случае Cu^{2+} , обусловлено замедлением диффузии ионов внутри зерен катионита, вызванным уменьшением объема гранул с ростом степени их заполнения. Можно предположить, что, роль внутренней диффузии в лимитировании кинетики сорбции Cu^{2+} выше, чем Co^{2+} .

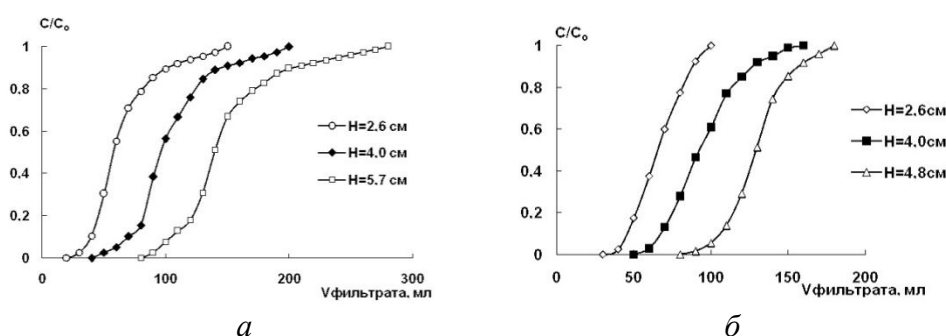


Рис. 1. Выходные кривые сорбции ионов Cu^{2+} (а) и Co^{2+} (б) при различной высоте слоя катионита КБ-2Э-10. Скорость фильтрации раствора 1 мл/мин

Одним из основных факторов, влияющих на механизм кинетики, является скорость потока раствора. Были построены выходные кривые сорбции Cu^{2+} и Co^{2+} на ионите КБ-2Э-10 при различных скоростях фильтрации раствора (рис. 2).

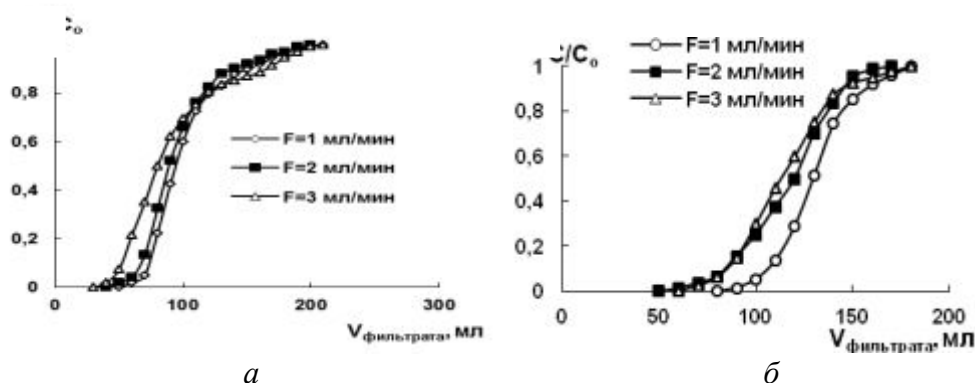


Рис. 2. Выходные кривые сорбции ионов Cu^{2+} (а) и Co^{2+} (б) при различной скорости фильтрации раствора. Высота слоя катионита 4,8 см

Видно, что скорость фильтрации влияет на ход выходных кривых обоих ионов. С ростом скорости от 1 до 3 мл/мин проскок наступает значительно раньше, увеличивается размытость зоны сорбции, снижается полная динамическая обменная емкость. В целом степень использования слоя ионита уменьшается, но в случае Co^{2+} ее значение выше, чем для Cu^{2+} . Можно предположить, что скорость поглощения Co^{2+} и Cu^{2+} лимитируется смешанной диффузией, так как при всех скоростях фильтрации наблюдается зависимость формы выходной кривой от скорости потока. Вклад внутридиффузионной

стадии существен для обоих ионов, но выше при сорбции Cu^{2+} , что приводит к медленному установлению равновесия и к более низкой степени отработки ионита.

По результатам эксперимента были рассчитаны значения эффективных коэффициентов внутренней диффузии (D_a) ионов Co^{2+} и Cu^{2+} с использованием уравнений Шилова [2] и Туницкого [3]. Общим критерием применимости уравнений является формирование стационарного фронта и выпуклость изотермы сорбции.

Уравнение Шилова отражает связь времени защитного действия слоя сорбента τ (время до «проскока» сорбата в фильтрат) с длиной слоя L :

$$\tau = K \cdot L - \tau_o, \quad (1)$$

где K – коэффициент защитного действия; τ_o – потеря времени защитного действия.

$$\tau_o = (K \cdot r^2) / 15 D_a, \quad (2)$$

r – средний радиус зерна ионита, K – равновесный коэффициент.

Расчет D_a по уравнению Шилова проводили по серии выходных, полученных в одинаковых условиях при различной высоте слоя ионита (рис. 1). Для каждого слоя определяли время до «проскока» – $t_{\text{пр}}$. По линейной зависимости $t_{\text{пр}} = f(h_{\text{кол}})$ находили время τ_o , как отрезок, отсекаемый на оси ординат. По уравнению (2) рассчитывали значения D_a ионов Cu^{2+} и Co^{2+} .

Уравнение Туницкого (3) связывает размытие фронта сорбции во времени (τ) с кинетическими (D_a) характеристиками процесса:

$$\tau = (r^2 / D_a) (1/\pi^2) [\ln(C_o/\epsilon) + \ln(6/\pi^2)], \quad (3)$$

где r – средний радиус зерна ионита, см; C_o – начальная концентрация, а ϵ – минимальная «проскоковая» концентрация поглощаемого иона в растворе, моль/л.

Значение τ находили по линейной зависимости величины размытия сорбционного фронта во времени – Δt от $1/F$ (F – объемная скорость фильтрации раствора). Результаты расчета D_a по уравнениям (2) и (3) представлены в таблице.

Таблица. Значения эффективных коэффициентов внутренней диффузии (D_a) ионов Co^{2+} и Cu^{2+}

Ион	Расчет по уравнению		Литературные данные	
	Шилова	Тунцкого		
	КБ-2Э-10		КБС-5,2	КБ-4Пх2
	$D_a, \text{см}^2/\text{с}$			
Cu^{2+}	$7,1 \cdot 10^{-7}$	$1,2 \cdot 10^{-7}$	$1,4 \cdot 10^{-7}$	$3,34 \cdot 10^{-7}$
Co^{2+}	$3,4 \cdot 10^{-6}$	$2,1 \cdot 10^{-7}$	-	-

Вероятно, для оценки коэффициентов диффузии ионов в катионите КБ-2Э-10 более подходящим является уравнение Туницкого, поскольку значения D_a для Cu^{2+} и Co^{2+} , рассчитанные по этому уравнению, имеют один порядок величины. Отмечается близость коэффициентов диффузии Cu^{2+} в катионите КБ-2Э-10 и макросетчатом карбоксильном катионите КБС близкой степени сшитости. Рассчитанное значение D_a ионов Cu^{2+} примерно вдвое меньше, чем Co^{2+} , что подтверждает предположение о формировании более плотной структуры зерен ионита при сорбции меди(II). Можно говорить о существенном вкладе внутренней диффузии в процесс поглощения Cu^{2+} и Co^{2+} катионитом КБ-2Э-10 и более высокой ее роли в лимитировании сорбции меди(II).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бобкова Л.А., Козик В.В., Петрова В.В. Односторонцева Т.В. Влияние ионной силы раствора на равновесие и динамику сорбции меди(II) и кобальта(II) макросетчатым карбоксильным катионитом КБ-2Э. // Ползуновский вестник. - 2011. - №4-1. – С. 83-87.
2. Ионообменные методы очистки веществ: Учебное пособие / Под. ред. Г.А. Чикина, О.Н. Мягкого. Воронеж: Изд-во ВГУ, 1984. – 372 с.

3. Туницкий Н.Н., Андреев В.И. К теории динамики сорбции и хроматографии. // Ж. физ. химии. – 1954. – Т. 28, вып. 11. – С. 2007-2020.

Авторы статьи:

Бобкова Людмила Александровна - доцент каф. неорг. химии, к.х.н., доцент Национальный исследова- тельский Томский государ- ственный университет	Жаркова Валентина Викторовна - стажер каф. неорг. химии, Национальный ис- следовательский Томский государственный универ- ситет	Козик Владимир Васильевич - зав. каф. неорг. хи- мии, д.т.н., профессор Национальный исследова- тельский Томский государ- ственный университет
---	---	--

УДК 543.55.054.1

**В.И. Дерябина, Г.Б. Слепченко, Фам Кам Ньунг, Т.И. Щукина,
М.Е. Кириллова**

**ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ НИКЕЛЯ НА
СЕРЕБРЯНОМ ЭЛЕКТРОДЕ В КОРМАХ И КОРМОВЫХ ДОБАВКАХ**

Изучено вольтамперометрическое поведение никеля на серебряном электроде и предложены условия измерения аналитического сигнала Ni^{2+} без удаления кислорода из фонового электролита. На основании полученных результатов предложен алгоритм методики вольтамперометрического определения никеля в кормах и кормовых добавках в диапазоне концентраций от 0,1 до 30 мг/кг с погрешностью не более 28%.

При оценке состояния питания и клинической диагностики заболеваний животных, определение содержаний тяжелых металлов, в том числе и никеля, в кормах и кормовых добавках в настоящее время очень актуально. По данным СанПиН [1] временный максимально-допустимый уровень никеля в зерне и зернофураже составляет 1,0 мг/кг; в комбикормах, грубом и сочном корме – 3,0 мг/кг. Гигиенический норматив содержания никеля в питьевой воде и в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования составляет 0,1 мг/дм³

В литературе, описывающих определение никеля в различных объектах методом вольтамперометрии, значительная доля работ выполнена на ртутном или ртутно-плёночном электродах [2 - 4]. Однако токсичность ртути, особенно трудности с ее утилизацией, ставят перед аналитиками задачи поиска электродов из нетоксичных материалов.

Цель работы заключалась в изучении поведения никеля на безопасном с точки зрения «зеленой химии» электроде и разработке методики определения никеля в кормах и кормовых добавках методом ВА.

В ходе исследования нами получен аналитический сигнал Ni(II) на серебряном электроде (AgЭ).

Измерения проводили на вольтамперометрическом анализаторе «СТА» («ИТМ», г.Томск), в 3-х электродной системе измерений: в качестве индикаторного электрода использовали AgЭ; вспомогательного и сравнения – хлоридсеребряные электроды при потенциале электролиза $E_э = -0,7$ В в течение 30 с. Фоновым электролитом служила смесь 0,1 моль/дм³ раствора NH_4Cl с добавкой 0,03 см³ 0,1 моль/дм³ диметилглиоксима (ДМГ). В ходе анализа растворенный в фоновом электролите кислород не удаляли. Регистрацию катодных пиков осуществляли в дифференциально-импульсной режиме съемки вольтамперограмм при скорости развертки потенциала 30 мВ/с.

Вольтамперограммы, полученные при регистрации аналитических сигналов Ni(II) AgЭ, представлены на рис. 1.

Как видно из рис. 1. при добавке к фоновому электролиту (график 1) 0,03 мг/дм³ Ni²⁺ на вольтамперограмме (график 2) наблюдается пик при $E_p = (-1,00 \pm 0,05)В$, который от добавки 0,03 мг/дм³ Ni²⁺ увеличивается пропорционально (график 3).

При сравнении коэффициентов чувствительности (S), полученных для РПЭ и AgЭ при работе в различных условиях показано (рис. 2), что максимальной чувствительностью обладает РПЭ, работающий в фоновом электролите, не содержащем кислород. Минимальной – РПЭ, работающий в присутствии кислорода в растворе фонового электролита. Чувствительность AgЭ как в отсутствии, так и в присутствии кислорода практически одинакова.

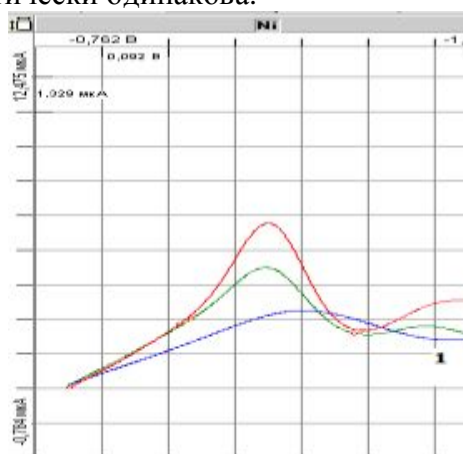


Рис.1. Вольтамперограммы никеля на AgЭ

- 1 – фон;
- 2 – проба;
- 3 – проба с добавкой аттестованной смеси

Условия: фон – 0,1 моль/дм³ NH₄Cl + 0,03 см³ 0,1 моль/дм³ ДМГ,
Eэ = -0,7 В; τ = 30 с

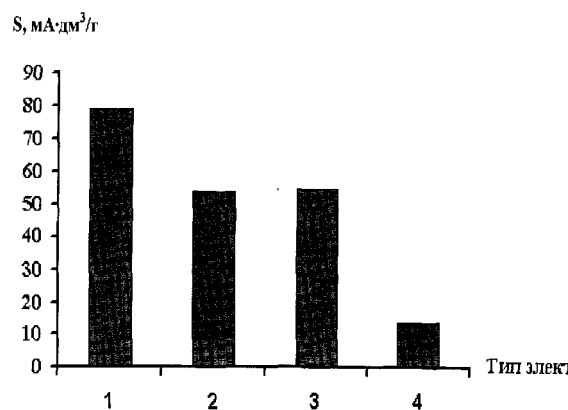


Рис.2. Диаграмма сравнения коэффициентов чувствительности градуировочных зависимостей Ni²⁺, полученных на электродах в различных условиях

1 – РПЭ + N₂ 2 – AgЭ + N₂,
3 – AgЭ, 4 – РПЭ

В ходе исследования установлено, что при совместном присутствии ионов кобальта и никеля, в отсутствие растворенного кислорода в фоновом электролите, появляется дополнительный пик при потенциале $E_{p2} = -1,14 В$, который также пропорционально увеличивается от добавки Co²⁺. Отмечено, в соотношении Ni²⁺/Co²⁺ = 10/1 происходит наложение пиков и сигнал Ni²⁺ искажается, но такое соотношение элементов в реальных объектах (в данном случае кормах и кормовых добавках) практически не встречается, за исключением, если в процессе производства кормов данные элементы не были введены специально. Стократный избыток следующих элементов Fe, Zn, Hg и тридцатикратный избыток Cu, Pb, Cd. определению Ni²⁺ не мешают.

На основании полученных результатов предложен алгоритм методики количественного химического анализа кормов и кормовых добавок на содержание никеля методом вольтамперометрии. Метод основан на переводе из пробы в раствор всех форм никеля в виде Ni²⁺, с последующим вольтамперометрическим определением элемента на AgЭ без удаления растворенного кислорода из фонового электролита.

Для устранения мешающего влияния органических веществ матрицы и перевода всех форм никеля в электроактивную форму Ni²⁺, на этапе пробоподготовки анализи-

руемых объектов использовали кислотную минерализацию в соответствии с [4]. Предлагаемый метод опробован на реальных объектах, сравнение результатов между предлагаемым методом и МУ[4] представлено в таблице 1.

Как видно из таблицы, 1 результаты согласуются с данными полученными по МУ [4].

Отметить, что содержание никеля в полнорационных кормах находится на верхней границе, а для сои превышает значения временно максимально-допустимого уровня элемента в кормах для сельскохозяйственных животных. Данный факт еще раз свидетельствует о необходимости контроля вредных веществ в рационе животных.

Таблица 1. Содержание никеля в различных объектах ($m = 0,2\text{г}$) ($P = 0,95$, $n = 3$)

Объект	Найдено никеля, мг/кг	
	Предлагаемый способ	МУ [4]
Сенаж разнотравный	$0,79 \pm 0,19$	$0,8 \pm 0,2$
Сенаж разнотравный + 0,5 мг/кг	$1,1 \pm 0,3$	$1,5 \pm 0,4$
Сено злаковых	$1,56 \pm 0,38$	$1,60 \pm 0,38$
Сено злаковых + 0,5 мг/кг	$1,9 \pm 0,5$	$2,1 \pm 0,5$
Зерно смесь	Менее 0,03	Менее 0,03
Зерно смесь + 0,5 мг/кг	$0,49 \pm 0,14$	$0,51 \pm 0,13$
Отруби пшеничные	$0,21 \pm 0,06$	$0,22 \pm 0,06$
Отруби пшеничные + 0,5 мг/кг	$0,7 \pm 0,2$	$0,72 \pm 0,19$
Соя	$3,80 \pm 0,95$	$3,90 \pm 0,94$
Соя +0,5 мг/кг	$4,1 \pm 1,1$	$4,4 \pm 1,1$
ПК* -5-2-163	$2,9 \pm 0,8$	$3,1 \pm 0,8$
ПК* -5-2-163 + 0,5 мг/кг	$3,4 \pm 0,9$	$3,5 \pm 0,8$

*ПК - Полнорационные корма

Предложенный способ вольтамперометрического определения никеля на серебряном электроде прост и в отличие от МУ [8] позволяет исключить использование металлической ртути для формирования электрода, а также проводить измерения без аэрирования электролита инертными газами (азот, аргон) в диапазоне концентраций от 0,1 до 30 мг/кг с погрешностью методики – не более 28%.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. СанПиН 2.1.7.573-96. Санитарная охрана почвы. Гигиенические требования к использованию сточных вод. Приложение 17.
2. Адсорбционная инверсионная вольтамперометрия меди, никеля и кобальта/ Г.В.Прохорова, Л.К.Шпигун, А.В. Гармаш, В.М.Иванов// Вестн.Моск.ун-та.Сер.2. Химия. 2003. Т.44. № 5. с. 313-317.
3. Pawel Kapturski, Andrzej Bobrowski. The silver amalgam film electrode in catalytic adsorptive stripping voltammetric determination of cobalt and nickel // Journal of Electroanalytical Chemistry, 2008. № 617. с. 1– 6.
4. МУ 08-47/247. Зерно и продукты его переработки, силос из зеленых растений, корма, комбикорма, комбикормовое сырье и кормовые добавки. Инверсионно-

вольтамперометрическая методика определения содержания железа, йода, кобальта, марганца, мышьяка, никеля, ртути и селена. Томск, 2011. – 69с.

Авторы статьи:

В.И.	Г.Б.	Фам	Т.И.	М.Е.
Дерябина	Слепченко	Кам Ньунг	Щукина	Кириллова

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Томск, пр.Ленина 30, e-mail: microlab@tpu.ru

* Сибирский НИИ сельского хозяйства и торфа СО Россельхозакадемии
634050 г. Томск, ул. Гагарина 3, e-mail: dvitomsk@rambler.ru

УДК 625

Н.А. Перекопайко, К.С. Пузаков

СОВРЕМЕННЫЕ АНАЛИТИЧЕСКИЕ РЕШЕНИЯ ДЛЯ КОНТРОЛЯ ПРИ РАЗРАБОТКЕ НОВЫХ МАТЕРИАЛОВ И ТЕХНОЛОГИЙ

Современные исследования при разработке новых материалов, проведении аналитических мероприятий по контролю за качеством выпускаемой продукции на предприятиях химической, нефтяной, угольной и других отраслей промышленности, а также соблюдения экологических норм требуют привлечения широкого спектра аналитических методов и подходов.

Российская компания ООО "Термо Техно", являясь эксклюзивным дистрибьютором компании Thermo Scientific ARL Products (Швейцария) в СНГ и представителем многих других ведущих фирм-производителей аналитического оборудования, предлагает для промышленных, научно-исследовательских предприятий и образовательных учреждений России и стран СНГ современные комплексные технические решения, основанные на экспертном анализе и индивидуальной поддержке, включая предпродажную подготовку, поставку, монтаж и наладку оборудования, гарантийный и постгарантийный сервис, аналитическую, методическую поддержку и тренинг персонала заказчика.

В настоящее время компания предлагает серию оптико-эмиссионных спектрометров ARL для элементного анализа металлов и сплавов (с возможностью анализа низких содержаний С, N, О, анализа растворимых/ нерастворимых компонентов, металлических и неметаллических включений), дифрактометрическое оборудование (для рентгенофазового и рентгено-структурного анализа, в том числе при высоких и низких температурах, для анализа тонких пленок и покрытий, текстуры) и полный спектр рентгенофлуоресцентных спектрометров: энергодисперсионные настольные и переносные анализаторы, волновые (мощностью от 50 до 4200 Вт), - для определения содержания элементов от Ве до U в диапазоне от ppm до 100% , в твердых и жидких пробах различных материалах.

Новейший спектрометр ARL Perform'X также позволяет осуществлять локальный анализ (до 500 мкм) и картирование (до 100 мкм) с визуализацией распределения элементов на неоднородной поверхности исследуемого образца.

Самый мощный прибор ARL 9900 WorkStation объединяет в себе возможности рентгеновского спектрометра, оснащенного моноканалами для экспресс-анализа, гониометром для определения элементов в диапазоне от Ве до U, и рентгеновского θ - θ дифрактометра.

В докладе приводятся примеры применения оборудования для решения ряда исследовательских и производственных задач. Рентгеновские спектрометры имеют преимущества при работе со сложными пробами. Например, для охраны окружающей среды в районах добычи, переработки и транспортировки материалов имеет огромное значение анализ частиц, оседающих на воздушных фильтрах, анализ жидких техногенных отходов, сточных вод и различного вида осадков.

Предлагаемое оборудование сертифицировано в Российской Федерации и успешно эксплуатируется в научно-исследовательских лабораториях и на различных промышленных предприятиях стран СНГ.

Наша компания обеспечивает полноценную сервисную, всестороннюю техническую и аналитическую поддержку пользователей, активно развивает новые формы сотрудничества в части совместной разработки новых аналитических методов, создания и утверждения методик анализа, подготовки соответствующего программного обеспечения и обучения специалистов-пользователей.

Авторы статьи:

Перекопайко
Николай
Александрович
ООО "Термо Техно",

Пузаков
Константин
Сергеевич
ООО "Термо Техно",

УДК 534.43: 543.421:546.621

И.Н. Рыбина, О.П. Литвяк

СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ ОПТИМАЛЬНЫХ УСЛОВИЙ ОБРАЗОВАНИЯ ТРОЙНОГО КОМПЛЕКСНОГО СОЕДИНЕНИЯ В СИСТЕМЕ АЛЮМИНИЙ - ХРОМАЗУРОЛ S-ОС-20

В аналитической химии в последнее время часто применяются трехкомпонентные соединения алюминия, в том числе с трифенилметановыми красителями и катионами активными и неионогенными поверхностно-активными веществами (ПАВ) [2]. Реакции трехкомпонентных соединений алюминия чувствительнее аналогичных двухкомпонентных. Кроме того, определение алюминия в виде тройных комплексов как правило более селективно, а образующиеся соединения более устойчивы во времени [3]. Все это объясняет возрастающее внимание исследователей к этой группе комплексных соединений. Цель настоящей работы состояла в изучении оптимальных условий образования тройного комплекса алюминия (III) с красителем хромазурол S и неионогенным поверхностно-активным веществом (НПАВ) ОС-20, который может быть рекомендован для фотометрического определения алюминия в воде.

Среди большого количества органических реагентов для фотометрического определения ионов алюминия в воде наибольший интерес представляют трифенилметановые красители (ТФМК): алюминон, пирокатехиновый фиолетовый, эриохромцианин-R, хромазурол-S, ксиленоловый оранжевый и др. Реакции с этими реагентами отличаются низкими пределами определения алюминия, высокой контрастностью и скоростью образования комплексных соединений. Еще более низкими пределами определения характеризуются реакции образования разнолигандных комплексов в системах алюминий – трифенилметановый краситель – высокомолекулярное органическое осно-

вание. Молекулярные коэффициенты поглощения разнолигандных комплексов в 1,5-2,0 раза выше, чем однолигандных [3].

Сравнительное изучение методов определения алюминия с ТФМК показало, что лучшими химико-аналитическими характеристиками обладает хромазуrol-S (ХАЗ). При взаимодействии ионов алюминия с хромазуrolом-S образуется два комплекса: при $\text{pH} \leq 3$ с соотношением компонентов 1:1 ($\lambda_{\text{max}}=570\text{nm}$, $\beta_1=1,6 \cdot 10^5$), при $\geq \text{pH}$ с соотношением компонентов 1:2 ($\lambda_{\text{max}}=545\text{nm}$, $\varepsilon_{545}=5,9 \cdot 10^4$, $\beta_2=2,25 \cdot 10^{11}$) [3].

Для фотометрического определения алюминия хромазуrolом-S используют реакцию образования комплекса с соотношением компонентов 1:2, т.к. она характеризуется высокой контрастностью ($\Delta\lambda=115\text{nm}$), низким пределом обнаружения и определения. В оптимальных условиях ($\text{pH}=5,8$) комплексообразование заканчивается в течение 5-10 минут, растворы устойчивы во времени (их оптическая плотность уменьшается на 1% в течение часа) [3].

Широкое применение для определения алюминия в воде получили хромофоры органических реагентов с ПАВ. Для определения алюминия в природных водах используется хромазуrol-S в присутствии неионогенного ПАВ. Высокая чувствительность и контрастность реакции ($\varepsilon=n \cdot 10^5$, $\Delta\lambda=210-225\text{nm}$), возможность маскировки ионов, мешающих определению алюминия, делают хромазуrol-S, модифицированный ПАВ, весьма перспективным реагентом для определения следовых количеств алюминия в воде [1].

Эксперимент. Исследована система алюминий (III)-хромазуrol-S-ОС-20, которая может быть рекомендована для фотометрического определения алюминия в воде.

Исходные растворы хромазуrolа S и алюминия готовили растворением в воде точных навесок хромазуrolа S (Мерк) и сульфата алюминия. Раствор полиоксиэтилированных эфиров высших жирных кислот (ОС-20, ГОСТ 8433-57) готовили растворением 4г препарата в 100мл воды. Концентрация такого раствора соответствует примерно $3,5 \cdot 10^{-2}\text{M}$, т.к. молекулярная масса ОС-20 может несколько колебаться. Буферный раствор готовили смешением 100мл 1М NaOH и 107,4мл 1М CH_3COOH и доведением объема до 1 литра.

Оптическую плотность измеряли на фотометре фотоэлектрическом марки КФК-3 при длине волны 590nm и толщине поглощающего слоя 1см. Электронные спектры поглощения снимали на приборе "Spekord US VIS", при этом использовали кюветы с толщиной поглощающего слоя 1см.

Для взвешивания навесок при приготовлении рабочих растворов использовали весы лабораторные ВРЛ-200. Кислотность среды контролировали на рН-метре рН-262 со стеклянным электродом.

1 Исследование влияния неионогенного ПАВ ОС-20 на спектры поглощения хромазуrolа-S и его соединения с алюминием

На рис.1 представлены электронные спектры поглощения водных растворов: хромазуrolа-S (1), его комплекса с алюминием в отсутствие (2) и в присутствие ОС-20 (3). Как видно из рисунка, в присутствии ОС-20 усиливается интенсивность поглощения комплекса алюминия с хромазуrolом-S и наблюдается батохромный сдвиг ($\Delta\lambda=40-50\text{nm}$). Увеличение интенсивности поглощения вызвано образованием трехкомпонентного ассоциата. Все дальнейшие измерения оптической плотности системы алюминий-хромазуrol-S-ОС-20 проводились при фиксированной длине волны ($\lambda_{\text{max}}=590\text{nm}$).

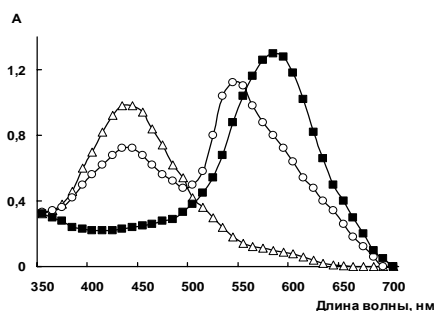


Рисунок 1 - Спектры поглощения водными растворами ХАЗ (Δ) и его комплекса с алюминием (III) в отсутствии (○) и в присутствии (■) ОС-20.

2 Изучение влияния кислотности на образование комплексного соединения в системе алюминий-хромазуrol S-ОС-20

Изучение влияния кислотности на образование комплексного соединения в системе алюминий-хромазуrol-S-ОС-20 проводилось в среде ацетатных буферов в интервале рН от 5,12 до 6,40. Полученные результаты представлены на рисунке 2.

Из рисунка видно, что оптическая плотность системы алюминий-хромазуrol-S-ОС-20 весьма чувствительна к изменению рН. Диапазон оптимальных значений узок и находится в пределах 5,4- 5,9. Следует учесть, что оптическая плотность комплекса обратима к изменению рН, что облегчает работу. Далее все измерения проводились при оптимальном значении рН, равном 5,7.

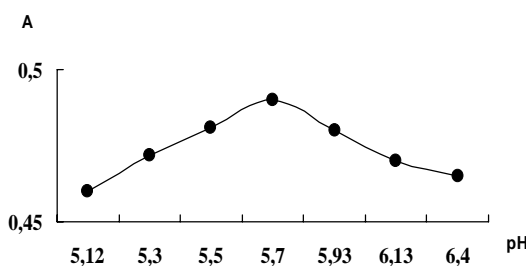


Рисунок 2 - Влияние рН на оптическую плотность растворов тройного комплекса Al(III)-ХАЗ-ОС-20.

3 Зависимость оптической плотности от концентрации реагентов

Зависимость оптической плотности от концентрации хромазуrolа-S и ОС-20 снимали относительно раствора сравнения, который готовили аналогично, но без добавления алюминия. Результаты измерений представлены на рисунке 3.

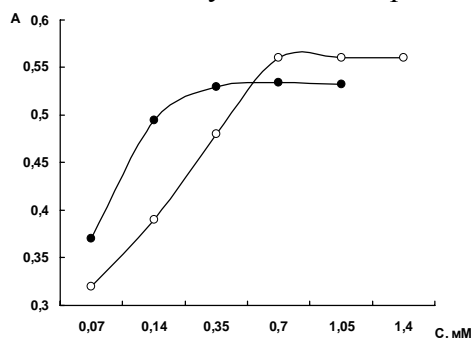


Рисунок 3 - Зависимость оптической плотности тройного комплекса Al(III)-ХАЗ-ОС-20 от концентрации ХАЗ (●) и ОС-20 (○).

Как видно из рисунка 3, максимальные значения оптической плотности тройного комплекса Al(III)-ХАЗ-ОС-20, при прочих равных условиях, наблюдаются при концентрациях ХАЗ, начиная от $9,9 \cdot 10^{-4} \text{ М}$, и остаются постоянными в широком интервале концентраций.

Максимальные значения оптической плотности тройного комплекса Al(III)-ХАЗ-ОС-20, при прочих равных условиях, наблюдаются при концентрациях ОС-20, начиная от $7 \cdot 10^{-4} \text{ М}$, и остаются постоянными в широком интервале концентраций.

На основании проведенных исследований разработана методика определения алюминия в воде, которая была опробована на образцах минеральной воды, хранившейся в алюминиевой банке. Данные стандартной методики подтверждают правильность полученных результатов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Немодрук, А.А. Фотометрическое определение алюминия в природных водах хромазуролом-S в присутствии неионогенного ПАВ / А.А. Немодрук, Г.Д. Супаташвили, Н.Г. Ареванзе, Г.А. Кикабидзе // Журн. анал. химии, 1982. – Т. 37. - № 6. – С.1028-1031.
2. Савин, С.Б. Поверхностно-активные вещества. - М.: Наука, 1991.-251 с.
3. Тихонов, В.Н. Аналитическая химия алюминия. – М.: Наука, 1971.-268 с.

Авторы статьи:

Рыбина
Ирина Николаевна
- ст. преподаватель, к.т.н.
Южный федеральный университет

Литвяк
Оксана Петровна
- студентка 5 курса.
Южный федеральный университет

УДК 547.992.2: 662.73

Л. Г. Сивакова, Н. П. Лесникова

СПЕКТРАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ СОРБЦИИ ГУМИНОВЫХ КИСЛОТ НА КАТИОНИТЕ

Гуминовые кислоты (ГК) – это более или менее темноокрашенные природные соединения, которые входят в состав торфа, бурых углей, почв и сапропелей. По химическому строению ГК относят к высокомолекулярным ароматическим оксикарбоновым кислотам [1]. Основой их строения являются конденсированные системы, включающие алициклические и ароматические кольца, боковые цепи различной степени разветвления и гидрофильные функциональные группы при ядре и в боковых цепях. В зависимости от стадии углефикации, петрографического состава и степени окисленности они имеют определенные различия по элементному составу, степени конденсированности молекул, количеству функциональных групп, молекулярной массе, соотношению гидрофобных и гидрофильных фрагментов.

Соли одновалентных катионов гуминовых кислот растворимы в воде. Щелочная вытяжка из гумусосодержащего ископаемого, так называемый щелочной реагент (ЩР), содержит все фракции гуминовых кислот. Наиболее реакционноспособной частью гу-

миновых веществ (ГВ) являются «гумусовые кислоты» – гуминовые и фульвокислоты, которые могут вступать в ионные, донорно-акцепторные и гидрофобные взаимодействия [2,3].

Полифункциональный характер ГК и их солей определяют широкое применение их в качестве регуляторов структурно-механических свойств и устойчивости дисперсных систем, биологически-активных веществ, ионообменников и комплексообразователей.

Цель данной работы показать возможность изучения ионного обмена гуминовых веществ на катионите КУ-2-8 спектральными методами.

Объектами исследования были гуминовые вещества, выделенные из бурого угля месторождения Тисульское участок Кайчакский пласт Итатский основной. "Свободные" гуминовые вещества были получены по ГОСТ 9517-76 раствором щелочи из воздушно-сухих образцов угля крупностью менее 0,2 мм. Суммарное содержание кислых групп ГК определено по методу Драгунова [4]. Содержание кислых групп по результатам функционального анализа составляет 6,7 мг-экв/г на *daf*. Катионит КУ-2-8 предварительно обрабатывали 0,5 N раствором KCl; затем 0,2 N раствором NaOH и доведен до нейтрального pH по каплям 0,4 N раствором CH_3COOH . Контроль сорбции ГВ на катионите проводился фотометрированием на длине волны 465 нм при известных значениях pH. Фотометрические измерения проводились на спектрофотометре марки Spekol – 221.

В данной работе представлены результаты спектрофотометрического определения содержания гуминовых кислот в угле-щелочных реагентах (УЩР). Выбор оптимальной спектральной области для фотометрических измерений проводился в диапазоне 330 – 660 нм с интервалом 10 нм. Электронные спектры поглощения для всех объектов имеют пологий вид. На всех длинах волн наблюдалась линейная зависимость оптической плотности от концентрации (рис. 1). Это позволило предположить, что исследуемые растворы при значениях $E = 0,1 - 1,2$ подчиняются закону Бугера – Ламберта – Бера. Анализ литературных данных [4,5] и полученные результаты показали, что на длине волны 465 нм получается наиболее точный количественный анализ содержания ГК в угле-щелочном реагенте.

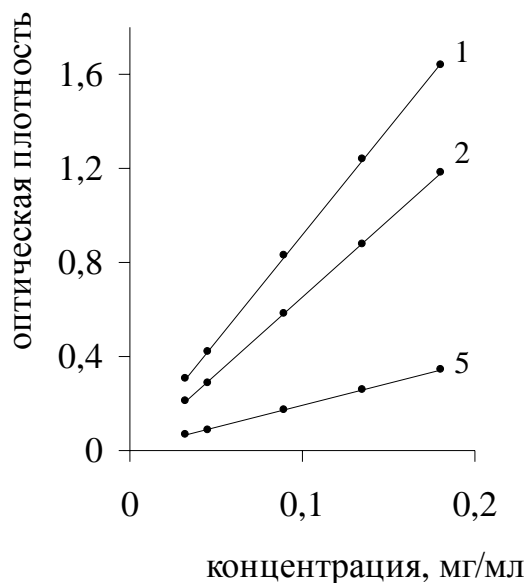


Рис. 1. Зависимость оптической плотности от концентрации ГВ на разных длинах волн (1 – 425 нм, 2 – 465 нм, 5 – 600 нм)

При погрешности измерения оптической плотности $\Delta E = \pm 0,01$ ошибка в определении концентрации составляет $\pm 0,003$ мг/мл. Коэффициент чувствительности (угловой коэффициент зависимости E от C) определения ГК в растворах УЩР при 465 нм будет выше, чем при 600 – 660 нм.

Количественный анализ ГК проведён методами калибровочного графика, сравнения, добавок и дифференциальным методом. Дифференциальный метод определения содержания ГК дает завышенные результаты для всех образцов. Метод добавок, позволяющий учесть влияние примесей и создающий одинаковые условия для фотометрирования исследуемого и стандартного растворов, требует периодического получения сухих ГК. Поскольку способ получения ГК достаточно трудоемок и длителен, то методы калибровочного графика и сравнения считаем предпочтительными. Эти методы показали хорошую сходимость результатов определения ГК, воспроизводятся во времени и менее трудоемки в подготовке проб.

По графикам в координатах $E = f(C)$ был определен угловой коэффициент $F = 0,152$ мг/мл. Среднее значение коэффициента погашения ГК $k = 6$. Относительная степень конденсированности гуминовых веществ бурого угля $E_{465}/E_{600} = 2,95$.

Спектрофотометрический метод калибровочного графика определения содержания ГК был применен для изучения сорбции ГВ на катионите КУ-2-8.

Сорбцию ГВ на катионите КУ-2-8 проводили в статических условиях. В предварительно подготовленный катионит КУ-2-8 массой 1,5 г помещали 50 мл раствора гумата натрия. Измерение оптической плотности и значения pH проводили через 10, 60 и 120 минут после добавления раствора ГВ к катиониту.

Анализ полученных результатов показывает, что значения оптической плотности растворов с ГВ после контакта с катионитом КУ-2-8 уменьшаются. Причем резкое уменьшение оптической плотности происходит сразу, в первые минуты контакта раствора ГВ с катионитом и продолжается в течение 24 часов. При этом pH растворов с ГВ также постепенно уменьшается от 9,6 до 8,2. Значения pH исходной ионообменной смолы составляло $7 \div 8$.

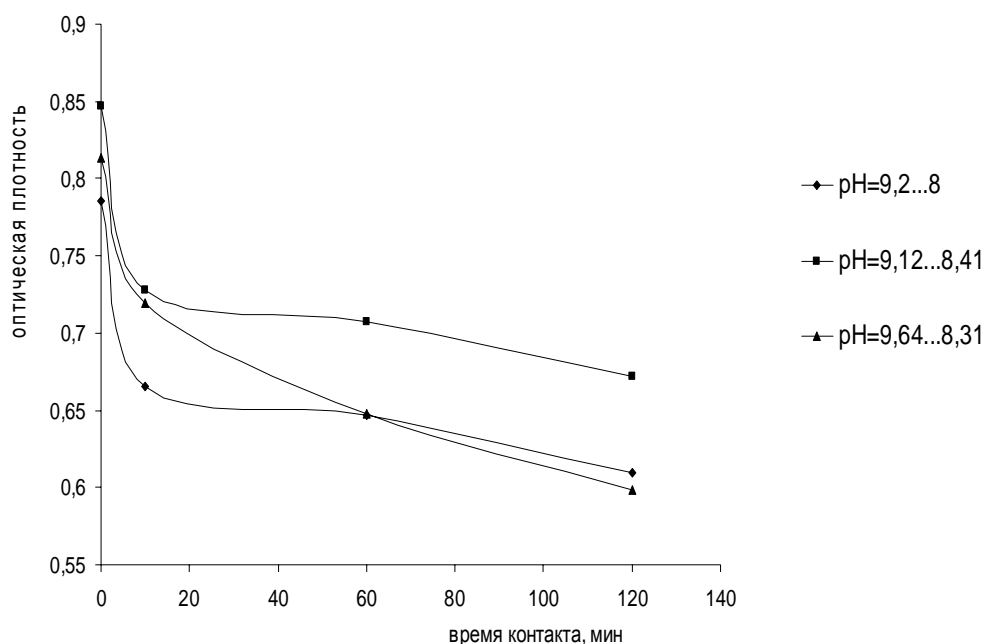


Рис.2. Изменение оптической плотности в растворах ГВ от времени сорбции на КУ-2-8

Из этих результатов можно сделать вывод о сорбции ГВ из раствора угля Кайгородское месторождение на катионите КУ-2-8. Степень сорбции на катионите ГВ из раствора угля была определена по формуле:

$$\alpha_{\tau} = \frac{(E_{исх} - E_{\tau})}{E_{исх}} 100\%,$$

где α_{τ} – степень осаждения ГВ на катионите в различные моменты времени; $E_{исх}, E_{\tau}$ – значения оптической плотности в исходном растворе и после контакта с катионитом. В различные моменты времени значения α_{τ} были равны:

$$\alpha_{10} = 15,2\%; \alpha_{60} = 17,9\%; \alpha_{120} = 21,6\%.$$

Эти результаты показывают, что в результате сорбции на катионите КУ-2-8 в течение двух часов концентрация ГВ в растворе уменьшается почти на 22%.

Работа по изучению природы и механизма взаимодействия ГВ с ионитами продолжается.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Русьянова Н. Д. Углекислотная. – М.: Наука, 2000. – 316 с.
2. Орлов Д.С. //В сб.: Гуминовые вещества в биосфере. М., Наука, 1993. – С. 16-27.
3. Перминова И.В. Вызов химикам XXI века / И.В. Перминова // Химия и жизнь. – 2008, № 1.
4. Орлов Д. С., Гришина Л. А., Ерошечева Н. Л. Практикум по биохимии гумуса. – М.: Из-во МГУ, 1969. 156 с.
5. Булатов М. И., Калинин И. П. Практическое руководство по фотометрическим методам анализа. – Л.: Химия, 1986. 431 с.

Авторы статьи:

Сивакова
Лариса Григорьевна
- к.х.н., доц. каф. технологии переработки пластмасс, КузГТУ

Лесникова
Наталья Петровна
- к.х.н., доц. каф. технологии переработки пластмасс, КузГТУ

УДК 620.1.08: 537.311.33

Е.Д. Скутин, Е.М. Буданова

ПРОГНОЗИРОВАНИЕ ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТИ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИТНЫХ ГАЗОВЫХ СЕНСОРОВ НА ОСНОВЕ ОЦЕНКИ МЕТОДОМ ИНКРЕМЕНТОВ ВЗАИМНОЙ РАСТВОРИМОСТИ АНАЛИТОВ И ПОЛИМЕРОВ

Полимерные композиты на основе органических полимеров и проводящего наноразмерного углеродного наполнителя могут быть успешно использованы в качестве материалов при построении массивов сенсоров для газоанализаторов типа «электронный нос» [1]. Набухание полимерной матрицы таких композитов при экспонировании в парах органических веществ уменьшает число контактов между наночастицами наполнителя, снижая тем самым электропроводность композитной пленки. Аналитиче-

ский сигнал композитного пленочного сенсора формируется при его экспонировании в парах анализируемых компонентов (далее аналитах) за счет изменения электропроводности относительно ее величины в окружающем воздухе.

В данной работе представлены результаты экспериментального исследования чувствительности полимерных композитных сенсоров к парам различных органических растворителей, а также проведено ее сопоставление с параметрами растворимости полимеров и аналитов, рассчитанных методом инкрементов.

В качестве полимерных матриц композитов были использованы поливинилпирролидон (ПВП), полистирол (ПС), полиметилметакрилат (ПММ), полиэтиленоксид (ПЭО) и полиизобутилен (ПИБ), а электропроводным наполнителем служил технический углерод марки П 267-Э с размером частиц 20-25 нм. Сенсоры были изготовлены методом пипетирования [1] бензольного раствора композитов с концентрацией углеродного наполнителя 20 % в полимерной матрице. Отклики сенсоров измеряли как относительную разность сопротивлений $\Delta R/R_o = (R - R_o)/R_o$, где R_o – сопротивление сенсора до экспозиции и R – его сопротивление после экспозиции в различных аналитах (табл.1). Линейность чувствительности сенсоров в диапазоне малых давлений паров аналитов P позволила оценивать ее в этом диапазоне давлений по величине наклона прямых $\Delta R(P)/R_o$ в единицах % /Па.

Интенсивность отклика композитных сенсоров в первую очередь определяется термодинамической активностью аналита в матрице полимера и его способностью приводить к ее набуханию. Для оценки степени набухания полимерной матрицы композитов в парах растворителей можно использовать такую характеристику, как параметр растворимости δ , введенный Гильдебрандом для описания растворов неэлектролитов [2]. Предполагать растворимость полимера можно при близости значений этих параметров для полимера и растворителя $\delta_{\pi} \approx \delta_p$.

Параметр растворимости вычисляется из соотношения

$$\delta = (\Delta E/V)^{1/2}, \quad (1)$$

где ΔE – энергия когезии, определяемая как $\Delta E = \Delta H - RT$; ΔH – скрытая теплота испарения вещества; R – универсальная газовая постоянная; T – абсолютная температура; V – мольный объем вещества.

Квадрат параметра растворимости представляет собой плотность энергии когезии, т.е. ее величину в единице мольного объема ($\delta^2 = \Delta E/V$). Величина энергии когезии ΔE является аддитивной и представляется в виде суммы вкладов $\sum_i \Delta E_i^*$ от каждого атома и типа межмолекулярного взаимодействия. Расчет плотности энергии когезии методом инкрементов возможен по уравнению:

$$\delta^2 = \frac{\sum_i \Delta E_i^*}{N_A \sum_i \Delta V_i}, \quad (2)$$

где $\sum_i \Delta E_i^*$ – сумма инкрементов энергии когезии всех атомов и связей в молекуле растворителя или повторяющемся звене макромолекулы полимера; $N_A \sum_i \Delta V_i$ – сумма инкрементов Ван-дер-Ваальсова объема молекулы или повторяющегося звена макромолекулы. Значения инкрементов ΔE_i^* и ΔV_i приведены в [2].

Рассчитанные методом инкрементов значения параметров растворимости δ приведены в табл. 1 для растворителей, использованных в данной работе как аналиты, и в табл. 2 для полимеров, использованных в данной работе в качестве основы полимерных композитов. Для сравнения приведены данные по экспериментально полученным значениям, найденным в литературных источниках [2, 3].

Таблица 1

Значения параметров растворимости δ для растворителей, использованных в данной работе как аналиты.

№	Растворитель	$\sum_i \Delta E_i^*$ Дж/моль	$N_A \sum_i \Delta V_i$ см ³ /моль	$\delta_{\text{расч.}}$, МПа ^{1/2}	$\delta_{\text{эксп.}}$, МПа ^{1/2} [2, 3]
1	изо-Октан	20330	149	15,1	14,0
2	н-Гексан	16642	114,8	15,5	
3	н-Гептан	19346	131,9	15,6	
4	н-Октан	22057	149,0	15,7	
5	Циклогексан	16243	102,6	16,3	16,8
6	Хлороформ	13310	71,4	17,5	
7	Толуол	20740	96,0	18,3	18,3
8	Бензол	17988	88,2	18,4	
9	Этилацетат	18823	91,7	18,5	19,7 (20,5)
10	Ацетон	15515	59,2	20,9	
11	2-Пропанол	32382	68,2	28,1	
12	Этанол	29669	51,0	26,1	26,1

Таблица 2

Значения параметров растворимости δ для полимеров

№ п	Наименование	$\sum_i \Delta E_i^*$ Дж/моль	$N_A \sum_i \Delta V_i$ см ³ /моль	δ , МПа ^{1/2}	
				расчетн.	экспер. [3]
1	Поливинилпирролидон	23109	61,4	19,4	18,7; 17,6; 17,8 18,6; 19,5; 19,3 16,3; 16,0; 16,5
2	Полистирол	23045	66,0	18,7	
3	Полиметилметакрилат	21081	96,7	19,0	
4	Полиэтиленоксид	6010	40,7	17,6	
5	Полиизобутилен	10827	41,6	16,2	

На рис. 1 приведены данные по чувствительности исследованных полимерных композитов с концентрацией углеродного наполнителя 20 % в зависимости от рассчитанных значений параметров растворимости δ_p аналитов.

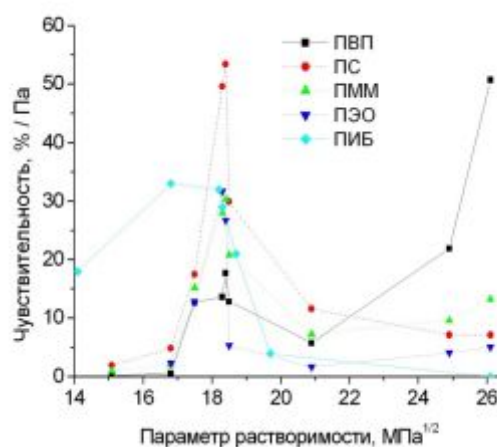


Рис. 1. Зависимость чувствительности полимерных композитных сенсоров от значений параметров растворимости δ_p аналитов для ряда полимеров: ПВП, ПС, ПММ, ПЭО и ПИБ.

Как видно из представленных на рис. 1 данных ряд полимерных композитных сенсоров демонстрируют различные по ширине максимумы чувствительности при определенных значениях параметров растворимости δ_r аналитов (растворителей). При этом максимумы чувствительности сенсоров приблизительно соответствуют значениям δ_p для полимерной матрицы композитов (см. табл.1 и 2). Отмеченная взаимосвязь параметров растворимости аналитов и полимеров способна служить основой для оценки применимости тех или иных полимеров в композитных сенсорах и прогнозирования их газовой чувствительности. Аналогичная взаимосвязь параметров растворимости отмечалась и в работах других авторов (см. например [4]) для иного набора полимеров и растворителей.

Список литературы

1. *Lewis N.S.* Comparisons between Mammalian and Artificial Olfaction Based on Arrays of Carbon Black-Polymer Composite Vapor Detectors // *Acc. Chem. Res.* – 2004. – V. 37. – P. 663-672.
2. *Аскадский А.А., Кондращенко В.И.* Компьютерное моделирование полимеров. Т.1. Атомно-молекулярный уровень.– М.: Научный мир, 1999.– 544 с.
3. *Тагер А.А.* Физико-химия полимеров.– М.: Химия, 1978.– 544 с.
4. *Patel S.V., Jenkins M.W., Hughes R.C., Yelton W.G., Ricco A.J.* Differentiation of Chemical Components in a Binary Solvent Vapor Mixture Using Carbon/Polymer Composite-Based Chemiresistors // *Anal. Chem.* – 2000. – V. 72. – № 7. – P. 1532-1542

Авторы статьи:

Е.Д. Скутин
к.ф.-м.н, доцент ОмГТУ

Е.М. Буданова
к.х.н, доцент СиБАДИ

УДК 543.42

Е.А. Черняева, Р.В. Лебедева, А.Н. Туманова, Н.И. Машин

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПРИМЕСЕЙ В МЕТАЛЛИЧЕСКОМ ХРОМЕ АТОМНО-ЭМИССИОННЫМ МЕТОДОМ

Применение хрома в качестве исходного материала для напыления тонких слоев и пленочных структур связано с необходимостью определения в нем примесей никеля, железа, меди и других элементов.

Атомно-эмиссионный анализ хрома затруднен из-за сложности его спектра вследствие наложения линий матричного компонента на аналитические линии определяемых примесей. В связи с этим, количество имеющихся в литературе работ по анализу хрома на содержание примесного состава атомно-эмиссионным методом крайне ограничено. Достигнутые в этих работах пределы обнаружения не удовлетворяют требованиям, предъявляемым к хрому, используемому при получении пленочных структур. Поэтому целью настоящей работы является проведение исследований по оптимизации условий определения примесей и разработка на этой основе методики анализа хрома для установления их содержания с пределами обнаружения на уровне 10^{-5} – 10^{-4} % мас.

Для перевода пробы в аналитическую форму металл растворялся в соляной кислоте, гидроокиси осаждали добавлением аммиака, затем проба подсушивалась и прокаливалась для перевода ее в оксид.

Возбуждение спектров производилось в дуговом разряде постоянного тока; регистрация проводилась с применением спектрографа со скрещенной дисперсией СТЭ-1.

Проба вводилась в разряд из кратера графитового электрода (анода) глубиной и диаметром, равными по 4 мм. При выборе условий введения пробы оксида хрома в плазму разряда установлено, что при испарении ее в дуговой промежуток имеет место неконтролируемый выброс из кратера электрода. Последнее может быть объяснено тем, что из-за плохой теплопроводности порошкового материала в первые моменты воздействия разряда плавится только верхний слой пробы. Расплав препятствует выходу газов, что и сопровождается ее выбросом.

В связи с этим, для обеспечения стабильности условий парообразования примесей в анализируемую пробу вводится порошковый графит, являющийся универсальной модифицирующей добавкой. Его присутствие увеличивает поверхность испарения массы образца и препятствует образованию в кратере электрода кипящего расплава.

Нами изучены аналитические смеси при соотношении матрицы и порошкового графита от 1:1 до 1:5. Для проведения анализа было выбрано содержание оксида хрома при разбавлении его 1:2, так как при его более высокой концентрации наблюдается искрение в процессе разряда, что сопровождается ухудшением воспроизводимости при определении элементов. Исследован характер парообразования примесей с разной летучестью и выбраны оптимальные условия их регистрации. Образцы сравнения готовились на основе оксида хрома, получаемого указанным выше способом из высокочистого хрома. Градуировочные графики строились с использованием метода добавок.

Пределы обнаружения, достигнутые с помощью выбранных условий, составили $10^{-4} - 10^{-5}$ % мас. в зависимости от определяемого элемента.

Величина относительных стандартных отклонений не превышала 0,15. Разработанная методика применена при определении примесного состава в хrome, используемого при напылении пленочных структур.

Авторы:

Черняева	Р.В. Лебедева	А.Н. Туманова	Н.И. Машин
Екатерина	НГУ им.	НГУ им.	НГУ им.
Александровна	Н.И.Лобачев-	Н.И.Лобачев-	Н.И.Лобачев-
аспирант, НГУ им.	ского	ского	ского
Н.И.Лобачевского			

УДК 543.422.8

Е.А. Черняева, Н.И. Машин, Р.В. Лебедева, А.Н. Туманова, А.А. Ершов

ВЛИЯНИЕ МАТЕРИАЛА ПОДЛОЖКИ НА ИНТЕНСИВНОСТЬ РЕНТГЕНОВСКОЙ ФЛУОРЕСЦЕНЦИИ ТОНКОЙ ПЛЕНКИ ТИТАНА

Цель работы – исследование влияния флуоресцентного излучения атомов подложек, представляющих собой массивные пластинки чистых (степень чистоты не ниже 99.99%) металлов, на интенсивность флуоресценции тонких пленок титана разной толщины с использованием рентгеновского анализатора EDX-720 (Shimadzu, Япония).

Исследования проведены с применением унифицированной, простой в исполнении вспомогательной системы (Ti/полимер)/А. Вспомогательный образец при этом представляет собой покрытие (Ti/полимер)/А, верхний слой которого представлен титаном, напыленным на пленку из полимера, нижний — массивная подложка (А). В сочетании с уже имеющимся в нашем распоряжении целым рядом массивных подложек они служили для формирования исследуемых систем.

Тонкие пленки титана были осаждены на подложки из пленки полимера толщиной 5 мкм методом электронно-лучевого испарения с применением системы фотометрического контроля толщины на серийной вакуумной установке ВУ-1А. Предварительный отжиг (обезгаживание) подложек перед напылением проводился при температуре $160 \pm 5^\circ\text{C}$ в течение 30 мин. Температура подложки в процессе напыления поддерживалась равной $50 \pm 5^\circ\text{C}$. Исходным материалом служил металлический титан в виде массивной пластины, которая использовалась в дальнейшем при расчете относительной интенсивности K_α -линии титана.

Поверхностная плотность тонких пленок титана найдена взвешиванием подложки из полимера до и после напыления пленки на весах ВРЛ-20г с точностью ± 5 мкг. Чтобы исключить погрешность, связанную с различием масс подложки и напыляемой пленки, применялся метод «компенсации».

Одним из способов повышения точности при РФА очень тонких пленок является прием использования комплектов образцов сравнения, имеющих одинаковую толщину. При этом должна сохраняться линейная зависимость относительной интенсивности флуоресценции от поверхностной плотности тонкой пленки:

$$I_{\text{отн.}} = I_{\text{TiK}_\alpha}^0 / I_{\text{TiK}_\alpha}^\infty = \alpha_{\text{TiK}_\alpha}^{\text{Ti}} m_{\text{Ti}} \quad (1)$$

где $I_{\text{TiK}_\alpha}^0$ и $I_{\text{TiK}_\alpha}^\infty$ — интенсивности флуоресценции K_α -линий титана, зарегистрированные от тонкой пленки титана и соответствующего массивного образца (за вычетом интенсивности фона); $\alpha_{\text{TiK}_\alpha}^{\text{Ti}}$ — коэффициент, который определяется по пленкам титана с известной поверхностной плотностью.

При построении градуировочной зависимости использовались два комплекта образцов сравнения, состоящих из тонких однокомпонентных пленок титана, напыленных на пленку из полимера и подложки из пленки полимера. В одном из комплектов поверхностные плотности шести образцов сравнения титана изменялись в интервале (26.2—167.1) мкг/см². Данный комплект образцов сравнения применялся для проверки линейной зависимости между относительной интенсивностью флуоресценции и поверхностной плотностью пленок. Во втором комплекте все шесть образцов сравнения имели одинаковую поверхностную плотность, а именно 167.1 мкг/см². Этот комплект использовался при расчете коэффициента $\alpha_{\text{TiK}_\alpha}^{\text{Ti}}$ и его погрешности $\Delta\alpha_{\text{TiK}_\alpha}^{\text{Ti}}$.

Согласно формуле (1) коэффициент $\alpha_{\text{TiK}_\alpha}^{\text{Ti}}$ представляет величину, равную тангенсу угла наклона градуировочной зависимости. При его расчете использован метод наименьших квадратов, который позволяет найти как значение $\alpha_{\text{TiK}_\alpha}^{\text{Ti}}$, так и его погрешность $\Delta\alpha_{\text{TiK}_\alpha}^{\text{Ti}}$. Следует отметить, что значительный вклад в погрешность измерения относительной интенсивности $I_{\text{TiK}_\alpha}^0 / I_{\text{TiK}_\alpha}^\infty$ титана и расчета поверхностной плотности вносят тонкие пленки с малой поверхностной плотностью.

Установлено, что погрешность определения коэффициента $\alpha_{\text{TiK}_\alpha}^{\text{Ti}}$ для комплекта, в котором образцы сравнения имели разную поверхностную плотность $\alpha_{\text{TiK}_\alpha}^{\text{Ti}}(1) = 418 \pm 5$ см²/г, больше погрешности для комплекта, в котором все шесть образцов сравнения имели одинаковую максимально допустимую поверхностную плотность. Этот коэффициент $\alpha_{\text{TiK}_\alpha}^{\text{Ti}}(2) = 421.5 \pm 0.2$ см²/г применялся при дальнейших исследованиях.

Поверхностная плотность изучаемых пленок титана на полимере составляла: $m_{\text{Ti1}} = 41.6$; $m_{\text{Ti2}} = 81.5$ и $m_{\text{Ti3}} = 167.1$ мкг/см². Непосредственно перед исследованием под ними последовательно размещали подложки из поликора, кварца и следующих

элементов A : ^{13}Al ; ^{14}Si ; ^{23}V ; ^{24}Cr ; ^{25}Mn ; ^{26}Fe ; ^{27}Co ; ^{28}Ni ; ^{29}Cu ; ^{30}Zn ; ^{32}Ge и ^{42}Mo . Были измерены интенсивности флуоресценции K_α -линий для исследуемых пленок титана при наличии массивных подложек $I_{\text{Ti}K_\alpha}^{\text{Ti}/A}$ и интенсивности от этих же пленок на подложке из полимера $I_{\text{Ti}K_\alpha}^{\text{Ti}/\text{полимер}}$ без массивной подложки. Затем рассчитали коэффициенты усиления $K = I_{\text{Ti}K_\alpha}^{\text{Ti}/A} / I_{\text{Ti}K_\alpha}^{\text{Ti}/\text{полимер}}$ интенсивностей K_α -линий титана за счет подвозбуждения излучением атомов подложки.

Для установления эффекта влияния материала подложек на интенсивность флуоресценции $\text{Ti}K_\alpha$ -линии были получены тонкие пленки титана одинаковой толщины на подложках из полимера, поликора и хрома. Определенные гравиметрическим методом поверхностные плотности всех трех пленок на разных подложках были одинаковыми и составляли 81.5 ± 0.9 мкг/см². Результаты определений поверхностной плотности этих пленок методом РФА по зависимости (1), показали их значимое различие, так как при достаточной жесткости флуоресцентного излучения подложки тонкая пленка может получать добавочное возбуждение, обусловленное излучением атомов подложки.

Обнаружено, что величина поверхностной плотности тонкой пленки титана на полимере, определенная методом РФА, совпала с ее значением, найденным гравиметрическим методом, но отличалась от результата для пленки на подложке из поликора, которая была несколько ниже. Было установлено, что величина интенсивности фона, измеренной рядом с K_α -линией от слоя титана, напыленного на полимер, почти в 6 раз меньше, чем от аналогичной пленки, нанесенной на поликор, что и сказалось на снижении поверхностной плотности тонкой пленки титана на подложке из поликора.

Флуоресцентное излучение элементов, входящих в состав алюмооксидной керамики типа «поликор» (99.8% Al_2O_3 ; 0.1% B_2O_3 и 0.1% MgO), используемой в качестве подложки, не учитывали, так как оно не оказывает влияния на флуоресценцию верхних слоев, но необходимо учитывать рост величины фона. Пленка из полимера $[(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_4)_n]$, служащая подложкой для титана, также не нарушает пропорциональности между толщиной слоя титана и флуоресценцией его аналитической линии, но ослабляет интенсивности излучения атомов элементов, входящих в состав массивной подложки.

Установлено, что коэффициент усиления K_α -линий титана в системе $(^{22}\text{Ti}/\text{полимер})/A$ имеет максимум для массивной подложки из хрома (^{24}Cr). Так для тонкой пленки титана, поверхностная плотность которой $m_{\text{Ti}2} = 81.5$ мкг/см², его значение достигло при наличии подложки из хрома величины 1.37, т.е. интенсивность выросла на 37%. Излучения атомов подложек из ^{13}Al , ^{14}Si , кварца и поликора не усиливают интенсивность флуоресценции пленок титана, так как энергии их K_α -линий меньше энергии K_β -края поглощения титана.

Влияние материала подложки на увеличение интенсивности флуоресценции K_α -линий пленок титана объясняется эффектом избирательного возбуждения. Этот эффект в системах $(^{22}\text{Ti}/\text{полимер})/A$ имеет место при $Z > 23$. Для всех элементов, начиная с хрома (^{24}Cr), входящих в состав подложек, энергии K -серий несколько больше энергии K_β -края поглощения титана. Так как интенсивность флуоресценции K_β -линий в несколько раз слабее K_α -линий, то основной вклад в возбуждение K -спектра титана будут оказывать K_α -линии атомов подложки. Исключение составляет подложка из ванадия. Подвозбуждение в этом случае оказывает только его K_β -линия, так как ее энергия ($E_{K_\beta}^V = 5.428$ кэВ) больше, а энергия K_α -линии ванадия ($E_{K_\alpha}^V = 4.950$ кэВ) меньше K_β -края поглощения титана ($E_{K_\beta}^{\text{Ti}} = 4.965$ кэВ). Дальнейшее увеличение порядкового номера элемента подложки приводит к уменьшению коэффициента усиления K_α -линии титана

в исследуемой системе (Ti/A). Чем дальше стоят друг от друга элементы в Периодической системе, из которых состоят подложка и тонкая пленка, тем меньше эффект их взаимного влияния. При этом установлено, что рост толщины тонкой пленки титана на подложке из одного и того же элемента приводит к уменьшению коэффициента усиления.

С использованием унифицированной, простой в исполнении, вспомогательной системы (Ti/полимер)/A исследован эффект усиления интенсивностей флуоресценции K_{α} -линий тонких пленок титана излучением атомов массивных подложек. Важным преимуществом использования вспомогательной системы (Ti/полимер) по сравнению с традиционным подходом, когда тонкая пленка титана непосредственно наносится на массивную подложку, является меньшая затратность технического обеспечения, а также возможность последующего использования ее при рентгенофлуоресцентном исследовании других титансодержащих как многослойных, так и многокомпонентных наноструктур.

Авторы:

Черняева		Р.В. Лебедева,	А.Н. Туманова,	Н.И. Машин,	А.А. Ершов,
Екатерина	Алек-	доцент, к.х.н.	с.н.с., к. х. н.	доцент, к. х. н.	аспирант
сандровна		НГУ им.	НГУ им.	НГУ им.	НГУ им.
- аспирант,		Н.И.Лобачев-	Н.И.Лобачев-	Н.И.Лобачев-	Н.И.Лобачев-
НГУ	им.	ского	ского	ского	ского
Н.И.Лобачев-					
ского					

СОДЕРЖАНИЕ

СЕКЦИЯ 1

**ХИМИЯ И ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ
И МАТЕРИАЛОВ**

ТЕПЛОЕМКОСТЬ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ МАНГАНИТО-ФЕРРИТА $\text{LaSr}_{1,5}\text{MnFeO}_6$ В ИНТЕРВАЛЕ 298,15 – 673 К <i>Б.К. Касенов, А.Ж. Абылдаева, Ш.Б. Касенова, Ж.И. Сагинтаева, С.Ж. Давренбеков</i>	3
ПРОВЕДЕНИЕ ИССЛЕДОВАНИЙ ПО ПРИМЕНЕНИЮ СЛАБОКИСЛОТНЫХ КАРБОКСИЛЬНЫХ КАТИОНИТОВ В ПРЕДВКЛЮЧЕННЫХ И – КАТИОНИТОВЫХ ФИЛЬТРАХ <i>Л. П. Новикова, В. Д. Овчинников, А. В. Поддубский</i>	5
АТОМНО-АБСОРБЦИОННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ СВИНЦА В ПОВЕРХНОСТНЫХ И СТОЧНЫХ ВОДАХ С ПРИМЕНЕНИЕМ МОДИФИКАТОРА МАТРИЦЫ <i>Т. В. Сарина, В. А. Князева, А. С. Карнаухова</i>	8
МЕТОД СОВМЕСТНОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ КОБАЛЬТА И МОЛИБДЕНА <i>Ю.А.Хауринова, А.И.Хауринов</i>	12
СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ МАГНЕЗИАЛЬНОЙ ДОБАВКИ К АММИАЧНОЙ СЕЛИТРЕ НА ОСНОВЕ МИНЕРАЛА БРУСИТА <i>О. М. Владенкова, Л. П. Новикова, О. В. Горелова</i>	15
ОРГАНИЧЕСКИЕ АМИНЫ И ИХ N-ОКСИПРОИЗВОДНЫЕ В СИНТЕЗЕ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ <i>К. В. Мезенцев</i>	18
ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ПРОИЗВОДСТВА ПОРИСТОЙ АММИАЧНОЙ СЕЛИТРЫ <i>В. В. Медведев</i>	21
ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ФОРМИРОВАНИЕ МЕЖФАЗНЫХ ГРАНИЦ ПОЛУПРОВОДНИКОВ $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$ <i>Г.М. Мокроусов, О.Н. Зарубина</i>	24
ЗАКОНОМЕРНОСТИ ОБРАЗОВАНИЯ СМЕШАННЫХ ГИДРОКСИДОВ (Fe, Co)(OH)₂ НАНОРАЗМЕРНЫХ СИСТЕМ Fe-Co <i>Е. Н. Зюзюкина</i>	26
СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ КАДМИЯ С ϵ-КАПРОЛАКТАМОМ <i>Ю.Р. Гиниятуллина, Э.С. Татаринова, Т.Г. Черкасова</i>	29

ТЕТРА(ИЗОТИОЦИАНАТО)ДИАММИНХРОМАТ(III) АММОНИЯ В СИНТЕЗЕ НОВЫХ СОЕДИНЕНИЙ <i>И.П. Горюнова, И. В. Исакова, Т.В. Буланова</i>	31
СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ СТРОЕНИЯ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ Co(III) С МОНОЭТАНОЛАМИНОМ <i>Ю.А. Михайленко</i>	34
РЕЗУЛЬТАТЫ ЛАБОРАТОРНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ ВОЗМОЖНОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ИОС – ОРГАНОПОГЛОТИТЕЛЕЙ (СКАВЕНДЖЕРОВ) В ПРОЦЕССЕ ОЧИСТКИ ВОДЫ РЕКИ ТОМЬ ДЛЯ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ НУЖД <i>Л. П. Новикова, В. Д. Овчинников, Ю. В. Габова</i>	37
ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕТРАТИОЦИАНАТОМЕРКУРАТА (II) КОБАЛЬТА (II) С АЗОТОСОДЕРЖАЩИМИ ЛИГАНДАМИ <i>Н.А. Золотухина</i>	40
ПОЛУЧЕНИЕ ИЗОМЕРА ЦИНКАММОНИЙНОГО ШЕНИТА <i>А. Л. Ворнаков, Т. Г. Черкасова</i>	42
ОПЫТ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ МАТЕМАТИЧЕСКИХ МЕТОДОВ И ПРОГРАММИРОВАНИЯ В ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ <i>Л. Л. Прилепская</i>	43
ИНТЕНСИФИКАЦИЯ ПРОЦЕССОВ ГИДРАТАЦИИ И ТВЕРДЕНИЯ ЦЕМЕНТА В ТЕХНОЛОГИИ БЕТОНОВ <i>Е.А. Сударев, В.А. Лотов</i>	46
ФОТОСТИМУЛИРОВАННЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В СИСТЕМАХ Bi – Bi₂O₃ <i>В.Э. Суровая, Л.Н. Бугерко, Э.П. Суровой, Т.Г. Черкасова</i>	49
ВЛИЯНИЕ ВИСМУТА НА ОТРАЖАТЕЛЬНЫЕ СВОЙСТВА MoO₃ <i>В.Э. Суровая, Л.Н. Бугерко, Э.П. Суровой</i>	52
ИССЛЕДОВАНИЕ ИЗМЕНЕНИЯ ОПТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ НАНОРАЗМЕРНЫХ СИСТЕМ In - MoO₃ <i>Г.О. Рамазанова, Э.П. Суровой, В.Э. Суровая</i>	55
ВЛИЯНИЕ ТЕПЛООВОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ НА НАНОРАЗМЕРНЫЕ ПЛЕНКИ ОКСИДА ВОЛЬФРАМА (VI) <i>Т.М. Заиконникова, С.В. Бин, Э.П. Суровой, В.Э. Суровая</i>	58
ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ОКСИМА 3 –ФЕНИЛ-5,5-ПЕНТАМЕТИЛЕН- 4-ИЗОКСАЗОЛОНА С СОЛЯМИ МЕТАЛЛОВ СЛАБЫХ КИСЛОТ <i>Н.М. Ким, Н.Н. Чурилова, Н.Г. Малюта, А.В. Суховерская</i>	61

ЗОЛЬ – ГЕЛЬ СИНТЕЗ СИЛИКОФОСФАТНЫХ ТОНКИХ ПЛЕНОК И ДИСПЕРСНЫХ МАТЕРИАЛОВ	63
<i>Л.П. Борило, Е.С. Лютова, Л.Н. Спивакова</i>	
СИНТЕЗ АЛЮМИНАТА КАЛЬЦИЯ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МИКРОВОЛНОВОГО ИЗЛУЧЕНИЯ	66
<i>Т.М. Наливайко, Л.А. Селюнина, Л.Н. Мишенина</i>	
ТЕРМИЧЕСКАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ ДИМЕРНЫХ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ПЛАТИНЫ(II) С ГЛИЦИНОМ, АЛАНИНОМ И ВАЛИНОМ	68
<i>С.Е. Киселев, О.В. Салищева, А.А. Диту</i>	
ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ФОРМИРОВАНИЯ АЛЮМИНАТА КАЛЬЦИЯ	69
<i>Л.А. Селюнина, Л.Н. Мишенина</i>	
ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА СОЗРЕВАНИЯ ПЛЕНКООБРАЗУЮЩИХ РАСТВОРОВ НА ОСНОВЕ ТЕТРАБУТОКСИТАНА, ТЕТРАЭТОКСИСИЛАНА И ШЕСТИВОДНОГО ХЛОРИДА КОБАЛЬТА (II)	72
<i>А.С. Бричков, В.Ю. Бричкова, В.В. Козик</i>	
СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ЙОДОМЕРКУРАТОВ(II) ОКТА(ε-КАПРОЛАКТАМ)ЛАНТАНОИДОВ(III) ЦЕРИЕВОЙ ГРУППЫ	75
<i>А.В. Тихомирова</i>	
ОЦЕНКА НАИБОЛЕЕ ЭФФЕКТИВНОГО ПУТИ НЕРАВНОВЕСНОГО ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО СИНТЕЗА СИСТЕМЫ Cu–Al–O	78
<i>Н.В. Усольцева, В.В. Коробочкин</i>	
СИНТЕЗ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ТЕТРА (ИЗОТИОЦИАНАТО)ДИАММИНХРОМАТОВ(III) КОМПЛЕКСОВ ЛАНТАНОИДОВ ЦЕРИЕВОЙ ГРУППЫ С ГЕКСАМЕТИЛФОСФОРТРИАМИДОМ	82
<i>А.А. Бобровникова, Т.Г. Черкасова, Э.С. Татарина</i>	
ДВОЙНЫЕ КОМПЛЕКСНЫЕ СОЛИ ИОННОГО СТРОЕНИЯ С ГЕКСАИЗОТИОЦИАНАТОХРОМАТ(III)-АНИОНОМ	84
<i>Е.В. Черкасова</i>	
ДВОЙНЫЕ КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ-ПЕРСПЕКТИВНЫЕ ПРЕКУРСОРЫ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ И НАНОКОМПОЗИТОВ	87
<i>Т.Г. Черкасова</i>	
О РОЛИ ХИМИИ В ГУМАНИТАРНОЙ ПОДГОТОВКЕ СТУДЕНТОВ	90
<i>Т.М. Шевченко, И.П. Горюнова</i>	

**ВЛИЯНИЕ ВЛАЖНОСТИ НА ОКИСЛЕНИЕ АМОРФНОГО КРАСНОГО
ФОСФОРА** 92

Г.Т. Шечков, М.А. Тихонов, Р.С. Иванов

**СРАВНЕНИЕ СВОЙСТВ РАЗЛИЧНЫХ ИОНЗАМЕЩЕННЫХ
ГИДРОКСИАПАТИТОВ, ПОЛУЧЕННЫХ ПО СВЧ-ТЕХНОЛОГИИ** 95

Л.А. Рассказова, Н.М. Коротченко

**СИНТЕЗ КОМПЛЕКСОВ ХРОМА(III) С ЯБЛОЧНОЙ, ГЛУТАМИНОВОЙ
И АМИНОУКСУСНОЙ КИСЛОТАМИ** 98

Д.Ю. Гринюк

**СИНТЕЗ И ФИЗИКО - ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИХ СОРБЕНТОВ НА ОСНОВЕ СИЛИКАГЕЛЕЙ,
МОДИФИЦИРОВАННЫХ ХЕЛАТАМИ МЕТАЛЛОВ** 100

Е.А. Пахнутова, Ю.Г. Слижов

СЕКЦИЯ 2

**ХИМИЯ И ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ
И МАТЕРИАЛОВ**

**ОЦЕНКА РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ НЕКОТОРЫХ
 α,β -НЕНАСЫЩЕННЫХ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ И ИХ ЭФИРОВ
МЕТОДОМ МАЛЫХ ДОБАВОК** 102

Г.Г. Боркина, Ю.В. Непомнящих, А.Л. Перкель

**ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МОРФОЛИНОВЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ДЛЯ
ГАЗОХРОМАТОГРАФИЧЕСКОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ α,β -
НЕНАСЫЩЕННЫХ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ** 105

Г. Г. Боркина, А. Л. Перкель

**РОЛЬ РЕАКЦИИ БАЙЕРА – ВИЛЛИГЕРА В ПРОЦЕССАХ
ЖИДКОФАЗНОГО ОКИСЛЕНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ** 107

С.Г. Воронина, А.Л. Перкель, О.А. Ревков, Т.Ф. Шумкина, А.В. Чернецова

**КАНАЛЫ ОБРАЗОВАНИЯ ЭФИРОВ МУРАВЬИНОЙ КИСЛОТЫ
В ПРОЦЕССАХ ЖИДКОФАЗНОГО ОКИСЛЕНИЯ УГЛЕВОДОРОДОВ
И ИХ КИСЛОРОДСОДЕРЖАЩИХ ПРОИЗВОДНЫХ** 109

Т.С. Котельникова, О.А. Ревков, С.Г. Воронина, А.Л. Перкель

**ЭКОНОМИЧЕСКИЕ И ТЕХНИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ПРОИЗВОДСТВА
ДОБАВОК К БЕНЗИНАМ** 111

В. А. Журавлев

**ГИДРИРОВАНИЕ АРОМАТИЧЕСКИХ НИТРОСОЕДИНЕНИЙ НА
ПАЛЛАДИЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ, НАНЕСЕННЫХ НА УГЛЕРОДНЫЕ
МАТРИЦЫ** 114

Н.К. Еременко, И.И. Образцова, Г. Ю. Сименюк, Б.Г. Трясунов

СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ ЭКСТРАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ НЕКОТОРЫХ АМИНОВ	117
<i>С.О. Кенжетаева, С.Ш. Абдыгалимова², С.Е. Дюсембаева, А.В. Омашева</i>	
КОНСТРУИРОВАНИЕ НОВЫХ ЭПОКСИАЗОАДСОРБЕНТОВ И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ В ХРОМАТОГРАФИИ	120
<i>А.А. Дудин, Ю.С. Федорова, П.В. Кузнецов</i>	
СОВРЕМЕННЫЕ ПЕРСПЕКТИВЫ ХИМИЧЕСКИХ И ФИЗИЧЕСКИХ МЕТОДОВ МОДИФИКАЦИИ ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИХ СОРБЕНТОВ	123
<i>Ю.С. Федорова, П.В. Кузнецов, М.В. Федоров, А.С. Климов, А.А. Зенин, А.А. Дудин</i>	
ПОЛУЧЕНИЕ МАЛЕИНОВОГО АНГИДРИДА ОКИСЛЕНИЕМ БЕНЗОЛА	126
<i>Г.Е. Ергазиева</i>	
ПЕРЕРАБОТКА РЕЗИНОСОДЕРЖАЩИХ И ПОЛИМЕРНЫХ ОТХОДОВ С ПРИМЕНЕНИЕМ КАТАЛИТИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ	129
<i>Ж.К. Каирбеков, Е.А. Аубакиров</i>	
ВЛИЯНИЕ РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ ПРОДУКТОВ ОКИСЛЕНИЯ ЦИКЛОГЕКСАНА НА СЕЛЕКТИВНОСТЬ ПРОМЫШЛЕННОГО ПРОЦЕССА	130
<i>С.В. Пучков, Ю.В. Непомнящих, Е.С. Козлова, А.Л. Перкель</i>	
СОСТАВ ПЕРОКСИЛЬНЫХ РАДИКАЛОВ ВЕДУЩИХ ЦЕПЬ ПРИ ЖИДКОФАЗНОМ ОКИСЛЕНИИ ВТОРИЧНЫХ СПИРТОВ	133
<i>Лямышева Е.Г., Борисов И.М., Пучков С.В., Перкель А.Л.</i>	
ВЛИЯНИЕ КИСЛОРОДСОДЕРЖАЩИХ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ГРУПП НА РЕАКЦИОННУЮ СПОСОБНОСТЬ СН-СВЯЗЕЙ КИСЛОРОДНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ В РЕАКЦИЯХ ЖИДКОФАЗНОГО ОКИСЛЕНИЯ	135
<i>Ю.В. Непомнящих, С.В. Пучков, Е.С. Козлова, О.В. Арнацкая, А.Л. Перкель</i>	
ОСОБЕННОСТИ КИНЕТИКИ И МЕХАНИЗМА ЖИДКОФАЗНОГО ОКИСЛЕНИЯ ВТОРИЧНЫХ СПИРТОВ	139
<i>Лямышева Е.Г., Пучков С.В., Непомнящих Ю.В., Акимов А.А., Перкель А.Л.</i>	
ПЕРСПЕКТИВЫ ПОЛУЧЕНИЯ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ ОКИСЛЕНИЕМ УГЛЕЙ КУЗБАССА	141
<i>Д.А. Инякин, Е.И. Бунеева, Б.Г. Трясунов</i>	
МОДИФИКАЦИЯ ПОЛИВИНИЛАЦЕТАТНОЙ ДИСПЕРСИИ ГЛИОКСАЛЕМ	144
<i>Е. П. Фитерер, Ю. Е. Похарукова, Ал. С. Князев, Ан. С. Князев, И. Н. Мутас, Е. В. Вихарева</i>	

РАЗРАБОТКА ПРОЛОНГИРОВАННОЙ ФОРМЫ ЦИКЛОФОСФАМИДА НА ОСНОВЕ АЛЬГИНАТНЫХ МИКРОЧАСТИЦ 146

Е.О. Батырбеков, М.Б. Умерзакова, Б.А. Жубанов

ПРИМЕНЕНИЕ ЭФИРОВ, ПОЛУЧЕННЫХ ИЗ ПОБОЧНЫХ ПРОДУКТОВ ОРГАНИЧЕСКИХ СИНТЕЗОВ В КАЧЕСТВЕ ПЛАСТИФИКАТОРОВ ПОЛИМЕРНЫХ И ЛАКОКРАСОЧНЫХ КОМПОЗИЦИЙ 149

И. А. Ощепков, А. М. Бунин

ПЕРЕРАБОТКА ГЕКСОЗНЫХ УГЛЕВОДОВ В ФУРАНОВЫЕ СОЕДИНЕНИЯ И ЛЕВУЛИНОВУЮ КИСЛОТУ 152

М.А. Смирнова, В.Е. Тарабанько, М.Ю. Черняк, А.А. Морозов

СИНТЕЗ ГЛЮКОЗО-ФРУКТОЗНЫХ СИРОПОВ ГИДРОЛИЗОМ САХАРОЗЫ НА КИСЛОТНО-МОДИФИЦИРОВАННЫХ УГЛЕРОДНЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ 155

О.В. Яценкова, А.И. Чудина, А.М. Скрипников, Н.В. Чесноков, Б.Н. Кузнецов

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РЯДА ФЛАВОНОИДОВ – ПЕРСПЕКТИВНЫХ БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ СОЕДИНЕНИЙ 158

Б.К. Касенов, А.Ж. Абильдаева, Ш.Б. Касенова, Б.Б. Рахимова, Ж.И. Сагинтаева, С.Ж. Давренбеков, С.М. Адекенов

ВЫДЕЛЕНИЕ ПЕКТИНОВЫХ ВЕЩЕСТВ ИЗ ТОПИНАМБУРА 161

Б.М. Изтелеу, Г.Н.Құдайбергенова, Г.Е. Азимбаева, М.М. Матаев

СИНТЕЗ И ИЗУЧЕНИЕ СВОЙСТВ ПРОИЗВОДНЫХ АНТРАХИНОНА С НЕНАСЫЩЕННЫМИ ЗАМЕСТИТЕЛЯМИ 164

В.Я. Денисов, Т.Б. Ткаченко, Т.В. Чуйкова, Е.В. Королева

ПОЛУЧЕНИЕ ЭТИЛЕНА КАТАЛИТИЧЕСКОЙ КОНВЕРСИЕЙ ЭТАНОЛА 167

К. Досумов, Е.Г. Ергазиева

СИНТЕЗ ЛАКТИДА 170

В.Н. Глотова, А.В. Яркова, Т.Н. Иженибина, О.С. Гордеева, Е.П. Фитерер, В.Т. Новиков

ПОЛУЧЕНИЕ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ ЧАСТИЦ НИКЕЛЯ ИЗ ЕГО КАРБОНАТА 172

Е. И. Казакин, П. В. Лапсина, В. Г. Додонов

СЕКЦИЯ 3

ТЕХНОЛОГИЯ И ПЕРЕРАБОТКА ПОЛИМЕРОВ И КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

ПОЛИМЕРНЫЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ МАТРИЦ РАЗЛИЧНОЙ ПРИРОДЫ 176

Т. Н. Теряева

СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ЦИКЛОПЕНТАДИЕНОВОЙ ФРАКЦИИ С АКРИЛОВЫМИ МОНОМЕРАМИ ПОД ДЕЙСТВИЕМ КАТАЛИЗАТОРОВ ЦИГЛЕРА-НАТТА 178

В. Г. Бондалетов, Л. И. Бондалетова, М. М. Дубова, О. В. Бондалетов

МИНЕРАЛОНАПОЛНЕННЫЙ ПОЛИЭТИЛЕН НИЗКОЙ ПЛОТНОСТИ 181

О. В. Костенко, Т. Н. Теряева

ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ МОДИФИЦИРОВАННЫХ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ С РЕГУЛИРУЕМЫМИ СВОЙСТВАМИ 183

Л. Н. Потехина

СВОЙСТВА СВЯЗУЮЩИХ ДЛЯ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ С ПОНИЖЕННОЙ ГОРЮЧЕСТЬЮ НА ОСНОВЕ НЕНАСЫЩЕННЫХ ОЛИГОМЕРОВ И ФОСФОРХЛОРСОДЕРЖАЩИХ МЕТАКРИЛАТОВ 186

Г. Д. Бахтина, А. Б. Кочнов, И. А. Новаков

ИССЛЕДОВАНИЕ МОЛЕКУЛЯРНЫХ КОМПЛЕКСОВ СИСТЕМЫ ПОЛИЭТИЛЕНГЛИКОЛЬ ($M=15\ 000$) – ТЕТРАФЕНИЛБОРАТ НАТРИЯ, ПОЛУЧЕННЫХ В СМЕСИ ПРОТОННО-АПРОТОННЫХ РАСТВОРИТЕЛЕЙ 189

М. А. Нурбекова, Т. К. Джумадилов

ВЛИЯНИЕ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ПЛАЗМЫ ПОНИЖЕННОГО ДАВЛЕНИЯ НА СВОЙСТВА ПОЛИМЕРНЫХ МЕМБРАН 192

И. Ш. Абдуллин, Р. Г. Ибрагимов, В. В. Парошин

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ КОМПОЗИЦИЙ ПОЛИМЕР-ВПЯМ 195

Д. М. Кисельков, Р. М. Якушев, И. В. Москалев

ОДНО ИЗ НАПРАВЛЕНИЙ УТИЛИЗАЦИИ ВЫШЕДШЕЙ ИЗ УПОТРЕБЛЕНИЯ ТАРЫ ИЗ ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТА 197

С. Д. Евменов, Е. Б. Силинина

СОЗДАНИЕ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ВТОРИЧНОГО ПОЛИЭТИЛЕНА 200

О. В. Касьянова

СЕКЦИЯ 4

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ПРИРОДНЫХ ЭНЕРГОНОСИТЕЛЕЙ И УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ

СОРБЕНТ НА ОСНОВЕ ВТОРИЧНОГО СЫРЬЯ ДЛЯ ОЧИСТКИ ВОДНЫХ СРЕД ОТ ЖИДКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ 204

Е.С. Брюханова, А.Г. Ушаков, Г.В. Ушаков

МОДИФИКАЦИЯ СТРУКТУРНО-РЕОЛОГИЧЕСКИХ СВОЙСТВ СБОРНОЙ УСИНСКОЙ НЕФТИ С ПОМОЩЬЮ ОБРАБОТКИ МАГНИТНЫМ ПОЛЕМ И ДЕПРЕССОРНЫМИ ПРИСАДКАМИ	207
<i>Е.А. Будовая</i>	
РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЙ СХЕМЫ ПОЛУЧЕНИЯ БЕНЗОЛА «ДЛЯ СИНТЕЗА» И ТИОФЕНА ИЗ СЫРОГО КОКСОХИМИЧЕСКОГО БЕНЗОЛА	210
<i>Вагнер С. Э., Дьяков С. Н., Фрицлер В. К., Трясунов Б. Г.</i>	
ВОЗМОЖНОСТЬ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ПОЛИЭФИРОВ МАРКИ «ЛАПРОЛ» ДЛЯ СНИЖЕНИЯ ПОВЕРХНОСТНОГО НАТЯЖЕНИЯ	213
<i>К.В. Гуцал, Е.Ю. Темникова, А.Р. Богомолов</i>	
ПОЛУЧЕНИЕ ПОЛУКОКСОВАННЫХ УГЛЕЙ В КАЧЕСТВЕ ЭФФЕКТИВНЫХ ВОССТАНОВИТЕЛЕЙ ДЛЯ ЭЛЕКТРОТЕРМИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДСТВ	216
<i>А.В. Неведров, А.В. Папин</i>	
ПОЛИСУЛЬФОНАТОТЕТРАФЕНИЛМЕТАЦИКЛОФАНОКТОЛ КАК ОСНОВА НОВЫХ ЭЛЕКТРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ВОДОРОДНОГО ТОПЛИВНОГО ЭЛЕМЕНТА	218
<i>Е.В. Остапова, Г.Н. Альтицулер</i>	
ИССЛЕДОВАНИЕ КАЧЕСТВЕННЫХ ХАРАКТЕРИСТИК КОКСА, ПОЛУЧЕННОГО ИЗ ОБОГАЩЕННЫХ УГОЛЬНЫХ ШЛАМОВ	221
<i>А.В. Папин, А.В. Неведров, Е.В. Жбырь</i>	
ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ БИТУМОВ ИЗ КОКСОХИМИЧЕСКОЙ СМОЛЫ	223
<i>Ж.К. Каирбеков, Н.Т. Смагулова, Э.Т. Ермолдина</i>	

СЕКЦИЯ 5
ЭКОЛОГИЧЕСКИЕ ПРОБЛЕМЫ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ
И СМЕЖНЫХ ОБЛАСТЕЙ

ФОТООКИСЛЕНИЕ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ, КАТАЛИЗИРУЕМОЕ ЖЕЛЕЗОСОДЕРЖАЩИМИ ГЛИНАМИ	227
<i>Е.М. Глебов, И.П. Поздняков, В.П. Гривин, В.Ф. Плюснин, Н.М. Бажин, Сюй Чанг, Фенг Ву, М.Н. Тимофеева</i>	
ИССЛЕДОВАНИЕ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫХ СВОЙСТВ ДИЗЕЛЬНОГО ТОПЛИВА С ДЕПРЕССОРНЫМИ ПРИСАДКАМИ, ИСПОЛЬЗУЕМОГО НА ПРЕДПРИЯТИЯХ КЕМЕРОВСКОЙ ОБЛАСТИ	230
<i>М.А. Иголинская, Г.В. Данцевич</i>	
ОПЫТНО-ПРОМЫШЛЕННЫЕ ИСПЫТАНИЯ ТЕХНОЛОГИИ ОЧИСТКИ ВОДЫ ОТ НЕФТИ КОМПОЗИЦИОННЫМИ МАТЕРИАЛАМИ	233
<i>У.Ж. Джусипбеков, Г.О. Нургалиева, З.К. Баяхметова, А.С. Таубаева</i>	

ТЕХНОЛОГИЯ ИЗВЛЕЧЕНИЯ ЙОДА ИЗ РАСТВОРОВ HNO_3 - N_2O_4 - H_2O - I_2 - HI 236

Г.И. Гринь, В.А. Пономарёв

ФОТОЛИЗ ГЕРБИЦИДА 2,4,5-ТРИХЛОРФЕНОКСИУКСУСНОЙ КИСЛОТЫ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ 238

М.П. Юркова, И.П. Поздняков, В.П. Гривин, В.Ф. Плюснин

РАЗРАБОТКА СОСТАВА РЕАГЕНТА ДЛЯ ПРЕДОТВРАЩЕНИЯ СМЕРЗАНИЯ УГЛЯ 241

А.А. Каськов, А.Р. Богомолов, Е.И. Казакин

РЕШЕНИЕ ВОПРОСА ОЧИСТКИ ВОЗДУХА НА ПРОМЫШЛЕННЫХ ПРЕДПРИЯТИЯХ 242

Т.З. Ахверди, Е.Н. Ефременко

ОЧИСТКА РЕЧНЫХ ВОД АРАКСА – ПУТЬ К ПРЕОДОЛЕНИЮ ЭКОЛОГИЧЕСКИХ ПРОБЛЕМ ХИМИЧЕСКОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ 245

Г. Агабейли, Ф. Векилова, Н. Дадашова, И. Муртузаева, Е.Н. Ефременко

ИЗМЕНЕНИЕ СВОЙСТВ ПОВЕРХНОСТИ ИОНООБМЕННЫХ МЕМБРАН ПРИ ЭЛЕКТРОДИАЛИЗЕ ПОДЗЕМНЫХ ВОД БАССЕЙНА АРАЛЬСКОГО РЕГИОНА 247

Э.М. Акберова, В.И. Васильева, А.А. Цхай, М.Д. Малыхин, Н.А. Кранина, Е.А. Сирота

СЕКЦИЯ 6.

ЭНЕРГО-РЕСУРСОСБЕРЕГАЮЩИЕ ПРОЦЕССЫ В ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ, НЕФТЕХИМИИ И БИОТЕХНОЛОГИИ

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПОКАЗАТЕЛЕЙ ТЕХНИЧЕСКОГО АНАЛИЗА УГЛЯ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МЕТОДОВ МАТЕМАТИЧЕСКОЙ СТАТИСТИКИ 250

Е.А. Будовая

К РАСЧЕТУ ПРОИЗВОДИТЕЛЬНОСТИ ФИЛЬТРУЮЩИХ ЦЕНТРИФУГ 253

А.Б. Евграфова, В.А. Плотников

ТЕХНОЛОГИЯ ПРОИЗВОДСТВА АЛИЦИКЛИЧЕСКИХ ДИАНГИДРИДОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СОЛНЕЧНОЙ ЭНЕРГИИ И МАТЕРИАЛЫ НА ИХ ОСНОВЕ 256

Б.А. Жубанов, В.Д. Кравцова, О.А. Алмабеков, К.Х. Бекмагамбетова

РЕСУРСОСБЕРЕГАЮЩАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ ВЫСОКОЭФФЕКТИВНОГО ТЕПЛОИЗОЛЯЦИОННОГО ПЕНОМАТЕРИАЛА 259

Н.А. Кузнецова

**ПЕРЕРАБОТКА ОТХОДОВ ПРОИЗВОДСТВА БИОТОПЛИВА В
ВАНИЛИН И ДРУГИЕ ПРОДУКТЫ ТОНКОГО ОРГАНИЧЕСКОГО
СИНТЕЗА** 262

*К.Л. Кайгородов, В.Е. Тарабанько, Ю.В. Челбина, А.А. Ильин,
Н.В. Коропачинская*

**ПРОГНОЗИРОВАНИЕ ОКТАНОВЫХ ЧИСЕЛ ИНДИВИДУАЛЬНЫХ
УГЛЕВОДОРОДОВ МЕТОДОМ КВАНТОВОЙ ХИМИИ** 265

А.А. Петрова, М.В. Киргина, Э.Д. Иванчина

**О ПЕРСПЕКТИВАХ ГАЗИФИКАЦИИ ОРГАНИЧЕСКИХ ОТХОДОВ
УГОЛЬНОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ** 268

С.А. Шевырёв, С.С. Азиханов, Н.В. Тиунова

СЕКЦИЯ 7

**ИННОВАЦИОННЫЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНЫЕ ТЕХНОЛОГИИ
В ПОДГОТОВКЕ СПЕЦИАЛИСТОВ ДЛЯ ХИМИЧЕСКОЙ ОТРАСЛИ**

**ПОДХОДЫ ПО ФОРМИРОВАНИЮ В КАЗАХСТАНЕ ИННОВАЦИОННО
- ОРИЕНТИРОВАННОЙ СИСТЕМЫ ПОДГОТОВКИ СПЕЦИАЛИСТОВ –
ХИМИКОВ** 270

В. П. Дзекунов, А. А. Мейрманова

**ПРИВЛЕКАТЕЛЬНОСТЬ КАРЬЕРЫ ХИМИКА-ТЕХНОЛОГА ДЛЯ
СТУДЕНТОВ IV И V КУРСОВ ИХНТ** 273

Ж. С. Сафронова, В. В. Ченская, Е. В. Цалко

**АКТИВИЗАЦИЯ ПОЗНАВАТЕЛЬНОЙ ДЕЯТЕЛЬНОСТИ СТУДЕНТОВ
С ПОМОЩЬЮ ИННОВАЦИОННЫХ ОБРАЗОВАТЕЛЬНЫХ
ТЕХНОЛОГИЙ** 276

А. Ю. Игнатова

СЕКЦИЯ 8

**АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ И КОНТРОЛЬ КАЧЕСТВА В ХИМИЧЕСКОЙ
ТЕХНОЛОГИИ**

**КИНЕТИКА СОРБЦИИ ИОНОВ Co^{2+} И Cu^{2+} МАКРОСЕТЧАТЫМ
КАРБОКСИЛЬНЫМ КАТИОНИТОМ КБ-2Э-10** 279

Л.А. Бобкова, В.В. Жаркова, В.В. Козик

**ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ НИКЕЛЯ НА
СЕРЕБРЯНОМ ЭЛЕКТРОДЕ В КОРМАХ И КОРМОВЫХ ДОБАВКАХ** 282

В.И. Дерябина, Г.Б. Слепченко, Фам Кам Ньунг, Т.И. Щукина, М.Е. Кириллова

**СОВРЕМЕННЫЕ АНАЛИТИЧЕСКИЕ РЕШЕНИЯ ДЛЯ КОНТРОЛЯ ПРИ
РАЗРАБОТКЕ НОВЫХ МАТЕРИАЛОВ И ТЕХНОЛОГИЙ** 285

Н.А. Перекопайко, К.С. Пузаков

СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ ОПТИМАЛЬНЫХ УСЛОВИЙ ОБРАЗОВАНИЯ ТРОЙНОГО КОМПЛЕКСНОГО СОЕДИНЕНИЯ В СИСТЕМЕ АЛЮМИНИЙ - ХРОМАЗУРОЛ S-ОС-20	286
<i>И.Н. Рыбина, О.П. Литвяк</i>	
СПЕКТРАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ СОРБЦИИ ГУМИНОВЫХ КИСЛОТ НА КАТИОНИТЕ	289
<i>Л. Г. Сивакова, Н. П. Лесникова</i>	
ПРОГНОЗИРОВАНИЕ ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТИ КОМПОЗИТНЫХ ГАЗОВЫХ СЕНСОРОВ НА МЕТОДОМ ИНКРЕМЕНТОВ ВЗАИМНОЙ РАСТВОРИМОСТИ АНАЛИТОВ И ПОЛИМЕРОВ	292
<i>Е.Д. Скутин, Е.М. Буданова</i>	
ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПРИМЕСЕЙ В МЕТАЛЛИЧЕСКОМ ХРОМЕ АТОМНО-ЭМИССИОННЫМ МЕТОДОМ	295
<i>Е.А. Черняева, Р.В. Лебедева, А.Н. Туманова, Н.И. Машин</i>	
ВЛИЯНИЕ МАТЕРИАЛА ПОДЛОЖКИ НА ИНТЕНСИВНОСТЬ РЕНТГЕНОВСКОЙ ФЛУОРЕСЦЕНЦИИ ТОНКОЙ ПЛЕНКИ ТИТАНА	296
<i>Е.А. Черняева, Н.И. Машин, Р.В. Лебедева, А.Н. Туманова, А.А. Ершов</i>	

Всероссийская конференция

Химия и химическая технология:
достижения и перспективы

материалы конференции

посвящается
70-летию Кемеровской области

21-23 ноября 2012 г.
г. Кемерово

компьютерная верстка Н. В. Тиуновой и И. В. Исаковой

Подписано в печать 07.11.2012. Формат 60×84/16

Бумага офсетная. Отпечатано на ризографе. Уч.-изд. л. 17,5

Тираж 90 экз. Заказ

КузГТУ, 650000, Кемерово, ул. Весенняя, 28.

Типография КузГТУ, 650000, Кемерово, ул. Д. Бедного, 4 А.