

Всероссийская научно-техническая конференция

ПРОБЛЕМЫ НАУКИ. Химия, химическая технология и экология

Материалы
конференции



31 октября - 2 ноября 2022 г.



ПРАВИТЕЛЬСТВО ТУЛЬСКОЙ ОБЛАСТИ

**Федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего образования
«Российский химико-технологический университет
имени Д.И. Менделеева»,
Новомосковский институт**

АО «Новомосковская акционерная компания „Азот“»

ООО "НИАП-КАТАЛИЗАТОР"

**ООО «Научно-исследовательский институт современных
материалов и технологий»**

**Всероссийская научно-техническая конференция
«Проблемы науки.
Химия, химическая технология и
ЭКОЛОГИЯ»**

Сборник материалов

31 октября – 2 ноября 2022 года

Новомосковск, 2022

УДК 54+66

Всероссийская научно-техническая конференция "Проблемы науки. Химия, химическая технология и экология". Новомосковск, 31 октября – 2 ноября 2022 г. / Сборник материалов. Тула. Аквариус, 2022. – 773 с.

ISBN 978-5-6048635-8-9

В сборнике представлены научные статьи, отражающие результаты теоретических и экспериментальных исследований, а также практические разработки в области химической промышленности и технологии новых материалов.

Сборник может быть использован научными работниками, аспирантами, магистрантами, преподавателями и студентами высших учебных заведений, учителями химии и другими специалистами системы образования.

Текст репродуцирован с оригиналов авторов.

Конференция проводится при поддержке Правительства Тульской области, грант ДС/274 от 25.10.21 г.

ISBN 978-5-6048635-8

© Авторы

© Новомосковский институт

РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2022

Председатель научного комитета

Щербина А.А. – д.х.н., доцент, проректор по науке РХТУ им. Д.И. Менделеева

Заместители председателя научного комитета

Овчаров А.В. – к.э.н., доцент, заместитель директора по учебной и научной работе Новомосковский институт РХТУ им. Д.И. Менделеева
Голубина Е.Н. – д.х.н., доцент, начальник НИЧ Новомосковский институт РХТУ им. Д.И. Менделеева

Сопредседатели

Циглер М.В. - начальник отдела науки и инновационной деятельности министерства промышленности и науки Тульской области
Кизим Н.Ф. – д.х.н., профессор, заведующий кафедрой «Фундаментальная химия» Новомосковский институт РХТУ им. Д.И. Менделеева
Атрощенко Ю.М. – д.х.н., профессор, директор ЦТП "Передовые химические и биотехнологии" ТГПУ им. Л.Н. Толстого
Алферов В.А. - к.х.н., профессор, заведующий кафедрой «Химия» ТулГУ
Мальков И.В. – к.т.н., директор Учебного центра АО НАК «АЗОТ»
Макрушин Н.А. – к.х.н., доцент, директор научной части ООО «НИАП-Катализатор»
Замуруев О.В. – к.х.н., заместитель генерального директора по обеспечению аналитических исследований ООО «Научно-исследовательский институт современных материалов и технологий»

Члены научного комитета

Голосман Е.З. – д.х.н., профессор, главный научный сотрудник ООО «НИАП-Катализатор»
Шахкельдян И.В. - д.х.н., профессор, декан факультета естественных наук ТГПУ им. Л.Н. Толстого
Новиков А.Н. – д.х.н., доцент, заведующий кафедрой «Общая и неорганическая химия» Новомосковский институт РХТУ им. Д.И. Менделеева
Попков С.В. - к.х.н., доцент, зав. кафедрой "Химия и технология органического синтеза" РХТУ им. Д.И. Менделеева.
Ляшенко А.И. - к.т.н., проектно-конструкторский отдел, начальник сектора АСУ ТП АО НАК «АЗОТ»
Короткова А.А. - д.б.н., зав. кафедрой биологии и экологии ТГПУ им. Л.Н. Толстого
Журавлев В.И. – к.х.н., доцент, декан химико-технологического факультета Новомосковский институт РХТУ им. Д.И. Менделеева
Песцов Г.В. - д.с.-х.н., зав. лабораторией микробиологии ЦТП "Передовые химические и биотехнологии" ТГПУ им. Л.Н. Толстого
Иванищев В.В. - д.б.н., зав. кафедрой биологии и технологии живых систем ТГПУ им. Л.Н. Толстого
Лопатин А.Г. – к.т.н., доцент, заведующий кафедрой «Автоматизация производственных процессов» Новомосковский институт РХТУ им. Д.И. Менделеева
Переломов Л.В. - к.б.н., зав. лабораторией биогеохимии ЦТП "Передовые химические и биотехнологии" ТГПУ им. Л.Н. Толстого
Никишина М.Б. - к.х.н., зав. каф. Химии ТГПУ им. Л.Н. Толстого
Алексеев А.А. – к.х.н., с.н.с., доцент кафедры «Химическая технология органических веществ и полимерных материалов» Новомосковский институт РХТУ им. Д.И. Менделеева

Содержание

Секция 1. Актуальные проблемы теоретической химии.....	12
<i>Исаева В.А., Гамов Г.А.</i> Структура протонированных форм криптанда[2.2.2] и константы их образования в водных растворах этанола и диметилсульфоксида.....	12
<i>Самойлов Н.А.</i> О неприемлемости понятия константа скорости реакции для сложных поликомпонентных химических систем...	19
<i>Макарова Р.А., Хилько С.Л., Семенова Р.Г., Шелест В.С., Рогатко М.И.</i> Получение этоксиаминных производных гуминовых кислот в условиях механохимического синтеза.....	29
<i>Агеева Л.С.</i> Комплексообразование ионов платиновых и переходных металлов с 2(4)-аминопиридинами в водных растворах.	37
<i>Магомедов М.Н.</i> О природе хрупко-пластичного перехода в ковалентных кристаллах.....	46
<i>Атоулова А.К., Сидорова А.О., Макрушин Н.А., Голубина Е.Н., Кизим Н.Ф.</i> Теоретическое исследование особенностей строения молекулы ди-(2-этилгексил)фосфорной кислотой.....	56
<i>Граждан К.В., Розанов Е.С., Крайнева О.Д.</i> Координационные соединения гидразона пиридоксаль-5'-фосфата и l-тирозина с ионами никеля(II) и меди(II): синтез и характеристика.....	65
<i>Кузьмина И.А., Кованова М.А., Перова С.О.</i> Влияние смешанного водно-диметилсульфоксидного растворителя на реакционную способность эфира дибензо-18-краун-6.....	71
<i>Алистер Д.А., Смирнова Е.А., Усачева Т.Р., Кашина О.В., Тукумова Н.В., Гущина А.С.</i> Влияние добавок бензойной кислоты и β -циклодекстрина на миграцию ионов Pb^{2+} в системе почва-растение.....	77
<i>Усачёва Т.Р., Алистер Д.А., Куранова Н.Н.</i> Влияние растворителей вода-этанол на термодинамику комплексообразования рутина и кверцетина с гидроксипропил- β -циклодекстрином.....	82
<i>Усачева Т.Р., Сатурина Е.В., Крутова О.Н.</i> Термодинамика комплексообразования 18-краун-6 с l-карнозином.....	90
<i>Луканов М.М., Белова Н.В., Павлова Э.А.</i> Квантово-Химическое исследование структурных особенностей молекулы l-карнозина	97
<i>Филимонов В.Н.</i> Аналитический контроль содержания синтетических витаминов жирорастворимого ряда в микрокапсулированных препаратах для сельского хозяйства.....	106
<i>Филимонов В.Н., Денисова Л.В.</i> Метод обращенно-фазовой вэжх для оценки показателей качества фармацевтических препаратов....	111

<i>Новиков А.Н., Чеснокова Д.Д., Сривастава А.А., Рожкова Д.И., Непряхина Е.Н.</i> Теплоемкость растворов галогенидов щелочных металлов в смесях N-метилпирролидон – вода.....	116
<i>Новиков А.Н., Костылева Е.И., Цыплакова Е.А., Павлова Е.А., Семак М.А.</i> Теплоемкостные характеристики сольватации ионов в смешанном растворителе N-метилпирролидон–вода.....	123
<i>Новиков А.Н., Александрова О.А., Бондарев В.П., Киселева Н.С., Измайлова К.А.</i> Специфические взаимодействия ион-растворитель на основании данных о теплоемкости и плотности растворов.....	132
Секция 2. Вопросы химической технологии.....	139
<i>Платонов О.И.</i> Достижения и проблемы промышленной технологии получения серы из сернистых газов.....	139
<i>Платонов О.И.</i> К моделированию Клаус-конверсии сероводорода.	149
<i>Самойлов Н.А.</i> Синтез новых технологических схем реакторных узлов установок гидроочистки дизельного топлива.....	156
<i>Никитин К.А., Осадчая Т.Ю., Меледин А.Ю.</i> Механохимия, как способ синтеза нанесенных никелевых катализаторов для высокоэффективной переработки углеводородов.....	166
<i>Смирнов Д.В., Прозоров Д.А., Осадчая Т.Ю., Никитин К.А.</i> Исследование адсорбционных свойств катализаторов реакций с участием водорода с помощью синхронного термического анализа.....	171
<i>Морозов Л.Н., Бузов А.В., Воробьев А.С., Алекперов О.Ю.</i> Повышение эффективности технологических схем синтеза метанола.....	176
<i>Севергина Е.С., Шахова Е.Д., Мельников А.А., Гордина Н.Е.</i> Влияние условий обработки и промотирующей добавки циркония на кислотные свойства вермикулитовой адсорбционно-каталитической системы.....	182
<i>Моисеев М.М., Рассохина Л.Ю.</i> Исследования никель-медных катализаторов в процессе очистки газов от оксида углерода.....	187
<i>Помогаев В.М.</i> Влияние дополнительных приспособлений на равномерность гальванических покрытий.....	193
<i>Ясудин Д.И., Каралин Э.А., Опаркин А.В., Харламбиди Х.Э.</i> Катализатор жидкофазного гидрирования карбонильных и гидроксильных производных ароматических углеводородов.....	198
<i>Саевич Н.П., Калишук Д.Г.</i> Теплообмен и гидродинамика в струйном циркуляционном теплообменнике.....	204
<i>Козлова О.В., Ионкина М.Н., Раскачнова М.В.</i> Химическая модификация текстильных материалов под цифровую печать.....	209
<i>Козлова О.В., Зимнуров А.Р., Гришин Р.А.</i> Использование низкотемпературной плазмы для получения эффекта ИК-ремиссии на параамидной ткани.....	213

<i>Одинцова О.И., Козлова О.В., Петрушина В.Ю.</i> Разработка технологии получения текстильных фильтров с остаточной водопроницаемостью.....	219
<i>Гонова В.А., Кунин А.В.</i> Получение огнетушащего порошкового состава на основе синтезированного моноаммоний фосфата.....	225
<i>Асхабова З.А., Токарева А.А., Владимирцева Е.Л., Одинцова О.И., Усачева Т.Р., Куранова Н.Н.</i> Спектрофотометрические исследования соединений на основе β -циклодекстрина и ионов серебра в растворе и на волокне.....	231
<i>Быков Ф.А., Владимирцева Е.Л., Овчинников Н.Л., Бутман М.Ф.</i> Оценка фотопротекторных свойств природных и модифицированных бентонитов на шерстяном волокне.....	237
<i>Лопатин А.Г., Брыков Б.А.</i> Синтез каскадной системы управления химическим реактором с нечетким регулятором.....	243
<i>Антонюк С.Н., Артёменко Н.Н., Голованов А.Б., Голосман Е.З.</i> Получение водородсодержащего газа паровой конверсией спиртов С2- С4.....	249
<i>Антонюк С.Н., Торховский В.Н., Дворецков П.А., Юсупова Д.В., Голованов А.Б.</i> Исследование влияния кавитационной обработки нефти в аппарате с вихревым слоем на характеристики продуктов переработки.....	254
<i>Лопатин А.Г., Санаева Г.Н., Брыков Б.А., Санаева Н.А.</i> Разработка гибридной сети процесса производства ацетилена окислительным пиролизом природного газа.....	260
<i>Шаманаев И.В., Власова Е.Н., Александров П.В., Бухтиярова Г.А.</i> Селективные катализаторы на основе сульфидов и фосфидов молибдена для гидродеоксигенации алифатических эфиров жирных кислот.....	267
<i>Королева Е.О., Бояринцева Е.В., Степанов С.И.</i> Разделение РЗЭ среднетяжелой группы из нитратных растворов синергетными смесями нитрата метилтри- <i>n</i> -октиламмония и аммониевой соли ди-2-этилгексилфосфорной кислоты.....	272
<i>Докучаев И.С., Максимов Н.М.</i> Превращение атмосферных нефтяных остатков в присутствии регенерированного отработанного катализатора гидроочистки.....	280
<i>Кудрявцев Я.В., Колосова А.Н., Терешко А.Е.</i> Использование железосодержащих отходов металлургических производств для получения железооксидных пигментов.....	285
<i>Степанова Е.А., Петухов А.Н., Кудрявцева М.С., Шаблыкин Д.Н.</i> Непрерывный режим газогидратной кристаллизации для выделения ксенона из газовой смеси, приближенной к природному газу.....	290

<i>Борисова О.А., Кунин А.В., Ильин А.А., Куликов М.М.</i> Каталитическая конверсия монооксида углерода в производстве аммиака и водорода.....	296
<i>Ляшенко А.И., Лопатин А.Г.</i> Типовые архитектуры систем ПАЗ и их сравнительная оценка.....	301
<i>Мещеряков Г.В.</i> Математическая модель реактор синтеза метанола с движущимся слоем катализатора.....	307
<i>Корзиенко Н.И. Маклаков С.А., Лебедев К.С.</i> Пиролиз, перспективы развития технологии переработки неликвидных полимеров.....	311
Секция 3. Перспективные композиционные и функциональные материалы, вопросы теории и практики.....	317
<i>Мороз Я.А., Лозинский Н.С.</i> Перспективные материалы на основе гетерополиоксометаллатов с 3d-элементами.....	317
<i>Голубина Е.Н., Кузнецов Н.Ф., Пряжина Н.А.</i> Влияние формы виброэлемента и ячейки на смачиваемость материала межфазных образований в системе жидкость – жидкость.....	327
<i>Шкерина К.Н., Никошвили Л.Ж.</i> Синтез магнитноразделяемых композитных материалов на основе полианилина.....	334
<i>Заритовский А.Н., Котенко Е.Н.</i> Исследование активности некоторых углеродных рецепторов в микроволновом синтезе углеродных наноструктур.....	340
<i>Лобанова Л.В.</i> Синтез бензотриазолов с повышенными кислотными свойствами – материалов для антикоррозионных покрытий.....	345
<i>Ванина А.С., Грехнева Е.В., Кудрявцева Т.Н., Липатов В.А., Денисов А.А.</i> Создание гемостатических полимерных материалов и оценка их сорбционных свойств.....	350
<i>Овчинников Н.Л., Изюмова О.С., Владимирцева Е.Л., Бутман М.Ф.</i> Получение композитов шерстяное волокно – TiO ₂ -пилларный монтмориллонит с самоочищающимися и УФ-протектными свойствами.....	355
<i>Монина А.П., Апрятина К.В., Смирнова Л.А.</i> Композиция на основе сополимера крахмала как шликтующий агент для бумаги.....	361
<i>Калашиян А.Р., Орлов В.А.</i> Взаимодействие азометиновых илидов с углеродными нанотрубками как способ их функционализации.....	370
<i>Шоипова Ф.Х., Колякина Е.В., Алыева А.Б., Гришин Д.Ф.</i> Различные подходы к иницированию в процессах формирования высокомолекулярных алкоксиаминов путем сочетания на основе динитронов.....	376
<i>Одинцова О.И., Ильичева М.Д., Липина А.А., Петрова Л.С.</i> Технологические особенности антимикробной обработки полипропиленового нетканого материала.....	383

<i>Цымбалист И.Н., Румянцев Р.Н., Подольская Д.С.</i> Влияние условий механохимического синтеза на структуру катализатора синтеза метанола.....	388
<i>Бурачевская М.В., Переломов Л.В., Никишина М.Б., Симонов Р.В., Атрощенко Ю.М.</i> Органоглины – перспективные сорбенты органических и неорганических загрязнителей окружающей среды.....	394
<i>Смирнова Д.Н., Смирнов Н.Н.</i> Адсорбция бриллиантового зеленого из водных растворов на кремнийоксиглеродном адсорбенте....	402
<i>Овчинников Н.Л., Виноградов Н.М., Попова Е.Д., Бутман М.Ф.</i> Получение композитов TiO ₂ /цеолит LTA с фотокаталитическими свойствами по растворной технологии.....	407
<i>Студеникина Л.Н., Домарева С.Ю.</i> Свойства композитных материалов на основе поливинилового спирта и полисахаридов....	415
<i>Ракиа Е.В., Берестнева Ю.В., Давыдова А.А., Глазунова В.А., Волкова Г.К., Бурховецкий В.В., Сухов П.В., Осколкова О.Н., Гнатовская В.В., Ересько А.Б., Савоськин М.В.</i> Углеродные наночастицы на основе терморасширенного соинтеркалата нитрата графита с уксусной кислотой и бутилацетатом.....	421
<i>Савинова М.В., Арифуллин И.Р.</i> Синтез замещенных акриламидоэтансульфонокислот.....	428
<i>Шибяева В.Д., Агафонов А.В., Алексеева О.В., Носков А.В.</i> Синтез и свойства трехкомпонентных ионопроводящих нанокompозитов на основе 1-бутил-3-метилимидазолия ацетата, галлуазита и микрокристаллической целлюлозы.....	432
<i>Евдокимова А.В., Евдокимова О.Л.</i> Быстрый и простой способ синтеза гибридных пленок с антибактериальными свойствами на основе наноцеллюлозы / оксида меди.....	442
<i>Топорщица Н.А., Чешкова А.В., Логинова В.А., Ильин А.А.</i> Ферментативная модификация природноокрашенной лигноцеллюлозы комплексного льноволокна	448
<i>Лазогреев А.В., Замуруев О.В., Мельникова М.А.</i> Зависимость физико-химических показателей олигомеров на основе полиметиленафталинсульфонатов от их молекулярно-массового распределения.....	457
<i>Коробко Е.А., Алексеев А.А., Плешкевич Д.В.</i> Совершенствование свойств АБС-пластиков.....	464
<i>Алексеев А.А., Коробко Е.А., Саиф Хани Валид Наджи Ахмед</i> Химическая модификация АБС-сополимеров. Перспективы.....	473
<i>Костылева Е.И., Новиков А.Н., Ильина Т.А., Дедов Н.А. Щукина И.А., Минаева В.А., Орлова Е.А.</i> Модификация диоксида титана соединениями d-элементов для достижения фотокатали-	

тической активности в видимой области электромагнитного излучения.....	488
<i>Костылева Е.И., Новиков А.Н., Ильина Т.А., Дедов Н.А., Щукина И.А., Минаева В.А., Орлова Е.А.</i> Гидрофобилизация древесины кремнийорганическими соединениями.....	493
<i>Журавлев В.И., Жиркова Ю.Н., Голубина Е.Н.</i> Поляризация и сплавообразование на жидких катодах в расплавах хлоридов лития и кальция.....	499
<i>Коробко Е.А., Алексеев А.А., Федулеев М.М.</i> Кремнийорганический диамин для модификации эпоксидных композиций.....	511
<i>Лобанов А.В., Осипчик В.С., Алексеев А.А. мл.</i> Свойства смесей многократнопереработанных полипропиленов.....	523
<i>Жиркова Ю.Н., Журавлев В.И.</i> Факторы, влияющие на распределение тока и выход по току в трехмерных порошковых катодах...	530
<i>Жиркова Ю.Н., Журавлев В.И.</i> Выбор растворов и режимов для подготовки алюминиевого порошка к никелированию и расход их компонентов.....	541
Секция 4. Энерго- и ресурсосберегающие технологии и оборудование химической промышленности.....	551
<i>Кизим Н.Ф., Голубина Е.Н.</i> Влияние механических колебаний в динамическом межфазном слое на интенсивность экстракции РЗЭ.....	551
<i>Козин Ю.В., Беренгартен М.Г.</i> Повышение ресурсо-энергоэффективности жидкостных экстракторов колонного типа.....	558
<i>Маленко П.И., Голосман Е.З., Ефремов В.Н.</i> Разработка основ инновационной гибридной энергометаллургической и каталитической технологии производства синтетического метана.....	564
<i>Козлов А.М., Кишкинская М.А.</i> Возможности восстановления плунжеров насосов высокого давления.....	573
<i>Луговой Ю.В., Наумов В.Д., Чалов К.В., Косивцов Ю.Ю.</i> Кинетика деструкции микрокристаллической целлюлозы.....	579
<i>Филатова А.Е., Монжаренко М.А., Сульман А.М., Шиманская Е.И.</i> Каталитическое гидрирование растительной биомассы в сырье для химической промышленности.....	589
<i>Монжаренко М.М., Степачёва А.А., Филатова А.Е.</i> Разработка технологии производства высших жирных спиртов методом жидкофазного гидрирования.....	594
<i>Манаенков О.В., Кислица О.В., Раткевич Е.А.</i> Синтез глюкоаровой кислоты из целлобиозы с использованием Pt-содержащего полимерного катализатора.....	599

<i>Капинос А.А., Марков А.Н., Вортынцева А.В., Петухов А.Н., Грачев П.П.</i> Индукционно потоковая левитация как метод для промышленного получения наночастиц.....	604
<i>Калугин И.А., Каменский М.Н.</i> Разработка конструкции локальной системы водяного охлаждения газа на дожимной компрессорной станции.....	610
<i>Сморodin К.А., Атласкин А.А., Крючков. С.С., Петухов А.Н., Вортынцева И.В.</i> Разработка аналитического устройства in-situ исследования эффективных газотранспортных характеристик мембран.....	615
Секция 5. Технология лекарственных препаратов и биологически активных веществ	626
<i>Ванина А.С., Мельниченко В.Э., Кометиани И.Б., Климова Л.Г.</i> Синтез и свойства некоторых гетарилзамещенных гидроксамовых кислот.....	626
<i>Кудрявцев Т.А., Кудрявцева Т.Н., Мельниченко В.Э., Ламанов А.Ю., Кудрявцева Ж.В.</i> Синтез некоторых новых производных акридона – фенилфуракридинонов.....	630
<i>Башкалова Е.И., Цаплин Г.В., Попков С.В.</i> Поиск новых методов синтеза 1,2,4-триазольных производных 1,2,3- и 1,2,5-тиадиазолтиолов.....	636
<i>Глушкова М.А., Попков С.В., Коваленко Л.В.</i> Синтез нового В2-агониста трантинтерола.....	642
<i>Орлов В.Ю., Орлова Т.Н.</i> Отбор периферийных фрагментов полимерных систем, обеспечивающих эффективное супрамолекулярное взаимодействие с биоактивными системами.....	647
<i>Шуракова А.О., Цаплин Г.В., Попков С.В.</i> Исследование химических свойств и фунгицидной активности s-производных 4-арилденамино-5-(1,2,4-триазол-1-илметил)-1,2,4-триазол-3-тиона.....	654
<i>Иваненко О.И., Непряхина Е.Н., Юрова Е.В.</i> Янтарная кислота в биофармацевтике.....	660
<i>Сухинина О.А., Булатова Д.А., Барышников К.К., Пискарев Н.А.</i> Антацидные лекарственные средства на основе неорганических соединений.....	665
Секция 6. Экологические проблемы химической технологии	671
<i>Платонов О.И., Цемехман Л.Ш.</i> К выбору технологии переработки хвостовых газов установок Клауса.....	671
<i>Крюк Т.В., Тюрина Т.Г., Кудрявцева Т.А.</i> Получение и свойства пленочных материалов на основе крахмала и карбоксиметилцеллюлозы.....	681

<i>Квиткова Е.Ю., Котова Ю.В., Гриневич В.И., Гуцин А.А.</i> Окислительная очистка сточных вод фармацевтических производств.....	689
<i>Панкратьева К.А., Зубкова О.С.</i> Природный сорбент на основе сапонитовой глины.....	695
<i>Балашова Р.В.</i> Экологичное производство нанодисперсных систем, модифицированных ПАМ.....	704
<i>Гуцин А.А., Горберг Б.Л. Гриневич В.И., Шильке М.А., Гусев Г.И., Бабурина Е.М.</i> Деструкция фенола в плазменно-каталитическом реакторе диэлектрического барьерного разряда.....	709
<i>Никишина М.Б., Симонов Р.В., Атрощенко Ю.М.</i> Разработка научно-технических основ технологий переработки отходов металлургического производства и получение на их основе высокотехнологичных продуктов и материалов.....	714
<i>Зо Е Наинг, Нистратов А.В., Клушин В.Н.</i> Изучение кинетики и равновесия адсорбции н-бутанола из его паровоздушных смесей активированным углем скопаемого угля месторождения «Тиджит».....	722
Секция 7. Задачи и перспективы подготовки кадров для химической промышленности.....	729
<i>Цыцора В.Я., Кизим Н.Ф.</i> Индивидуализация как обязательное условие творческой учебной деятельности студента.....	729
<i>Ускова Е.Н., Окина Е.В.</i> Формирование профессиональных компетенций и практических навыков аналитического эксперимента с учетом стандартов worldskills.....	735
<i>Ермаков Д.С., Жиркова Ю.Н., Журавлев В.И.</i> Изучение научного наследия и гражданского подвига академика В.А. Легасова в процессе подготовки инженеров химиков технологов.....	740
<i>Калишук Д.Г., Саевич Н.П., Вилькоцкий А.И.</i> Использование пособия с инновационными элементами при изучении процессов и аппаратов химической технологии.....	746
<i>Цыцора В.Я., Каменский М.Н.</i> Проблемы формирования готовности студентов к самообразованию.....	753
<i>Борисова О.А., Кунин А.В.</i> Гибкие компетенции в подготовке высококвалифицированных кадров.....	761
<i>Белова Н.П., Леонов В.Т., Рассохина Л.Ю.</i> Профессионалитет. дуальное обучение. Демонстрационный экзамен.....	764

Секция 1. Актуальные проблемы теоретической химии

УДК 544.032.732: 544.354.081.7:547.8

СТРУКТУРА ПРОТОНИРОВАННЫХ ФОРМ КРИПТАНДА[2.2.2] И КОНСТАНТЫ ИХ ОБРАЗОВАНИЯ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ ЭТАНОЛА И ДИМЕТИЛСУЛЬФОКСИДА

Исаева В.А., Гамов Г.А.

Ивановский государственный химико-технологический университет
kvoll969@gmail.com

Методом потенциометрического титрования определены константы протонирования криптанада[2.2.2] в водных растворах этанола и диметилсульфоксида при $T = 298 \text{ K}$ и ионной силе $\mu \rightarrow 0$. Установлено, что добавление в водный раствор органического соразтворителя приводит к уменьшению констант равновесия реакций образования моно- и бипротонированного криптанада[2.2.2]. Посредством квантово-химических расчетов, выполненных *in vacuo*, установлена структура и определены основные геометрические параметры свободного криптанада[2.2.2] и его протонированных форм. Показано, что образование монопротонированного и биспротонированного криптанада[2.2.2] сопровождается вхождением внутрь полости макроцикла одного и двух ионов водорода соответственно.

Ключевые слова: криптанда[2.2.2], структура, константа протонирования, водно-этанольный растворитель, водно-диметилсульфоксидный растворитель.

THE STRUCTURE AND FORMATION CONSTANTS OF THE PROTONATED SPECIES OF CRYPTAND[2.2.2] IN AQUEOUS ETHANOL AND DIMETHYL SULFOXIDE

Isaeva V.A., Gamov G.A.

Ivanovo State University of Chemistry and Technology

The protonation constants of cryptand[2.2.2] were determined in aqueous ethanol and dimethyl sulfoxide using potentiometric titration procedure at $T=298 \text{ K}$ and ionic strength value of $\mu \rightarrow 0$. Addition of organic solvent to the aqueous medium is found to decrease the equilibrium constants of mono- and bis-protonated species of cryptand[2.2.2]. The structure and the most important geometrical parameters of free cryptand[2.2.2] and its protonated species were derived from quantum chemical calculations performed *in vacuo*. Formation of mono- and bis-protonated forms is shown to

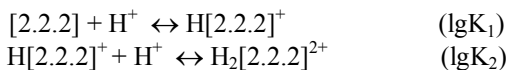
be accompanied by the insertion into the macrocyclic cavity of one and two protons, respectively.

Keywords: cryptand [2.2.2], structure, protonation constant, aqueous ethanol, aqueous dimethyl sulfoxide

Криптан­ды – макроциклические полидентантные лиганды, способные с высокой селективностью образовывать комплексы с ионами металлов, что определяет их широкое практическое применение в качестве экстрагентов для ионов металлов, катализаторов межфазного переноса, для аналитического определения микрокомпонентов в природных и промышленных объектах и т.д. [1]. При выборе оптимального состава среды для осуществления процессов необходимы данные об устойчивости криптантных комплексов металлов в неводных и водно-органических растворах. Корректная интерпретация термодинамических характеристик реакций комплексообразования в неводных и смешанных растворителях невозможна без изучения протолитических свойств криптан­дов в этих же средах.

Трехмерная объемная полость молекулы криптанда[2.2.2] имеет два узловых атома азота, соединенных тремя оксиэтиленовыми цепочками: $N(CH_2CH_2OCH_2CH_2OCH_2CH_2)_3N$.

Для криптанда[2.2.2] характерны реакции протолитических равновесий, сопровождающиеся присоединением двух протонов к гетероатомам азота:



Геометрические параметры свободного криптанда[2.2.2], его моно- и бипротонированных форм оптимизированы при помощи программного обеспечения Firefly QC версия 8.2.0 [2], частично основанного на коде GAMESS (US) [3] в рамках теории функционала плотности. Использовался гибридный функционал с корреляцией Пердюю-Берке-Эрзнерхофа PBE0 [4] и базисный набор 6-311++G(d, p) [5]. С целью проверки достижения минимума потенциальной энергии проводилось вычисление матриц вторых производных. Во всех случаях, отмечалось отсутствие мнимых частот в расчетном колебательном спектре. Визуализация молекулярных моделей проводилась при помощи программного обеспечения ChemCraft [6]. Все расчеты проводились *in vacuo*.

Данные квантово-химических расчетов показали, что размер полости криптанда[2.2.2], оптимизированная структура которого представлена на рис. 1, достаточно велик, чтобы вместить не только один, но и два протона (табл. 1).

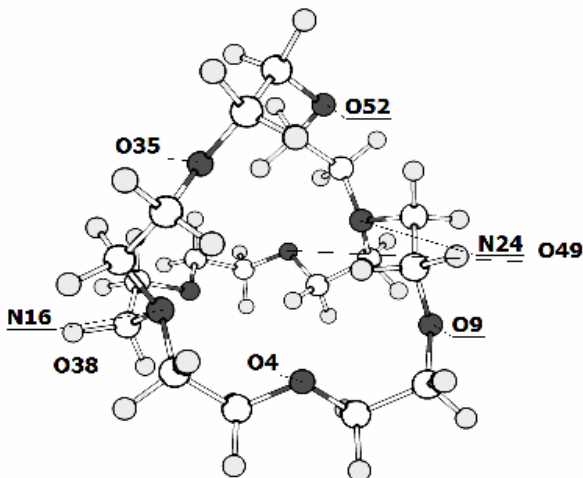


Рис. 1. Оптимизированная *in vacuo* геометрическая модель свободного криптанда[2.2.2].

Таблица 1. Основные расстояния (г, Å) для свободного, монопротонированного и биспротонированного криптанда[2.2.2]

г, Å	N ₁₆ - N ₂₄	O ₄ -O ₃₅ , O ₃₅ - O ₃₈ , O ₃₈ -O ₄	O ₉ -O ₄₉ , O ₄₉ - O ₅₂ , O ₅₂ -O ₉	N ₁₆ -H, N ₂₄ -H
[2.2.2]	5.11	4.70	5.19	-
H[2.2.2] ⁺	4.67	4.65	5.17	1.03
H ₂ [2.2.2] ²⁺	5.92	4.02	4.08	1.03

Протонирование лиганда (рис. 2а) вызывает сжатие молекулы криптанда[2.2.2] в направлении оси N₁₆-N₂₄, а также приводит к небольшому уменьшению расстояния между атомами кислорода O₄, ₃₅, ₃₈ и O₉, ₄₉, ₅₂. Однако, при добавлении второго иона водорода (рис. 2б) необходимость размещения в полости криптанда[2.2.2] еще одной положительно заряженной частицы приводит к растягиванию молекулы вдоль оси N₁₆-N₂₄ за счет относительно сильного сжатия в поперечном сечении (укорачиваются расстояния O₄, ₃₅, ₃₈ и O₉, ₄₉, ₅₂) (табл. 1).

Константы протонирования криптанда[2.2.2] определялись методом потенциометрического титрования при 298 К в условиях отсутствия фонового электролита и низких концентрациях веществ. Ионная сила раствора в потенциометрической ячейке в конце титрования не превышала 0.002 М, поэтому полученные константы протолитических

равновесий криптанда[2.2.2] принимали за стандартные значения этих величин ($\mu \rightarrow 0$).

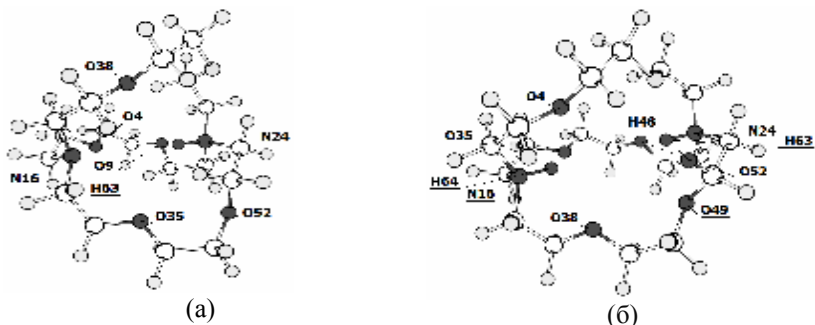


Рис. 2. Оптимизированные *in vacuo* геометрические модели H[2.2.2]⁺ (а), H₂[2.2.2]²⁺ (б).

В водном растворе константы равновесия реакций протонирования криптанда[2.2.2] имеют высокое значение (рис. 3), что свойственно процессам присоединения протона к аминогруппам соединений различного химического состава и структуры. Добавление в водный раствор органического соразтворителя приводит к уменьшению констант протонирования криптанда[2.2.2]. Наибольшее снижение значений констант протонизации макроцикла наблюдается в области низких концентраций органического компонента (рис. 3).

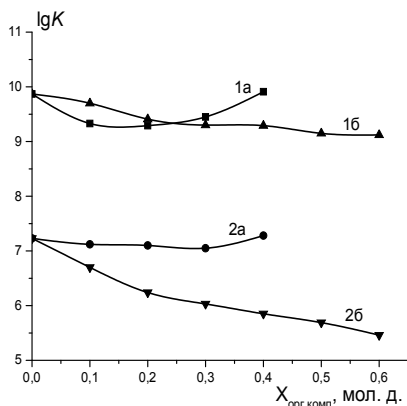


Рис. 3. Константы реакций образования моно- (1) и бипротонированного (2) криптанда[222] в водно-диметилсульфидном (а) и водно-этанольном (б) растворах.

При увеличении содержания диметилсульфоксида в растворе более 0.2 мол. д. происходит рост значений $\lg K$, что определяет в целом экстремальный характер изменения констант протонирования криптанада[2.2.2] с минимумом в области составов смешанного растворителя 0.2 ÷ 0.3 мол. д. ДМСО (рис. 3). Подобное изменение $\lg K$ с ростом содержания ДМСО в растворе характерно для соединений, протонирование которых протекает по аминогруппе (аммиака [7], этилендиамина [8], анионов аминокислот и пептидов [9, 10]) (рис. 4). В отличие от смесей вода-ДМСО увеличение содержания этанола в растворе более 0.2 мол. д. не приводит к росту константы протонирования криптанада[2.2.2], однако уменьшение значения $\lg K_1$ в области высоких концентраций этанола менее выражено (рис. 3). В этом также проявляется сходство с протолитическими реакциями прочих азотсодержащих соединений: при высоком содержании этанола изменения константы протонирования аммиака [11], этилендиамина [12], анионов аминокислот [13] и пептидов [14] практически не происходит (рис. 5). При этом аналогия в изменении констант протонирования носит не только качественный, но и количественный характер, величины изменения $\lg K$ для рассматриваемых азотсодержащих соединений в водно-этанольном растворителе сопоставимы (рис. 5).

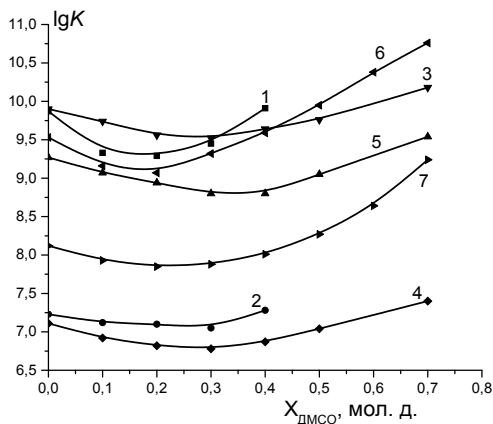


Рис. 4. Константы протонирования криптанада[222] (1), монопротонированного криптанада[222] (2), этилендиамина (3), монопротонированного этилендиамина (4), аммиака (5), глицинат-иона (6), глицилглицинат-иона (7) в водно-диметилсульфоксидном растворе.

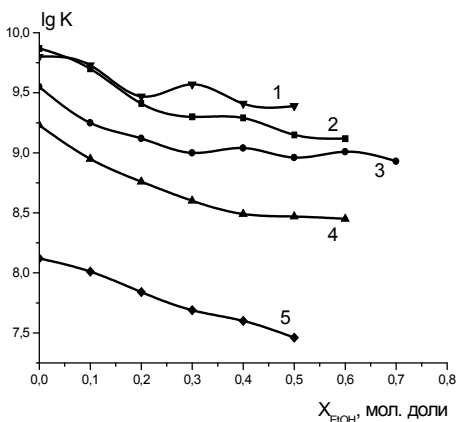


Рис. 5. Константы протонирования этилендиамина (1), криптанда[222] (2), глицинат-иона (3), аммиака (4), глицилглицинат-иона (5) в водно-этанольном растворе.

Таким образом, изучение протолитических равновесий криптанда[2.2.2] в водно-этанольных и водно-диметилсульфоксидных средах, проведенное в настоящей работе, показало, что добавление в водный раствор органического соразтворителя приводит к уменьшению констант протонирования макроцикла. Квантово-химических расчеты структуры криптанда[2.2.2] и его протонированных форм *in vacuo* продемонстрировали, что образование монопротонированного макроцикла сопровождается сжатием полости в направлении оси азот-азот, а биспротонированного – напротив, растяжением полости.

Работа выполнена при поддержке Совета по грантам при Президенте Российской Федерации, проект № МК-923.2022.1.3

Исследование проведено с использованием ресурсов Центра коллективного пользования научным оборудованием ИГХТУ (при поддержке Минобрнауки России, соглашение № 075-15-2021-671).

Список литературы

1. Хираока М. Краун-соединения. Свойства и применение. Пер. с англ. - М.: «Мир», 1986. - 363 с.
2. Granovsky A.A. Firefly version 8, [www http://classic.chem.msu.su/gran/firefly/index.html](http://classic.chem.msu.su/gran/firefly/index.html)
3. Schmidt M.W., Baldrige K.K., Boatz J.A., Elbert S.T., Gordon M.S., Jensen J.H., Koseki S., Matsunaga N., Nguyen K.A., Su S., Windus T.L.,

- Dupuis M., Montgomery J.A // J. Comput. Chem. 1993. V. 14. № 11. P. 1347.
4. Adamo C., Barone V. // J. Chem. Phys. 1999. V. 110. P. 6158.
 5. Curtiss L.A., McGrath M.P., Blaudeau J.-P., Davis N.E., Binning Jr. R.C., Radom L. // J. Chem. Phys. 1995. V. 103. P. 6104.
 6. Zhurko G. A., Zhurko D. A. <http://www.chemcraftprog.com/index.html>
 7. Нищенко А.В., Шарнин В.А., Шорманов В.А., Крестов Г.А. // Журн. физич. химии. 1990. Т. 64. № 1. С. 114.
 8. Нищенко А.В., Шарнин В.А., Шорманов В.А., Крестов Г.А. // Журн. физич. химии. 1990. Т. 64. № 1. С. 254.
 9. Исаева В.А., Леденков С.Ф., Шарнин В.А., Шорманов В.А. // Журн. физич. химии. 1993. Т. 67. № 11. С. 2202.
 10. Наумов В.В., Исаева В.А., Шарнин В.А. // Журн. физич. химии. 2011. Т.85. №10. С.1881.
 11. Невский А.В., Шорманов В.А., Крестов Г.А. // Журн. физич. химии. 1984. Т. 58. № 1. С. 97.
 12. Невский А.В., Шорманов В.А., Крестов Г.А. // Журн. физич. химии. 1987. Т. 61. № 9. С. 2544.
 13. Исаева В.А., Шарнин В.А., Шорманов В.А., Баранова И.А. // Журн. физич. химии. 1996. Т. 70. № 8. С. 1421.
 14. Наумов В.В., Исаева В.А., Шарнин В.А. // Журн. неорган. химии. 2011. Т. 56. №7. С. 1208.

УДК 665.658.62

О НЕПРИЕМЛЕМОСТИ ПОНЯТИЯ КОНСТАНТА СКОРОСТИ РЕАКЦИИ ДЛЯ СЛОЖНЫХ ПОЛИКОМПОНЕНТНЫХ ХИМИЧЕСКИХ СИСТЕМ

Самойлов Н.А.

Уфимский государственный нефтяной технический университет
naum.samoilow@yandex.ru

В статье обсуждены особенности моделирования сложного многокомпонентного процесса гидродесульфуризации дизельного топлива. Показано, что смысл констант скоростей реакций гидродесульфуризации, используемых при математическом моделировании гидроочистки дизельного топлива, не соответствует реальным закономерностям физико-химических процессов, при этом предлагаемые численные значения этих параметров приемлемы только для описания тех конкретных процессов, в ходе исследования которых они были получены. Предложено понятие кинетической характеристики и дана, модификация расчета константы скорости реакции и новые схемы реакторного блока установки гидроочистки дизельного топлива.

Ключевые слова: гидроочистка, дизельное топливо, реакции обесесеривания, псевдокомпонент, константа скорости реакции, кинетическая характеристика.

ON THE UNACCEPTABILITY OF THE CONCEPT OF REACTION RATE CONSTANT FOR COMPLEX MULTICOMPONENT CHEMICAL SYSTEMS

Samoilov N.A.

Ufa State Petroleum Technological University, Ufa, Russia

The article discusses the features of modeling a complex multicomponent process of hydrodesulfurization of diesel fuel. It is shown that the meaning of the rate constants of hydrodesulfurization reactions used in the mathematical modeling of hydro-purification of diesel fuel does not correspond to the real laws of physico-chemical processes, while the proposed numerical values of these parameters are acceptable only for describing those specific processes in the course of which they were obtained. The concept of kinetic characteristics is proposed and a modification of the calculation of the reaction rate constant and new schemes of the reactor unit of the diesel fuel hydrotreating unit are given.

Keywords: hydrotreating, diesel fuel, desulfurization reactions, pseudocomponent, reaction rate constant, kinetic characteristic.

Математическая химия как наука очень молода, она родилась всего полтора века тому назад открытием закона действия масс и после работ С. Аррениуса и Я.Х. Вант Гоффа появилась возможность математического моделирования химических реакций, анализа их поведения в промышленных аппаратах, поиска оптимальных условий проведения реакционных процессов. За короткий срок математическая химия успешно решила большой объем прикладных задач, постоянно повышая уровень достоверности и формальной адекватности разрабатываемых математических моделей изучаемых систем. Пожалуй, наибольшее количество проблем возникает при математическом моделировании сложных химических процессов, в которых одновременно протекает большое число реакций с различной скоростью, к которым относится и гидроочистка дизельных топлив, на основе которой выполнен дальнейший анализ.

Особенностью гидроочистки как сложного поликомпонентного химического процесса является одновременное превращение сотен компонентов в ходе протекания реакций гидродесульфуризации и дегидроазотирования примесей, гидрирования олефинов и аренов для получения высококачественного дизельного топлива.

Весь сложный химический процесс рассматривается чаще всего как некая условно простая химическая реакция псевдопервого порядка, кинетика которой описывается классическим уравнением, учитывающим конверсию исходного сырья [1-3] как мономолекулярной реакции совокупности сераорганических компонентов и позволяющим рассчитать константу скорости реакции k как

$$k = \frac{\ln(C_0/C)}{\tau}, \quad (1)$$

где C_0 и C – соответственно совокупная концентрация исходных компонентов реакции в сырье и их концентрация в продуктах реакции к моменту времени протекания реакции τ . В тех случаях, когда имеется возможность изучать гидроочистку топлива по анализу отдельных компонентов или групп компонентов или по гидродесульфуризации модельных x смесей также используется уравнение (1).

Рассчитанная по уравнению (1) константа скорости объединения протекающих реакций достаточно условна и носит эффективный характер и ее правильнее записывать как $k_{\text{эф}}$, поскольку численное значение константы скорости опосредовано учитывает все допущения неизбежно принимаемые при расчете кинетики процесса:

- постоянство скоростей локальных струй потока и гидродинамический режим идеального вытеснения в реакторе;

- стационарность процесса в течение проведения всего эксперимента;
- квазигомогенность двухфазного или трехфазного потока в реакторе;
- постоянство активности катализатора в каталитическом эксперименте.

Поскольку при постановке экспериментов вклады допущений в расчетную величину эффективной константы скорости реакции могут значительно изменяться в различных сериях опытов, то расчетные значения констант скоростей для одних и тех же реакций гидродесульфуризации могут у различных исследователей существенно отличаться. На энергетику реакций гидродесульфуризации существенное влияние оказывает не только специфика строения сераорганических молекул как стерический фактор, но и природа углеводородной среды: при исследовании реакции гидрогенолиза дибензтиофена в среде различных растворителей энергия активации изменялась десятикратно в пределах от 5.3 до 53.1 ккал/(моль · К) [3]. Вообще информация о численных значениях констант скоростей реакции гидродесульфуризации весьма фрагментарна, часто исследователи для характеристики гидроочистки приводят значения констант скоростей реакции без указания температуры или энергии активации без сведений о значении предэкспоненциального множителя, что снижает возможность использования этих данных в других разработках..

Существенные расхождения между значениями констант скоростей реакции могут привести к значительной разнице в результатах математического моделирования, особенно опасных при проектировании новых установок гидроочистки, когда проектный реактор не может обеспечить необходимую глубину очистки дизельного топлива приходится снижать производительность установки для увеличения времени контакта реакционной среды с катализатором.

При постановке классического эксперимента по исследованию кинетики гомогенного химического процесса определение реального фиксируемого времени процесса τ , при котором обеспечивается конкретная величина конверсии исходного сырья, не представляет сложности, однако для гетерогенных процессов вместо реального времени τ в уравнении (1) традиционно используют величину, обратную относительной скорости подачи сырья ОСПС (отношение часового объемного расхода жидкого сырья к объему катализатора в реакторе гидроочистки) с размерностью ч^{-1} . Как правило, при исследовании гетерогенных процессов эксперименты проводят при ОСПС в пределах 1-2 ч^{-1} , подбирая таким образом необходимый расход гидроочищаемого сырья и в подобных

случаях при расчете константы скорости реакции гидродесульфуризации величина $\tau=1/\text{ОСПС}$ составляет 1-0.5 часа. Подобная ситуация, вероятно, связана с тем, что при начале внедрения каталитических процессов в нефтепереработку и нефтехимию при относительно небольшой конверсии целевых компонентов ОСПС, равные 1-2 ч⁻¹, как раз соответствовали условиям работы промышленных реакторов. Углубление каталитических процессов настоятельно требуют расширения диапазона применяемых ОСПС и уточнения самой сущности понятия константа скорости реакции сложного многофазного процесса. При применении ОСПС совершенно не учитываются расход водородсодержащего газа и структура слоя катализатора и флуктуации этих параметров при проведении экспериментов по кинетике сложных многофазных процессов приводит к разбросу экспериментальных значений не корректных по своей сущности эффективных констант скорости реакции при неизменном значении ОСПС. Кинетику гидродесульфуризации дизельного топлива правильнее анализировать не по бессмысленной величине $\tau=1/\text{ОСПС}$, а по достаточно близкой к реальности продолжительность реакции гидродесульфуризации τ , которая в ходе эксперимента может быть рассчитана, например, по уравнению

$$\tau = \frac{V_K \varphi}{v \left(\frac{ZH}{2730P} + 1 \right)}, \quad (2)$$

где V_K – объем катализатора в лабораторном реакторе, см³; φ – порозность слоя катализатора; v - подача дизельного топлива в реактор на очистку, см³/мин; Z – коэффициент сжимаемости водородсодержащего газа; H – удельный расход водородсодержащего газа, подаваемого в реактор, см³/см³ дизтоплива; T – температура в реакторе, К; P – давление в реакторе, МПа.

Понятие ОСПС остается полезным для характеристики процесса гидроочистки в промышленных условиях.

При анализе результатов исследования процесса гидроочистки дизельного топлива неизбежно возникает вопрос о сущности понятия константа скорости реакции десульфуризации.

Исследовать реакцию гидрогенолиза каждой сераорганической примеси практически невозможно, поэтому в лучшем случае исследовать гидрогенолиз отдельных классов сераорганических компонентов в пределах их гомологических рядов. Однако в этом случае константа скорости реакции гидродесульфуризации, например, для гомологов дибензотиофена, рассматриваемых как псевдокомпоненты [1,3,4,5] уже теряет физический смысл, поскольку при различной химической активности гомологов расчетное численное значение константы начинает зависеть от концентраций отдельных гомологов в смеси. Многие

исследователи просто объединяют компоненты различных классов в отдельные псевдокомпоненты или «кучки компонентов» (lump [5]). И, наконец, часто рассматривают обессеривание как единый процесс, рассчитывая константу скорости реакции, а правильное – процесса, по изменению концентрации общей серы в гидрогенизате, обеспечивая наиболее быструю и простую методику выполнения эксперимента. При этом эффективность гидроочистки в экспериментах начинает зависеть от значения ОСПС (рис.1).

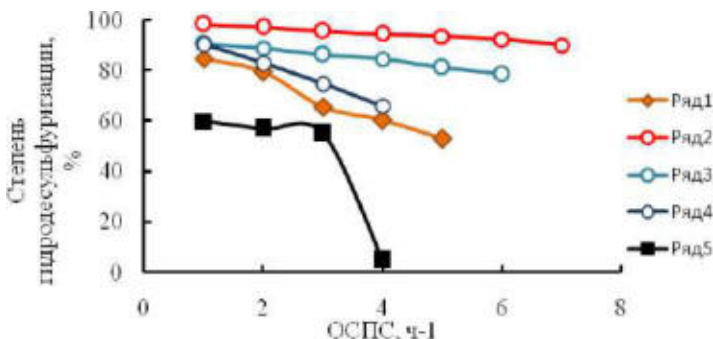


Рис. 1. Зависимость степени гидродесульфуризации фракций дизельного топлива от величины ОСПС
 Ряд 1 – фракция 155-354 °С по [6], ряд 2 – фракция 180-300 °С по [7],
 3 – фракция 180-360 °С по [7], 4 – фракция 300-360 °С по [7],
 5 – газойль 235-350 °С по [8].

Поскольку константа скорости реакции рассчитывается по изменению концентрации реагирующих веществ, которая для сложных систем зависит от ОСПС, то, следовательно, константа скорости реакции становится зависимой от времени фиксации экспериментальных данных. Более того, для полиреакционных систем с различной реакционной активностью реагирующих компонентов можно выявить характерную закономерность изменения эффективных констант скорости реакции при постоянстве всех параметров за исключением времени реакции.

В табл. 1 приведены результаты расчета эффективных констант скорости тотальной реакции по общей сере на основе ОСПС при гидроочистке на пилотной установке двух фракций дизельного топлива по данным [14].

Таблица 1. Изменение концентрации общей серы на выходе гидрогенизата из реактора С и эффективной константы скорости $k_{\text{эф}}$ в процессе гидроочистки фракций дизельного топлива 160-300 °С, 160-360 °С и 300-360 °С

ОСПС, ч-1	Время по ОСПС, ч	Температура, °С	Фракция 160-300 °С		Фракция 160-360 °С	
			С, %	$k_{\text{эф}}$, h ⁻¹	С, %	$k_{\text{эф}}$, h ⁻¹
1	1	340	0.020	3.8	0.15	2.1
		350	0.017	4.0	0.13	2.2
		360	0.015	4.1	0.11	2.4
2	0.50	340	0.035	6.5	0.18	3.7
		350	0.030	6.8	0.16	4.0
		360	0.025	7.2	0.13	4.4
3	0.33	340	0.050	8.7	0.22	5.0
		350	0.044	9.1	0.19	5.5
		360	0.040	9.4	0.16	6.0
4	0.25	340	0.068	10.4	0.25	6.2
		350	0.060	10.9	0.22	6.7
		360	0.050	11.6	0.18	7.5
5	0.20	340	0.080	12.2	0.28	7.2
		350	0.071	12.8	0.25	7.7
		360	0.060	13.7	0.22	8.4
6	0.16	340	0.095	13.6	0.30	8.2
		350	0.080	14.7	0.27	8.8
		360	0.070	15.5	0.25	9.3
7	0.14	340	0.110	14.9	–	–
		350	0.097	15.7	–	–
		360	0.090	16.3	–	–

Расчеты показали, что численные значения эффективных констант скорости реакции во всех случаях растут при уменьшении времени реакции. Это явление объясняется тем, на начальной стадии процесса гидроочистки достаточно быстро протекают реакции гидродесульфуризации наиболее легко гидрируемых сульфидов и дисульфидов с высокими значениями констант скоростей, а на заключительной стадии процесса более легкогидрируемые вещества уже завершили гидрогенолиз и медленно авершаются реакции с оставшимися трудногидрируемыми компонентами. В данной ситуации меняется сам физико-химический смысл константы скорости реакции, *теряющей форму константы*, как базы закона действия масс. Рационально в данной ситуации рассматривать вместо незначимых констант *рассматривать*

кинетическую характеристику многокомпонентного процесса $K=f(\tau)$, изменяющуюся в течение процесса, отражающую его особенности и участвующую в законе действия масс. Можно полагать, что понятие кинетической характеристики будет приемлемо для всех нефтехимических процессов, в которых одновременно участвуют в однотипных реакциях большое число компонентов при оценке результативности процесса одним интегральным параметром; к таким процессам можно отнести процессы гидрирования и дегидрирования широких фракций, окисление битума, коксование, риформинг и др.

Расчетная закономерность кинетической характеристики $K(\tau) = f(\tau)$ как для ряда модельных систем, так и для реального дизельного топлива качественно аналогичны, зависимости эффективной константы скорости реакции $k_{эф} = f(\tau)$ от времени имеют вид, характерный для функции гиперболического типа вида

$$K(\tau) = f(\tau_{\text{гидр}}) = M / (1 + N\tau), \quad (3)$$

где N и M – эмпирические коэффициенты аппроксимации кинетической характеристикой массива экспериментальных данных по значениям эффективных констант скорости.

На рис. 2 показана приемлемость описания уравнением (3) кинетических характеристик, описывающих процесс гидроочистки трех фракций дизельного топлива на основе набора эффективных констант скоростей реакций, приведенных в табл.1 и имеющих форму:

для фракция 160-300 °С

$$K = 25.03 / (1 + 5.26\tau), \quad (4)$$

для фракция 160-360 °С

$$K = 21.9 / (1 + 8.95\tau), \quad (5)$$

для фракция 300-360 °С

$$K = 5.96 / (1 + 1.71\tau). \quad (6)$$

С учетом кинетической характеристики математическая модель изотермического реактора идеального вытеснения для гидроочистки дизельного топлива с оценкой качества процесса по концентрации общей серы C_S имеет вид:

$$\frac{dC_S}{d\tau_{\text{cond}}} = - \frac{M}{1 + N\tau_{\text{cond}}} C_S - W \frac{dC_S}{dl} = 0, \quad (7)$$

где W – скорость потока, проходящего сквозь слой катализатора, м/с;
 l – координата длины слоя катализатора.

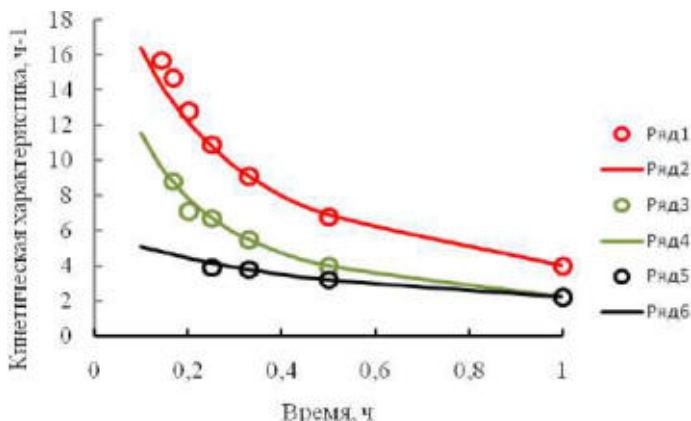


Рис. 2. Изменение кинетической характеристики гидродесульфуризации во времени реакции по ОСПС для гидроочистки дизельных фракций 160-300 °С (ряды 1,2), 160-360 °С (ряды 3,4) и 300-360 °С (ряды 5,6). Точки – экспериментальные данные [7], линии – расчет по уравнениям соответственно (4)-(6).

Предлагаемая кинетическая характеристика как эквивалент в неявной форме фактической картины кинетики процесса в виде уравнения (4) не только охватывает широкий диапазон условных времен контакта реакционной смеси и катализатора, но и обладает хорошей прогностикой, так как расчет коэффициентов N и M уравнения (3) по опытным значениям при $ОСПС = 1-0.5 \text{ ч}^{-1}$ формирует с приемлемой точностью кинетическую характеристику для $ОСПС$ в пределах 1-10, причем ошибка в расчете эффективных констант скорости с высокими значениями $k_{эф}$ при $ОСПС$ в пределах 2-10 ч^{-1} роли практически не играет, ибо процесс гидроочистки в целом лимитируется трудногидрируемыми компонентами.

Использование кинетической характеристики при математическом моделировании сложного процесса позволяет существенно упростить модель, ускорить симуляцию и повысить уровень адекватности модели. На рис. 3 приведен пример расчета процесса гидроочистки фракции 160-360 оС с использованием кинетических характеристик, данной на рис.2.

Контрольный расчет процесса гидроочистки фракции дизельного топлива 180-360 °С по исходным опытным данным [14] наглядно показывает, насколько учет кинетической характеристики по (5) вместо единичных констант скорости реакции повышает уровень валидации

математического моделирования (рис. 3). Расчет кинетики обессеривания дизельного топлива на основе единичной константы скорости реакции, вычисленной по опытным данным на конкретный момент времени эксперимента, обеспечивает пересечение расчетной кинетической кривой с опытными данными только в этой единственной точке, принятой в качестве базовой для расчета эффективной константы скорости реакции.

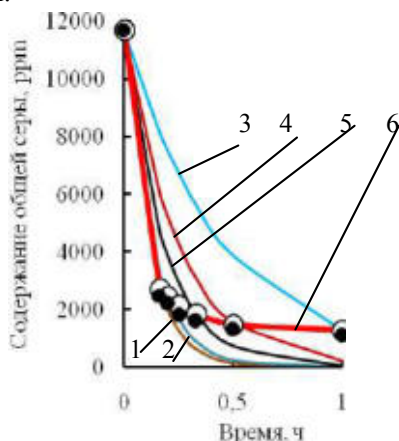


Рис. 3. Изменение содержания общей серы в гидрогенизате во времени для гидроочистки фракции дизельного топлива 180-360 °С, рассчитанное по единичным константам скорости реакции, определенным по опытным данным [7] для времени реакции 0.147 ч (1), 0.2 ч (2), 0.25 ч (3), 0.33 ч (4), 0.5 ч (5), и по кинетическим характеристикам (кривые (6) и 7). Опытные данные ● – из работы [7]

Таким образом традиционные подходы анализа химической кинетики [9] становятся неприемлемыми при исследовании сложных полиреакционных химико-технологических процессов. Введение обобщающей кинетической характеристики вместо изменяющейся константы скорости реакции псевдокомпонентов позволяет нагляднее интерпретировать и обрабатывать кинетические эксперименты, а также повышает уровень адекватности модели.

Предлагаемый подход к оценке кинетических факторов может быть использован и для математического моделирования ряда других сложных по химизму процессов нефтехимии – крекинга, окисления битумов, коксования.

Список литературы

1. Кривцова Н.И.,² Кривцов Е.Б.,¹ Иванчина Э.Д.,² Головки А.К. Кинетические закономерности гидрообессеривания дизельной фракции // Фундаментальные исследования. 2013. № 8 (часть 3) С. 640-644.
2. Song C. An overview of new approaches to deep desulfurization for ultra-clean gasoline, diesel fuel and jet fuel // Catalysis today. 2013. Vol.86. № 4. Pp. 112-163.
3. Al-Zeghayer Y.S., Jibri B.Y. Kinetics of hydrodesulfurization of dibenzothiophene on sulfide commercial Co-Mo/ γ -Al₂O₃ catalyst // The Journal of Engineering Research. 2006. Vol. 3. №1. Pp.38-45.
4. Bannatham P., Teeraboonchaikul S., Patirupanon T., Arkardvipart W., Limtrakul S., Vatanatham T., Ramachandran P. A. Kinetic Evaluation of the hydrodesulfurization process using a lumpy model in a thin-layer reactor // Ind. Eng. Chem. Res. 2016. Vol. 55. № 17. Pp. 4878-4886.
5. Xun Tang, Shuyuan Li, Changtao Yue, Jilai He, Jili Hou. Lumping kinetics of hydrodesulfurization and hydrodenitrogenation of the middle distillate from Chinese shale oil // Oil Shale. 2013. Vol. 30. № 4. Pp. 517-535.
6. Li Hua, Yang Ginliang, Wang Jining. Kinetic study on liquid-phase hydrodesulfurization of FCC diesel in tubular reactors // China petroleum processing and petrochemical technology. 2015. Vol. 17. № 2. Pp. 1-8.
7. Лебедев Б.Л., Логинов С.А., Коган О.Л., Лобзин Е.В, Капустин В.М., Луговской А.И., Рудяк К.Б. Исследование состава и реакционной способности сернистых соединений в процессе гидрообессеривания на промышленной установке // Нефтепереработка и нефтехимия. 2001. № 11. С. 62-67.
8. Elfghi Fawzi M., Amin N.A.S. Parametric study of hydrodesulfurization and hydrodearomatization of gasoil in hydrotreating process over Co-Mo-S catalyst using a pilot plant integral reactor // Jurnal Teknologi. 2011. Vol. 56. Pp. 53-73.
9. Логинов С.А., Лебедев Б.Л. Капустин В.М., Луговской А.И., Курганов В. М., Рудяк К.Б. Разработка новой технологии процесса гидрообессеривания дизельных топлив // Нефтепереработка и нефтехимия. 2001. № 11. С. 62-67.

УДК 544.463+532.612+631.4

ПОЛУЧЕНИЕ ЭТОКСИАМИННЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ГУМИНОВЫХ КИСЛОТ В УСЛОВИЯХ МЕХАНОХИМИЧЕСКОГО СИНТЕЗА

*Макарова Р.А., Хилько С.Л., Семенова Р.Г., Шелест В.С.,
Рогатко М.И.*

Институт физико-органической химии и углехимии
им. Л.М. Литвиненко, г. Донецк
makarova.ra@yandex.ru

Показана возможность получения этоксиаминных производных гуминовых кислот при их взаимодействии с полиэтиленгликолем и мочевиной или циангуанидином в условиях механохимического твердофазного синтеза в вибрационном аппарате. Изучение свойств синтезированных продуктов методами ИК спектроскопии, кислотно-основного потенциометрического титрования и тензиометрии позволило установить, что возможно одновременное введение этокси- и аминогрупп в структуру макромолекул гуминовых кислот.

Полученные образцы солей этоксиаминогуминовых кислот обладают более выраженными поверхностно-активными свойствами на межфазной границе раздела жидкость-газ, чем исходный образец ГК.

Ключевые слова: гуминовая кислота, полиэтиленгликоль, мочевина, циангуанидин, механохимические реакции, этоксилирование, аминирование, ИК спектроскопия, кислотно-основное потенциометрическое титрование, тензиометрия.

OBTAINING ETHOXIAMINE DERIVATIVES OF HUMIC ACIDS UNDER THE CONDITIONS OF MECHANOCHEMICAL SYNTHESIS

*Makarova R.A., Khilko S.L., Semenova R.G., Shelest V.S.,
Rogatko M.I.*

The L.M. Litvinenko Institute of Physical Organic and Coal
Chemistry, Donetsk

The possibility of obtaining ethoxyamine derivatives of humic acids by their interaction with polyethylene glycol and urea or cyanoguanidine under the conditions of mechanochemical solid-phase synthesis in a vibrating apparatus has been shown. The study of the properties of the synthesized products by IR spectroscopy, acid-base potentiometric titration, and tensiometry made it possible to establish that the simultaneous introduction

of ethoxy and amino groups into the structure of humic acid macromolecules is possible. The resulting samples of salts of ethoxyaminohumic acids have more pronounced surface-active properties at the liquid-gas interface than the original sample of HA.

Keywords: humic acid, polyethylene glycol, urea, cyanoguanidine, mechanochemical reactions, ethoxylation, amination, IR spectroscopy, acid-base potentiometric titration, tensiometry.

Интерес к твердофазным механохимическим реакциям связан с перспективами использования таких реакций в области создания новых технологических процессов в различных областях химии, химической технологии и материаловедения, которые более экологически безопасны и экономически выгодны по сравнению с традиционными методами [1-5]. Исследование закономерностей протекания реакций механохимического органического синтеза является важным, поскольку такие реакции протекают в одну стадию (механическая обработка порошкообразного материала), при отсутствии растворителей, катализаторов, нагревания и с сокращением общего времени получения продукта. Механическое воздействие приводит к необратимым изменениям формы и размеров твердого тела и сопровождается перемещениями атомов (молекул, ионов) в его объеме друг относительно друга. При этом имеет место механизм миграции структурных дефектов – деформационное перемешивание [2]. Благодаря этому явлению проведение механохимических реакций в смесях твердых тел возможно при комнатной температуре.

Актуальным направлением исследования природных соединений является разработка методов структурного модифицирования путем введения в состав их молекул новых функциональных фрагментов [6].

Целью работы было проведение совместной реакции этоксилирования и аминирования гуминовых кислот с полиэтиленгликолем и аминирующими агентами (мочевина, циангуанидин) в условиях механохимического твердофазного синтеза в вибрационном аппарате и исследование продуктов реакции методами ИК спектроскопии, кислотно-основного потенциометрического титрования и тензиометрии.

Гуминовые кислоты (ГК) выделяли из образцов бурого угля Александровского месторождения после механохимической обработки однократной экстракцией при соотношении твердой и жидкой фаз 1 :8 и при температуре 100 °С. Затем из «сырого» экстракта получали нерастворимые в воде гуминовые кислоты осаждением 5% раствором HCl, который добавляли при постоянном перемешивании до pH 1 – 2. Вы-

павший осадок ГК отделяли от надосадочной жидкости центрифугированием. Осадок промывали дистиллированной водой до нейтральной реакции среды (рН 6 – 7). Промытые гуминовые кислоты сушили при $t = 80\text{ }^{\circ}\text{C}$ до постоянной массы. Растворы гуматов натрия (ГН) для исследования получали растворением промытых и сухих гуминовых кислот в 0,1 н растворе NaOH.

Механохимические твердофазные реакции гуминовых кислот одновременно с полиэтиленгликолем (ПЭГ-6000) и мочевиной или циангуанидином проводили в вибрационном аппарате 75Т-ДрМ при частоте вибрации $\nu = 50\text{ Гц}$ и амплитуде $A = 3,0 \div 5,0\text{ мм}$. После обработки смеси компонентов в механореакторе продукты реакции многократно промывали водой для отделения избытков водорастворимых непрореагировавших исходных компонентов. Нерастворимые в воде производные этоксиаминогуминовых кислот отделяли центрифугированием.

Количество активных кислых групп ($-\text{COOH}$ и $-\text{OH}$) определяли при титровании растворов солей гуминовых кислот раствором 0,1 н HCl из величин максимумов на дифференциальных кривых:

$$\Delta p\text{H}/\Delta V = f(V_{\text{HCl}}).$$

ИК спектры записывали на спектрометре Specord IR-75 в таблетках KBr (концентрация вещества в таблетке составляла 0,5%).

Поверхностное натяжение (γ , мН/м) водных растворов фракций гуминовых веществ при фиксированной концентрации в зависимости от времени жизни поверхности (t , сек) измеряли в широком диапазоне времени жизни поверхности раздела фаз (от 1 до 10^5 сек) методом формы висячей капли (тензиометр PAT-2P, SINTERFACE Technologies, Germany). Ошибка измерения поверхностного натяжения не превышала $\pm 0,1\text{ мН/м}$.

В результате изучения продуктов взаимодействия ГК с ПЭГ-6000 и аминами (циангуанидин или мочевины) методом ИК спектроскопии установлено наличие в спектрах изменений, свидетельствующих о совместном протекании реакций этоксилирования и аминирования гуминовой кислоты (рис. 1 и 2). В спектрах продуктов взаимодействия изменяются полосы поглощения всех реагентов: самого исходного полиэтиленгликоля, мочевины (или циангуанидина), а также гуминовой кислоты.

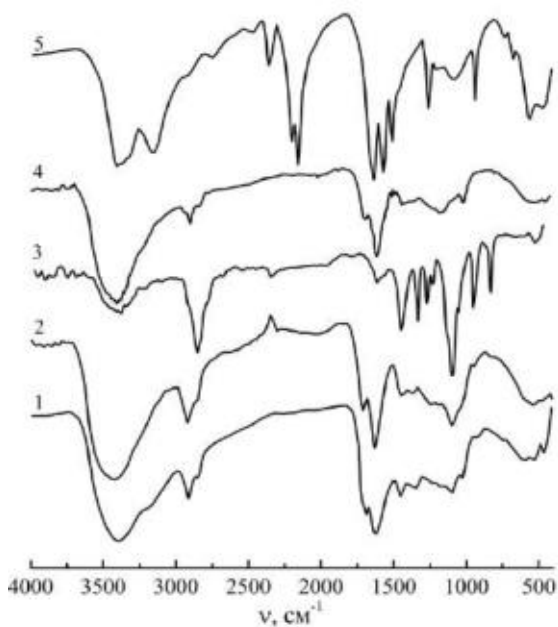


Рис. 1. ИК спектры образцов в таблетках KBr:
1 – ГК + ПЭГ-6000 + циангуанидин; 2 – ГК + ПЭГ-6000;
3 – ПЭГ-6000; 4 – исходная ГК; 5 – циангуанидин

В ИК спектрах появляется полоса поглощения в области 1100 см^{-1} , которая соответствует валентным колебаниям $\nu_{\text{C-O}}$ эфирной группы ($-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-$). Эта интенсивная полоса поглощения наблюдается в ИК спектре ПЭГ-6000, но отсутствует в спектре исходного образца ГК. По сравнению с образцом ГК увеличивается интенсивность полосы поглощения в области 2950 см^{-1} , соответствующей колебаниям алифатических групп, что может указывать на увеличение доли алифатической составляющей в макромолекуле в результате этоксилирования. В спектре продукта с циангуанидином, представленном на рисунке 1, отсутствует полоса поглощения цианидной группы в области 2200 см^{-1} . Это, по-видимому, свидетельствует о том, что присоединение протекает по этой группе.

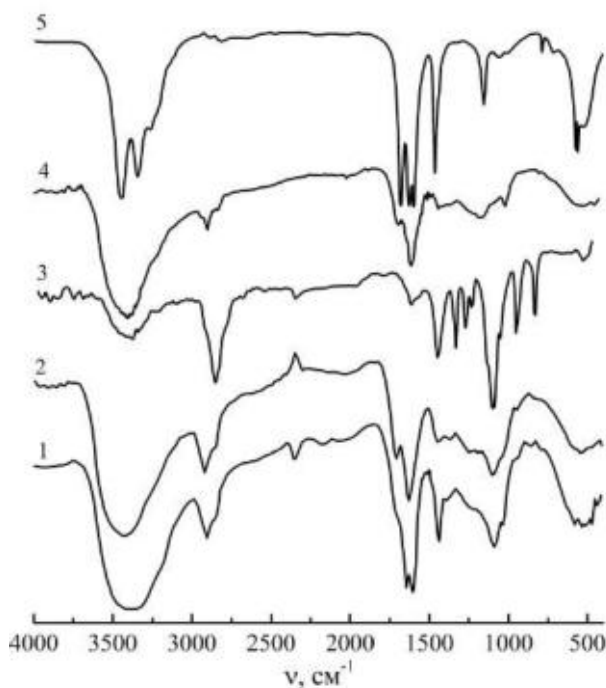


Рис. 2. ИК спектры образцов в таблетках KBr:
 1 – ГК + ПЭГ-6000 + мочеви́на; 2 – ГК + ПЭГ-6000; 3 – ПЭГ-6000;
 4 – исходная ГК; 5 – мочеви́на

Для изучения свойств и состава продуктов взаимодействия был применен метод потенциометрического титрования. Были изучены двойные системы ГН – ПЭГ-6000, ГН – мочеви́на или циангуанидин, а также тройные системы, содержащие одновременно ГН, ПЭГ-6000 и амин. В случае двойных систем с ПЭГ-6000 в продукте реакции уменьшается количество –СООН групп, тогда как количество –ОН групп остается неизменным. Это указывает на возможность протекания реакции этоксилирования ГН по карбоксильным группам. В случае взаимодействия гумата натрия только с мочеви́ной или циангуанидином уменьшается количество –ОН групп, что указывает на возможность взаимодействия субстратов по –ОН группам. Количество –СООН может несколько увеличиваться за счет механохимического окисления фрагментов макромолекулы ГК. Взаимодействие ГК с ПЭГ-6000 и мочеви́ной или циангуанидином может происходить однове-

менно по –COOH и –OH группам (таблица), что указывает на образование этоксиаминогуминовых кислот.

Таблица. Количество функциональных групп в образцах гуминовых соединений

Образец	Количество активных кислотных групп, мг-экв/г	
	[ОН]	[COOH]
Исходный гумат натрия, ГН _{исх}	3,2	3,2
ГН _{ГК} + ПЭГ-6000	3,2	2,4
ГН _{ГК} + мочеви́на	1,6	4,8
ГН _{ГК} + ПЭГ-6000 + мочеви́на	2,0	2,0
ГН _{ГК} + ПЭГ-6000 + циангуанидин	2,4	2,0

С другой стороны, механохимические превращения полимеров сопровождаются разрывом макромолекулярных цепей, в результате чего реакции могут идти и по другим путям [1, 7, 8].

Гуминовые кислоты являются природными полиэлектролитами, которые характеризуются невыраженной дифильностью структуры, то есть нерегулярным расположением гидрофильных и гидрофобных фрагментов в структуре их молекул [9].

При введении в состав макромолекулы ГК оксиэтиленовых групп (–CH₂–CH₂–O–CH₂–CH₂–)_n и аминогрупп возможно получение нового вида ПАВ, совмещающего анионоактивные, за счет присутствующих в макромолекулах ГК –COOH и –OH групп, катионоактивные и неионогенные свойства.

Для изучения поверхностных свойств продуктов этоксиаминоирования ГК был применен метод динамической тензиометрии. Исследование тензиометрических характеристик включало измерение динамического (γ_d) и равновесного (γ_p) поверхностного натяжения растворов солей гуминовых кислот и полиэтиленгликоля.

Как следует из рисунка 3, у модифицированных образцов солей гуминовых кислот скорость установления поверхностного натяжения (динамическое поверхностное натяжение, γ_d) выше (кривые 2 и 3), чем у немодифицированного образца (кривая 1).

Согласно данным, приведенным на рисунке 4, во всем концентрационном диапазоне равновесные значения поверхностного натяжения (γ_p) для модифицированных образцов существенно ниже по сравнению с исходным образцом гумата натрия.

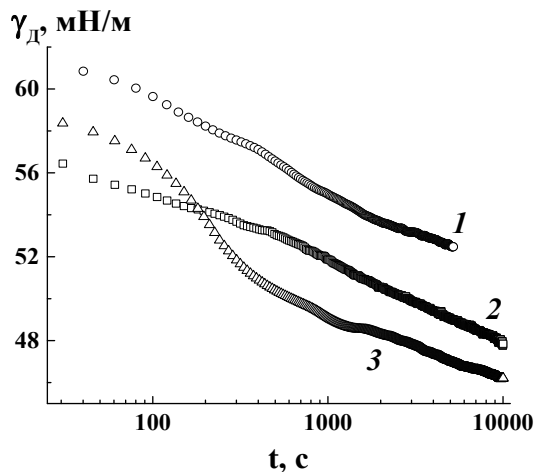


Рис. 3. Изменение динамического поверхностного натяжения растворов солей ГК от времени: 1 – ГК; 2 – ГК+ПЭГ-6000+мочевина; 3 – ГК+ПЭГ-6000+циангуанидин. $C_{\text{ПАВ}} = 0,8\%$.

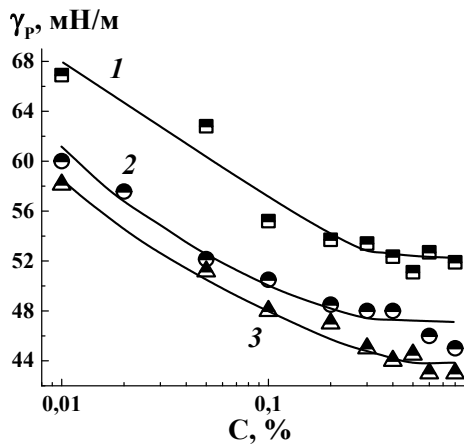


Рис. 4. Изменение равновесного поверхностного натяжения растворов солей ГК от концентрации: 1 – ГК; 2 – ГК+ПЭГ-6000+мочевина; 3 – ГК+ПЭГ-6000+циангуанидин

На основании выполненных исследований можно сделать следующие выводы

1. Методом твердофазного синтеза показана возможность получения этоксиаминогуминовых кислот при совместной механохимической обработке гуминовых кислот с ПЭГ-6000 и аминами. Характерные изменения в ИК спектрах и результаты кислотно-основного потенциометрического титрования продуктов взаимодействия гуминовых кислот с ПЭГ-6000 и мочевиной или циангуанидином указывают на возможность одновременного протекания механохимических реакций этоксилирования и аминирования природного субстрата.

2. Полученные образцы солей этоксиаминогуминовых кислот обладают более выраженными поверхностно-активными свойствами на межфазной границе раздела жидкость-газ, чем исходный образец ГК.

3. В результате одновременного включения этоксильных и аминокрупп в структуру макромолекул гуминовых кислот возможно получение нового вида ПАВ, который сочетает в себе три функции – анионного, катионного и неионогенного ПАВ.

Список литературы

1. Болдырев В.В. Механохимия и механическая активация твердых веществ // *Успехи химии*. 2006. Т. 75. № 3. С. 203-216.
2. Бутягин П.Ю. Проблемы и перспективы развития механохимии // *Успехи химии*. 1994. Т. 63. № 12. С. 1031-1043.
3. Ляхов Н.З., Григорьева Т.Ф., Баринаева А.П., Ворсина И.А. Механохимический синтез органических соединений и композитов с их участием // *Успехи химии*. 2010. Т. 79. № 3. С. 218-233.
4. Душкин А.В. Возможности механохимической технологии органического синтеза и получения новых материалов // *Химия в интересах устойчивого развития*. 2004. Т.12. С. 251-274.
5. Kumar T.A., Bose A., Mal P. Mechanochemical synthesis of small organic molecules // *Beilstein Journal of Organic Chemistry*. 2017. Vol. 13. P. 1907-1931.
6. Овчинников Ю.А. Биоорганическая химия. М.: Просвещение, 1987. 816 с.
7. Барамбойм Н.К. Механохимия высокомолекулярных соединений. М.: Химия, 1978. 384 с.
8. Фундаментальные основы механической активации, механосинтеза и механохимических технологий / Отв. ред. Е.Г. Авакумов. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2009. 342 с.
9. Попов А.И. Гуминовые вещества: свойства, строение, образование. СПб.: Изд-во СПбГУ, 2004. 248 с.

УДК 544.032:546.98:546.92:547.822.7

**КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ ИОНОВ ПЛАТИНОВЫХ
И ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ
С 2(4)-АМИНОПИРИДИНАМИ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ**

Агеева Л.С.

Юго-Западный государственный университет, г. Курск
liliya-ageeva-als@yandex.ru

Методами кондуктометрии, спектрофотометрии и ИК спектроскопии исследовано взаимодействие Pd (II), Pt (II), Pt (IV) и сопутствующих ионов Ni (II), Co (II), Fe (II, III), Cu (II) с 2(4)-аминопиридинами (2(4)-АП) в водных растворах. Показано, что ионы платиновых металлов образуют устойчивые нейтральные и катионные комплексы как с 2-АП, так и с 4-АП, которые могут быть выделены из водных растворов. Тенденция к образованию катионных комплексов снижается в ряду Pd (II) > Pt (II) > Pt (IV) и 4-АП > 2-АП. Ионы 3d-элементов в этих условиях устойчивых комплексов не образуют. Cu (II) образует комплексы с 2(4)-АП, гидролизующиеся при выделении из водных растворов. Предлагается использовать аналоги 2(4)-АП с длинным углеводородным радикалом для экстракционного концентрирования платиновых металлов из сложных по составу растворов гидрометаллургии.

Ключевые слова: платиновые металлы, 2(4)-аминопиридины, 3d-элементы, кондуктометрия, УФ и ИК спектроскопия.

**COMPLEX FORMATION OF PLATINUM IONS
AND TRANSITION METALS
WITH 2(4)-AMINOPYRIDINES IN AQUEOUS SOLUTIONS**

Ageeva L.S.

Southwest State University, Kursk

The interaction of Pd (II), Pt (II), Pt (IV) and accompanying ions Ni (II), Co (II), Fe (II, III), Cu (II) with 2(4)-aminopyridines (2(4)-AP) in aqueous solutions. It has been shown that platinum metal ions form stable neutral and cationic complexes with both 2-AP and 4-AP, which can be isolated from aqueous solutions. The tendency to form cationic complexes decreases in the series Pd (II) > Pt (II) > Pt (IV) and 4-AP > 2-AP. Ions of 3d elements do not form stable complexes under these conditions. Cu (II) forms complexes with 2(4)-AP, which are hydrolyzed upon isolation from aqueous solutions. It is proposed to use analogues of 2(4)-AP with a long hydrocarbon radical for the extraction preconcentration of platinum metals from hydrometallurgical solutions of complex composition.

Key words: platinum metals, 2(4)-aminopyridines, 3d-elements, conductometry, UV and IR spectroscopy.

Ароматические амины – перспективные экстрагенты для концентрирования и разделения платиновых металлов [1]. Так, 2-октиламинопиридин (2-ОАП) предлагали для выделения и разделения Pd (II), Rh (III), Ir (III) и Ru (III) [2-7]. 4-Октиламинопиридин (4-ОАП) показал себя более эффективным экстрагентом, чем 2-ОАП для выделения иридия [8], его распределение в системе вода (HCl) – хлороформ исследовано в работе [9], работы по экстракции других металлов не найдены. Для разработки научной базы химии экстракции платиновых металлов представляют интерес 4-алкиламинопиридины и их производные, так как они обладают значительно более высокой основностью гетероциклического атома азота по сравнению с 2-алкиламинопиридинами.

Экстракции ионов металлов 2(4)-ОАП предшествует образование координационно-сolvатированного или внешнесферного комплекса металла с амином в водной фазе. Константа распределения 2(4)-ОАП в двухфазной системе органический растворитель – вода лежит в пределах 10^4 - 10^6 . Следовательно, концентрация амина в водной фазе, как правило, не превышает порядок 10^{-4} М. Для исследования процессов взаимодействия ионов металлов с 2(4)-ОАП в водном растворе, приближенных к условиям экстракции, можно использовать в качестве модели реагенты с одинаковым донорным фрагментом, но без углеродородного радикала, например, растворимые в воде 2(4)-аминопиридины (2(4)-АП).

На практике платиновые металлы выделяют из растворов, содержащих многократно превышающие количества цветных металлов и железа, поэтому необходимы исследования специфики взаимодействия 2(4)-АП с ионами платиновых металлов, с одной стороны, и ионами 3d-элементов – с другой, что и является целью настоящей работы.

Методика эксперимента. Использовали 2(4)-аминопиридины Acros Organics, 99.5 % основного вещества. Для кондуктометрических измерений и сканирования электронных спектров готовили $5 \cdot 10^{-2}$ М исходные растворы хлоридов Mn (II), Fe (II, III), Co (II), Ni (II), Cu (II), комплексных хлоридов Pd (II), Pt (II, IV) и 0.1 М растворы 2(4)-аминопиридина в бидистиллированной воде, из которых разбавлением получали рабочие растворы металлов и аминов. Для кондуктометрических измерений использовали «Анион 4100», спектрофотометрических – UV-1800 (Shimadzu). ИК спектры регистрировали на ИК - Фурье спектрометре IS 10 Nicolet с приставкой СМАРТ. Для выделения ком-

плексов разбавленные растворы концентрировали на ротационном испарителе BUCHI Rotavapor R-215.

Кондуктометрия при 20 ± 2 °C не требует дорогостоящего оборудования, обладает высокой чувствительностью (10^{-4} – 10^{-5} М) и позволяет определять состав образующихся соединений по изломам на кондуктометрической кривой, построенной в координатах $\chi = f(C_L/C_{Me})$, где χ – удельная электропроводность; C_L и C_{Me} – молярная концентрация амина и иона металла, соответственно [10].

Результаты и их обсуждение. На рис. 1 приведены результаты кондуктометрического и УФ спектроскопического исследования комплексообразования Pd (II) с 2-(4-АП).

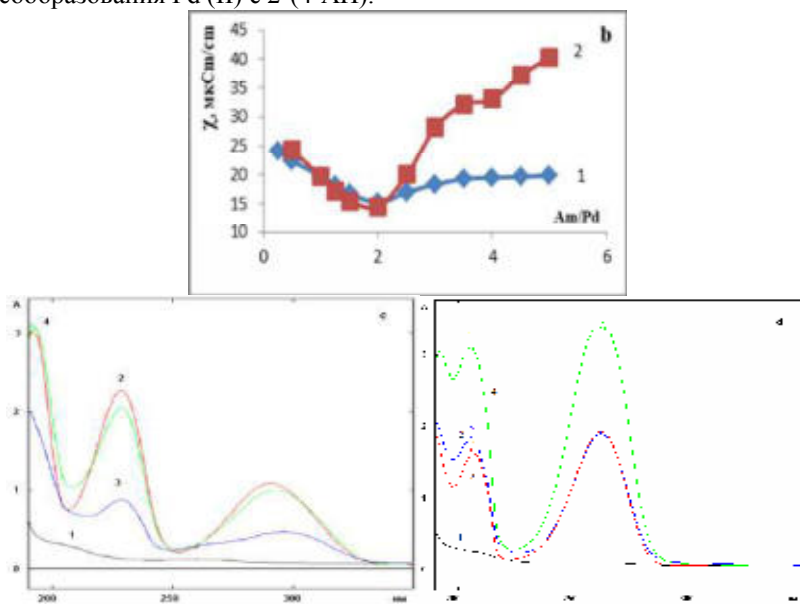


Рис. 1. Результаты исследования взаимодействия $K_2[PdCl_4]$ с 2(4)-АП в водном растворе: б) определение удельной электропроводности в зависимости от мольного соотношения металл/амин: 1 – $K_2[PdCl_4]$ с добавкой 2-АП, 2 – $K_2[PdCl_4]$ с добавкой 4-АП; УФ спектры: с) с добавкой 2-АП, d) с добавкой 4-АП: 1 – $K_2[PdCl_4]$ ($1 \cdot 10^{-4}$ М), 2 – амин ($1 \cdot 10^{-4}$ М), 3 – $C_{Am}/C_{Pd} = 2$; 4 – $C_{Am}/C_{Pd} = 5$.

На графиках функции $\chi = f(C_{Am}/C_{Pd})$ в обоих случаях наблюдается излом при 2; в случае 4-АП еще и при 4 (рис. 1б). В УФ области (рис. 1с и 1д) видны две полосы поглощения свободных 2-АП и 4-АП, обусловленные $\pi \rightarrow \pi^*$ переходами, при 241 и 296, 229 и 265 нм, соответственно. При взаимодействии Pd (II) с 2-АП наблюдается батохромный

сдвиг длинноволновой полосы и резкое снижение интенсивности полос как при соотношении A_{m}/P_{d} , равном 2, так и при соотношении, равном 5, если принять за единицу отсчета интенсивность полос свободного амина при концентрации $1 \cdot 10^{-4}$ М. Снижение интенсивности полос, но в меньшей степени и без батохромного сдвига длинноволновой полосы, наблюдается и для 4-АП.

В случае $K_2[PtCl_4]$ (рис. 2) картина меняется: на графиках функции $\chi = f(C_{Am}/C_{Pt})$ как для 2-АП, так и 4-АП наблюдается излом при 2, более выраженный в случае 4-АП (рис. 2b). В УФ области (рис. 2c и 2d) тетрахлорплатинат калия имеет полосу поглощения вблизи 203.4 нм. При взаимодействии с 2-АП эта полоса претерпевает гипсохромный сдвиг с одновременным снижением интенсивности. Одновременно снижается интенсивность полос амина, а длинноволновая полоса претерпевает батохромный сдвиг. В случае 4-АП сдвиг полос отсутствует, интенсивность полос амина снижается.

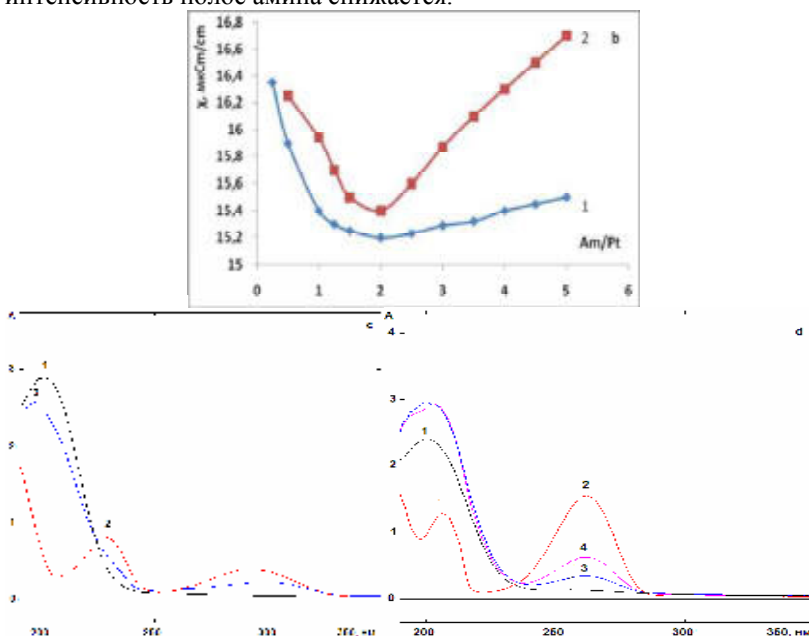


Рис. 2. Результаты исследования взаимодействия $K_2[PtCl_4]$ с 2(4)-АП в водном растворе: б) определение удельной электропроводности в зависимости от мольного соотношения металл/амин: 1 – $K_2[PtCl_4]$ с добавкой 2-АП, 2 – $K_2[PtCl_4]$ с добавкой 4-АП; УФ спектры: с) с добавкой 2-АП, д) с добавкой 4-АП: 1 – $K_2[PtCl_4]$ ($1 \cdot 10^{-4}$ М), 2 – амин (2-АП - $7 \cdot 10^{-5}$, 4-АП - $8 \cdot 10^{-5}$ М), 3 – $C_{Am}/C_{Pt} = 2$, 4 – $C_{Am}/C_{Pt} = 5$.

При переходе к гексахлорплатинату калия (рис. 3) в УФ спектрах с 2-АП (рис. 3с) и 4-АП (рис. 3d) при соотношении $Am/Pt = 2$ наблюдаемая тенденция с изменением положения полос поглощения пиридинового кольца сохраняется: резкое падение интенсивности и bathochromный сдвиг длинноволновой полосы в случае 2-АП. Напротив, в УФ спектре с 4-АП отсутствует bathochromный сдвиг и падение интенсивности длинноволновой полосы. Что касается функции $\chi = f(C_{Am}/C_{Pt})$, то излом, как и для Pt (II), наблюдается при соотношении $C_{Am}/C_{Pt} = 2$, как в случае 2-АП, так и в случае 4-АП (рис. 3b).

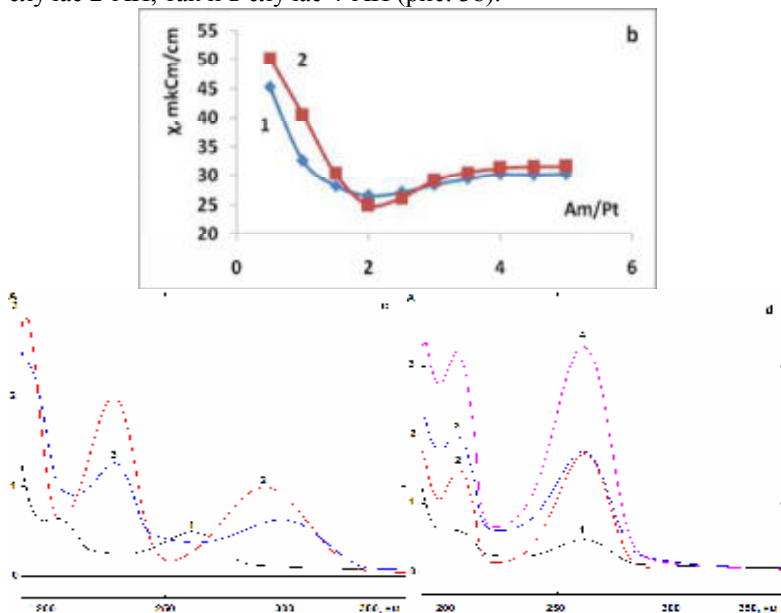


Рис. 3. Результаты исследования взаимодействия $K_2[PtCl_6]$ с 2(4)-АП в водном растворе: б) определение удельной электропроводности в зависимости от мольного соотношения металл/амин: 1 – $K_2[PtCl_6]$ с добавкой 2-АП, 2 – $K_2[PtCl_6]$ с добавкой 4-АП; УФ спектры: с) с добавкой 2-АП, d) с добавкой 4-АП: 1 – $K_2[PtCl_6]$ ($1 \cdot 10^{-4}$ М), 2 – амин ($1 \cdot 10^{-4}$ М), 3 – $C_{Am}/C_{Pt} = 2$; 4 – $C_{Am}/C_{Pt} = 5$.

Из анализа результатов следует, что при комплексообразовании амин входит во внутреннюю координационную сферу Pd и Pt, так как происходит глубокая перестройка энергетических уровней пиридинового ядра, что находит отражение в УФ спектрах. Амин координируется к металлу гетероциклическим азотом, причем возможно ступенчатое комплексообразование с вхождением до 4 молекул амина. Кон-

кретный состав комплекса определяется активностью платинового металла, с одной стороны, и положением аминогруппы в пиридиновом кольце – с другой.

Так, Pd (II), как наиболее активный, образует с 4-АП, как нейтральный, так и катионный комплекс, о чем свидетельствуют изломы на кривой $\chi = f(C_{Am}/C_{Pt})$ (рис. 1b). При этом доминирует катионный комплекс. В случае 2-АП преобладает нейтральный комплекс.

Pt (II) проявляет меньшую активность в сравнении с Pd (II). Если принять во внимание график функции $\chi = f(C_{Am}/C_{Pt})$ на рис. 2b, то можно сделать вывод, что в случае 4-АП доминирует нейтральный комплекс, хотя возможно образование катионных комплексов в небольших количествах, тогда как с 2-АП, скорее всего, образуется только нейтральный комплекс.

С увеличением степени окисления платины до (IV) тенденция образования только нейтрального комплекса еще более выражена, как для 2-АП, так и 4-АП, что находит отражение в графике функции $\chi = f(C_{Am}/C_{Pt})$ на рис. 3b.

Из сопутствующих элементов особый интерес представляет Ni (II), изовалентный и изоэлектронный Pd (II) и Pt (II). Как следует из результатов кондуктометрии и спектрофотометрии, NiCl₂ с 2(4)-АП в этих условиях комплексов не образует: в УФ спектрах добавка амина не приводит к снижению интенсивности полос, напротив, интенсивность растет пропорционально концентрации добавляемого амина. Кроме того, на кривой $\chi = f(C_{Am}/C_{Ni})$ отсутствуют изломы.

Аналогичные результаты получены и для других сопутствующих металлов: Mn (II), Co (II), Fe (II, III).

В ряду сопутствующих металлов особое место занимает Cu (II). На кривой $\chi = f(C_{4-АП}/C_{Cu})$ присутствуют слабовыраженные изломы при 2 и 4. В УФ спектре CuCl₂ с добавкой 2-АП, как и в случае Pd (II), Pt (II), наблюдается снижение интенсивности полос поглощения амина. Следовательно, возможно образование катионных комплексов, когда хлорид-ион, в отличие от платиновых металлов, не входит во внутреннюю координационную сферу.

Данные кондуктометрии и спектрофотометрии подтверждаются также результатами ИК спектроскопического исследования комплексов, выделяемых в небольших количествах из водных растворов после концентрирования в роторном испарителе. Получено два комплекса палладия с 4-АП (1 – нерастворимый при концентрации $\geq 10^{-3}$ М и 2 – растворимый при концентрации $\leq 10^{-3}$ М), по одному комплексу Pd (II), Pt (II, IV) с 2-АП и Pt (II, IV) с 4-АП. Выделить комплексы сопутствующих металлов не удалось: образующиеся продукты представляли

собой гидроокиси с очень низким содержанием органического компонента. В случае Cu (II) удалось выделить продукт с заметным содержанием органического компонента. В спектре наблюдается ряд частот, которые присутствуют в спектре 4-АП, взятого в качестве эталона, однако соотношение полос поглощения в области «скелетных» колебаний (1700-1000 см⁻¹) сильно искажено. Скорее всего, в процессе выделения комплексы гидролизуются.

В табл. 1 и 2 приведено отнесение некоторых частот выделенных комплексов Pd и Pt.

Таблица 1. Отнесение некоторых частот (см⁻¹) в ИК спектрах комплексов палладия и платины с 2-АП

Фрагмент молекулы	Тип колебания	2-АП	Pd (II)	Pt (II)	Pt (IV)
Аминогруппа	ν_s ,	3444	3444	3420	3395
	ν_{as}	3299	3346	3326	3320
	$\delta_{плоск.}$	1489	1517	1517	1530
	$\delta_{неплоск.}$	764	828	842	998
Пиридиновое Кольцо	ν_{CH}	3165 3073	3220	3095	3217
	ν_{CN}	1624	1629	1603	1651
	ν_{CC}	1279	1205	1249	1199
	δ_{CCN}	1141	1036	1153	998

Таблица 2. Отнесение некоторых частот (см⁻¹) в ИК спектрах комплексов палладия и платины с 4-АП

Фрагмент молекулы	Тип колебания	4-АП	Pd (II)		Pt (II)	Pt (IV)
			1	2		
Аминогруппа	ν_s ,	3232	3420	3390	3394	3343
	ν_{as}	3140	3324	3324	3321	3324
	$\delta_{плоск.}$	1356	1486	1589	1530	1529
	$\delta_{неплоск.}$	810	842	994	998	999
Пиридиновое кольцо	ν_{CH}	2926 2859	3094	3215 3139	3217	3220
	ν_{CN}	1603	1627	1649	1651	1651
	ν_{CC}	1217	1256	1198	1199	1199
	δ_{CCN}	985	1110	1104	999	1098

В комплексах с 2-АП повышается ν_{as} аминогруппы в ряду Pt (IV) \geq Pt (II) \geq Pd (II), а также $\delta_{пл.}$ и $\delta_{непл.}$ на 20-30 см⁻¹. В пиридиновом кольце повышается ν_{CH} на 20-50 см⁻¹, а ν_{CN} , ν_{CC} , δ_{CCN} не претерпевают зна-

чительных изменений. Напротив, в комплексах с 4-АП все частоты аминогруппы резко повышаются на $80\text{--}200\text{ см}^{-1}$, повышаются также и все частоты пиридинового кольца. Это свидетельствует о том, что распределение электронной плотности в комплексе зависит от положения аминогруппы в пиридиновом кольце. Возможно, в случае комплексов с 4-АП доминирует дативное взаимодействие металл-лиганд.

Известны комплексы Ni (II), Pd (II) и Pt (II) с 2-октиламинопиридином (2-ОАП) [11]. Предложена их структура с внутримолекулярной водородной связью.

Аналогичную структуру можно предложить и для выделенных комплексов Pd (II) и Pt (II) с 2-АП, что, возможно, объясняет значительно меньший сдвиг валентных частот аминогруппы в сравнении с аналогичными комплексами с 4-АП, у которых такой хелатный цикл отсутствует.

Таким образом, полученные результаты показывают, что специфика взаимодействия ионов платиновых металлов с 2(4)-АП в условиях их экстракционного выделения из водных растворов, содержащих сопутствующие ионы цветных металлов и железа, состоит в том, что эти ароматические амины образуют прочные координационно-сольватированные комплексы только с ионами платиновых металлов. Это позволяет использовать их аналоги с длинным углеводородным радикалом для экстракционного концентрирования платиновых металлов из сложных по составу растворов гидрометаллургии [12, 13].

Список литературы

1. Борщ Н.А. Экстракционные свойства 2-октиламинопиридина – нового представителя класса основных экстрагентов для платиновых металлов / Теория и практика экстракционных методов. Отв. ред. Алимарин И.П., Багреев В.В. М.: Наука. 1985. С. 111-120.
2. Suryavanshi V.J., Anuse M.A., Pawar R.R., Mulik G.N. 2-Octylaminopyridine assisted solvent extraction system for selective separation of palladium(II) ion-pair complex from synthetic mixtures and real samples // *Analyt. Methods*. 2015. V. 7. N. 6. P. 2497-2504.
3. Борщ Н.А. Петрухин О.М., Соколов А.Б. и др. Исследование химизма экстракции иридия 2-Октиламинопиридином // *Журн. неорганической химии*. 1981. Т. 26. № 3. С. 734-743.
4. Борщ Н.А., Петрухин О.М. Экстракционное концентрирование иридия и родия 2-октиламинопиридином // *Журн. аналитической химии*. 1978. Т. 33. № 11. С. 2181-2190.
5. Suryavanshi S.J., Patil M.M., Kokare A.N. et al. // *J. Chinese Chem. Soc.* 2016. V. 63. N. 8. P. 694.

6. Suryavanshi V.J., Patil M.M., Zanje S.B. et al. Extraction of iridium (III) by ion-pair formation with 2-octylaminopyridine in weak organic acid media // *Separat. Sci. and Technology*. 2016. V. 51. N. 10. P. 1690-1699.
7. Suryavanshi V.J., Patil M.M., Mulik G.N. et al. Development of Liquid-Liquid Extraction and Separation Method for Ruthenium(III) with 2-Octylaminopyridine from Succinate Media: Analysis of Catalysts // *Rus. J. Inorg. Chem.* 2017. V. 62. N. 2. P. 257-268.
8. Серегина И.Ф., Петрухин О.М., Формановский А.А. и др. 4-октиламиноперидин - экстракционный реагент на иридий // *Доклады АН СССР*. 1984. Т. 275. № 2. С. 385-387.
9. Борщ Н.А., Агеева Л.С., Фролова А.Ю. Влияние распределения 4(2)-октиламинопиридинов в системе вода (HCl)/хлороформ на экстракцию ионов металлов из хлоридных растворов // *Ж. физич. химии*. 2019. Т. 93. № 5. С. 661-667.
10. Демидова Е.Н., Драчев А.И., Борщ Н.А. Исследование комплексообразования Gd^{3+} с 4-дигидроксиборфенилаланином в водных растворах // *Коорд. химия*. 2008. Т. 34. № 10. С. 797-800.
11. Борщ Н.А., Петрухин О.М., Золотов Ю.А. и др. Координационные соединения платины (II), палладия (II) и никеля (II) с 2-октиламинопиридином // *Коорд. химия*. 1981. Т. 7. № 8. С. 1242-1249.
12. Борщ Н.А., Петрухин О.М. 2-Октиламинопиридин – новый экстракционный реагент // *Ж. аналит. химии*. 1978. Т. 33. № 9. С. 1805-1812.
13. Борщ Н.А., Петрухин О.М. 2-Октиламинопиридин в качестве реагента для экстракционного извлечения иридия и родия / Авт. свид. SU 687073 A1, 25.09.1979. Заявка № 2502576 от 04.07.1977.

УДК 541.571+541.68

О ПРИРОДЕ ХРУПКО-ПЛАСТИЧНОГО ПЕРЕХОДА В КОВАЛЕНТНЫХ КРИСТАЛЛАХ

Магомедов М.Н.

Институт проблем геотермии и возобновляемой энергетики –
филиал объединенного института высоких температур РАН
mahmag4@mail.ru

Показано, что хрупкость ковалентного кристалла обусловлена «двуличностью» парного потенциала межатомного взаимодействия для упругой (обратимой) и для пластической (необратимой) деформации кристалла. Это приводит к тому, что при малой деформации ковалентного кристалла энергетически выгоднее создать поверхность путем разрыва, чем путем упругого растяжения. Показано, что температура хрупко-пластичного перехода для ковалентных кристаллов имеет верхний предел: $T_{BDT}/T_m < 0.45$, где T_m температура плавления.

Ключевые слова: межатомная связь, хрупкость, пластичность, элементарные полупроводники.

ON THE NATURE OF THE BRITTLE-DUCTILE TRANSITION IN COVALENT CRYSTALS

Magomedov M.N.

Institute for geothermal problems and renewable energy –
branch of the joint institute of high temperatures of the RAS

It is shown that the brittleness of a covalent crystal is due to the "duplicity" of the paired interatomic interaction potential for elastic (reversible) and for plastic (irreversible) deformation of the crystal. This leads to the fact that with a small deformation of the covalent crystal, it is energetically more advantageous to create a surface by breaking than by elastic stretching it. It is shown that the brittle-ductile transition temperature for covalent crystals has an upper limit: $T_{BDT}/T_m < 0.45$, where T_m is the melting temperature.

Keywords: interatomic bond, brittleness, ductility, elementary semiconductors.

1. Введение

Хрупкость – это свойство материала разрушаться без образования заметных остаточных деформаций. Для хрупких материалов удлинение при разрыве не превышает 2 – 5 %, а в ряде случаев измеряется долями процента. Элементарные полупроводники: алмаз (C-dia), кремний (Si), германий (Ge), характерны своей хрупкостью, что свя-

занно с ковалентным характером химической связи [1-4]. При этом температура хрупко-пластичного перехода (T_{BDT}) тем выше, чем меньше доля металлической связи: $T_{BDT}(C\text{-}dia) > T_{BDT}(Si) > T_{BDT}(Ge)$.

При температурах выше T_{BDT} материал разрушается пластично, ниже T_{BDT} – хрупко. В зависимости от наличия дефектов и примесей, от скорости деформации и от освещенности образца значение T_{BDT} в элементарных полупроводниках может меняться в широком интервале температур [1-6]. Например, для Si получено [6]: $0.32 \leq T_{BDT}/T_m \leq 0.7$.

Природа хрупкости элементарных полупроводников до сих пор не ясна [5-10]. Более того, неясно – почему при изгибе этих кристаллов в области $T < T_{BDT}$ сразу образуется трещина без заметного пластичного течения? Существующие теории хрупкого разрушения основаны на результатах классической теории упругости с малыми деформациями [7-10]. При рассмотрении вопроса о распространении трещины в объеме вещества, в этих теориях, обычно не затрагивается проблема начального возникновения трещины. Между тем, трещина, как правило, зарождается на поверхности деформируемого тела. Именно условия на поверхности вещества определяют его хрупко-пластические свойства [11].

В данной работе на основе модели парной ковалентной связи [12] объяснено как возникновение трещины на поверхности кристалла полупроводника, так и его пластичность при высоких температурах.

2. Модель парной межатомной ковалентной связи

Представим парное межатомное взаимодействие в однокомпонентном кристалле в виде потенциала Ми-Леннард-Джонса [13]:

$$\varphi(r) = \frac{D}{(b-a)} \left[a \left(\frac{r_0}{r} \right)^b - b \left(\frac{r_0}{r} \right)^a \right], \quad (1)$$

где D и r_0 – глубина и координата минимума потенциала, $b > a > 1$ – численные параметры.

Так как для элементов подгруппы углерода энергия «нулевых колебаний» атомов на два-три порядка меньше, чем энергия межатомной связи, то для определения параметров r_0 , b и a можно с хорошей точностью использовать выражения вида [12, 13]:

$$r_0 = \left(\frac{6k_p V_{00}}{\pi N_A} \right)^{1/3}, \quad b = 6\gamma_{00} - 2, \quad a = 3[B'(P)_{00} - 2] - b. \quad (2)$$

Здесь V – молярный объем, N_A – число Авогадро, k_p – коэффициент упаковки структуры, $\gamma = -[\partial \ln(\Theta)/\partial \ln(V)]_T$ – параметр Грюнрайzena, Θ – это температура Дебая, $B_T = -V(\partial P/\partial V)_T$ – модуль упругости, $B'(P) = (\partial B_T/\partial P)_T$ – производная модуля упругости по давлению. Индекс "00"

означает, что данная величина определена при нулевых значениях температуры и давления, т.е. при $T = 0$ К и $P = 0$.

Глубину потенциальной ямы можно определить двумя способами: из модуля упругости B_{00} , и из L_{00} – энергии атомизации (на атом) при $T = 0$ К и $P = 0$ [12, 13]:

$$D_b = \frac{18B_{00} V_{00}}{k_n ab N_A} = D_s + \Delta D, \quad D_s = \frac{L_{00}}{k_n/2}, \quad (3)$$

где k_n – первое координационное число, $\Delta D = D_b - D_s$.

Таблица 1. Параметры межатомного потенциала (1), определенные из выражений (2) и (3), рассчитаны из них значения ΔD и $d = \Delta D - (D_b/2)$.

Element <i>m</i> [a.u.m.]	r_0 Å	b	a	D_b eV	D_s eV	ΔD eV	d eV	$\Delta D/D_s$
C-dia 12.01	1.545	3.79	2.21	8.43	3.68	4.75	0.535	1.291
Si 28.09	2.351	4.00	2.48	5.54	2.32	3.22	0.450	1.388
Ge 72.59	2.450	4.30	2.75	4.03	1.94	2.09	0.075	1.077
α -Sn 118.7	2.798	4.43	2.79	3.15	1.56	1.59	0.015	1.019
Pb 207.2	3.500	14.2	2.38	0.378	0.338	0.04	-0.149	0.118

Для металлов величины D_b и D_s совпадают, т.е. $\Delta D = 0$. Однако для ковалентных кристаллов $D_b \gg D_s$, как это показано в табл. 1. Причем величина ΔD при переходе от алмаза к Si, Ge и α -Sn последовательно уменьшается с ростом массы атома (m), и для свинца становится близкой к нулю: $\Delta D(\text{Pb}) \approx 0$ (см. табл. 1). Для C-dia, Si, Ge и α -Sn выполняется: $\Delta D = D_b/2 + d \approx D_b/2$. Поэтому парную межатомную связь в ковалентном кристалле можно представить в виде двух звеньев [12], схема которых показана на Рис. 1.

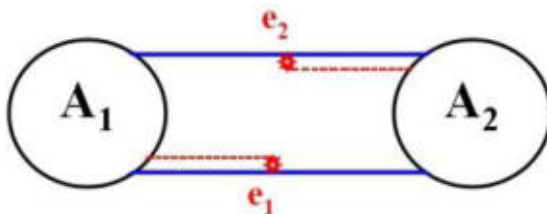


Рис. 1. Схема парной межатомной связи в ковалентном кристалле.

На рис. 1 схематично изображена симметричная двойная межатомная связь (которая состоит из двух асимметричных одиночных связей), образуемая двумя обобщенными валентными электронами. Энергия всей парной межатомной связи равна: $D_b = D_s + \Delta D = D_s + (D_b/2) + d$, отсюда: $D_b = 2(D_s + d)$. Здесь $D_s/2 = L_{00}/k_n$ – энергия одиночной слабой связи, т.е. это энергия связи обобщенного в ковалентной связи электрона с «чужим» ионом. Схематично данная связь изображена сплошной линией: A_1-e_2 или A_2-e_1 . Величина $\Delta D/2 = (D_s/2) + d$ – энергия одиночной сильной связи, т.е. это энергия связи электрона со «своим» ионом. Эта связь изображена двойной (сплошной и штриховой) линией: $A_1=e_1$ или $A_2=e_2$, где сплошной линией изображена величина $D_s/2$, а штриховая линия изображает разницу между энергиями сильной и слабой связей, т.е. это разница в энергиях связи электрона со «своим» и с «чужим» ионом:

$$d = \Delta D - (D_b/2) = (D_b/2) - D_s = (\Delta D - D_s)/2.$$

Как было показано нами ранее в [14-18], при упругой (обратимой) деформации ковалентного кристалла работают одновременно сильное и слабое звенья ковалентной связи и глубина потенциала равна D_b . Именно из значения D_b и необходимо рассчитывать такие параметры, при измерении которых не происходит разрыва межатомных связей: скорость звука, температура Дебая, коэффициент теплового расширения. При пластической (необратимой) деформации ковалентного кристалла – рвутся только слабые звенья связи, и глубина потенциала определяется величиной D_s . Поэтому из величины D_s определяются такие параметры, как энергия сублимации L_{00} , удельная поверхностная энергия, энергия образования вакансий и самодиффузии. Как было показано в [15] для полупроводниковой фазы Si или Ge уравнение состояния описывается на основе межатомного потенциала упругого типа, а для барически металлизированных фаз Si или Ge – на основе межатомного потенциала пластичного типа.

3. Условие возникновения трещины

Если при бесконечно малом изгибе кристалла создается новая поверхность, то создать этот бесконечно малый прирост площади поверхности δS можно как путем обратимого упругого растяжения (тогда значение σ_b определится из D_b), так и путем необратимого хрупкого разрыва поверхности кристалла (тогда значение σ_s определится из D_s). В первом случае необходимо затратить энергию: $E = \sigma_b \delta S$, а во втором: $E_s = \sigma_s \delta S$. Поэтому **необходимым условием** реализации хрупкого разрыва является неравенство:

$$\Delta E = (\sigma_b - \sigma_s) \delta S \geq 0. \quad (4)$$

Условие (4) означает, что энергетически выгодным является создание поверхности путем хрупкого разрыва, чем путем упругой деформации. Фактически условие (4) означает наличие у системы двух энергетических уровней, т.е. помимо упругой деформации у системы есть возможность создать поверхность и путем разрыва поверхности.

Достаточным условием реализации хрупкого разрыва является неравенство:

$$\Delta E = (\sigma_b - \sigma_s) \delta S \geq \sigma_s \delta S. \quad (5)$$

Условие (5) означает, что выигрыш в энергии при хрупком разрыве оказывается большим, чем энергия необходимая для создания новой поверхности. Очевидно, что чем больше величина: $\Delta E/(\sigma_s \delta S) = (\sigma_b - \sigma_s)/\sigma_s$, тем больше вероятность хрупкого разрушения кристалла при его деформации. Таким образом, исходя из (5) температуру хрупко-пластичного перехода можно определить из условия:

$$\sigma_b(T_{BDT}) = 2\sigma_s(T_{BDT}). \quad (6)$$

Используя межатомный потенциал (1) и приближение «взаимодействия ближайших соседей», и используя для колебательного спектра кристалла модель Эйнштейна, для удельной (на единицу площади) поверхностной энергии грани (100) кристалла было получено [14-18]:

$$\sigma(100) = -\frac{k_n D R^2}{12\alpha^{2/3} r_0^2} \left[U(R) + \frac{18\gamma}{(b+2)} \frac{k_B \Theta_E}{D k_n} E_w \left(\frac{\Theta_E}{T} \right) \right]. \quad (7)$$

Здесь k_B – постоянная Больцмана, $R = r_0/c$ – линейная плотность кристалла, $c = (6k_p \nu/\pi)^{1/3}$ – расстояние между центрами ближайших атомов, $\nu = V/N$ – удельный (на атом) объем, $\alpha = \pi/(6k_p)$, Θ_E – это температура Эйнштейна, которая связана с температурой Дебая соотношением [13]: $\Theta = (4/3)\Theta_E$, другие функции имеют вид:

$$U(R) = \frac{aR^b - bR^a}{b-a}, \quad E_w(y) = 0.5 + \frac{1}{[\exp(y)-1]}, \quad y = \frac{\Theta_E}{T} = \frac{3\Theta}{4T}. \quad (8)$$

Используя межатомный потенциал (1) и приближение «взаимодействия только ближайших соседей», температуру Дебая можно определить в виде [19]:

$$\Theta(k_n, c) = A_w(k_n, c) \xi \left[-1 + \left(1 + \frac{8D}{k_B A_w(k_n, c) \xi^2} \right)^{1/2} \right], \quad (9)$$

где функция A_w учитывает энергию «нулевых колебаний» атомов:

$$A_w(k_n, c) = K_R \frac{5k_n a b (b+1)}{144(b-a)} \left(\frac{r_0}{c} \right)^{b+2}, \quad K_R = \frac{\hbar^2}{k_B r_0^2 m}, \quad \xi = \frac{9}{k_n}. \quad (10)$$

Здесь m – масса атома, \hbar – постоянная Планка.

Из (9) выражения для первого параметра Грюнайзена имеет вид:

$$\gamma = - \left(\frac{\partial \ln \Theta}{\partial \ln v} \right)_T = \frac{b+2}{6(1+X_w)}, \quad (11)$$

где функция $X_w = A_w \xi / \Theta$ определяет роль квантовых эффектов.

Формула (7) была апробирована для многих веществ при различных температурах и давлениях, и показала хорошее согласие с экспериментальными оценками удельной поверхностной энергии [14-18]. Поэтому (7) была использована для расчета функций $\sigma_b(T)$ и $\sigma_s(T)$.

4. Температура хрупко-пластичного перехода

Как было показано в [14-18], реальное значение удельной поверхностной энергии для кристалла с ковалентной связью необходимо определять из величины D_s . Именно это рассчитанное значение σ_s хорошо согласуется с экспериментальными и теоретическими (в скобках) оценками удельной поверхностной энергии грани (100), представленными для каждого кристалла в нижних строках табл. 2. Между тем, рассчитанная исходя из значения D_b «упругая» удельной поверхностная энергия $\sigma_b(T=0 \text{ К})$ много больше экспериментального значения.

Таблица 2. Рассчитанные по (7)-(11) значения удельной поверхностной энергии грани (100) при $T = 0 \text{ К}$ и $P = 0$. Значение σ_b рассчитано из потенциала (1) со значением D_b , а величина σ_s – со значением D_s из табл. 1. В нижних строках представлены экспериментальные и теоретические (в скобках) оценки удельной поверхностной энергии грани (100) из [20-25].

Crystal	σ_b 10^{-3} J/m^2	σ_s 10^{-3} J/m^2	$\sigma_b - \sigma_s$ 10^{-3} J/m^2	$(\sigma_b - \sigma_s) / \sigma_s$
C-dia [16]	14025.0	6104.5	7920.50	1.297
(Theory)	$(9720_{\text{ideal}} - 5710_{\text{recons}})^1$ [22], $(6231.9_{\text{ideal}} - 4969.1_{\text{recons}})^1$ [23], (4458) [25]			
Si [17]	4001.10	1673.42	2327.68	1.391
Experiment and (theory)	2130 [20], 1360 [21], $(2390_{\text{ideal}} - 1410_{\text{recons}})^1$ [22], $(1879.8_{\text{ideal}} - 1010.9_{\text{recons}})^1$ [23], (1280) [24], (1314) [25]			
Ge [18]	2681.50	1290.32	1391.18	1.078
Experiment and (theory)	1835 [20], $(1710_{\text{ideal}} - 1000_{\text{recons}})^1$ [22], $(1657.2_{\text{ideal}} - 883.1_{\text{recons}})^1$ [23], (870) [24], (1002) [25]			

¹ Расчетные поверхностные энергии идеальных (нерелаксированных) и реконструированных (релаксированных) поверхностей (100).

С ростом температуры в результате термической металлизации ковалентной связи функция $\sigma_b(T)$ уменьшается. Поэтому для определения функции $\sigma_b(T)$ можно использовать следующее выражение:

$$\sigma_b(T) = \sigma_b(0) \left[1 - \exp\left(-\frac{H_s}{k_B T}\right) \right]. \quad (12)$$

Здесь H_s – энергия, необходимая для металлизации ковалентной связи на поверхности. При температуре плавления (T_m) из-за полной металлизации ковалентной связи функция $\sigma_b(T)$ должна удовлетворять условию: $\sigma_b(T_m) = \sigma_s(T_m)$, поэтому из него можно получить выражения:

$$H_s = -k_B T_m \ln \left[1 - \frac{\sigma_s(T_m)}{\sigma_b(0)} \right], \quad (13)$$

$$\sigma_b(T) = \sigma_b(0) \left\{ 1 - \left[1 - \frac{\sigma_s(T_m)}{\sigma_b(0)} \right]^{T_m/T} \right\}. \quad (14)$$

Так как при T_{BDT} выполняется условие (6), то из (14) получим:

$$\frac{T_{BDT}}{T_m} = \ln \left[1 - \frac{\sigma_s(T_m)}{\sigma_b(0)} \right] / \ln \left[1 - \frac{2\sigma_s(T_{BDT})}{\sigma_b(0)} \right]. \quad (15)$$

Представим функцию из правой части (15) в виде:

$$\frac{2\sigma_s(T_{BDT})}{\sigma_b(0)} = \frac{2\sigma_s(T_m)}{\sigma_b(0)} + \Delta, \quad \text{где} \quad \Delta = \frac{2[\sigma_s(T_{BDT}) - \sigma_s(T_m)]}{\sigma_b(0)} \ll 1. \quad (16)$$

Таблица 3. Значения температуры плавления из [26], значения $\sigma_s(T_m)$, рассчитанные для твердой фазы (первая строка) и экспериментальные оценки для жидкой фазы (вторая строка), значения T_{BDT} рассчитанные по формуле(15) при $\Delta = 0$ и экспериментальные оценки температуры хрупко-пластичного перехода из [1-4].

Crystal	T_m , К	$\sigma_s(T_m)$ 10^{-3} J/m^2	$\sigma_s(T_m)/\sigma_b(0)$	T_{BDT}/T_m	T_{BDT} , К <i>calculated</i>	T_{BDT} , К <i>experimental</i>
C-dia	4235 ¹⁾	4975	0.355	0.354	1501	1470-1615 [1, 4]
		~ 2805 ²⁾	~ 0.2 ²⁾	0.437	1850	
Si	1685	1565	0.391	0.325	548	820-1225 [2, 4]
		746 [27]	0.186	0.442	745	
Ge	1210	1216	0.455	0.254	308	630-695 [3, 4]
		605 [27]	0.226	0.426	516	

¹⁾ Теоретическое значение, ²⁾ Прогноз для жидкой фазы.

В табл. 3 представлены рассчитанные с помощью (15) значения T_{BDT} при $\Delta = 0$. Для расчетов были взяты экспериментальные темпера-

туры плавления при $P = 1 \text{ atm}$ из [26]. Величины $\sigma_b(0)$ взяты из табл. 2. Для определения величины $\sigma_s(T_m)$ использованы два пути.

1) Расчет величины $\sigma_s(T_m)$ для твердого бездефектного кристалла с помощью (7). Эти данные представлены для каждого кристалла в первой строке табл. 3.

2) Использование экспериментального значения $\sigma(T_m)_l < \sigma_s(T_m)_s$, соответствующего жидкой металлизированной фазе. Эти данные из [27] для каждого кристалла представлены во вторых строках табл. 3.

Из данных табл. 2 и 3 видно, что для аргумента x выполняются следующие неравенства:

$$0.186 < \frac{\sigma_s(T_m)_l}{\sigma_b(0)} < x = \frac{\sigma_s(T_m)_s}{\sigma_b(0)} < \frac{\sigma_s(0)}{\sigma_b(0)} < 0.482. \quad (17)$$

На Рис. 2 показана зависимость функции (15) от аргумента x из (17) при значениях Δ из (16) от $\Delta = 0$ до $\Delta = 0.5$.

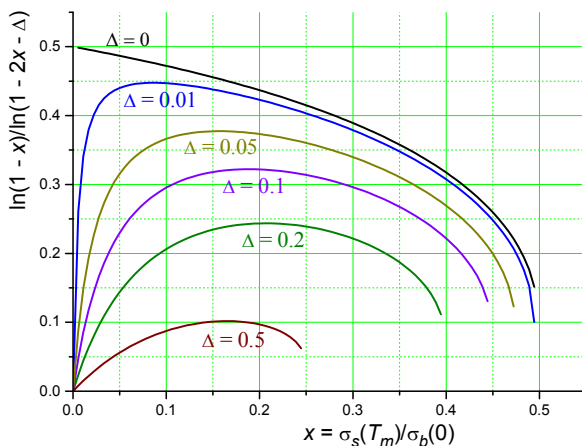


Рис. 2. Зависимость функции (15) при различных значениях Δ из (16).

Из (17) и Рис. 2 следует, что для ковалентных кристаллов выполняется условие:

$$\max \left(\frac{T_{BDT}}{T_m} \right) = 0.45 \cdot$$

Таким образом, природу хрупко-пластичного поведения полупроводников можно объяснить «двуличностью» парного потенциала межатомного взаимодействия для упругой (обратимой) и для пластической (необратимой) деформации кристалла.

Список литературы

1. Trefilov V.I., Milman Y.V., Grigoriev O.N. Deformation and rupture of crystals with covalent interatomic bonds // *Progress in Crystal Growth and Characterization*. 1988. V. **16**. P. 225-277.
2. Hirsch P.B., Roberts S.G. The brittle-ductile transition in silicon // *Philosophical Magazine A*. 1991. V. **64**. № 1. P. 55-80.
3. Serbena F.C., Roberts S.G. The brittle-to-ductile transition in germanium // *Acta Metallurgica et Materialia*. 1994. V. **42**. № 7. P. 2505-2510.
4. Giannattasio A., Roberts S.G. Strain-rate dependence of the brittle-to-ductile transition temperature in tungsten // *Philosophical Magazine*. 2007. V. **87**. № 17. P. 2589-2598.
5. Mattoni A., Ippolito M., Colombo L. Atomistic modeling of brittleness in covalent materials // *Physical Review B*. 2007. V. **76**. № 22. P. 224103.
6. Cheng G., Zhang Y., Chang T.-H., Liu Q., Chen L., Lu W.D., Zhu T., Zhu Y. In situ nano-thermo-mechanical experiment reveals brittle to ductile transition in silicon nanowires // *Nano Letters*. 2019. V. **19**. № 8. P. 5327-5334.
7. Cheng T., Fang D., Yang Y. The temperature dependence of grain boundary free energy of solids, *Journal of Applied Physics*. 2018. V. **123**. № 8. P. 085902.
8. Wang H., Morozov S.I., Goddard W.A.III, An Q. Light irradiation induced brittle-to-ductile and ductile-to-brittle transition in inorganic semiconductors // *Physical Review B*. 2019. V. **99**. № 16. P. 161202.
9. Zhang T., Jiang F., Huang H., Lu J., Wu Y., Jiang Z., Xu X. Towards understanding the brittle–ductile transition in the extreme manufacturing // *International Journal of Extreme Manufacturing*. 2021. V. **3**. № 2. P. 022001.
10. Sun G., Feng X., Wu X., Zhang S., Wen B. Is hardness constant in covalent materials? // *Journal of Materials Science & Technology*. 2022. V. **114**. P. 215-221.
11. Ребиндер П.А., Щукин Е.Д. Поверхностные явления в твердых телах в процессах их деформации и разрушения // *Успехи Физических Наук*. 1972. Т. **108**. №. 9. С. 3-42.
12. Магомедов М.Н. О природе ковалентной связи в кристаллах подгруппы углерода // *Журнал Неорганической Химии*. 2004. Т. **49**. № 12. С. 2057-2067.
13. Мелвин-Хьюз Э.А. Физическая химия. В 2-х томах. М.: Изд-во Иностранной Литературы, 1962. 1148 с.
14. Магомедов М.Н. О самодиффузии и поверхностной энергии при

- сжатии алмаза, кремния и германия // Журнал Технической Физики. 2013. Т. **83**. № 12. С. 87-96.
15. Магомедов М.Н. Об уравнении состояния и свойствах различных полиморфных модификаций кремния и германия // Физика Твёрдого Тела. 2017. Т. **59**. № 6. С. 1065-1072.
 16. Магомедов М.Н. Изменение теплофизических свойств алмаза при изотермическом сжатии // Журнал Технической Физики. 2017. Т. **87**. № 5. С. 643-650.
 17. Магомедов М.Н. Изменение термодинамических свойств при изохорическом и изобарическом уменьшении размера нанокристалла кремния // Физика Твёрдого Тела. 2019. Т. **61**. № 4. С. 757-764.
 18. Магомедов М.Н. Изменение термодинамических свойств при уменьшении размера нанокристалла германия в различных P - T -условиях // Российские Нанотехнологии. 2019. Т. **14**. № 1-2. С. 19-30.
 19. Магомедов М.Н. О температуре Дебая и параметрах Грюнайзена для ГПУ кристаллов из молекул p - H_2 и o - D_2 // Журнал Технической Физики. 2013. Т. **83**. № 9. С. 56-62.
 20. Jaccodine R. J. Surface energy of germanium and silicon // Journal of the Electrochemical Society. 1963. V. **110**. № 6. P. 524-527.
 21. Eaglesham D.J., White A.E., Feldman L.C., Moriya N., Jacobson D.C. Equilibrium shape of Si // Physical Review Letters. 1993. V. **70**. № 11. P. 1643-1646.
 22. Stekolnikov A.A., Bechstedt F. Shape of free and constrained group-iv crystallites: influence of surface energies // Physical Review B. 2005. V. **72**. № 12. P. 125326.
 23. Zhang J.M., Li H.Y., Xu K.W., Ji V. Calculation of surface energy and simulation of reconstruction for diamond cubic crystals (001) surface // Applied Surface Science. 2008. V. **254**. № 13. P. 4128-4133.
 24. Tran R., Xu Z., Radhakrishnan B., Winston D., Sun W., Persson K.A., Ong S.P. Surface energies of elemental crystals // Scientific Data. 2016. V. **3**. № 1. P. 1-13.
 25. Fu B. Surface energy of diamond cubic crystals and anisotropy analysis revealed by empirical electron surface models // Advances in Materials. 2019. V. **8**. № 2. P. 61-69.
 26. Reeber R.R. Lattice dynamical prediction of the elastic constants of diamond // Materials Research Society Symposium – Proceedings, Online Proceedings Library (OPL). 1996. V. **453**. P. 239-243.
 27. Alchagirov B.B., Taova T.M., Khokonov Kh.B. Surface energy and surface tension of solid and liquid metals. Recommended values // Transactions of JWRI. Special Issue (Japan). 2001. V. **30**. P. 287-291. <https://repository.exst.jaxa.jp/dspace/handle/a-is/48071>

УДК 66.097.36

ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ОСОБЕННОСТЕЙ СТРОЕНИЯ МОЛЕКУЛЫ ДИ-(2-ЭТИЛГЕКСИЛ)ФОСФОРНОЙ КИСЛОТЫ

*Атоулова А.К.¹, Сидорова А.О.¹, Макрушин Н.А.²,
Голубина Е.Н.¹, Кизим Н.Ф.¹*

¹Новомосковский институт РХТУ им. Д.И. Менделеева

²ООО "НИАП-КАТАЛИЗАТОР"

nmakrushin@gmail.com

Приводятся данные по электронному строению молекул Д2ЭГФК и ее аналогов, полученные методами квантовой химии. Показано, что изученные молекулы образуют между собой димеры за счет водородных связей между атомами кислорода и водорода фосфатных группировок. Полученные результаты могут оказать помощь в интерпретации различных экспериментальных данных для процессов экстракции с участием Д2ЭГФК.

Ключевые слова: Ди-2-этилгексилфосфорная кислота, методы квантовой химии, длина связи, валентный угол, энергия молекулярной орбитали, потенциал ионизации.

THEORETICAL INVESTIGATION OF THE STRUCTURAL FEATURES OF THE MOLECULES WITH DI-(2-ETHYLHEXYL)PHOSPHORIC ACID

*Atoulova A.K.¹, Sidorova A.O.¹, Makrushin N.A.²,
Golubina E.N.¹, Kizim N.F.¹*

¹Novomoskovsk Institute of D. Mendeleev University

of Chemical Technology of Russia

2 LLC "NIAP-KATALYZATOR"

Data on the electronic structure of D2EHPA molecules and its analogs obtained by quantum chemistry methods are presented. It was shown that the studied molecules form dimers among themselves due to hydrogen bonds between the oxygen and hydrogen atoms of the phosphate groups. The results obtained can help in the interpretation of various experimental data for extraction processes involving D2EHPA.

Keywords: di-2-ethylhexylphosphoric acid, quantum chemistry methods, bond length, bond angle, molecular orbital energy, ionization potential.

Ди-(2-этилгексил)фосфорная кислота (Д2ЭГФК) является одним из наиболее широко применяемых в экстракционных процессах жидких

ионообменников благодаря своим высоким кинетическим показателям и достаточной устойчивостью в процессе работы. В основном она используется при экстракции редкоземельных и трансураниевых элементов из кислотных растворов.

Несмотря на широкое практическое применение Д2ЭГФК до настоящего времени в литературе практически полностью отсутствуют данные по структурным параметрам ее молекул (длинам связей, валентным углам, энергиям молекулярных орбиталей и др.), что затрудняет анализ протекания различных экстракционных процессов с участием Д2ЭГФК. В связи с этим в работе были проведены теоретические исследования молекулярного строения Д2ЭГФК (рис.1) и некоторых ее ассоциатов.

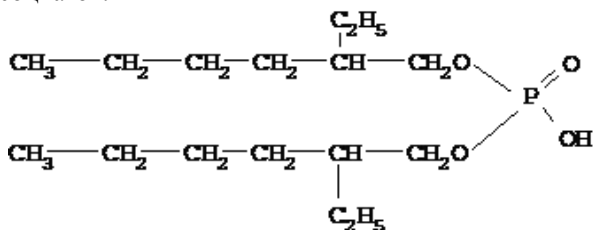


Рис. 1. Структурная формула Д2ЭГФК

На первом этапе для выяснения характера влияния углеводородных радикалов на фосфат-группу молекулы Д2ЭГФК проводился анализ строения молекул ее более простых аналогов, начиная с ортофосфорной кислоты (рис.2).



Рис. 2. Структура молекулы H_3PO_4

Для проверки соответствия рассчитанных молекулярных параметров ортофосфорной кислоты экспериментальным, были проведены расчеты электронного строения ее молекулы с помощью методов ММ+, РМ3, 3-21G*, 6-31G**, а также с использованием функционала

плотности версии PBE. Полученные результаты сравнили с литературными данными (табл.1), из которых следует, что функционал плотности PBE дает наиболее близкие к экспериментальным значениям результаты по геометрическим параметрам молекулы ортофосфорной кислоты. Чуть менее близкие значения дает полуэмпирический метод PM3, но он менее трудоемок, чем PBE. В связи с этим для дальнейших расчетов наряду с методом функционала плотности (PBE), был использован полуэмпирический метод PM3.




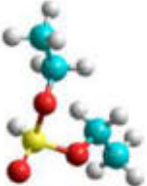
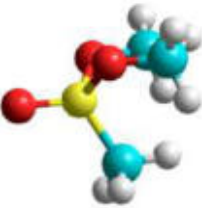
Таблица 1. Сравнение дескрипторов молекул H_3PO_4 , рассчитанные различными методами

Дескриптор	Метод расчета					Лит. данные [1]
	MM+	PM3	3-21G*	6-31G**	DFT (PBE)	
длины связи, нм						
P=O	0.16	0.149	0.147	0.143	0.150	0.152
P-O	0.168	0.153	0.168	0.153	0.155	0.157
O-H	0.094	0.094	0.096	0.094	0.096	
валентные углы, град						
O=P-O	108.82	111.2	114.46	113.55	111.5	112
O-P-O	110.11	105.5	104.05	105.1	105.6	106
P-O-H	105.18	119.83	127.51	120.12	120.68	

Различие в строении молекул ортофосфорной кислоты и Д2ЭГФК заключается в наличии у последней двух объемных углеводородных радикалов. По этой причине далее была проведена оценка влияния природы этих радикалов на электронное строение фосфатной группировки на примере модельных соединений H_3PO_4 . Формулы и структуры данных соединений приведены ниже (табл.2.).

Таблица 2. Строение молекул некоторых модельных соединений фосфорной кислоты

Соединение	Структура
$OP(CH_3)_3$	

$\text{OP}(\text{OCH}_3)_3$	
$\text{OP}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3$	
$\text{OPH}(\text{OCH}_3)_2$	
$\text{OPH}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$	
$\text{OPCH}_3(\text{OCH}_3)_2$	

Полученные результаты показали, что в изученных системах наблюдаются небольшие изменения в значениях длин связей и валентных углов (табл.3), которые можно объяснить увеличением размеров углеводородного радикала.

Таблица 3. - Дескрипторы электронного строения молекул некоторых модельных соединений фосфорной кислоты по данным расчетов квантовохимическим методом РМЗ

Дескриптор	H ₃ PO ₄	OP(CH ₃) ₃	OP(OC H ₃) ₃	OP(OCH ₂ CH ₃) ₃	OPH(O CH ₃) ₂	OPH(OC H ₂ CH ₃) ₂	OPCH ₃ (OCH ₃) ₂
энергетические							
E _{ВЗМО} , эВ	-11.64	-9.85	-10.77	-10.62	-10.48	-10.53	-10.52
E _{НСМО} , эВ	0.64	1.15	0.12	0.13	0.85	0.84	0.48
заряды, а.е.							
P	2.24	1.86	2.17	2.18	2.18	2.18	2.08
=O	-0.86	-0.85	-0.78	-0.78	-0.85	-0.85	-0.81
O(C)	-	-	-0.64	-0.64	-0.64	-0.65	-0.62
H	-	-	-	-	-0.33	-0.33	-
длины связей, А							
P=O	0.149	0.151	0.151	0.151	0.152	0.152	0.152
P-O	0.153	-	0.155	0.155	0.156	0.155	0.156
P-C(H)	-	0.182	-	-	0.125	0.125	0.18
валентные углы, град							
O=P-O	111.2	-	112.3	111.9	109.3	109.1	110.1
O-P-O	105.5	-	106.5	106.8	103.0	103.4	104.0
P-O-H	123.2	-	-	-	-	-	-
O=P-C(H)	-	114.9	-	-	123.0	123.1	118.9

Для указанных в табл. 3 и 4 некоторых модельных соединений фосфорной кислоты были рассчитаны значения энергий верхних занятых молекулярных орбиталей, которые сравнили с экспериментальными значениями их первых потенциалов ионизации (табл. 4).

Представленные результаты показали, что расчеты в рамках метода РМЗ весьма удовлетворительно передают значения первых потенциалов ионизации изученных соединений. Расчеты в рамках функционала РВЕ дают менее точные результаты.

Таблица 4. Значения потенциалов ионизации молекул некоторых модельных соединений фосфорной кислоты, рассчитанные методом PM3

Соединение	Первый потенциал ионизации, эВ		
	PM3	Эксп. [2]	Δ , %
$OP(CH_3)_3$	9.85	9.9	0,50
$OP(OCH_3)_3$	10.77	10.81	0,37
$OP(OCH_2CH_3)_3$	10.62	10.54	0,75
$OPH(OCH_3)_2$	10.48	10.5	0,19
$OPH(OCH_2CH_3)_2$	10.53	10.3	2,18
$OPCH_3(OCH_3)_2$	10.52	10.53	0,10

В целом, следует отметить, что геометрические параметры молекул изученных соединений наиболее удовлетворительно передаются в пакете программ PRIRODA (функционал PBE), а энергетические - в полумпирическом методе PM3.

Исходя из этого расчеты дескрипторов электронного строения молекулы ди-2-этилгексилфосфорной кислоты (рис.3) были проведены также с помощью методов PM3 и функционала плотности PBE, результаты которых представлены в табл.5.



Рис. 3. Структурная формула Д2ЭГФК

Таблица 5. Дескрипторы электронного строения молекулы Д2ЭГФК по данным квантовохимических расчетов

Дескриптор	PM3	DFT(PBE)	Литературные данные
энергетические			
E , ккал/моль	-5192.89	-1272.16	
$E_{ВЗМО}$, эВ	-10.52	-6.77	
$E_{НСМО}$, эВ	0.46	0,81	
ΔE , эВ	10.99	7.58	

заряды, а.е.			
P	2.16	1.30	
=O	-0.87	-0.68	
O(H)	-0.67	-0.59	
C(O)	0,13	-0.14	
длины связей, нм			
P-O(H)	0.154	0.156	0.157
P=O	0.151	0.153	0.152
P-O(C)	0.169	0.162	
O-H	0.094	0.097	
O-C	0.140	0.147	
валентные углы			
(C)O-P-O(C)	103.7	101.5	
P-O-H	114.9	107.9	
(H)O-P=O	117.6	113.4	
O(C)-P=O	115.0	118.7	

Известно, что диалкилфосфорные кислоты могут существовать как в виде мономеров, так и в виде димеров. Для оценки возможного образования межмолекулярного взаимодействия между молекулами Д2ЭГФК с образованием димера, были рассчитаны необходимые параметры, как для самой кислоты, так и для ее простейших модельных соединений. Полученные результаты представлены на рис.4 и в табл. 6.

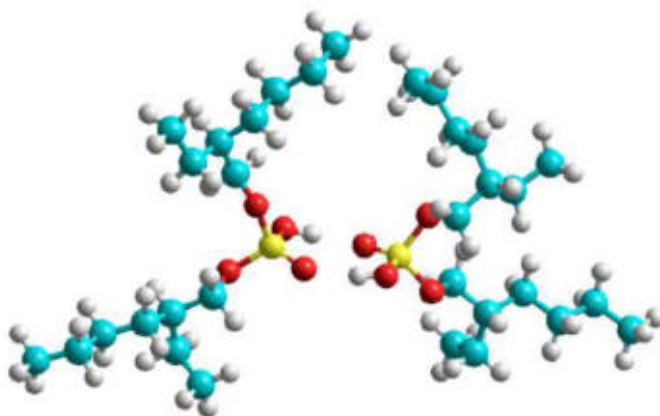


Рис. 4. Структурная формула димера Д2ЭГФК

Таблица 6. Энергетические параметры димеров молекулы Д2ЭГФК и ее модельных соединений по данным квантовохимических расчетов

№ п/п	Молекула	Одна молекула			Димер		
		$E_{ВЗМО}$, эВ	$E_{НСМО}$, эВ	ΔE , эВ	$E_{ВЗМО}$, эВ	$E_{НСМО}$, эВ	ΔE , эВ
1	H_3PO_4	-11.3	0.57	11.87	-10.74	0.03	10.77
2	$OPON(OCH_3)_2$	10.93	0.35	11.28	-10.48	0.05	10.53
3	$OPON(OCH_2CH_3)_2$	-10.9	0.33	11.23	-10.41	0.07	10.48
4	$OPON(OCH_2CH_2CH_3)_2$	-10.84	0.32	11.16	-10.39	0.08	10.47
5	Д2ЭГФК	-10.7	0.26	10.96	-10.23	0.09	10.32

Для оценки устойчивости молекулярных систем используется индекс реакционной способности, называемый «жесткостью», под которой понимается разность между энергиями верхней занятой (ВЗМО) и нижней свободной молекулярных орбиталей (НСМО, соответственно) [3]:

$$\eta = E_{ВЗМО} - E_{НСМО}$$

В нашем случае наименьшая величина данного индекса наблюдается для димера Д2ЭГФК, следовательно, в рассматриваемых системах он и будет наиболее устойчивым.

Примечательно, что электронное строение рассматриваемых димеров мало отличается от строения индивидуальных молекул. Исключения составляют атомы, непосредственно участвующие в образовании межмолекулярной водородной связи (табл. 7).

Таблица 7. Значения дескрипторов для атомов, непосредственно участвующих в водородной связи при образовании димеров

Дескриптор	H_3PO_4 / димер	$OPN(CH_3)_2$ / димер	$OPN(CH_2CH_3)_2$ / димер	$OPN(CH_2CH_2CH_3)_2$ / димер	Д2ЭГФК / димер
Заряд атомов, а.е.					
Н	0.241/ 0.283	0.241 /0.299	0.241/0.301	0.241/0.300	0.239/0.297
О	-0.841/ -0.925	-0.852/ -0.863	-0.852 /- 0.887	-0.84/-0.859	-0.857/-0.864
Длина связи, нм					
Н-О	0.094/ 0.096	0.094 /0.096	0.094/0.096	0.094/0.096	0.094/0.096
Р=О	0.149/ 0.151	0.149/ 0.151	0.149/0.151	0.149/0.152	0.149/0.152

В результате проведенной работы получены дескрипторы (заряды на атомах, валентные углы, длины связей, энергии молекулярных орбиталей и др.) электронного строения молекул Д2ЭГФК и ее аналогов.

Показано, что изученные молекулы образуют между собой димеры за счет водородных связей между атомами кислорода и водорода фосфатных группировок.

Полученные результаты могут оказать помощь в интерпретации различных экспериментальных данных для процессов экстракции с участием Д2ЭГФК.

Работа поддержана грантом Правительства Тульской области в сфере науки и техники ДС/135 от 22.07.2022 г.

Список литературы

1. Карапетьянц М.Х., Дракин С.И. Общая и неорганическая химия. М.: Химия. – 1981. – 682 с.
2. Нефедов В.М., Вовна В.И. Электронная структура органических и элементоорганических соединений. М.: Наука. 1989. – 199 с.
3. Вишняков А.В., Кизим Н.Ф. Физическая химия. – Тула: Аквариус, 2014. – 660 с.

УДК 54.057:54-386:546.302

КООРДИНАЦИОННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ГИДРАЗОНА ПИРИДОКСАЛЬ-5'-ФОСФАТА И L-ТИРОЗИНА С ИОНАМИ НИКЕЛЯ(II) И МЕДИ(II): СИНТЕЗ И ХАРАКТЕРИСТИКА

Граждан К.В., Розанов Е.С., Крайнева О.Д.

Ивановский государственный химико-технологический университет
grazhdan_kv@isuct.ru

В водном растворе проведён синтез координационных соединений никеля(II) и меди(II) с гидразоном пиридоксаль-5'-фосфата и L-тирозина. Образование комплексов доказано при помощи электронной спектроскопии. Проведено исследование состояния гидразона пиридоксаль-5-фосфата и L-тирозина в водных растворах при различной кислотности.

Ключевые слова: гидразон, пиридоксаль-5-фосфат, тирозин, комплексообразование, медь(II), никель(II), электронная спектроскопия.

THE COORDINATION COMPOUNDS OF PYRIDOXAL-5'-PHOSPHATE AND L-TYROSINE HYDRAZONE WITH NICKEL(II) AND COPPER(II) IONS: SYNTHESIS AND CHARACTERISTIC

Grazhdan K.V., Rothanov E.S., Krajneva O.D.

Ivanovo State University of Chemistry and Technology

The coordination compounds of nickel (II) and copper (II) were synthesized with hydrazone of pyridoxal 5'-phosphate and L-tyrosine in an aqueous solution. The formation of complexes is proved by electron spectroscopy. The state of hydrazone pyridoxal-5-phosphate and L-tyrosine in aqueous solutions was investigated at various acidities.

Keywords: hydrazone, pyridoxal-5-phosphate, tyrosine, complexation, copper(II), nickel(II), electron spectroscopy.

Пиридоксаль-5'-фосфат (далее PLP) – основная биокаталитически активная форма витамина В₆, которая, наряду с другими формами, используется в качестве лекарственного средства [1]. Ферменты, в состав которых входит PLP, катализируют множество биохимических реакций, включая трансминирование, дезаминирование, биосинтез нейротрансмиттеров и др. [2, 3].

L-тирозин – биологически активный энантиомер аминокислоты, входящей в состав белков множества живых организмов. Тирозин входит в состав ферментов, во многих из которых именно тирозину отведена ключевая роль в ферментативной активности и её регуляции. В

составе ферментов соединение участвует в липидном обмене, регулирует аппетит, улучшает синтез меланина, нормализует работу надпочечников, гипофиза, щитовидной железы [4].

Гидразоны витамина В₆, образующиеся при сочетании PLP (альдегида) с гидразидами, также привлекают внимание исследователей, благодаря своей биологической активности, которая включает антимикробактериальное [5], антипролиферативное [6] и антиоксидантное действие [7]. Эти гидразоны могут рассматриваться также в качестве потенциальных хелатирующих агентов для выведения из организма ионов тяжелых металлов [8], а их металлокомплексы с двухзарядными катионами d-металлов (например, с Cu^{2+}) как заменители ферментов, вовлеченных в нейтрализацию активных форм кислорода. Как было недавно установлено, гидразоны витамина В₆ и пиридинкарбогидразидов являются эффективными хелатирующими лигандами по отношению к ионам Ni(II), Co(III) [8, 10] и Cu(II), Zn(II) [8, 9]. Таким образом, во-первых, хелатирующие агенты могут использоваться в качестве противоядия при интоксикации солями тяжелых металлов, а во-вторых, они могут лишать патогенных микроорганизмов ионов металлов, необходимых им для роста.

В растворах процессы комплексообразования и кислотно-основного взаимодействия часто являются конкурирующими. Количество и расположение в молекуле гидразона присоединенных протонов значительно влияет на его способность присоединять ионы металлов. В связи с этим, при исследовании координационных равновесий (то есть устойчивости образующихся комплексов) необходимо изучить кислотно-основные свойства лиганда. Более того, константы протонирования связаны с фармакокинетическими характеристиками потенциальных лекарственных средств, и потому определение их является одним из требований, предъявляемых при разработке новых фармацевтических препаратов [11].

Тирозин – альфа-аминокислота, входящая в состав большинства белков. Активность многих ферментов обусловлена наличием в них тирозинового фрагмента.

Гидразон (рис. 1) синтезировался из пиридоксаль-5'-фосфата и L-тирозина по методике, описанной в [12].

При растворении в воде гидразон, как и пиридоксаль-5-фосфат, депротонируется по фосфатной группе с отщеплением двух протонов. При этом возможно образование цвиттер-ионных форм с протонированным атомом азота гетероцикла [13].

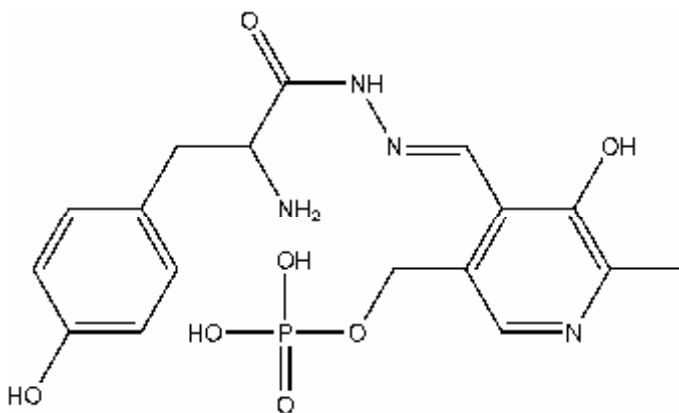


Рис. 1. Структурная формула гидразона

Оптические спектры поглощения 0,0002 моль/л растворов гидразона снимались на спектрофотометре Shimadzu UV1800 в интервале длин волн 200 – 500 нм при различной кислотности раствора (рис. 2).

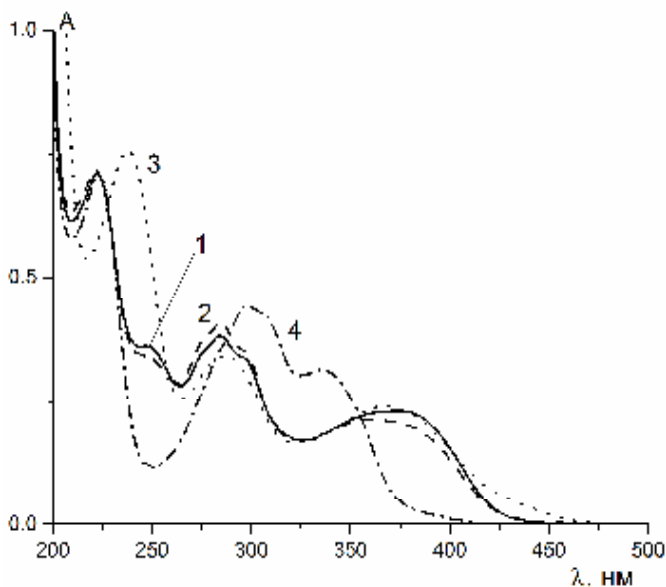


Рис. 2. Спектры поглощения водных растворов гидразона, содержащих: только гидразон (1); гидразон и NaOH в соотношениях 1:1 (2) и 1:2 (3); гидразон и HClO₄ в соотношении 1:1 (4)

Увеличение кислотности раствора приводит к гипсохромному сдвигу полос поглощения при 237 и 367 нм и батохромному сдвигу полосы при 284 нм.

Комплексные соединения гидразона пиридоксаль-5-фосфата и L-тирозина синтезировались в водном растворе при 25 °С путём смешения раствора гидразона с раствором перхлората никеля(II) или меди(II).

Спектры поглощения раствора, содержащего ион металла и лиганд в различных соотношениях, регистрировались в интервале длин волн 200 – 500 нм (рис. 3, 4).

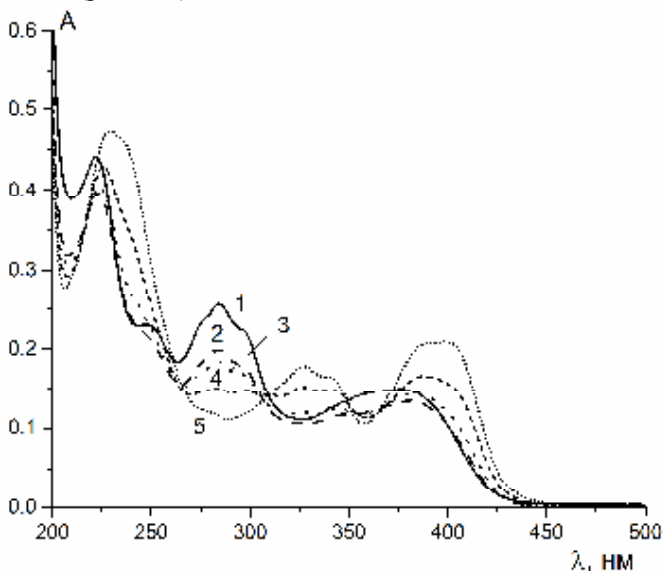


Рис. 3. Спектры поглощения растворов гидразона и иона Cu^{2+} при соотношениях металла к лиганду: 1 – 0:1; 2 – 1:5; 3 – 1:2,5; 4 – 1:1; 5 – 5:1.

При увеличении содержания иона металла в растворе происходит батохромный сдвиг полос поглощения лиганда с 284 нм до 327 нм (для Cu^{2+}) и до 331 нм (для Ni^{2+}). Также, в результате комплексообразования появляется полоса поглощения, связанная с переносом заряда при 399 нм (для Cu^{2+}) и при 406 нм (для Ni^{2+}).

Малое отличие спектров в растворах с избытком металла (1:2, 1:3, 1:5) позволяет сделать вывод об отсутствии в растворе двухъядерных комплексов. Исходя из скорости снижения интенсивности полосы поглощения при 284 нм, можно предположить образование комплексов состава MeL_2 , что подтверждается данными [14].

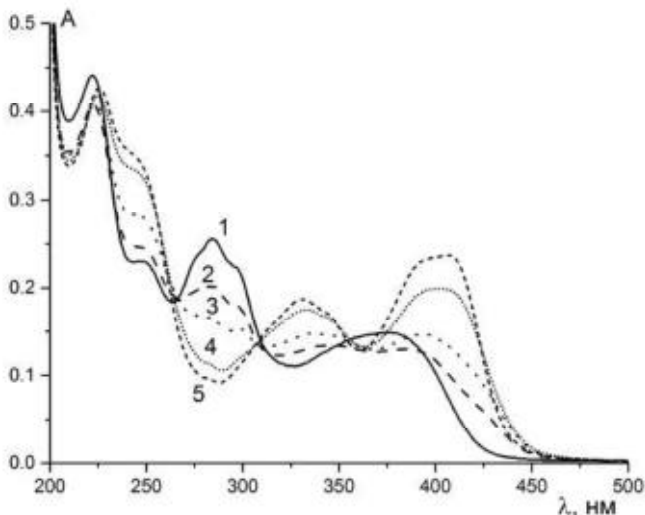


Рис. 4. Спектры поглощения растворов гидразона и иона Ni^{2+} при соотношениях металла к лиганду: 1 – 0:1; 2 – 1:5; 3 – 1:2,5; 4 – 1:1; 5 – 5:1.

Исследование проведено с использованием ресурсов Центра коллективного пользования научным оборудованием ИГХТУ (при поддержке Минобрнауки России, соглашение № 075-15-2021-671).

Список литературы

1. McCormick D.B. Biochemistry of coenzymes, in: R.A. Meyers (Ed.), Encyclopedia of Molecular Biology and Molecular Medicine, Vol. 1, VCH, Weinheim, Germany, 1996, pp. 396–406.
2. di Salvo M.L., Safo M.K., Contestabile R. // Front. Biosci. (Elite Ed.). 2012. V. 4. P. 897.
3. Percudani R., Peracchi A. A genomic overview of pyridoxal-phosphate-dependent enzymes // EMBO Reports. 2003. V. 4(9). P. 850.
4. Мнджоян О.Л., Агаджанян Ц.Е. // Химико-фармацевтический журнал. 1971. № 7. С. 4-7.
5. Nogueira T.C.M., dos Santos Cruz L., Lourenço M.C., de Souza M.V.N. // Letters in Drug Design & Discovery. 2019. V. 16. Iss. 7. P. 792.
6. Richardson D.R., Tran E.H., Ponka P. // Blood. 1995. V. 86. № 11. P. 4295.
7. Hermes-Lima M., Gonçalves M.S., Andrade R.G. // Mol. Cell Biochem. 2001. V. 228. P. 73.
8. Гамов Г.А., Завалишин М.Н., Хохлова А.Ю. и др. // Журнал общей

- химии. 2018. Т. 88. № 7. С. 1144.
9. Siqueira J.D., Pellegrin S.F., dos Santos S.S. et al. // *J. Inorg. Biochem.* 2020. V. 204. № 110950.
 10. Gamov G.A., Zavalishin M.N., Khokhlova A.Y. et al. // *J. Coord. Chem.* 2018. V. 20. P. 3304-3314.
 11. Manallack D.T. // *Perspectives in Medicinal Chemistry.* 2007. V. 1. P. 25-38.
 12. Гамов Г.А., Завалишин М.Н., Усачева Т.Р., Шарнин В.А. // *Журнал физической химии.* 2017. Т. 91. № 5. С. 800-806.
 13. Gamov G.A., Aleksandriiskii V.V., Sharnin V.A. // *Journal of Molecular Structure.* 2017. V. 1130. P. 867-875.
 14. Gamov G.A., Zavalishin M.N., Khokhlova A.Y., Gashnikova A.V., Aleksandriiskii V.V., Sharnin V.A. // *Journal of Coordination Chemistry.* 2019. V. 71. № 20. P. 3304-3314.

УДК 544.353.2:544.032.732

**ВЛИЯНИЕ СМЕШАННОГО ВОДНО-
ДИМЕТИЛСУЛЬФОКСИДНОГО РАСТВОРИТЕЛЯ НА
РЕАКЦИОННУЮ СПОСОБНОСТЬ ЭФИРА
ДИБЕНЗО-18-КРАУН-6**

Кузьмина И.А., Кованова М.А., Перова С.О.

Ивановский государственный химико-технологический университет
mariia.a.kovanova@gmail.com

Методом межфазного распределения определены коэффициенты распределения эфира дибензо-18-краун-6 (Db18C6) в смешанных растворителях вода-диметилсульфоксид (H_2O -DMSO, $\chi_{\text{H}_2\text{O}} = 0.0 \div 0.6$ мол. д.) при $T = 298.15 \pm 0.01$ К. Установлено, что повышение концентрации воды в смешанном растворителе приводит к усилению взаимодействия «растворитель – растворенное вещество» и, как следствие, к снижению реакционной способности Db18C6. Показано, что приоритетный вклад в изменение сольватного состояния краун-эфира при смене состава растворителя (DMSO \rightarrow H_2O -DMSO) будет вносить пересольватация атомов кислорода краун-кольца.

Ключевые слова: эфир дибензо-18-краун-6, водно-диметилсульфоксидные растворители, сольватация, коэффициенты распределения.

**EFFECT OF A MIXED WATER-DIMETHYL SULFOXIDE
SOLVENT ON THE DIBENZO-18-CROWN-6 ETHER REACTIVITY**

Kuz'mina I.A., Kovanova M.A., Perova S.O.

Ivanovo State University of Chemistry and Technology

The distribution coefficients of dibenzo-18-crown-6 ether (Db18C6) in water-dimethyl sulfoxide mixed solvents (H_2O -DMSO, $\chi_{\text{H}_2\text{O}} = 0.0 \div 0.6$ mol. fr.) were determined by the interfacial distribution method at $T = 298.15 \pm 0.01$ K. It has been established that the addition of DMSO in a mixed solvent leads to a strengthening of the solvent–solute interaction and, therefore, to a decrease in the reactivity of Db18C6. It is shown that the primary contribution to the change in the crown ether solvation state upon changing of the solvent composition (DMSO \rightarrow H_2O -DMSO) will be made by the resolvation of the oxygen atoms of the crown ring.

Keywords: dibenzo-18-crown-6 ether, aqueous dimethyl sulfoxide solvents, solvation, distribution coefficients.

Большая часть химических процессов проводится в растворах. Поэтому проблемы теории растворов, механизма реакций в растворах имеют важное фундаментальное значение.

В наборе внешних методов управления химическими процессами (давление, температура, катализатор и др.) растворителю принадлежит особая роль, т. к. он является и средой для осуществления тех или иных процессов, и непосредственным участником реакции. Применение смешанных водно-органических растворителей дает возможность направленно изменять физико-химические характеристики раствора, наблюдать смещение химического равновесия и изменение скорости реакции при переходе от растворителя к растворителю.

Краун-эфиры аналогичны некоторым биолигандам, способным избирательно взаимодействовать с ионами металлов и нейтральными молекулами путем включения их в полость своей кольцевидной молекулы [1–4]. Свойство селективности макроциклических соединений проявляется в воде и усиливается в среде неводных растворителей [5]. Это открывает широкие перспективы использования краун-эфиров в научных исследованиях в области химии координационных соединений, а также дает возможность их практического применения в хроматографии, экстракции, разделении ионов и изотопов, химической сенсорики, моделировании биохимических процессов и т. д. [6–8].

Экспериментальная часть.

Коэффициенты распределения эфира дибензо-18-краун-6 (Db18C6) в водно-диметилсульфоксидных растворителях переменного состава (H_2O -DMSO, $\chi_{\text{H}_2\text{O}} = 0.0 \div 0.6$ мол. д.) определялись методом распределения вещества между двумя несмешивающимися фазами. Применимость данного метода для аналогичных целей была подтверждена в работах, посвященных исследованиям сольватации эфира 18-краун-6 в бинарных растворителях вода-этанол [9], вода-диметилсульфоксид [10] и метанол-диметилформамид [11]. В качестве растворителя сравнения был выбран гексан (Hex). Экспериментальное подтверждение несмешиваемости растворителей H_2O -DMSO с Hex проводили по величине показателя преломления растворов до и после смешения рефрактометрическим методом. Различия численных значений показателей преломления растворов до и после смешения составили ± 0.0002 .

В ходе эксперимента в герметичной ячейке проводили смешение водно-диметилсульфоксидного растворителя ($\chi_{\text{H}_2\text{O}} = 0.0 \div 0.6$ мол. д.), содержащего $\sim 10^{-3}$ моль·л⁻¹ Db18C6, с Hex. Ячейка, снабженная водяной рубашкой, помещалась в термостатируемый бокс. Вода в рубашку

ячейки и змеевик бокса нагнеталась из термостата и обеспечивала поддержание заданной температуры в реакционном объеме.

Перемешивание раствора в ячейке продолжалось в течение 8 часов. После отстаивания в течение 15 часов отбирали пробу нижнего слоя гетерогенной системы, в котором определяли равновесную концентрацию краун-эфира ($[\text{Db18C6}]^{\chi_{\text{H}_2\text{O}}}$). Для этой цели строили калибровочные графики зависимости показателя преломления раствора H_2O -DMSO, содержащего Db18C6 с точно известной концентрацией. Для каждого состава растворителя графики зависимостей были аппроксимированы линейно методом наименьших квадратов. Аппроксимационные уравнения были использованы для расчета $[\text{Db18C6}]^{\chi_{\text{H}_2\text{O}}}$.

Равновесную концентрацию Db18C6 в слое гексана определяли по формуле (1), принимая, что объем реакционной среды в ходе эксперимента оставался постоянным:

$$[\text{Db18C6}]^{\text{Hex}} = \text{Db18C6}^{\text{исх}} - [\text{Db18C6}]^{\chi_{\text{H}_2\text{O}}}, \quad (1)$$

где $\text{Db18C6}^{\text{исх}}$ – исходная концентрация Db18C6 в слое H_2O -DMSO до образования гетерогенной смеси, $\text{моль} \cdot \text{л}^{-1}$; $[\text{Db18C6}]^{\chi_{\text{H}_2\text{O}}}$ и $[\text{Db18C6}]^{\text{Hex}}$ – равновесные концентрации Db18C6 в слое H_2O -DMSO и слое Hex после разделения гетерогенной смеси, соответственно, $\text{моль} \cdot \text{л}^{-1}$.

Расчет коэффициентов распределения (K) Db18C6 между несмешивающимися фазами вели по уравнению (2):

$$K = [\text{Db18C6}]^{\text{Hex}} / [\text{Db18C6}]^{\chi_{\text{H}_2\text{O}}}. \quad (2)$$

Погрешности в величинах K определялись как стандартное среднеквадратическое отклонение для 4 параллельных опытов в каждом составе смешанного растворителя.

Подготовка реагентов. Эфир Db18C6 – коммерчески доступный реактив (Sigma-Aldrich) осушали расплавлением в вакууме непосредственно перед использованием для удаления следов остаточной воды. Используемые в работе растворители DMSO (Sigma-Aldrich) и Hex (Fluka) использовались без дополнительной очистки. Содержание воды в DMSO определялось по методу Фишера и составило 0.02 мас.%. Водные растворы готовили на бидистиллированной воде путем растворения точных навесок реагентов.

Обсуждение результатов.

На рис. 1 представлена зависимость коэффициентов распределения эфира Db18C6 между двумя несмешивающимися фазами в зависимости от состава смешанного растворителя H_2O -DMSO.

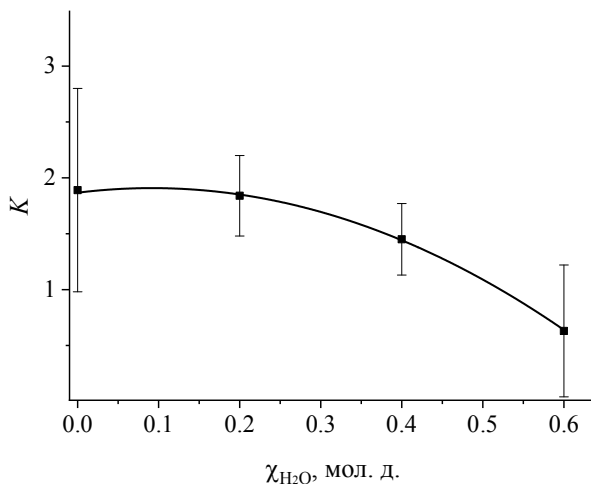


Рис. 1. Зависимость коэффициентов распределения эфира Db18C6 между двумя несмешивающимися фазами в зависимости от состава смешанного растворителя H_2O -DMSO (вертикальными линиями на графике показаны погрешности экспериментальных значений K в виде стандартного среднеквадратического отклонения для 4 параллельных опытов).

Как следует из рис. 1 повышение содержания воды в смешанном растворителе приводит к снижению коэффициентов распределения эфира Db18C6 между двумя несмешивающимися фазами. Следовательно, рост $\chi_{\text{H}_2\text{O}}$ будет приводить к снижению реакционной способности Db18C6 и способствовать смещению равновесия химических реакций, протекающих с участием данного краун-эфира, в сторону образования продукта реакции.

Можно выделить следующие вклады в сольватацию Db18C6: сольватацию краун-кольца и сольватацию бензольных колец (рис. 2), причем сольватация атомов кислорода краун-кольца молекулами смешанного растворителя должна осуществляться, преимущественно, за счет специфического типа взаимодействия (донорно-акцепторные взаимодействия, образование водородных связей), а сольватация углеводородных $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ групп краун-кольца и CH -групп ароматических колец за счет сил Ван-дер-Ваальса (универсальный тип взаимодействия).

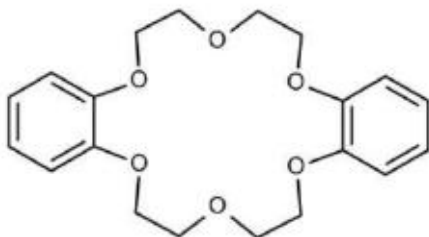


Рис. 2. Структура эфира дибензо-18-краун-6.

В работе [12] методом молекулярной динамики исследовано сольватное окружение эфира 18-краун-6 в смешанных растворителях этанол-диметилсульфоксид. Авторами [13] исследована энергетика сольватации 18C6 в ряде неводных растворителей, а также проведена оценка энергетических вкладов от универсальных и специфических типов взаимодействий «растворенное вещество – растворитель» в энтальпию сольватации макроцикла. Основываясь на результатах [13], можно выдвинуть предположение о возможности стабилизации Db18C6 в DMSO за счет донорно-акцепторного взаимодействия между атомами кислорода краун-кольца и атомами серы растворителя, однако вклад специфических взаимодействий в изменение сольватного состояния Db18C6 не будет являться приоритетным. Согласно [12] вероятность стабилизации Db18C6 в DMSO посредством образования водородных связей очень мала.

В растворителях, содержащих полярные связи О-Н сольватация краун-эфиров осуществляется, преимущественно, за счет образования водородных связей между атомами кислорода макроциклических молекул и атомами водорода гидроксильных групп растворителя [14], превышающих по энергии универсальные взаимодействия со средой, что, в свою очередь, способствует стабилизации сольватного окружения макроцикла.

Согласно изложенному выше, приоритетный вклад в изменение сольватного состояния эфира Db18C6 при смене состава растворителя H₂O-DMSO будет вносить пересольватация атомов кислорода краун-кольца.

Список литературы

1. Pedersen C.J. Cyclic Polyethers and Their Complexes with Metal Salts // J. Amer. Chem. Soc. 1967. V. 89. P. 7017–7036.
2. Хираока М. Краун-соединения. Свойства и применения. Пер с англ., М.: Мир, 1986.

3. Стид Д.В., Этвуд Д.Л. Супрамолекулярная химия. Пер. с англ.: в 2 т., Т. 1., М.: ИКЦ «Академкнига», 2007.
4. Davis F., Higson S. *Macrocycles: Construction, Chemistry and Nanotechnology Applications*. First Edition, John Wiley & Sons, Ltd, 2011.
5. Шарнин В.А., Усачева Т.Р., Кузьмина И.А., Гамов Г.А., Александровский В.В. Комплексообразование в неводных средах: сольватационный подход к описанию роли растворителя, М.: ЛЕНАНД, 2019.
6. Richens D.A., Simpson D., Peterson S., McGinn A., Lamb J.D. Use of Mobile Phase 18-Crown-6 to Improve Peak Resolution Between Mono- and Divalent Metal and Amine Cations in Ion Chromatography // *J. Chromatogr. A*. 2003. V. 1016. P. 155–164.
7. Gokel G.W., Leevy W.M., Weber M.E. Crown Ethers: Sensors for Ions and Molecular Scaffolds for Materials and Biological Models // *Chem. Rev.* 2004. V. 104. P. 2723–2750.
8. Kakhki R.M.Z., Rounaghi G.H. Competitive bulk liquid membrane transport of heavy metal cations using the 18-crown-6 ligand as an ionophore // *J. Chem. Eng. Data*. 2011. V. 56. P. 3169–3174.
9. Усачева Т.Р., Кузьмина И.А., Джумашева М.О., Сидоренко Н.С., Шарнин В.А. Термодинамика сольватации эфира 18-краун-6 в бинарной смеси вода-этанол // *Изв. вузов. Хим. и хим. технол.* 2010. Т. 53. № 12. С. 51–54.
10. Усачева Т.Р., Кузьмина И.А., Сидоренко Н.С., Воронина С.И., Шарнин В.А. Влияние сольватации на образование комплексов Ag^+ с 18-краун-6 эфиром в водно-диметилсульфоксидных растворителях // *ЖФХ*. 2011. Т. 85. № 6. С. 1047–1049.
11. Голиков А.Н., Кузьмина И.А., Шарнин В.А. Влияние состава метанол-диметилформамидного растворителя на устойчивость комплексов серебра(I) с 18-краун-6 эфиром // *Изв. вузов. Хим. и хим. технол.* 2007. Т. 50. № 12. С. 18–21.
12. Volkova M.A., Kuz'mina I.A., Odintsova E.G., Sharnin V.A. Molecular Dynamic Simulation of the Solvated Environment of 18-Crown-6 Ether in Mixed Ethanol-Dimethyl Sulfoxide // *Russ. J. Phys. Chem.* 2019. V. 93. N 8. P. 1513–1518.
13. Volkova M.A., Kuz'mina I.A., Pogonin A.E., Kuz'mina K.I., Belova N.V., Sharnin V.A. Energy of Solvation and Quantum-Chemical Model of the Structure of 18-crown-6 Ether in Nonaqueous Solvents // *Russ. J. Phys. Chem.* 2018. V. 92. N 8. P. 1494–1498.
14. Barannikov V.P. Molecular Complexes of Crown Ethers in Crystals and Solutions // *Russ. J. Coord. Chem.* 2002. V. 28. N 3. P. 153–162.

УДК 504.53

**ВЛИЯНИЕ ДОБАВОК БЕНЗОЙНОЙ КИСЛОТЫ
И β -ЦИКЛОДЕКСТРИНА НА МИГРАЦИЮ ИОНОВ Pb^{2+}
В СИСТЕМЕ ПОЧВА-РАСТЕНИЕ**

*Алистер Д.А., Смирнова Е.А., Усачева Т.Р., Кашина О.В.,
Тукумова Н.В., Гущина А.С.*

Ивановский государственный химико-технологический университет
oxt@isuct.ru

Исследован модельный процесс миграции ионов свинца (II) из почвы в растение: экстракция ионов свинца из почвы посредством комплексообразования $Pb(II)$ с бензойной кислотой в присутствии β -циклодекстрина и в его отсутствии.

Ключевые слова: бензойная кислота, β -циклодекстрин, ионы свинца (II), загрязнение почвы, миграция «почва-растение».

**INFLUENCE OF ADDITIVES OF BENZOIC ACID AND β -
CYCLODEXTRIN ON THE MIGRATION OF Pb^{2+} IONS IN THE
SOIL-PLANT SYSTEM**

*Alister D.A., Smirnova E.A., Usacheva T.R., Kashina O.V.,
Tukumova N.V., Gushchina A.S.*

Ivanovo State University of Chemistry and Technology

A model process of migration of lead (II) ions from the soil into the plant has been studied. Extraction of lead ions from the soil was carried out by complexation of $Pb(II)$ with benzoic acid in the presence of β -cyclodextrin and in its absence.

Keywords: benzoic acid, β -cyclodextrin, lead(II) ions, soil contamination, soil-plant migration.

Использование бензойной кислоты в составе удобрений представляется перспективным благодаря её обеззараживающим свойствам. Бензойная кислота (ВА) оказывает сильное угнетающее действие на плесневые грибы, бактерии и дрожжи, в частности, обладает значительным эффектом обеззараживания по слизиобразующим мезофиллам и плесневым грибам. Помимо дезинфицирующих свойств, ВА тормозит физиологические процессы, в частности, интенсивность дыхания и прорастания урожая. За счет снижения интенсивности дыхания уменьшается количество проросших и загнивших корнеплодов [1].

На наш взгляд представляется перспективным использование наночастиц для доставки к растениям минеральных удобрений. Системы

доставки химических веществ, в том числе пестицидов, непосредственно к корням растений с помощью наночастиц имеют много общего с системами доставки лекарственных препаратов. В последнем случае лекарственный препарат загружается в «наноконтейнеры» со специфическими детерминантами – молекулами, обладающими сродством к определенным клеточным структурам, и лекарство доставляется непосредственно к пораженным органам и тканям.

В качестве «наноконтейнера» в данной работе использован β -циклодекстрин (β -CD), характеризующийся наличием гидрофобной полости, способной вмещать гидрофобные молекулы с образованием комплексов включения как в растворе, так и в твердой фазе [2]. Благодаря данному свойству циклодекстрины уже применяются в составе лекарственных препаратов для увеличения растворимости активных веществ, повышения их биодоступности и стабильности; для снижения нежелательных побочных эффектов, а также контроля скорости высвобождения лекарственных препаратов и уменьшения раздражающего действия препаратов на слизистые [2-5].

Целью исследования являлось установление взаимосвязи между произрастанием растений на загрязнённых тяжёлыми металлами почвах и влиянием бензойной кислоты на повышение их жизнеустойчивости.

Известно, что тяжелые металлы накапливаются теми растениями, которые обладают низким транспирационным коэффициентом, продолжительным вегетационным периодом, низкой температурой прорастания семян. Также при выборе растений-аккумуляторов руководствуются следующими требованиями: неприхотливость, способность произрастать в лабораторных условиях, высокая скорость роста и накопления биомассы, маломощная корневая система, удобство для уборки.

На основе данных критериев исследуемым объектом был выбран овёс посевной (*Avena sativa* L.). Установлено, что овёс посевной является оптимальным вариантом для данных исследований, поскольку обладает наибольшей устойчивостью к загрязнению почвы свинцом по сравнению с другими злаковыми, а также бобовыми и крестоцветными.

Методика эксперимента

В стандартные емкости с одинаковой массой почвы и стандартизированной рассадой исследуемых растений вносили отдельно растворы нитратов свинца в таком количестве, чтобы содержание металлов в почве составляло 0, 1, 4 и 8 ПДК (ПДК_п (Pb²⁺) = 32 мг/кг [6]). Также в

почву вносились определенной концентрации бензойная кислота (0.0025 моль/л) и β -циклодекстрин (0.0176 моль/л).

В конце эксперимента растения выкапывали, высушивали и взвешивали на электронных весах.

Подготовка образцов на анализ осуществлялась по методике мокрого озоления [7]. Концентрацию свинца в полученных растворах определяли методом атомно-адсорбционной спектроскопии. Расчет концентрации ионов Pb^{2+} в растворах и содержание свинца в растительных образцах (X) рассчитывали по формулам, приведенным в работе [7]. Результаты исследования и расчетов приведены в таблицах 1 и 2.

Таблица 1. Результаты измерений, полученные методом атомно-адсорбционной спектроскопии

Образец	Масса (Pb^{2+}), мг	Объём раствора, мл	Концентрация (Pb^{2+}), мг/л
8 ПДК свинец	86.421	0.1	0.8643
8 ПДК свинец + ВА, I серия	48.295	0.1	0.4830
8 ПДК свинец + ВА, II серия	88.429	0.1	0.8843
8 ПДК свинец + ВА + β -СД, I серия	92.693	0.1	0.9269
8 ПДК свинец + ВА + β -СД, II серия	51.393	0.1	0.5139

Таблица 2. Содержание свинца в растительных образцах

Образец	8 ПДК свинец	8 ПДК свинец ВА, I серия	8 ПДК свинец + ВА, II серия	8 ПДК свинец + ВА + β -СД, I серия	8 ПДК свинец ВА + β -СД, II серия
X, мг/кг	409.03	260.97	285.26	286.43	167.07

Данные, представленные в таблице 2, свидетельствуют о снижении количества свинца в растениях при добавлении в почву бензойной кислоты или её комплекса с β -циклодекстрином. Можно сделать вывод о том, что бензойная кислота образует комплексы со свинцом, тем самым связывая его и препятствуя его миграции в растения. Опыты с добавлением циклодекстрина не дают чёткого ответа на предположе-

ние, что повышение солюбилизации бензойной кислоты за счет образования молекулярных комплексов-включений усиливает её связывающую способность. Для установления закономерности необходимо проведение серии дополнительных опытов. Возможно, что сам циклодекстрин также препятствует миграции свинца из почвы в растения.

В литературе имеются данные о том, что ионы свинца образуют прочные водорастворимые комплексы с янтарной кислотой [8], которая используется в сельском хозяйстве в качестве биостимулятора роста. В исследовании [7] показано, что концентрация свинца в растениях в присутствии янтарной кислоты выше, чем в растениях, выращенных без добавления её в почву.

Такие различия в результатах для опытов с янтарной кислотой и бензойной могут объясняться их разным строением. Янтарная кислота имеет две карбоксильных группы, в то время как бензойная – только одну. В водных растворах устойчивость комплексов также несколько отличается: $\lg K = 1.87$ для бензойной [9] и $\lg K = 2.68$ для янтарной кислот [10].

На основе полученных данных можно сделать вывод, что целесообразно применять удобрения, содержащие бензойную кислоту, на почвах, загрязненными металлами. Поскольку ВА блокирует поступление свинца в растения, тем самым снижая концентрацию в самом растении, что делает его доступным для дальнейшего использования в сельском хозяйстве.

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования проект FZZW-2020-0009.

Список литературы

1. Сборник трудов ФГБНУ "ВНИИСС им. А.Л. Мазлумова", Воронеж. 2014. С.92.
2. Loftsson T., Duchêne D.. Cyclodextrins and their pharmaceutical applications // Int J Pharm. 2007. V. 329. С. 1–11.
3. Ипагова О.М., Торховская Т.И., Медведева Н.В., Прозоровский В.Н., Иванова Н.Д., Широин А.В., Баранова В.С., Арчаков А.И. Биодоступность пероральных лекарственных форм и способы её повышения // Биомедицинская химия. 2010. № 1. С. 101–119.
4. Jansook P., Loftsson T. Self-assembled γ -cyclodextrin as nanocarriers for enhanced ocular drug bioavailability // Int J Pharm. 2022. V.618. С. 121654.
5. Агафонов М.А., Делягина Е.С., Терехова И.В. Влияние солюбилизаторов различного типа на фармакологически значимые свойства

силибина // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2022. Т. 65, №. 4. С. 47–55.

6. СанПиН 1.2.3685-21 "Гигиенические нормативы и требования к обеспечению безопасности и (или) безвредности для человека факторов среды обитания" / Официальный интернет-портал правовой информации (www.pravo.gov.ru) от 3.2.2021 г. , ст. 0001202102030022
7. Линдиман А.В. Процессы миграции свинца и кадмия в системе «Почва – растение». Дисс. канд. хим. наук. Иваново, 2009.
8. Васильев В.П. Взаимодействие ионов кадмия и свинца с янтарной кислотой в водном растворе // ЖНХ. – 1997. – Т. 42, №2. – С. 229-232.
9. Olin A., Svanstrom P. The Complex Formation of H^+ , Cd^{2+} and Pb^{2+} with the Benzoate, Phthalate and Isophthalate Ions // Acta Chem. Scand. 1978. A32. 435.
10. Hamman A., Olin A. The Complex Formation between Pb^{2+} and Dicarboxylic Acids $(CH_2)_n(COOH)_2$ with $n = 1-4$ // Acta Chem. Scand. 1977. A31. 384.

УДК 544.32:547.458.68:547.972.35

**ВЛИЯНИЕ РАСТВОРИТЕЛЕЙ ВОДА-ЭТАНОЛ НА
ТЕРМОДИНАМИКУ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ РУТИНА И
КВЕРЦЕТИНА С ГИДРОКСИПРОПИЛ- β -ЦИКЛОДЕСТРИНОМ**

Усачёва Т.Р., Алистер Д.А., Куранова Н.Н.

Ивановский государственный химико-технологический университет
oxt@isuct.ru

Термодинамические параметры комплексообразования рутина с гидроксипропил- β -циклодекстрином в водно-этанольных растворителях ($\lg K$, $\Delta_r H$, $\Delta_r G$, $T\Delta_r S$) определены методом изотермической калориметрии титрования. Установлено, что с увеличением концентрации EtOH в растворителе наблюдается снижение устойчивости комплекса и увеличение экзотермичности реакции комплексообразования. Изменение энергии Гиббса комплексообразования контролируется энтальпийным фактором. В воде и в смешанном водно-этанольном растворителе состава 0.033 мол. доли EtOH значения энтропии комплексообразования отрицательны. В водно-этанольном растворителе состава 0.05 и 0.10 мол. доли EtOH значения энтропии положительны. Увеличение значений энтропии от 0.00 до 0.10 мол. доли EtOH свидетельствует о том, что система становится менее упорядоченной.

Ключевые слова: флавоноиды, циклодекстрины, комплексообразование, термодинамические параметры, сольватация, водно-этанольный растворитель

THE INFLUENCE OF WATER-ETHANOL SOLVENTS ON THERMODYNAMICS OF COMPLEX FORMATION OF RUTIN AND QUERCETIN WITH HYDROXYPRPYL- β -CYCLODEXTRIN

Usacheva T.R., Alister D.A., Kuranova N.N.

Ivanovo State University of Chemistry and Technology

The thermodynamic parameters of the complexation between rutin and hydroxypropyl- β -cyclodextrin in water-ethanol solvents ($\lg K$, $\Delta_r H$, $\Delta_r G$, $T\Delta_r S$) were calculated from isothermal titration calorimetry. A decrease in the stability of the complex and an increase in exothermicity of complex formation reaction were observed with an increase in EtOH concentration in the solvent. The change in the Gibbs energy of the complex formation is controlled by the enthalpy factor. The negative entropy of complexation in water and in the water-ethanol mixed solvent with EtOH content of 0.033 mol. fr. is observed. On the contrary, at 0.05 and 0.10 mol. fr of EtOH the

entropy values are positive. Increasing entropy values from 0.00 to 0.10 mol. fr of EtOH refers to a system becoming less ordered.

Keywords: flavonoids, cyclodextrins, complex formation, thermodynamic parameters, solvation, water-ethanol solvent

На сегодняшний день существует значительный исследовательский интерес к природным соединениям растительного происхождения - флавоноидам. Наиболее исследованы антиоксидантные свойства флавоноидов, которыми, в основном, и объясняется их биологическая значимость. Рутин (Rut) относится к классу флавоноидов и, будучи нетоксичной и не окисляемой молекулой, имеет ряд преимуществ при использовании в фармацевтике перед другими близкими по структуре флавоноидами. Rut может также помочь поддерживать уровни биологического антиоксидантного восстановленного глутатиона. Известно, что рутин оказывает питательную поддержку системам кровообращения, включая капилляры в глазах. Rut особенно полезен для предотвращения кровотечения, вызванного ослабленными кровеносными сосудами. Rut можно использовать для лечения хронической венозной недостаточности, глаукомы, сенной лихорадки, геморроя, варикозного расширения вен, плохого кровообращения, орального герпеса, цирроза, стресса, низкого сывороточного кальция и катаракты. Флавоноид кверцетин проявляет противовоспалительное, антиоксидантное, противомикробное и противоопухолевое действие и поэтому используется в фармацевтике. Несмотря на широкий спектр интересных фармакологических свойств, использование флавоноидов ограничено их гидрофобностью. Одним из способов повысить растворимость биоактивных молекул является образование их комплексов включения с солюбилизаторами, такими как циклодекстрины (CD).

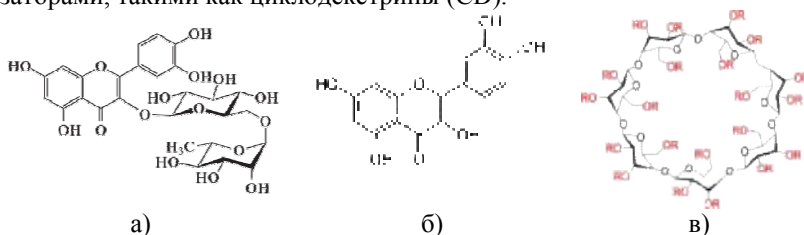


Рис. 1. Структурные формулы: а) рутина; б) кверцетина, в) гидроксипропил- β -циклодекстрина (R = CH₂CH(OH)CH₃)

Циклодекстрины относятся к классу природных макроциклических полисахаридов. Они представляют собой семейство соединений, состоящих из глюкопиранозных звеньев, связанных вместе в кольцо.

Одной из важных характеристик циклодекстринов является образование соединений включения как в растворе, так и в твердом состоянии, в котором каждая гостевая молекула заключается в гидрофобную полость молекулы циклодекстрина. Уникальные солюбилизирующие и селективные свойства, низкая токсичность и коммерческая доступность определяют широкое актуальное и перспективное использование CD в фармацевтике, в косметической промышленности, в текстильной химии, в бионеорганической и в аналитической химии.

CD способны образовывать комплексы включения, в которых свойства молекул-«гостей» могут быть значительно изменены. Это свойство лежит в основе широкого использования циклодекстринов во многих промышленных технологиях и аналитических методах. Способность циклодекстринов селективно образовывать комплексы включения с молекулой-«гостем» является функцией двух ключевых факторов. Первый – стерический фактор, который зависит от соотношения размера полости циклодекстрина размеру молекулы «гостя» или от определенных ключевых функциональных групп «гостя». Вторым фактором являются термодинамические критерии взаимодействия между различными компонентами системы (циклодекстрин, «гость», растворитель). Большинство исследований межмолекулярных взаимодействий посвящено изучению процессов селективного распознавания в водных растворах. Различное влияние воды и неводных растворителей на молекулярное комплексообразование предполагает возможность использования смешанного растворителя для получения молекулярных комплексов с заданной устойчивостью и энтальпией реакций, что, в свою очередь, повлияет на селективную способность макроциклов.

В данной работе методом изотермической калориметрии титрования изучены реакции образования молекулярных комплексов включения QCT с HP- β -CD и Rut с HP- β -CD в водно-этанольном растворителе переменного состава. Метод изотермической калориметрии титрования является в настоящее время единственным, позволяющим одновременно определять все термодинамические параметры комплексообразования: константу устойчивости комплексов, изменение энергии Гиббса и энтальпии комплексообразования, вклад энтропии в изменение энергии Гиббса реакции.

Термохимические эксперименты были проведены на калориметре TAM III (TA Instruments) с модулем титрования, снабженным реакционной ячейкой объемом 20 мл, и предназначенным для проведения экспериментов по исследованию взаимодействий в жидких средах в изотермическом режиме.

Очень низкая растворимость рутина не позволила создать оптимальные концентрационные условия для проведения калориметрических экспериментов для совместного определения устойчивости комплекса и энтальпии комплексообразования в воде. Значения $\lg K$ [Rut \subset HP- β -CD], полученные в данной работе в растворителях состава 0.033, 0.05 и 0.10 мольных долей EtOH являются несколько завышенным, по сравнению со значениями $\lg K$, полученными ранее методом растворимости. Погрешность расчета константы устойчивости из калориметрических данных велика и обусловлена особенностями совместного определения $\lg K$ и ΔH комплексообразования по данным калориметрического титрования.

Табл. 1. Термодинамические параметры реакции комплексообразования [Rut \subset HP- β -CD] в водно-этанольном растворителе при T = 298.15 K

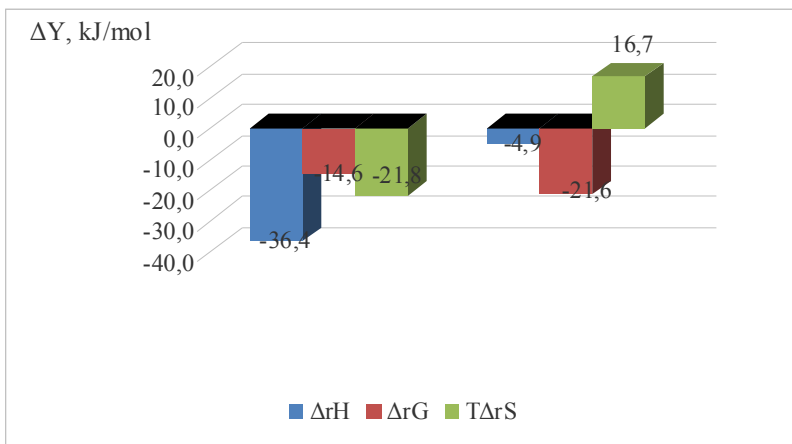
X(EtOH), м.д.	$\lg K$	$-\Delta_r H$, кДж/моль	$-\Delta_r G$, кДж/моль	$\Delta_r S$, Дж/моль K
0.00	2.47 [1] 2.45 [2] 2.59 [3] 2.69 [4] 2.7 [5]	36.4 [5]	14.1 [1] 13.9 [2] 14.8 [3] 15.3 [4] 15.3 [5]	-73.1 [5]
0.016	2.26 [1]		12.9 [1]	
0.033	2.03 [1] 2.87	22.00	11.6 [1] 16.4	-18.8
0.05	3.3	16.0	19.0	10.3
0.051	1.83 [1]		10.4 [1]	
0.10	2.7	11.0	15.3	15.1

Константы устойчивости комплексов включения, образованных HP- β -CD с рутином и кверцетином в водно-этанольных растворителях, полученные нами ранее и представленные другими научными группами, свидетельствуют о понижении устойчивости комплексов при переходе от воды к водному этанолу. Полученные в данной работе значения $\lg K$ [Rut \subset HP- β -CD] также уменьшаются с ростом содержания этанола в растворителе.

Табл. 2. Термодинамические параметры реакции комплексообразования [QCT \subset HP- β -CD] в водно-этанольном растворителе при T = 298.15 K [6]

X(EtOH), м.д.	lgK	$-\Delta_r H_r$, кДж/моль	$-\Delta_r G_r$, кДж/моль	$\Delta_r S_r$, Дж/моль К
0.00	3.8	4.9	21.6	56.1
	3.4			
0.05	3.7	7.6	20.9	44.4
	3.5			
0.10	3.6	7.3	20.6	44.8
	3.3			

Несмотря на некоторую несогласованность литературных значений констант устойчивости комплексов полифенолов с HP- β -CD, в воде и в водно-этанольных растворителях сохраняется соотношение $\lg K[\text{QCT} \subset \text{HP-}\beta\text{-CD}] > \lg K[\text{Rut} \subset \text{HP-}\beta\text{-CD}]$. Молекула рутина отличается от молекулы кверцетина наличием двух глюкопиранозных звеньев. Структурные различия этих молекул определяют различную устойчивость образованных ими молекулярных комплексов с HP- β -CD. Вероятно, глюкопиранозные остатки образуют водородные связи с гидроксильными группами внешней поверхности HP- β -CD и препятствуют включению полифенольного фрагмента молекулы Rut в гидрофобную полость HP- β -CD.



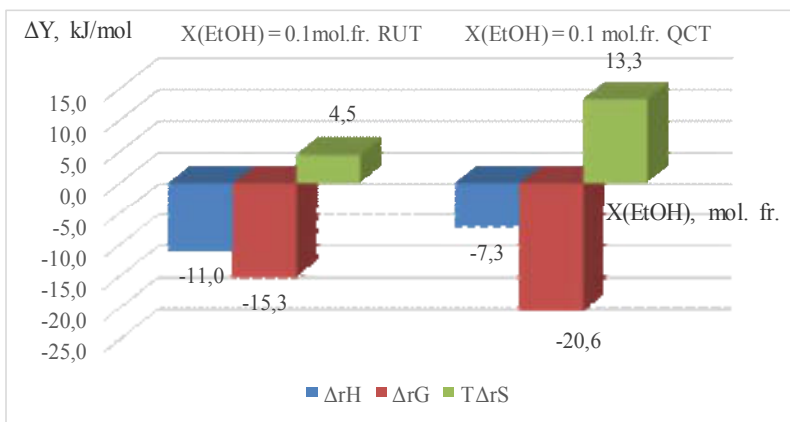
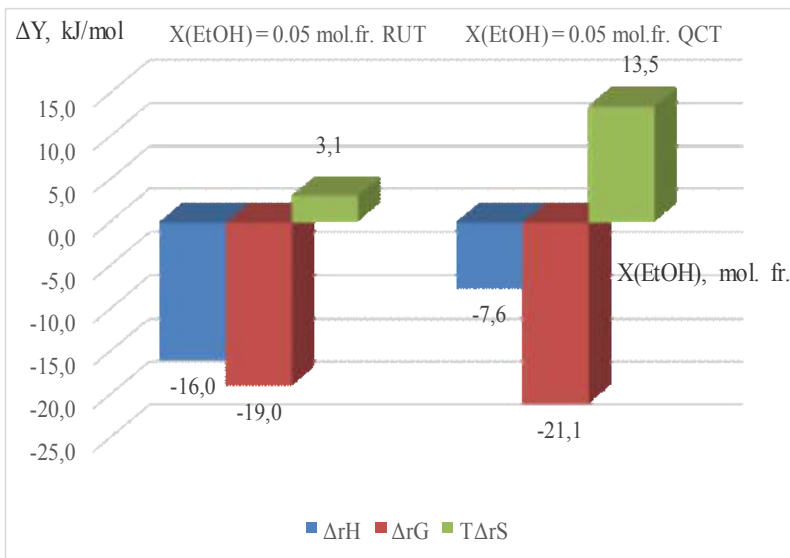


Рис. 2. Анализ энтропийных и энтальпийных вкладов в изменение энергии Гиббса реакции образования комплексов [Rut-HP-β-CD] и [QCT-HP-β-CD].

Анализ энтальпийных и энтропийных вкладов в изменение энергии Гиббса реакции образования комплексов [Rut-HP-β-CD] и [QCT-HP-β-CD] представлен на рисунке 2. Комплексообразование Rut с HP-β-CD в воде и в водно-этанольных растворителях контролируется энтальпийный фактором. Причем в воде и в растворителе состава 0.033

мол.доли этанола энтропийная составляющая изменения энергии Гиббса комплексообразования имеет отрицательные значения. Рост концентрации этанола в растворителе сопровождается ростом положительных значений изменения энтропии реакции образования [Rut \subset HP- β -CD] и уменьшением экзотермичности комплексообразования. В результате устойчивость комплекса [Rut \subset HP- β -CD] уменьшается.

В водно-этанольных растворителях для комплекса [QCT \subset HP- β -CD] энтропийный вклад больше, чем для комплекса [Rut \subset HP- β -CD]. Таким образом, можно предположить, что рост положительных значений энтропии вызван увеличением числа свободных молекул в растворе в результате более интенсивной десольватации QCT в водно-этанольных растворителях, чем в случае с Rut. Возможно, что глюкопиранозные фрагменты молекулы рутина усиливают его гидрофильные способности.

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования проект FZZW-2020-0009. Используются ресурсы Центра коллективного пользования научным оборудованием ИГХТУ (при поддержке Минобрнауки России, соглашение № 075-15-2021-671).

Список литературы

1. Pham T.L., Usacheva T.R., Kuz'mina I.A., Nguyen T.N., Thai H., Volkova M.A., Le H.K., Nguyen T.D., Volynkin V.A., Tran D.L./ Effect of cyclodextrin types and reagents solvation on the stability of complexes between β -cyclodextrins and rutin in water-ethanol solvents // Journal of Molecular Liquids. 2020. V. 318. 114308. DOI: 10.1016/j.molliq.2020.114308.
2. Miyake K., Arima H., Hirayama F., Yamamoto M., Horikawa T., Sumiyoshi H., Noda S., Uekama K. Improvement of Solubility and Oral Bioavailability of Rutin by Complexation with 2-Hydroxypropyl- β -cyclodextrin // Pharmaceutical Development and Technology. 2000. V. 5. I. 3. P. 399-407. DOI: 10.1081/pdt-100100556.
3. Nguyen T.A., Liu B., Zhao J., Thomas D.S., Hook J.M. An investigation into the supramolecular structure, solubility, stability and antioxidant activity of rutin/cyclodextrin inclusion complex *Food Chemistry*. 2013. V. 136. N 1. P. 186–192. DOI: 10.1016/j.foodchem.2012.07.104.
4. Savic I.M., Savic-Gajic I.M., Nikolic V.D., Nikolic L.B., Radovanovic B.C., Milenkovic-Andjelkovic A. Enhancement of solubility and photostability of rutin by complexation with β -cyclodextrin and (2-hydroxypropyl)- β -cyclodextrin // Journal of Inclusion Phenomena and

Macrocyclic Chemistry. 2016. V. 86. P. 33–43. DOI: 10.1007/s10847-016-0638-8

5. Shuang Sh.-m., Pao J.-h., Guo S.-y., Cai M.-y., Liu Ch.-s. Fluorescence Study on The Inclusion Complexes of Rutin with β -Cyclodextrin, Hydroxypropyl- β -cyclodextrin and γ -Cyclodextrin // *Analytical Letters*. 1997. V. 30. N. 12. P. 2261–2270. DOI:10.1080/00032719708001737
6. Usacheva T.R., Kabirov D.N., Beregova D.A., Gamov G.A., Sharnin V.A., Biondi M., Mayol L., D’Aria F., Giancola C. Thermodynamics of complex formation between hydroxypropyl-bcyclodextrin and quercetin in water–ethanol solvents at T = 298.15 K // *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 2019. V. 138. P. 417–424. DOI: 10.1007/s10973-019-08136-5

УДК 541.49

ТЕРМОДИНАМИКА КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ 18-КРАУН-6 С L-КАРНОЗИНОМ

Усачева Т.Р., Сатурина Е.В., Крутова О.Н.

Ивановский государственный химико-технологический университет
oxt@isuct.ru

Методом изотермической калориметрии титрования изучены реакции молекулярного комплексообразования L-карнозина (L-Carn) с краун-эфиром 18-краун-6 (18К6) в воде при $T = 298.15$ К. Из термохимических данных рассчитаны термодинамические параметры реакции образования молекулярного комплекса [L-Carn 18К6]. Анализ результатов показывает, что наличие в структуре L-Carn гистидинового фрагмента приводит к повышению устойчивости молекулярного комплекса L-Carn с 18К6 и к уменьшению экзотермичности комплексообразования по сравнению с комплексообразованием аланина с 18К6.

Ключевые слова: калориметрия, пептиды, термодинамические параметры комплексообразования, растворы, краун-эфир 18-краун-6.

THERMODYNAMICS OF THE COMPLEX FORMATION OF 18-CROWN-6 WITH L-CARNOSINE

Usacheva T.R., Saturina E.V., Krutova O.N.

Ivanovo State University of Chemistry and Technology

The reaction of molecular complex formation of L-carnosine (L-Carn) with crown ether 18-crown-6 (18C6) in water at $T = 298.15$ K was studied by isothermal titration calorimetry. Thermodynamic parameters of the reaction of the complex formation reaction were obtained. An analysis of the results shows that the histidine fragment in the structure of L-Carn leads to an increase in the stability of the molecular complex of L-Carn with 18C6 and to a decrease in the exothermicity of complexation compared to the complexation of alanine with 18C6.

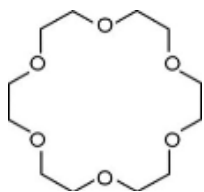
Keywords: calorimetry, peptides, thermodynamic parameters of complex-formation, solutions, crown ether 18-crown-6

Краун-эфиры представляют собой макроциклические полиэферы, способные образовывать комплексы «гость-хозяин». Все известные направления использования краун-эфиров основаны на их уникальной способности к избирательному комплексообразованию с катионами и нейтральными молекулами [1-3]. Краун-эфиры нашли широкое применение в химии белков, благодаря способности легко связывать положи-

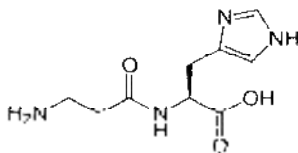
тельно заряженные боковые цепи аминокислот. Выбор молекул "гостей" макромолекулами-хозяевами обуславливается принципом комплементарности и составляет основу протекания многих биохимических процессов, таких как ферментативный катализ, мембранный транспорт, взаимодействия антиген-антитело. Принцип «молекулярного узнавания» является определяющим при использовании краун-соединений и их производных для разделения биомолекул (например, аминов и аминокислот, дипептидов) и для создания новых комплексных соединений, обладающих уникальными свойствами. Такие соединения в литературе часто называют молекулярными комплексами. Именно способность к селективному распознаванию ионов и молекул открывает обширные перспективы практического применения краун-эфиров в различных областях химии, техники, биологии и медицины [5-7].

Изучение модельных биологических процессов «гость-хозяин» между дипептидами и краун-эфирами позволяет понять природу молекулярного распознавания в живых системах. Поэтому комплексное физико-химическое исследование природы, механизма и термодинамики взаимодействий широкого ряда биомолекул с макроциклическими лигандами, является актуальным как с точки зрения развития химии супрамолекулярных соединений, так и приоритетных направлений биохимии, биотехнологии, фармакологии.

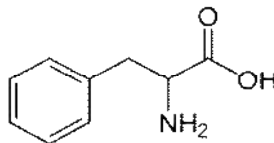
В связи с этим, целью данной работы являлось получение термодинамических параметров реакции образования молекулярного комплекса L-карнозина (L-Carn) с краун-эфиром 18-краун-6 (18K6) в воде при $T = 298.15$ К. Выбор L-карнозина в качестве объекта исследования обусловлен тем, что это соединение содержит структурные элементы, что делает его удобной транспортной формой для переноса фармакофорных групп [8]. L-Carn - дипептид, состоящий из остатков аминокислот β -аланина и гистидина. Проведено сравнение полученных в данной работе результатов с термодинамическими параметрами комплексообразования 18K6 с L,D- α -аланином и L-фенилalaniном, представленными в литературе [9]. Структурные формулы 18K6 и аминокислот представлены на рис. 1.



18-краун-6



L- карнозин



L-фениланин

0.02030 моль/л, объем раствора 18К6 составлял 11,036 мл. В шприце находился раствор L-Carn с начальной концентрацией 0.19750 моль/л. В отдельных опытах был измерен тепловой эффект разведения раствора L-Carn в воде ($Q_{\text{разв}}$), который учитывался по при определении теплового эффекта комплексообразования ($Q_{\text{компл}}$):

$$Q_{\text{компл}} = Q_{\text{см}} - Q_{\text{разв}} \quad (2).$$

Примеры термограмм калориметрических экспериментов представлены на рис. 2. Пример концентрационных условий проведения калориметрического титрования и измеренные тепловые эффекты взаимодействий 18К6 с L-Carn представлены в таблице 1. Константа устойчивости, изменение энтальпии, энтропии и энергии Гиббса реакции образования молекулярного комплекса 18К6 с L-Carn были рассчитаны из данных калориметрических титрований по программе TAM Assistant фирмы TA Instruments. Термодинамические параметры реакции образования комплекса [L-Carn 18К6], полученные в данной работе, и литературные значения термодинамических параметров комплексообразования D,L- α -аланина и L-фенилаланина [9] представлены в табл. 2. Анализ результатов показывает, что наличие в структуре L-Carn гистидинового фрагмента приводит к повышению устойчивости молекулярного комплекса L-Carn с 18К6 и уменьшению экзотермичности комплексообразования. Отличием является также положительное значения энтропийного вклада в изменение энергии Гиббса реакции образования [L-Carn 18К6].

Ранее в [9] было изучено влияние водно-органических растворителей на устойчивость, энтальпию и энтропию реакций молекулярного комплексообразования краун-эфира 18-краун-6 с глицил-глицил-глицином, глицином, аланином и L-фенилаланином. Было установлено, что молекулярное комплексообразование краун-эфиров с аминокислотами и пептидами в воде обычно характеризуется низкой устойчивостью комплексов и низкой экзотермичностью комплексообразования. Добавки соразработителя к воде приводят к росту устойчивости комплексов и к увеличению экзотермичности реакций. В водных растворах комплексообразование L-Carn с 18К6 не является исключением: устойчивость молекулярных комплексов и экзотермичность процессов незначительны.

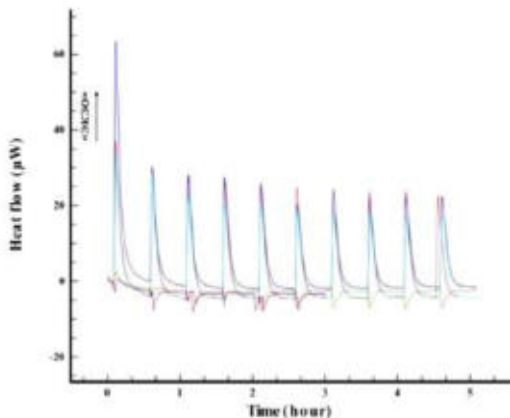


Рис.2. Термограммы тепловых эффектов смешения 18К6 с L-Carn (в ячейке-18К6, $C^0=0.02030$ моль/л), в шприце-L-Carn, $C^0=0.19750$ моль/л) («экзо»-эффект) и корректировочных экспериментов по разведению раствора L-Carn в воде («эндо»-эффект).

Табл.1. Концентрационные условия проведения calorиметрического титрования, измеренные тепловые эффекты смешения раствора 18К6 с раствором L-Carn ($Q_{см}$) и тепловые эффекты комплексообразования ($Q_{компл}$) в воде при $T=298.15K$ (18К6 в ячейке, L-Carn в шприце)

$C(18K6) \cdot 10^3$, моль/л	$C(L-Carn) \cdot 10^3$, моль/л	$Q_{см}$ мДж	$Q_{компл}$ мДж
20.25	4.46	25.61	24.75
20.21	8.91	17.05	17.18
20.16	13.33	13.63	14.71
20.12	17.74	12.74	13.15
20.07	22.12	11.35	12.65
20.03	26.48	10.71	11.86
19.98	30.83	10.69	11.80
19.94	35.16	10.04	10.86
19.85	39.46	9.89	11.09
19.81	43.75	9.26	10.55

Табл. 2. Термодинамические параметры реакций образования молекулярных комплексов 18К6 с L-карнозином, D,L- α -аланином и L-фенилаланином в воде при T=298.15K

	$\lg K$	ΔG , кДж/моль	ΔH , кДж/моль	$T\Delta S$, кДж/моль
[L-Carn 18K6]	0.7	-4.0	-2.9	1.1
[Ala 18K6], [9]	0.32	-1.8	-7.7	-5.9
[Phe 18K6], [9]	0.23	-1.31	-12.56	-14.61

Можно предположить, что в водно-органических растворителях устойчивость комплексов и экзотермичность комплексообразования L-Carn с 18К6 будут возрастать с ростом содержания соразтворителей за счет десольватации реагентов.

Работа выполнена в НИИ Термодинамики и кинетики химических процессов Ивановского государственного химико-технологического университета при финансовой поддержке РФФИ и Ивановской области в рамках научного проекта № 20-43-370012. Исследование проводилось с использованием ресурсов Центра совместного использования научного оборудования ISUCT (при поддержке Министерства науки и высшего образования России, грант № (075-15-2021-671).

Список литературы

1. Лен, Ж–М. Супрамолекулярная химия. Концепции и перспективы / Ж–М Лен. Н.: Наука, 1998. 333 с.
2. Педерсен К.Д., Френсдорф К.Д. Макроциклические полиэфиры и их комплексы // Усп Химии. 1973. Т. 42, № 3. С. 492–510.
3. Крам Д. Получение молекулярных комплексов типа «гость–хозяин» // Новое в жизни, науке и технике. Сер. Химия. М.: Знание, 1989. № 1. С. 3–36.
4. Zimnicka M.M. Crown ethers as shift reagents in peptide epimer differentiation –conclusions from examination of ac-(H)FRW-NH₂ peptide sequences // International J for Ion Mobility Spectrometry. 2020. V. 23 P. 177–188
5. Gomaа E.A., Al-Jahdali B.M. Association of Cu(NO₃)₂ with kryptofix-221 in mixed (MeOH-DMF) solvents at different temperatures //American J Fluid Dynamics, 2011.V.1.P. 4–8.
6. Хираока М. Краун-соединения. М.: Мир, 1986. 363 с.
7. Стив Дж.В., Этвуд Дж.Л. Супрамолекулярная химия. Пер. с англ. в 2 т. / Под ред. Цивадзе А.Ю. М.: ИКЦ Академкнига. 2007. Т. 1. 480 с.

8. Buschmann H.J., Schollmeyer E. A Test reaction from macrocyclic chemistry for calorimetric titrations // *Thermochim Acta*. 1999. V. 333. № 1. P. 49–53.
9. Усачева Т.Р., Шарнин В.А. Термодинамика молекулярного комплексообразования «гость-хозяин» в неводных средах на примере взаимодействия аминокислот и краун-эфиров // *Известия Академии наук. Серия химическая*. 2015. №11. С.2536-2544.
10. Wadso, I., Goldberg, R.N. Standards in isothermal microcalorimetry (IUPAC Technical Report) // *Pure Appl Chem*. 2001. V.73. №10. P.1625–1639.

УДК 544.18:615.31

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРНЫХ ОСОБЕННОСТЕЙ МОЛЕКУЛЫ L-КАРНОЗИНА

Луканов М.М., Белова Н.В., Павлова Э.А.

Ивановский государственный химико-технологический университет
belova@isuct.ru

В рамках теории функционала электронной плотности (вариант B3LYP/6-31G**) выполнен конформационный анализ для молекулы L-карнозина (L-Carn). Для трех устойчивых конформеров в приближении M062X/ aug-cc-pVTZ получены геометрические параметры и выполнен анализ распределения электронной плотности в рамках метода QTAIM, а также схемы NBO.

Ключевые слова: L-карнозин, квантово-химические расчеты, теория функционала плотности, конформационный анализ.

QUANTUM-CHEMICAL INVESTIGATION OF L-CARNOSINE STRUCTURE CHARACTERISTICS

Lukanov M.M., Belova N.V., Pavlova E.A.

A conformational analysis was performed for the L-carnosine (L-Carn) molecule in terms of the electron density functional theory (B3LYP/6-31G** approach). For three stable conformers of L-Carn the geometric parameters were obtained. The electron density distribution analysis has been performed by QTAIM method, as well as in the terms of NBO scheme using M062X/ aug-cc-pVTZ approximation.

Keywords: L-carnosine, quantum chemical calculations, density functional theory, conformational analysis.

Введение

L-карнозин (L-carn) - дипептид, состоящий из остатков аминокислот β -аланина и гистидина (рис. 1).

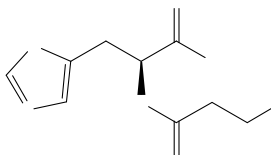


Рис. 1. Структурная формулы молекулы L-Carn (представлена нумерация для всех атомов кроме водородов)

Он был открыт в 1900 году В. С. Гулевичем в мясном экстракте [1] и стал первым открытым биогенным пептидом. С. Е. Северин, ученик В.С. Гулевича, в 1952 году выяснил функцию мышечных дипептидов: при добавлении карнозина к раствору, в котором находилась изолированная мышца лягушки, она под воздействием электрического заряда приобретает способность работать часами без утомления. Этот опыт в дальнейшем вошел в физиологию как «феномен Северина». После измерения всех параметров стало ясно, что в присутствии карнозина мышца в состоянии накапливать большие количества лактата. Спустя 30 лет после открытия феномена Северина его опыт был повторен за рубежом с использованием ТРИС-буфера. Было описано колоссальное увеличение работоспособности мышц под действием этого вещества. Этот феномен объяснили буферным эффектом L-Carn и способностью его связывать протоны образующейся молочной кислоты. Таким образом, вследствие высокой биологической активности карнозина, изучение его свойств, а также создание структур на основе L-Carn является важной задачей в молекулярной биологии и биохимии. Также L-Carn может быть удобным объектом исследования при изучении модельных систем по типу «гость-хозяин», механизм образования которых является ключевым фактором в понимании многих физико-химических процессов в биосистемах.

Детали квантово-химических расчетов

Квантово-химические расчеты выполнялись в рамках теории функционала электронной плотности с использованием программного пакета GAUSSIAN 16 [2]. Визуализацию полученных результатов выполняли с помощью программы ChemCraft [3]. Конформационные особенности L-Carn исследовали путем сканирования поверхности потенциальной энергии (ППЭ) в приближении V3LYP/6-31G** относительно различных торсионных углов с шагом в 10° при оптимизации всех остальных геометрических параметров молекулы. Для стационарных точек ППЭ выполнялась полная оптимизация параметров и расчет частот колебаний с целью установления вида стационарной точки (с использованием функционала MO62X с базисными наборами aug-cc-pVTZ). Изучение распределения электронной плотности в молекуле проводилось в рамках квантовой теории «Атомы в молекулах» [4], реализованной в программе AIMALL [5], а также с помощью анализа натуральных орбиталей с использованием программы NBO 5.G [6], входящей в состав программного комплекса PC GAMESS [7].

Результаты квантово-химических расчётов для L-Carn

Для установления устойчивых ядерных конфигураций L-Carn проводилось релаксированное сканирование ПЭВ вдоль линейной части молекулы ($N_5-C_{10}-C_9-C_8-C_8-N_4-C_{11}-C_{12}-C_{15}-N_7$, рис. 1), результаты которого представлены на рис.2.

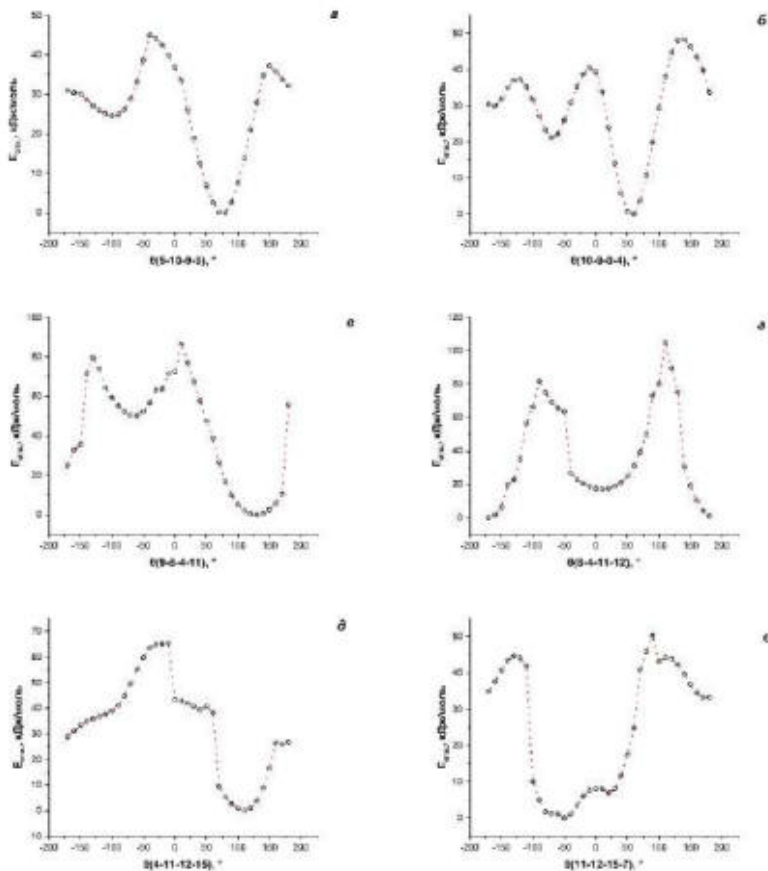


Рис.2. Зависимость относительной энергии ($E_{отн.}$) молекулы карнозина от значений одного из торсионных углов (*а* – $\theta_{5-10-9-8}$, *б* – $\theta_{10-9-8-4}$, *в* – $\theta_{9-8-4-11}$, *г* – $\theta_{8-4-11-12}$, *д* – $\theta_{4-11-12-15}$, *е* – $\theta_{11-12-15-7}$) при фиксированных значениях остальных пяти

Можно отметить, что представленные на рис.2 графики, которые не являются периодическими функциями, характеризуются сложной

формой. Это может быть обусловлено тем, что при изменении торсионных углов в молекуле образуются одни и разрываются другие водородные связи. В случае $\theta_{4-11-12-15}$ вследствие сложной формы зависимости $E_{\text{отн}}$ от значения соответствующего торсионного угла сложно выделить несколько областей, отвечающих локальным минимумам, поэтому можно считать в этом случае наличие одного глобального минимума (рис.2 д). В остальных случаях минимальные значения барьеров внутреннего вращения составляют 20.40, 7.27, 29.43, 64.69 и 1.10 кДж/моль для $\theta_{5-10-9-8}$, $\theta_{10-9-8-4}$, $\theta_{9-8-4-11}$, $\theta_{8-4-11-12}$ и $\theta_{11-12-15-7}$ соответственно. Сравнивая данные значения с энергией теплового кванта ($RT = 2.48$ кДж/моль), можно было бы заключить, что лишь в случае $\theta_{11-12-15-7}$ возможно свободное внутреннее вращение с изменением соответствующего торсионного угла при комнатной температуре (с 20° до -50°). Однако обратный переход (с -50° до 20°) требует затрат энергии, равной 8.03 кДж/моль, что уже выше RT примерно в 3 раза. Таким образом, можно полностью исключить свободное внутримолекулярное вращение в L-Carn с изменением рассмотренных торсионных углов при комнатной температуре.

В результате проведенного конформационного поиска были выявлены три конформационные формы молекулы L-Carn (рис.3, табл.1). Отсутствие мнимых частот характеризует данные ядерные конфигурации как истинные минимумы на ППЭ.

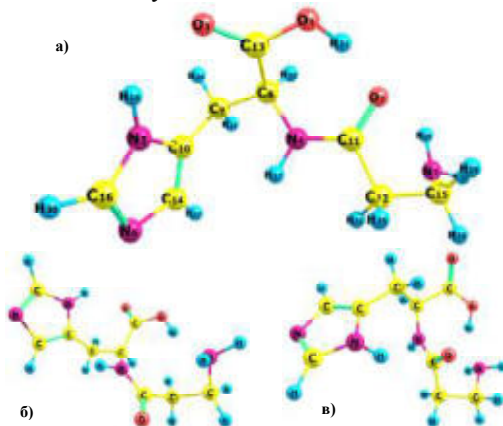


Рис. 3. Устойчивые конформеры L-carn: а) конформер 1, б) конформер 2, в) конформер 3.

Отметим, что относительная энергия глобального минимума ППЭ (конформер 1) значительно ниже энергии двух других конформеров,

что указывает на существование молекул L-Carн в свободном состоянии преимущественно в виде одного конформера.

Табл.1. Энергетические и структурные характеристики устойчивых конформеров молекулы L-carн

Конформер	$\Delta E^a)$	$\theta_1^{б)}$	θ_2	θ_3	θ_4	θ_5	θ_6
1	0.0	70.5	49.7	158.2	-174.4	165.3	-62.4
2	16.8	74.7	58.7	137.8	11.3	115.3	-48.3
3	21.4	90.4	-42.1	-56.0	-167.2	105.6	-58.0

^{a)} Относительная энергия в кДж/моль (M062X/ aug-cc-pVTZ)

^{б)} Величины торсионных углов (в градусах): θ_1 ($N_5-C_{10}-C_9-C_8$), θ_2 ($C_{10}-C_9-C_8-N_4$), θ_3 ($C_9-C_8-N_4-C_{11}$), θ_4 ($C_8-N_4-C_{11}-C_{12}$), θ_5 ($N_4-C_{11}-C_{12}-C_{15}$), θ_6 ($C_{11}-C_{12}-C_{15}-N_7$)

Для конфигурации карнозина, отвечающей глобальному минимуму на ППЭ, был проведен анализ распределения электронной плотности. В табл.2 приведены величины зарядов на атомах, полученные в рамках трех различных схем (по Малликену, натуральные NPA заряды, заряды в рамках теории «Атомы в молекулах» - QTAIM).

Табл.2. Анализ атомных заселённостей (заряды на атомах) (M062X/aug-cc-pVTZ)

Атом	Заряд по Малликену	NPA	QTAIM
O ₁	-0.666	-0.691	-1.242
O ₂	-0.886	-0.704	-1.254
O ₃	-0.884	-0.628	-1.238
N ₄	-0.256	-0.626	-1.242
N ₅	-0.288	-0.538	-1.292
N ₆	-0.724	-0.475	-1.169
N ₇	-0.690	-0.860	-1.042
C ₈	0.230	-0.129	0.369
C ₉	-0.576	-0.422	0.082
C ₁₀	0.967	0.066	0.336
C ₁₁	0.472	0.721	1.497
C ₁₂	-0.447	-0.483	0.032
C ₁₃	0.617	0.819	1.716
C ₁₄	-0.264	-0.100	0.417
C ₁₅	-0.168	-0.191	0.409
C ₁₆	-0.790	0.189	1.061
H ₁₇	0.661	0.420	0.435
H ₁₈	0.210	0.450	0.489

H ₁₉	0.183	0.368	0.369
H ₂₀	0.063	0.361	0.348
H ₂₁	0.351	0.521	0.678
H ₂₂	0.398	0.233	0.049
H ₂₃	0.205	0.229	0.019
H ₂₄	0.218	0.242	0.041
H ₂₅	0.284	0.234	0.021
H ₂₆	0.221	0.227	0.022
H ₂₇	0.468	0.204	0.034
H ₂₈	0.325	0.192	-0.005
H ₂₉	0.219	0.179	-0.007
H ₃₀	0.544	0.194	0.066

Заряды на атомах, определенные в рамках топологической теории, представляются наиболее «адекватными» с позиции шкалы электроотрицательностей атомов. Так, заряды на атомах C₁₅ и C₉ оказываются отрицательными в схемах по Малликену и NPA, в то время как по QTAИМ они имеют положительные значения. Атом C₁₅ связан с более электроотрицательным атомом азота, что должно приводить к положительному значению заряда. Высокие отрицательные величины зарядов на атомах азота и кислорода, а также значительные положительные заряды на атомах водорода H₁₇-H₂₁ способствуют образованию внутримолекулярных водородных связей, наличие которых было выявлено с помощью теории QTAИМ. В рамках данной теории для основного конформера **1** было обнаружено наличие трех критических точек, отвечающих внутримолекулярным водородным связям: N₇-H₁₉...O₂, O₁-H₂₁...O₂ и N₅-H₁₈...O₃ (рис. 4, табл. 3).

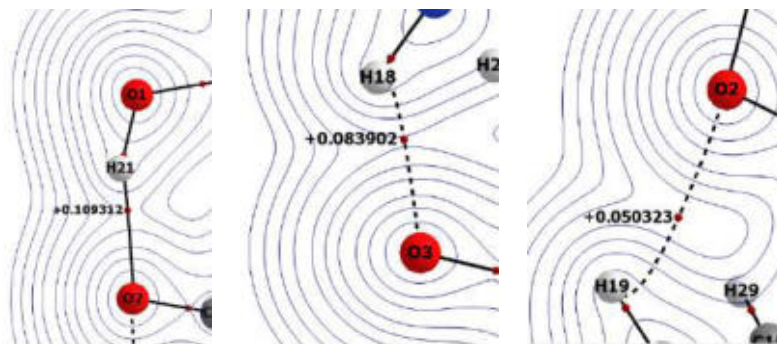


Рис. 4. Критические точки, характеризующие водородные связи в молекуле карнозина (представлена карта распределения электронной плотности, для критических точек указаны значения лапласиана)

Табл.3. Топологические характеристики водородных связей в критических точках (3,-1) (M062X/aug-cc-pVTZ)

Связь	r_c , Å	ρ , а.е.	$\nabla^2\rho$, а.е.	λ_1 , а.е.	λ_2 , а.е.	λ_3 , а.е.	ϵ
H ₁₉ -O ₂	2.412	0.012	0.050	-0.009	-0.005	0.064	0.886
H ₂₁ -O ₂	1.711	0.045	0.109	-0.080	-0.079	0.269	0.012
H ₁₈ -O ₃	2.081	0.019	0.084	-0.022	-0.020	0.126	0.132

Примечание: ρ – значение функции электронной плотности, $\nabla^2\rho$ – значение лапласиана функции электронной плотности, $\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3$ – собственные значения гессиана функции электронной плотности, ϵ – параметр эллиптичности связи

Критические точки лежат на линиях связи водород-гетероатом, указывая на то, что данные атомы являются непосредственно связанными. Параметры эллиптичности составляют отличные от нуля значения, что указывает на асимметрию распределения электронной плотности в поперечном сечении для этих связей, что может быть обусловлено взаимным влиянием связей. Как можно отметить, водородная связь O₁-H₂₁...O₂ является наиболее сильной, т.к. значение электронной плотности в соответствующей критической точке максимально, а лапласиан $\nabla^2\rho$ имеет наименьшее значение. Это отражается в наименьшей длине данной водородной связи.

Анализ распределения электронной плотности в рамках схемы NBO позволил установить дополнительные стабилизирующие эффекты для основного конформера карнозина. В табл. 4 приведены некоторые величины энергий донорно-акцепторного взаимодействия натуральных орбиталей, которые показывают, что в молекуле высоки эффекты π -сопряжения внутри имидазольного и карбоксильного фрагментов. Это объясняет планарное геометрическое расположение ядер в данных заместителях.

Табл.4. Анализ матрицы Фока в теории возмущения второго порядка в базисе NBO-орбиталей (M062X/aug-cc-pVTZ)

Донорная NBO	Акцепторная NBO	$E^{(2)}$, ккал/моль
lp(N4)	$\pi^*(O2-C11)$	92.8
lp(O1)	$\pi^*(O3 - C13)$	68.5
lp(N5)	$\pi^*(N6 - C16)$	64.7
lp(N5)	$\pi^*(C10 - C14)$	48.2
$\pi(N6 - C16)$	$\pi^*(C10 - C14)$	26.9

Отметим, что, согласно кристаллографическим данным [8], L-Carn в кристалле существует в форме цвиттер-иона. Например, в случае изучения модельной супрамолекулярной системы 18-краун-6 с L-Carn образование молекулярных комплексов принято представлять в соответствии со схемой (рис.5), где карнозин существует в цвиттер-ионной форме.

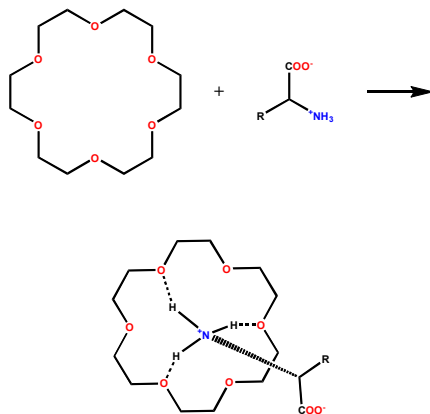


Рис. 5. Образование супрамолекулярного комплекса 18-краун-6 с L-Carn за счёт трёх межмолекулярных водородных связей

Предпринятая нами оптимизация цвиттер-иона L-Carn привела к значению относительной энергии 276.0 кДж/моль (M062X/aug-сс-rVTZ), что существенно выше энергии нейтральной молекулы. Очевидно, существование цвиттер-иона в кристаллической фазе обусловлено межмолекулярными взаимодействиями и особенностями кристаллической упаковки. В свободном состоянии данная форма является энергетически менее выгодной.

Таким образом, в результате квантово-химических расчетов установлено, что в свободном состоянии карнозин существует преимущественно в виде конформера, устойчивость которого обусловлена наличием трех внутримолекулярных водородных связей, а также эффектами π -сопряжения внутри имидазольного и карбоксильного фрагментов.

Список литературы и ресурсов

1. Броуде Л. М., Дервиз Г. В., Северин С. Е. Академик Владимир Сергеевич Гулевич (1867—1933) // Биохимия. 1968. Т. 33. № 2. С. 195—202.

2. Gaussian 16, Revision C.01, Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Scalmani, G.; Barone, V.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Li, X.; Caricato, M.; Marenich, A. V.; Bloino, J.; Janesko, B. G.; Gomperts, R.; Mennucci, B.; Hratchian, H. P.; Ortiz, J. V.; Izmaylov, A. F.; Sonnenberg, J. L.; Williams-Young, D.; Ding, F.; Lipparini, F.; Egidi, F.; Goings, J.; Peng, B.; Petrone, A.; Henderson, T.; Ranasinghe, D.; Zakrzewski, V. G.; Gao, J.; Rega, N.; Zheng, G.; Liang, W.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Vreven, T.; Throssell, K.; Montgomery, J. A., Jr.; Peralta, J. E.; Ogliaro, F.; Bearpark, M. J.; Heyd, J. J.; Brothers, E. N.; Kudin, K. N.; Staroverov, V. N.; Keith, T. A.; Kobayashi, R.; Normand, J.; Raghavachari, K.; Rendell, A. P.; Burant, J. C.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Cossi, M.; Millam, J. M.; Klene, M.; Adamo, C.; Cammi, R.; Ochterski, J. W.; Martin, R. L.; Morokuma, K.; Farkas, O.; Foresman, J. B.; Fox, D. J. Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2016.
3. Zhurko G. A., Zhurko D. A. ChemCraft version 1.6 (build 312). version 1.6 (build 312) ed: <http://www.chemcraftprog.com/index.html>.
4. "Atoms in Molecules: A Quantum Theory", R.F.W. Bader, Oxford University Press, Oxford (1990).
5. T.A. Keith, AIMAll, TK Gristmill Software, Overland Park, KS, USA, 2016.
6. E.D. Glendening, J. Badenhoop, K. , A.E. Reed, J.E. Carpenter, J.A. Bohmann, C.M. Morales, F. Weinhold, NBO 5.G., 2004.
7. A.A. Granovsky, PC GAMESS version 7.1 (Firefly), <http://classic.chem.msu.su/gran/firefly/index.html>.
8. Y.Barrans, A.M.Belloq, M.Cotrait, H.Richard // Journal of Molecular Structure, 1976, 30, 225, DOI: 10.1016/0022-2860(76)87002-0.

УДК 543.544:867

**АНАЛИТИЧЕСКИЙ КОНТРОЛЬ СОДЕРЖАНИЯ
СИНТЕТИЧЕСКИХ ВИТАМИНОВ ЖИРОРАСТВОРИМОГО
РЯДА В МИКРОКАПСУЛИРОВАННЫХ ПРЕПАРАТАХ
ДЛЯ СЕЛЬСКОГО ХОЗЯЙСТВА**

Филимонов В.Н.

Новомосковский институт РХТУ им. Д.И.Менделеева
Vladfilimonov2012@yandex.ru

Разработан способ количественного контроля жирорастворимых витаминов А, Е, D₂ и D₃ в микрокапсулированных кормовых препаратах с использованием нормально-фазовой ВЭЖХ экстракта. Методика исключает стадии, вызывающие деструкцию биологически-активных форм, позволяет раздельно определять различные формы витаминов.

Ключевые слова: нормально-фазовая высокоэффективная жидкостная хроматография, жирорастворимые витамины, биологически активные соединения, подвижные фазы, неподвижные фазы, аналитические методики, микрокапсулированные препараты.

**ANALYTICAL CONTROL OF THE CONTENT OF SYNTHETIC
FAT-SOLUBLE VITAMINS IN MICROCAPSULATED PREPARA-
TIONS FOR AGRICULTURE**

Filimonov V.N.

Novomoskovsk Institute of D. Mendeleev University of
Chemical Technology of Russia

A method of quantitative control of fat-soluble vitamins A, E, D₂ and D₃ in microcapsulated feed preparations using normal-phase HPLC extract has been developed. The technique excludes the stages that cause the destruction of biologically active forms, allows you to separately determine different forms of vitamins.

Key words: normal-phase high-performance liquid chromatography, fat-soluble vitamins, biologically active compounds, mobile phases, stationary phases, analytical techniques, microcapsulated preparations.

Качество выпускаемых кормовых смесей (премиксов) для животноводства определяется содержанием в них биологически активных соединений (витаминов).

Разработка унифицированных экспрессных методик определения биологически активных веществ в кормовых смесях и препаратах для животноводства является актуальной задачей аналитического контроля

в биохимии и сельском хозяйстве. Существующие методы - длительны, отличаются многостадийностью пробоподготовки.

Цель данной работы – создание на основе метода высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) простых и надежных методик определения жирорастворимых витаминов (ЖРВ) А, Е, D₂, D₃ в микрокапсулированных кормовых препаратах в условиях, исключающих деструкцию биологически активную форму. Поскольку обычно применяемая для биохимического анализа обращено-фазовая ВЭЖХ требует перевода определяемых форм в соответствующие производные, использован вариант нормально-фазовой ВЭЖХ [1].

Исследования проводили на жидкостном хроматографе фирмы «Цвет» с фотометрическим детектором ($\lambda=254, 365$ нм) на колонке 200×5,4 мм, заполненная суспензионным способом сорбентом Silasorb-600 (LC) зернением 5 мкм, объем анализируемой пробы 10 мкл. Элюент – смесь изопропанола и перегнанного н-гексана. Содержание изопропанола при определении витаминов группы D 10 об.%, в остальных случаях – 0,8 об.%. Оптимальный расход элюента 2 мл/мин выбрали экспериментально. Объекты анализа - микрокапсулированные препараты микровит-А, гранувит-Е, видеин-D₃, гранувит-D₂. Градуировку детектора проводили по растворам сравнения витаминов в н-гексане в диапазоне концентраций, мг/мл: А 0,009-0,29; Е 0,328-8,867; D₂ 0,006-0,088; D₃ 0,007-0,09. Количественные определения проводили методом абсолютной градуировки.

Для предварительного выделения жирорастворимых витаминов из многокомпонентных микрокапсулированных кормовых препаратов предложен экстракционный способ. Эффективность экстракционного извлечения биологически активных форм из препаратов н-гексаном и его смесями с изопропиловым спиртом снижается в присутствии пищевых наполнителей – лактозы, декстрина, казеина, мелассы. Известно, что обработка субстрата диполярными апротонными растворителями устраняет помехи от присутствия примесей. Однако после введения диметилформамида (ДМФА) при экстракции витаминов н-гексаном образуется устойчивая нерасщлаивающаяся эмульсия, препятствующая переводу определяемой формы в органическую фазу. Коэффициенты распределения при этом низки, степень извлечения не превышает 45%. Добавление в экстракционную систему поверхностно-активных нормальных алифатических спиртов C₅ – C₁₀ способствует разрушению эмульсии и росту коэффициентов распределения. Особенно эффективно использование высших спиртов, возможно за счет образования молекулярных комплексов с биологически активными соединениями. Для витаминов А, Е и D₃ лучше использовать смесь н-

гексана и н-децилового спирта с мольной долей полярного компонента соответственно 0,5; 0,35 и 0,1. Экстракция витамина D₂ сопровождается антагонистическим эффектом при добавлении спиртов. Влияние соразтворителей описывается уравнением Сеченова [2]. Константа вытеснения витамина из н-гексана н-дециловым спиртом составляет 1,184. Степень извлечения витаминов при однократной экстракции оптимальным составом растворителя превышает 90% (табл.1), время достижения экстракционного равновесия 2-5 мин. (рис.1).

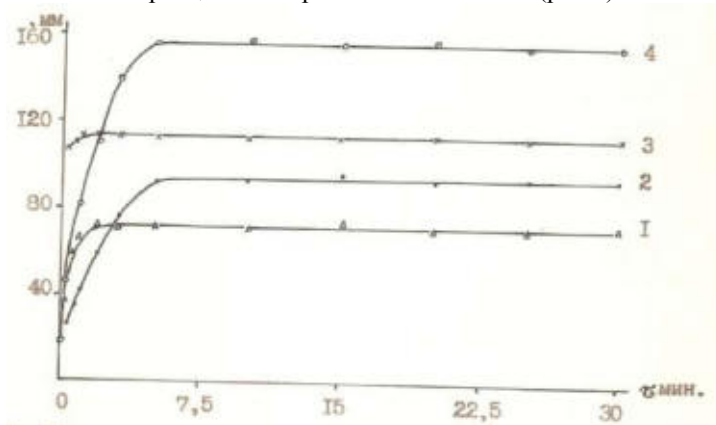


Рис.1. Кинетические кривые экстракции: эргокальциферола (1), α-токоферолаацетата (2), холекальциферола (3), α-ретинилацетата

Условия проведения экстракционного извлечения жирорастворимых витаминов из препаратов представлены в табл. 2.

Экстракционное извлечение витаминов из кормовых микрокапсулированных препаратов использовано при разработке методики количественного определения содержания биологически-активных веществ в препаратах для животноводства.

Методика определения. Навеску микрокапсулированного препарата массой около 0,1г (для витамина Е -0,4г.), взвешенную на аналитических весах, переносят в коническую колбу вместимостью 100 см³ и растворяют в горячей (70-80°С) дистиллированной воде (табл.2). К суспензии препарата приливают ДМФА. После перемешивания добавляют объем смешанного экстрагента. По завершении однократной экстракции содержимое колбы переносят в делительную воронку и отделяют органическую фазу. Водную фазу помещают в коническую колбу, добавляют новую порцию экстрагента, и повторяют процесс экстракции. После проведения необходимого количества экстракций органические вытяжки объединяют и центрифугируют в течение 10 мин.

Таблица 1. Характеристики экстракционного извлечения витаминов

Характеристика	А	Е	D ₂	D ₃
Оптимальное соотношение н-гексан/н-дециловый спирт	1:1	3,5:1	9:0	8:1
Коэффициент синергетности	1,14	1,07	-	0,72
Коэффициент распределения	87,5	46,1	112,0	103,7
Степень извлечения при однократной экстракции, %	95,9	93,0	94,7	96,5
Время достижения экстракционного равновесия, мин.	5	5	2,5	1,5

Условия проведения экстракционного извлечения жирорастворимых витаминов из препаратов представлены в табл. 2.

Экстракционное извлечение витаминов из кормовых микрокапсулированных препаратов использовано при разработке методики количественного определения содержания биологически-активных веществ в препаратах для животноводства.

Таблица 2. Режим экстракционного извлечения ЖРВ

Препарат	Навеска, г.	Условия растворения				Условия экстракции			
		Вода		ДМФА		Объем, мл		Время, мин	число
		Объем, мл	pH	Объем, мл	Время обработки, мин	C ₆ H ₁₄	дециловый спирт		
Микровит-А	0,1	25	5-6	5	3	4,5	4,5	5	2
Грану вит-Е	0,4	25	5-6	3	2	7	2	7	3
Грану вит-D ₂	0,1	10	5-6	25	1	9	0	4	2
Видеин-D ₃	0,1	10	12	20	1	8	1	2	2

4000 об/мин). Верхнюю (органическую) часть центрифугата переносят в градуированные пробирки (емкостью 25 см³) с притертой крышкой. Зафиксировав объем полученного концентрата, отбирают 10 мкл раствора для хроматографирования. Вид хроматограмм экстрактов представлен на рис.2.

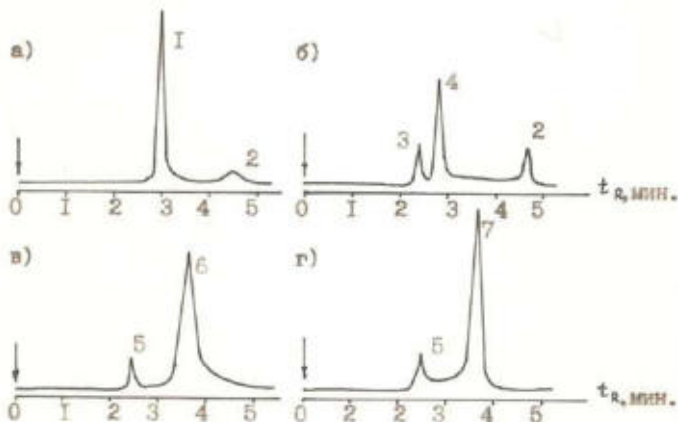


Рис.2. Вид хроматограмм экстрактов из препаратов: микровит-А(а), гранувит-Е (б), гранувит-Д₂ (в), видин-Д₃. 1- α -ретинилацетат, 2-неидентифицированные пики, 3- α -токоферол, 4- α -токоферилацетат, 5-антиоксидант, 6-эргокальциферол, 7-холекальциферол.

Разработанные методики характеризуются высокой степенью разрешения при минимальной вероятности расщепления контролируемых веществ. Продолжительность анализа 30 мин, относительное стандартное отклонение не превышает 0,033. Работоспособность и правильность предлагаемых методик подтверждается хорошим согласованием результатов хроматографического анализа с данными стандартных (спектрофотометрических[3]) методов и нормативным содержанием витаминов в анализируемых объектах.

Список литературы

1. Киселев А.В., Пошкус Д.П., Яшин Я.И. Молекулярные основы адсорбционной хроматографии. М.: Химия, 1986. С. 206.
2. Коренман И.М. Экстракция в анализе органических веществ.-М.: Химия, 1977.С.53-61.
3. Методы количественного определения витаминов. ОФС.1.2.3.0017.15.

УДК 543.544:867

**МЕТОД ОБРАЩЕННО-ФАЗОВОЙ ВЭЖХ
ДЛЯ ОЦЕНКИ ПОКАЗАТЕЛЕЙ КАЧЕСТВА
ФАРМАЦЕВТИЧЕСКИХ ПРЕПАРАТОВ**

Филимонов В.Н.¹, Денисова Л.В.²

¹Новомосковский институт РХТУ им. Д.И.Менделеева,

²Белгородский государственный технологический
университет им. В.Г. Шухова
Vladfilimonov2012@yandex.ru

Предложен способ количественного контроля качества фармацевтических препаратов, содержащих биологически-активные вещества (витамины) на базе обращено-фазовой ВЭЖХ. Методика включает технику многомерного хроматографирования в режиме ОФ ВЭЖХ при изократическом элюировании. Данный режим работы обеспечивает эффективное разделение всего спектра исследованных витаминов, одновременно присутствующих в анализе.

Ключевые слова: обращено-фазовая ВЭЖХ, фармацевтические препараты, витамины, подвижная фаза, сорбент, подвижная фаза, элюент, сорбат, анализ.

**REVERSE-PHASE HPLC METHOD FOR EVALUATING PHAR-
MACEUTICAL QUALITY INDICATORS**

*Filimonov V.N., Denisova L.V.**

¹Novomoskovsk Institute of D. Mendeleev University of
Chemical Technology of Russia

²Belgorod State Technological University named after V.G. Shukhov)

A method of quantitative quality control of pharmaceutical preparations containing biologically active substances (vitamins) based on reversed-phase HPLC is proposed. The technique includes the technique of multidimensional chromatography in the mode of HPLC with isocratic elution. This mode of operation ensures effective separation of the entire spectrum of the studied vitamins simultaneously present in the analyte.

Key words: reversed-phase HPLC, pharmaceuticals, vitamins, mobile phase, sorbent, mobile phase, eluent, sorbate, analyte.

Оценка качества фармацевтических препаратов базируется на соответствии содержания в них биологически активных веществ заданной рецептуре. В связи с этим, актуальной задачей аналитической химии является разработка экспрессных и легко реализуемых в лабора-

торных условиях методик контроля готовых к реализации фармацевтических композиций современными инструментальными методами анализа. Эффективным средством решения данной проблемы может стать применение высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ).

Целью настоящей работы являлась разработка методик количественной оценки содержания жирорастворимых (ЖРВ) и водорастворимых (ВРВ) витаминов в витаминсодержащих препаратах в условиях обращенно-фазовой ВЭЖХ.

В качестве объектов исследования были взяты синтетические ЖРВ: А-ацетат, Е-ацетат, D₂, (D₃), K₃ и ВРВ: В₁, В₂, В₆, В₁₂, В_с, С, РР, РРамид.

Изучение хроматографического поведения витаминов осуществлялось на жидкостном хроматографе «Цвет -304» (ОАО «Цвет», г. Дзержинск, Россия) с фотометрическим детектором (254нм). Разделение витаминов проведено в изократическом режиме элюирования на стальных колонках (150x4,6 мм), заполненных неподвижной фазой (НФ) нерегулированной формы Silasorb-C18 (7,5 мкм, «Lachema», г.Брно, Чехия). Подвижные фазы (ПФ) – смесь изопропанол - вода, н-пропанол-вода, ацетонитрил - вода (содержание органического реагента 1-70 об.%).

Эффективность хроматографического разделения оценивали по фактору емкости (k'), критерию разрешения (R_S). Область оптимальных значений указанных величин лежит в интервале: $R_S \geq 1$; $0,5 \leq k' \leq 20$ [1].

Оптимизацию [2] выбора состава трехкомпонентного элюента осуществляли с помощью программы разработанной в среде математического пакета «Mathcad 2000», реализующей симплекс-решетчатый план Шеффе {3, 3}.

Первая часть процедуры оптимизации состояла в поиске оптимального состава бинарной подвижной фазы. На второй стадии определена область изоэлюотропной композиции растворителей. Ни одно из бинарных смесей растворителей не привело к необходимым характеристикам разделения смеси жирорастворимых витаминов. В результате оптимизации по методу Квази-Ньютона, являющегося стандартным методом поиска максимума функции в «Mathcad 2000», было выявлено, что эффективное разрешение прогнозируется на подвижной фазе н-пропанол-ацетонитрил-вода (59,8:5,7:34,6 об.%). Теоретический оптимальный состав трехкомпонентного элюента был опробован практически. Оптимальная подвижная фаза обеспечивает разделение пар витаминов: K₃ и А-ацетат с $R_S=1,5$; А-ацетат и D₂ с $R_S=1,05$; D₂ и Е-ацетат с $R_S=1,76$.

На базе выбранной хроматографической системы была разработана методика оценки содержания витаминов Е-ацетат, А-ацетат, D₂ и К₃ в фармацевтических («Сантевит», «Мультивитамин», «Ветерон-Е») и ветеринарных («Тривит») препаратах.

При контроле содержания ЖРВ в фармацевтических и ветеринарных препаратах с водорастворимой основой нет необходимости отделения наполнителей, и возможно непосредственное хроматографирование растворов препаратов.

Предварительная обработка проб состояла в их разбавлении дистиллированной водой (для водных растворов), растворении кристаллических или усредненных после измельчения таблетированных форм в *n*-пропаноле или воде (табл. 1).

Таблица 1. Предварительная обработка препаратов

Препарат	Обработка	Объем хроматографируемой пробы, мкл
Водный раствор витамина D ₃	1 мл раствора препарата разбавляют дистиллированной водой до 100 мл	2
Ветерон-Е	1 мл раствора препарата разбавляют дистиллированной водой до 50 мл	1
Нитамин	Разбавление раствора препарата равным объемом дистиллированной воды	1
Тривит	0,5 г препарата в 25 мл <i>n</i> -пропанола (первый ввод); разбавленный в 50 раз <i>n</i> -пропанолом раствор (второй ввод пробы)	1
		1
Мультивитамин	40 г усредненной и измельченной пробы (10 таблеток) растворяют в 100 мл дистиллированной воды	3
Сантевит	То же	10
Углекислотный экстракт пихты сибирской	Без обработки, непосредственный ввод в хроматограф	5
Натуральный биоэкстракт облепихи и пихты сибирской	То же	5

Методика определения. Хроматографирование ЖРВ в препаратах вели при элюировании четырехкомпонентной смесью *n*-пропанол-

ацетонитрил-вода (59,76:5,66:34,58) на сорбенте Silasorb-C₁₈. Вид хроматограммы разделения модельной смеси ЖРВ приведен на рисунке.

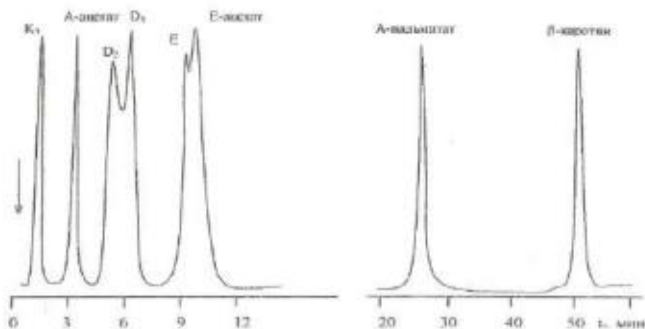


Рис. Хроматограмма разделения модельной смеси жирорастворимых витаминов

Идентификацию пиков проводили по временам удерживания, количественное определение – по градуировочным зависимостям. Продолжительность анализа пятикомпонентных смесей, не содержащих β-каротин, – не более 30 мин. При необходимости определения β-каротина время полного анализа – 60 мин.

Присутствие в препаратах ("Веторон-Е", "Сантевит" и "Мультивитамин") водорастворимых витаминов (В₁, В₂, В₆, В₁₂ и С) и наполнителей не мешало количественному определению смеси ЖРВ, т.к. время их удерживания составляет от 2,1 до 2,5 мин.

Двойное хроматографирование выполняется при анализе препарата "Тривит". При первом вводе пробы фиксировали пики витаминов Е-ацетат и D₃; хроматографирование разбавленного (1:50) раствора позволяет определить витамин А-ацетат.

В препаратах "Нитамин" и "Мультивитамин" не указано, в какой форме присутствуют витамины А и Е. Идентификацию пиков проводили по временам удерживания стандартных растворов ретинилацетата (ретинилпальмитата) и α-токоферола (α-токоферил-ацетата). Сравнение параметров удерживания показало, что витамины в препарате "Нитамин" и таблетированных формах для витаминизированного напитка "Мультивитамин" находятся в ацетатной форме (А-ацетат и Е-ацетат).

Метрологические характеристики методик анализа препаратов представлены в табл. 2.

**Таблица 2. Метрологические характеристики
методик определения ЖРВ в препаратах**

№ п/п	Препарат	Витамины	Найдено, $\bar{C} \pm \delta$, мг/мл, (*мг) методами		S_r
			СФ	ВЭЖХ	
1.	Водный раствор витамина D ₃	D ₃	0,37 ± 0,02	0,37 ± 0,03	0,053
2.	"Веторон Е"	β-каротин	19,1 ± 0,3	20,1 ± 0,4	0,017
		Е-ацетат	40,1 ± 1,1	39,6 ± 1,1	0,023
3.	"Нитамин"	А-ацетат	14,6 ± 0,4	14,9 ± 0,5	0,027
		D ₃	0,12 ± 0,01	0,12 ± 0,01	0,056
		Е-ацетат	46,8 ± 1,2	49,9 ± 1,5	0,024
4.	"Сантевит"*	А-ацетат	0,47 ± 0,03	0,49 ± 0,04	0,063
		Е-ацетат	4,5 ± 0,2	4,8 ± 0,3	0,047
		β-каротин	0,12 ± 0,01	0,11 ± 0,01	0,071
5.	"Мультивитамин"*	Е-ацетат	9,8 ± 0,3	9,9 ± 0,4	0,032
6.	"Тривит"	А-ацетат	21,6 ± 0,6	20,6 ± 0,7	0,026
		D ₃	0,23 ± 0,01	0,24 ± 0,02	0,058
		Е-ацетат	68,0 ± 1,1	69,6 ± 1,4	0,016

Предложенные методики отличаются простотой в выполнении, быстротой (продолжительность анализа не более 20 мин), не требуют дорогостоящего оборудования и реактивов, и позволяют осуществлять контроль водорастворимых витаминов в многокомпонентных рецептурах без проведения сложных процедур пробоподготовки.

Список литературы

1. Схунмакерс П. Оптимизация селективности в хроматографии. М.: Мир, 1989. 399 с.
2. Ахназарова С.Л., Кафаров В.В. Методы оптимизации эксперимента в химической технологии. – М.: Высшая школа, 1985. – 327 с.

УДК 541.8: 536.6

ТЕПЛОЕМКОСТЬ РАСТВОРОВ ГАЛОГЕНИДОВ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ В СМЕСЯХ N-МЕТИЛПИРРОЛИДОН– ВОДА

*Новиков А.Н., Чеснокова Д.Д., Сривастава А.А.,
Рожкова Д.И., Непряхина Е.Н.*

Новомосковский институт РХТУ им. Д.И. Менделеева
ANovikov@nirhtu.ru

Методом калориметрии при 298,15 К измерены удельные теплоемкости растворов иодидов щелочных металлов (MeI) в смесях N-метилпирролидон (МП) – вода во всем интервале составов. Проведен анализ влияния состава смешанного растворителя на теплоемкость трехкомпонентных систем MeI-МП-H₂O. Рассчитаны стандартные значения парциальных мольных теплоемкостей \bar{C}_{p2}^0 MeI в смесях МП-вода при 298,15 К.

Ключевые слова: растворы, теплоемкость, галогениды щелочных металлов, N-метилпирролидон, вода, сольватация.

HEAT CAPACITY OF SOLUTIONS OF ALKALI METAL HALIDES IN MIXTURES OF N-METHYLPYRROLIDONE– WATER

*Novikov A.N., Chesnokova D.D., Srivastava A.A.,
Rozhkova D.I., Nepryakhina E.N.*

Novomoskovsk Institute of D. Mendeleev University
of Chemical Technology of Russia

The specific heat capacities of solutions of alkali metal iodides (MeI) in mixtures of N-methylpyrrolidone (MP) - water in the entire range of compositions were measured using the correct calorimetry method at 298.15 K. The analysis of the effect of the composition of the mixed solvent on the heat capacity of three-component MeI-MP-H₂O systems is carried out. Standard values of partial molar heat capacities MeI in MP-water mixtures at 298.15 K. are calculated.

Keywords: solutions, heat capacity, halides of alkaline metals, N-methylpyrrolidone, solvation.

Работа продолжает систематические исследования растворов электролитов в апротонном диполярном растворителе N-метилпирролидоне (МП) [1-5]. Ранее различными исследователями [6-13] было установлено специфическое взаимодействие компонентов бинарной системы МП–вода, сопровождающееся образованием ассоциатов различного состава. Это должно проявляться и на свойствах

трехкомпонентных систем, что подтверждается нашими исследованиями плотности растворов электролитов в смесях МП-вода [5]. Поэтому представляет интерес исследование теплоемкости трёхкомпонентных систем электролит-МП-вода, т.к. C_p являются одними из наиболее информативных термодинамических свойств.

Для измерения теплоемкости растворов (C_p) использовали калориметрическую установку ЛКВ 8700, погрешность измерения C_p составляла не более $\pm 1 \cdot 10^{-3}$ Дж/(г · К). Смеси МП-вода готовили из бидистиллата и МП, осушенного молекулярными ситами марки 4А и дважды перегнанного под вакуумом (содержание основного вещества не менее 99,5 масс. %, воды – не более 0,05 масс. %). Для приготовления растворов использовали иодиды щелочных металлов квалификации „ос.ч.” осушенные под вакуумом в течение 8-10 часов при 303-313 К.

Исследованы теплоёмкости (C_p) трехкомпонентных растворов иодидов натрия, калия, рубидия (MeI) - МП-вода при мольных долях неводного компонента ($X_{МП}$) 0,1006, 0,3325, 0,4999, 0,7519, 0,8994. На рис. 1 представлены зависимости C_p растворов иодида калия от концентрации электролита при различных составах смешанного растворителя МП-Н₂О, из которых следует, что для исследованных электролитов, как для большинства неорганических солей, наблюдается уменьшение C_p с ростом концентрации, причем более резкое для растворов с малым содержанием МП.

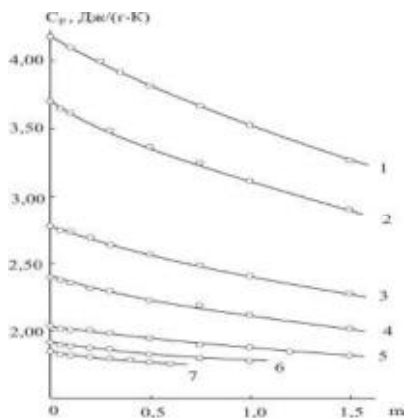


Рис.1. Концентрационные зависимости удельных теплоемкостей растворов иодида калия в воде, МП и смешанном растворителе МП-вода при 298,15 К и $X_{МП}$: 1 – 0, 2 – 0,1, 3 – 0,33, 4 – 0,5, 5 – 0,75, 6 – 0,9, 7 – 1,0

Это отчетливо видно на рис. 2, где представлена зависимость отношения среднего тангенса угла наклона кривых $C_p=f(m)$ в области концентраций КИ от 0 до $0,3m$ ($\frac{\partial C_p}{\partial m}$) к теплоемкости чистого растворителя

C_p^0 . При образовании раствора имеют место несколько эффектов, оказывающих влияние на теплоемкость растворов: формирование сольватных оболочек ионов ограничивает число степеней свободы молекул растворителя и вызывает уменьшение C_p раствора, но изменение структуры растворителя под действием электростатического поля ионов может приводить как к повышению C_p раствора вследствие разрушения структуры растворителя, так и к понижению C_p за счет стабилизации его структуры [6-10].

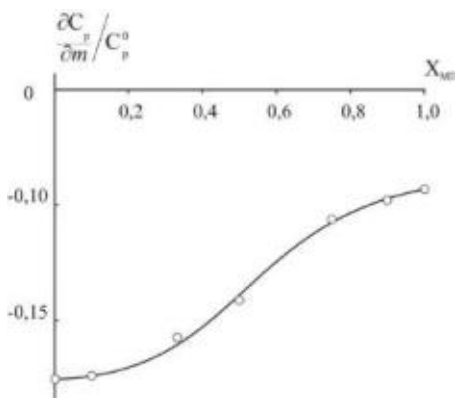


Рис.2. Зависимость отношения среднего тангенса угла наклона кривых $C_p=f(m)$ в интервале концентраций КИ 0 - $0,3m$ к теплоемкости чистого растворителя C_p^0 от состава смешанного растворителя МП-вода.

Вода в отношении теплоемкости является аномальной жидкостью, по причине значительной величины структурного вклада в C_p [10-15]. Действие ионов на структуру воды приводит к наибольшему по модулю значению $\frac{\partial C_p}{\partial m} / C_p^0$ для водного раствора КИ. Малые добавки МП к раствору ($X_{МП} < 0,1$) незначительно меняют структуру воды (величина $\frac{\partial C_p}{\partial m} / C_p^0$ практически не изменяется). Как отмечается в [16-18], ал-

кильные радикалы апротонного неэлектролита стабилизируют сетку водородных связей воды. В этом диапазоне составов смешанного растворителя, ионы K^+ и Γ^- сольватируются преимущественно молекулами воды, что обуславливает максимальный по абсолютной величине тангенс угла наклона зависимостей $C_p=f(m)$ (рис. 1). Предпочтительную гидратацию в системах электролит – вода – апротонный растворитель с малым содержанием последнего подтверждают результаты работ [20-22].

Максимальное изменение величины $\frac{\partial C_p}{\partial m} / C_p^0$ в системе MeI-МП- H_2O происходит при $X_{МП}=0,2 \div 0,75$. Здесь наиболее существенно изменяется структура системы МП-вода. При $X_{МП}>0,1$ происходит трансформация пространственной сетки водородных связей воды. При $X_{МП} \approx 0,2$ система МП-вода проходит через порог перколяции [19] и при дальнейшем увеличении содержания МП в растворе присутствуют ассоциаты компонентов различного состава, из которых наиболее устойчив МП·2 H_2O [19]. Резкое изменение функции $\frac{\partial C_p}{\partial m} / C_p^0$ является результатом сочетания различных факторов. Один из них, по нашему мнению, обусловлен ослаблением акцепторных и усилением донорных свойств смеси при увеличении содержания МП. Рост содержания МП в смеси приводит к пересольватации катионов, сольватные оболочки которых обогащаются молекулами неводного компонента и ослаблению сольватации анионов [23-24]. Эти процессы сопровождаются высвобождением молекул воды из гидратных оболочек ионов и увеличением C_p раствора. Другим фактором, на наш взгляд, является увеличение разрушающего действия ионов на структуру растворителя, которая в данном диапазоне составов представлена наиболее прочным ассоциатом МП·2 H_2O , а также МП· H_2O [19].

При большом содержании апротонного растворителя ($X_{МП}>0,75$) изменение функции $\frac{\partial C_p}{\partial m} / C_p^0$ замедляется, что отражает завершение процесса пересольватации катионов.

На основании экспериментальных данных о C_p были вычислены кажущиеся мольные теплоемкости Φ_c и определены стандартные парциальные мольные теплоемкости исследованных электролитов в смешанном растворителе МП-вода (табл.1).

Таблица 1. Стандартные парциальные мольные теплоемкости иодидов щелочных металлов \bar{C}_{P2}^0 в смесях МП – вода, МП и воде при 298,15 К

\bar{C}_{P2}^0 , Дж(моль·К) ⁻¹	LiI	NaI	KI	RbI	CsI
$X_{МП}=0,00$ [7]	-83,7±4	-102,7±2	-129,7±2	-144,3±4	-159,0±4
$X_{МП}=0,10$	-71*	-87*	-109±4	-124±4	-135*
$X_{МП}=0,33$	-15*	-18±3	-24±5	-26±3	-29*
$X_{МП}=0,50$	11*	15±4	17±3	18±3	20*
$X_{МП}=0,75$	43*	52±4	63±4	76±4	81*
$X_{МП}=0,90$	49*	60*	72±4	87±4	93*
$X_{МП}=1,00$ [1]	55 ± 6	65±3	74±5	85±3	101±6

* рассчитано по уравнению (2)

Сопоставление полученных данных о \bar{C}_{P2}^0 MeI в смесях МП-вода с литературными данными о \bar{C}_{P2}^0 в воде показало наличие линейных корреляций, проходящих через начало координат:

$$\bar{C}_{P2}^0 (\text{МП- H}_2\text{O}) = a_c \bar{C}_{P2}^0 (\text{H}_2\text{O}). \quad (2)$$

где a_c - эмпирический коэффициент, (значения приведены в табл. 2).

Таблица 2. Значения коэффициента a_c в уравнении (2)

(r - коэффициент корреляции)

	$X_{МП}$					
	0,10	0,33	0,50	0,75	0,90	1,00 [1]
a_c	0,852	0,182	-0,129	-0,510	-0,584	-0,602
r	0,999	0,999	0,986	0,995	0,995	0,999

Обращает на себя внимание значительное изменение величины коэффициента в интервале составов $X_{МП}=0,1 \div 0,75$ и инверсия a_c при $X_{МП} \approx 0,4$, что на наш взгляд также обусловлено перестройкой структуры смешанного растворителя МП–H₂O.

Экстраполяцией зависимости (2) были определены значения \bar{C}_{P2}^0 (МП–H₂O) иодида натрия в растворах с $X_{МП}=0,75$ и $0,90$, а также иодидов лития и цезия во всем интервале составов смеси МП–H₂O (табл. 1).

Список литературы

1. Василёв В.А., Новиков А.Н. Термодинамические свойства растворов в N - метилпирролидоне // Журнал физической химии. 1993. Т.67, №7. С. 1387-1395.
2. Новиков А.Н., Василёв В.А. Термодинамические свойства и сольватация галогенидов лития в N-метилпирролидоне при 298,15 К // Журнал физической химии. 2006. Т.80, №4. С. 598-605.
3. Новиков А.Н., Василев В.А., Ленина О.Ф. Термодинамические свойства и сольватация бромида, иодида и нитрата аммония в метилпирролидоне при 298,15 К // Журнал физической химии. 2007. Т.81, №11. С. 1947-1952.
4. Новиков А.Н., Василёв В.А. Теплоемкость и плотность растворов диоксидов кадмия и ртути в метилпирролидоне при 298,15 К // Журнал физической химии. 2008. Т.82, №7. С. 1217-1222.
5. Новиков А.Н., Ленина О.Ф., Василев В.А. Объемные свойства растворов галогенидов щелочных металлов в смешанном растворителе метилпирролидон-вода при 298,15 К // Журнал физической химии. 2008. Т.82, №7. С. 1270-1275.
6. Мищенко К.П., Полторацкий Г.М. Термодинамика и строение водных и неводных растворов электролитов.-Л.:Химия, 1976. 328 с.
7. Василёв В.А. Теплоемкость ионов в водном растворе в связи с особенностями их гидратации // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1979. Т.22, №12. С. 1458-1462.
8. Василёв В.А. К теории теплоемкостей и объемов многоатомных ионов в водных растворах // Журнал физической химии. 1980. Т.54, №3. С. 796-801.
9. Латышева В.А. Водно-солевые растворы. Системный подход. СПб.: Изд-во С.-Петербург. ун-та. 1998. 344 с.
10. Василев В.А. Термодинамические свойства и природа двух- и трехкомпонентных водных растворов галогенидов металлов: Дис. ... докт. хим. наук. М: МХТИ, 1980. 364с.
11. Эйзенберг Д., Кауцман В. Структура и свойства воды. Л.: Гидрометеоиздат, 1975. 280 с.
12. Belousov V.P., Panov M.Y.// Thermodynamic properties of aqueous solutions of organic substances. Boca Raton; London; Tokyo: CRC, 1994. 368 p.
13. Koga Y. Mixing schemes in aqueous solutions of nonelectrolytes: a thermodynamic approach // J. Phys. Chem. 1996. V.100, №13. P. 5172-5184.

14. Koga Y. Mixing schemes in binary aqueous solutions of nonelectrolytes // *Netsu Sokutei*. 2003. V.30, №2. P. 54-65.
15. Зайчиков А.М. Термодинамические характеристики и межмолекулярные взаимодействия в водных растворах N-метилпирролидона // *Журнал общей химии*. 2006. Т.76, №4. С. 660-672.
16. Куанышбаев Т.Д., Монаенкова А.С., Воробьев А.Ф. Термохимия растворов галогенидов цезия в смесях диметилформамид–вода // *Журнал физической химии*. 1989. Т.63, №10. С. 2847-2851.
17. Марков В.Н., Шарнин В.А., Шорманов В.А., Крестов Г.А. Термодинамика сольватации ионов в водно-ацетоновых средах // *Журнал физической химии*. 1992. Т.66, №5. С. 1192-1198.
18. Чанкина Т.И., Парфенюк В.И. Термодинамические характеристики пересольватации ионов калия и натрия в смешанном растворителе вода–диметилсульфоксид // *Журнал физической химии*. 2004. Т.78, №9. С. 1592-1597.
19. Ben-Naim A. Inversion of the Kirkwood–Buff theory of solutions: Application to the water – ethanol system // *Pure Appl.Chem*. 1990. V.62, №1. P.25.
20. Проблемы химии растворов. Ионная сольватация./ Крестов Г.А., Новоселов Н.П., Перельгин И.С. и др. - М.: Наука, 1987. 320 с.
21. Достижения и проблемы теории сольватации. Структурно-термодинамические аспекты / Под ред. А.М. Кутепова. М.: Наука, 1998. 247 с.
22. Крестов Г.А., Виноградов В.И., Кесслер Ю.М. и др. Современные проблемы химии растворов. М.: Наука, 1986. 264 с.
23. Marcus Y. Ion solvation. Chichester etc.: Wiley, 1985. 306 p.
24. Манин Н.Г., Курбанов И.Б., Королев В.П. Энтальпийные характеристики ионов и параметры сольватирующей способности смесей воды с апротонными растворителями // *Журнал физической химии*. 1999. Т.73, №3. С. 470-475

УДК 541.8:536.6

**ТЕПЛОЕМКОСТНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ СОЛЬВАТАЦИИ
ИОНОВ В СМЕШАННОМ РАСТВОРИТЕЛЕ
N-МЕТИЛПИРРОЛИДОН– ВОДА**

Новиков А.Н., Костылева Е.И., Цыплакова Е.А.,

Павлова Е.А., Семак М.А.

Новомосковский институт РХТУ им. Д.И. Менделеева

ANovikov@nirhtu.ru

Разработана шкала ионных составляющих $\bar{C}_{p,i}^0$ стандартных парциальных мольных теплоемкостей $\bar{C}_{p,2}^0$ электролитов в смешанном растворителе N-метилпирролидон(МП) - вода. Рассчитаны значения $\bar{C}_{p,i}^0$ для ионов Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ , Γ в смесях МП-вода при 298,15 К. Рассмотрены отдельные составляющие величин $\bar{C}_{p,i}^0$ и их зависимость от состава растворителя и размеров ионов.

Ключевые слова: растворы, теплоемкость, ионы, N-метилпирролидон, вода, сольватация.

**HEAT-CAPACITY CHARACTERISTICS OF ION SOLVATION IN
A MIXED SOLVENT N-METHYLPYRROLIDONE– WATER**

Novikov A.N., Kostyleva E.I., Tsyplakova E.A.,

Pavlova E.A., Semak M.A. Novomoskovsk Institute of D. Mendeleev University

of Chemical Technology of Russia

A scale of ionic components of standard partial molar heat capacities of electrolytes in a mixed solvent N-methylpyrrolidone(MP) - water has been developed. The values for Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ , I-ions in MP-water mixtures at 298.15 K. are calculated. The individual components of the quantities and their dependence on the composition of the solvent and the size of the ions are considered.

Keywords: solutions, heat capacity, ions, N-methylpyrrolidone, water, solvation.

Термодинамические функции индивидуальных ионов в растворах являются количественной характеристикой состояния ионов в растворе, поэтому большой теоретический интерес представляет определение

стандартных значений теплоемкости ионов в растворах $\bar{C}_{p,i}^0$. Однако, экспериментальное определение этих величин, по-прежнему весьма затруднительно [1]. Поэтому традиционным методом остается разделение стандартных значений свойств электролитов на ионные составляющие, опирающееся на различные допущения [1-4]. Для растворов в неводных и смешанных растворителях наиболее часто используется метод тетрафенилфосфониевого-тетрафенилборатного (ТФТБ) и тетрафениларсониевого-тетрафенилборатного допущения (ТАТБ) [5-7].

В работе [8] нами установлено, что стандартные парциальные мольные теплоемкости и объемы галогенидов щелочных металлов в МП, а также составляющих их ионов подчиняются линейным зависимостям, проходящим через начало координат.

$$\bar{C}_{p2}^0 (\text{МП}) = a_c \bar{C}_{p2}^0 (\text{H}_2\text{O}). \quad (1)$$

$$\bar{V}_2^0 (\text{МП}) = a_v \bar{V}_2^0 (\text{H}_2\text{O}). \quad (2)$$

где \bar{C}_{p2}^0 и \bar{V}_2^0 стандартные парциальные мольные теплоемкости и объемы электролитов и ионов в МП и в воде, a_c , a_v – эмпирические постоянные.

Это позволило на основании литературных данных о $\bar{C}_{p,i}^0$, \bar{V}_i^0 ионов в водном растворе по уравнениям (1,2) рассчитать $\bar{C}_{p,i}^0$, \bar{V}_i^0 ионов в МП. В работе [9] нами подтверждена близость разработанной нами шкалы ионных составляющих $\bar{C}_{p,i}^0$, \bar{V}_i^0 и шкалы, опирающейся на допущение (ТАТБ-ТФТБ).

Анализ результатов исследования объемных свойств иодидов щелочных металлов в смесях МП-вода [10] показал наличие линейных корреляций аналогичных уравнению (2), что позволило рассчитать стандартные значения объема ионов \bar{V}_i^0 (МП-Н₂O).

Изложенный подход был использован при анализе данных о \bar{C}_{p2}^0 иодидов щелочных металлов в смесях МП-вода [11], где также были получены уравнения вида (1) (рис.1); значения постоянной a_c приведены в табл. 1.

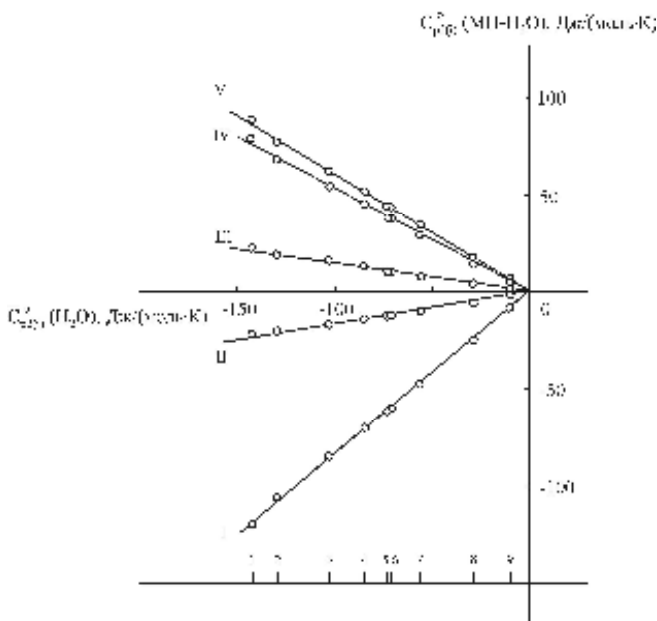


Рис.1. Зависимость стандартных парциальных мольных теплоемкостей электролитов \bar{C}_{p2}^0 и ионов $\bar{C}_{p,i}^0$ в смешанном растворителе МП-Н₂O $X_{МП} = 0,1$ (I), $X_{МП} = 0,33$ (II), $X_{МП} = 0,5$ (III), $X_{МП} = 0,75$ (IV), $X_{МП} = 0,9$ (V) от \bar{C}_{p2}^0 и $\bar{C}_{p,i}^0$ в воде; 1 – RbI, 2 – KI, 3 – NaI, 4 – Cs⁺, 5 – Г, 6 – Rb⁺, 7 – K⁺, 8 – Na⁺, 9 – Li⁺

Таблица 1. Значения коэффициента a_c в уравнении (1) (r - коэффициент корреляции)

	$X_{МП}$					
	0,10	0,33	0,50	0,75	0,90	1,00 [8]
a_c	0,852	0,182	-0,129	-0,510	-0,584	-0,602
r	0,999	0,999	0,986	0,995	0,995	0,999

Результаты расчета $\bar{C}_{p,i}^0$ (МП-Н₂O) приведены в табл. 2.

Таблица 2. Стандартные парциальные молярные теплоемкости ионов $\bar{C}_{p,i}^0$ в смешанном растворителе МП – вода, МП и воде при 298,15 К

Ион	$\bar{C}_{p,i}^0$, Дж(моль·К) ⁻¹						МП[8]
	H ₂ O [8]	МП-H ₂ O (X=0,1)	МП-H ₂ O (X=0,33)	МП-H ₂ O (X=0,5)	МП-H ₂ O (X=0,75)	МП-H ₂ O (X=0,9)	
Li ⁺	-10,5	-9*	-2*	2*	6*	6*	8*
Na ⁺	-29,3	-25	-5	4	15	17	18
K ⁺	-56,5	-48	-10	7	29	33	34
Rb ⁺	-71,1	-61	-13	9	36	42	43
Cs ⁺	-85,8	-73*	-16*	11*	44*	50*	54
Γ	-73,2	-62	-13	9	37	43	44

* рассчитано по уравнению (1)

Зависимости величин $\bar{C}_{p,i}^0$ от состава смеси МП – вода представлены на рис. 2.

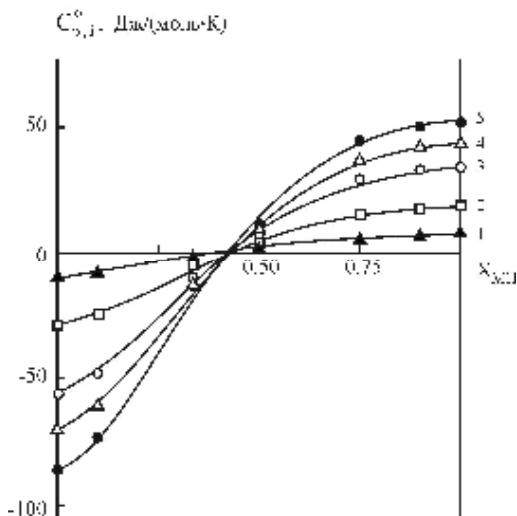


Рис.2. Зависимость стандартных парциальных молярных теплоемкостей ионов щелочных металлов $\bar{C}_{p,i}^0$ от состава смешанного растворителя МП-вода; 1 – Li⁺, 2 – Na⁺, 3 – K⁺, 4 – Rb⁺, 5 – Cs⁺

С ростом мольной доли МП в смеси увеличиваются значения $\bar{C}_{p,i}^0$. При $X_{МП} \sim 0,45$ происходит инверсия величин $\bar{C}_{p,i}^0$, свидетельствующая о существенных структурных перестройках в растворе. При $X_{МП} \sim 0,7$ изменение функций $\bar{C}_{p,i}^0 = f(X_{МП})$ замедляется и они становятся близки к линейным. Бросаются в глаза нулевые значения $\bar{C}_{p,i}^0$ для всех ионов при $X_{МП} \sim 0,45$ и малая зависимость $\bar{C}_{p,i}^0$ иона лития от состава смешанного растворителя. Согласно данным [13], в бинарной системе МП-вода имеются три концентрационных интервала составов с преобладающей структурой. При малом содержании неводного компонента ($X_{МП} < 0,1$) сохраняется структура воды, на которую молекулы МП почти не оказывают воздействия, но участвуют в гидрофобном взаимодействии между собой. В области переходной структуры $0,1 < X_{МП} < 0,4$ происходит разрушение пространственной сетки водородных связей воды и образованием ассоциатов состава МП·2Н₂О и МП·Н₂О. При $0,4 < X_{МП} < 0,55$ в растворе присутствуют не только ассоциаты, но и свободные молекулы воды. При высоком содержании МП вода представлена отдельными молекулами и входит в состав ассоциатов МП·Н₂О и 2МП·Н₂О, а состояние молекул МП сходно с их состоянием в чистой жидкости, где между ними имеют место сильные диполь-дипольные взаимодействия [14].

Интересно сопоставить установленные в [13] структурные характеристики смеси МП-Н₂О со свойствами трехкомпонентных систем ион-МП-Н₂О. Для обсуждения теплоемкости ионов в растворе обычно привлекают данные о парциальной мольной теплоемкости ионов $\bar{C}_{p,i}^0$, которая представляется суммой нескольких вкладов

$$\bar{C}_{p,i}^0 = C_{p,i(собств.)}^0 + \Delta C_{p,i(сольват.)}^0 + \Delta C_{p,i(структ.)}^0 \quad (3)$$

или как изменение теплоемкости в процессе сольватации

$$\Delta_{\text{.сольв.}} C_{p,i}^0 = \bar{C}_{p,i}^0 - C_{p,i(собств.)}^0 = \Delta C_{p,i(сольват.)}^0 + \Delta C_{p,i(структ.)}^0 \quad (4)$$

где $C_{p,i(собств.)}^0$ - собственная теплоемкость иона в растворе (для одноатомных ионов

$$C_{p,i(\text{собств.})}^0 = C_{p,i \text{ раб.}}^0 = 5/2R = 20,79 \text{ Дж(моль}\cdot\text{К)}^{-1} [1,2]),$$

$\Delta C_{p,i(\text{сольват.})}^0$, $\Delta C_{p,i(\text{структ.})}^0$ - изменения теплоемкости, вызванные соответственно образованием сольватов и реорганизацией первичной структуры растворителя.

Знак функций $\bar{C}_{p,i}^0$ и $\Delta_{\text{.сольв.}} C_{p,i}^0$ определяется соотношением указанных вкладов, причем главную роль, на наш взгляд, играет изменение структуры растворителя. Подтверждением этому является тот факт, что в водном растворе величины $\Delta C_{p,i(\text{сольват.})}^0$,

$\Delta C_{p,i(\text{структ.})}^0$ отрицательны [14], а в растворе МП

$\Delta C_{p,i(\text{сольват.})}^0 < 0$, а $\Delta C_{p,i(\text{структ.})}^0 > 0$ [8].

Теплоемкость воды аномально высока вследствие значительной величины структурного вклада [15,16]. В отличие от других жидкостей вода имеет наиболее совершенную близкую к тетраэдрической сетку водородных связей. Ее основными свойствами являются устойчивость к внешним возмущениям, способность к растяжению и изгибу, упругость [17,18]. Эти свойства обуславливают такие явления как отрицательная гидратация [19], гидрофобная гидратация, гидрофобное взаимодействие [20]. Наряду с этим, особенность воды как растворителя обусловлена ажурностью ее структуры, связанной с наличием в ней пустот и полостей [17-18,21-22]. Ионы растворенного электролита существенно нарушают ближнюю упорядоченность расположения молекул и структуру воды, но вместе с тем оказывают стабилизирующее действие, которое выражается в усилении водородных связей между молекулами воды первой и второй гидратных оболочек, передающееся и на молекулы более удаленных от иона слоев [15,21]. В апротонных диполярных растворителях, структура которых значительно отличается от воды, эффекты стабилизации и разрушения структуры выражены не так явно, как в воде [2]. Поэтому общий знак структурного вклада

$\Delta C_{p,i(\text{структ.})}^0$ зависит от преобладающего влияния одного из указанных эффектов.

Отрицательные значения $\bar{C}_{p,i}^0$ в водном растворе обусловлены формированием сольватных оболочек ионов и разрушающим действием ионов на структуру воды [2-3,15]. Добавление МП к воде приводит к изменению ее пространственной сетки водородных связей от незначительного искажения при $X_{МП} < 0,1$ до разрушения при $X_{МП} \approx 0,2$ и образованию ассоциатов $МП \cdot 2H_2O$ за счет водородной связи. Такая структура растворителя, на наш взгляд, менее подвержена разрушающему действию ионов, что вызывает уменьшение по абсолютной величине $\Delta C_{p,i(структ.)}^0$. Нулевые значения $\bar{C}_{p,i}^0$ для всех исследованных ионов при $X_{МП} \sim 0,45$, когда в растворе наряду с ассоциатами $МП \cdot 2H_2O$, $МП \cdot H_2O$ присутствуют структурные образования воды и МП, могут быть следствием $\Delta C_{p,i(структ.)}^0 \approx 0$, поэтому

$$\Delta_{\text{.сольв.}} C_{p,i}^0 \approx \Delta C_{p,i(\text{сольват.})}^0 = \square C_{p,i(\text{собств.})}^0 \quad (5)$$

Исследование объемных свойств систем электролит-МП-вода [10] также показало особенности растворов с $X_{МП} \sim 0,5$. В смеси такого состава стандартные парциальные мольные объемы переноса ионов щелочных металлов и иодид-иона из воды в смешанный растворитель МП-вода равны нулю.

При дальнейшем увеличении содержания МП в смеси до $X_{МП} \sim 0,8$ $\Delta C_{p,i(структ.)}^0$ и $\bar{C}_{p,i}^0$ становятся положительными, что говорит о стабилизирующем действии иона на структуру растворителя. При $X_{МП} > 0,8$ структура смеси представлена ассоциатами $2МП \cdot H_2O$ и димерами МП, поэтому отличия $\Delta C_{p,i(структ.)}^0$ по сравнению с чистым МП незначительны, а значения $\bar{C}_{p,i}^0$ ($МП \cdot H_2O$) и $\bar{C}_{p,i}^0$ (МП) близки.

Состав смеси МП- H_2O оказывает некоторое влияние и на величину $\Delta C_{p,i(\text{сольват.})}^0$. Ослабление акцепторных и усиление донорных свойств смеси с ростом содержания МП приводит к пересольватации катионов, сольватные оболочки которых обогащаются молекулами неводного компонента и ослаблению сольватации анионов [22-26].

Список литературы

1. Достижения и проблемы теории сольватации. Структурно-термодинамические аспекты / Под ред. А.М. Кутепова. М.: Наука, 1998. 247 с.
2. Крестов Г.А. Термодинамика ионных процессов в растворах. - Л.: Химия, 1984. 272 с.
3. Мищенко К.П., Полторацкий Г.М. Термодинамика и строение водных и неводных растворов электролитов.-Л.:Химия, 1976. 328 с.
4. Marcus Y. Ion solvation. Chichester etc.: Wiley, 1985. 306 p.
5. Marcus Y., Hefter G. Ionic partial molar heat capacities in non-aqueous solvents// J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1996. V. 92. P. 757.
6. Hefter G.T., Grolier J-P.E., Roux A.H. Apparent molar heat capacities and volumes of electrolytes and ions int-butanol–water mixtures // J. Solut. Chem. 1989. V. 18, №3. P. 229-233.
7. Сафонова Л.П., Кинчин А.Н., Колкер А.М. Теплоемкость ионов в неводных растворах // Журнал физической химии. 1999. Т.73, №12. С. 2154-2160.
8. Василёв В.А., Новиков А.Н. Термодинамические свойства растворов в N - метилпирролидоне // Журнал физической химии. 1993. Т.67, №7. С. 1387.
9. Новиков А.Н., Ленина О.Ф., Василев В.А., Теплоемкость и плотность растворов иодидов бария и тетрабутиламмония в N–метилпирролидоне при 298,15 К // Журнал физической химии. 2009. Т.83, №3. С. 473-478.
10. Новиков А.Н., Ленина О.Ф., Василев В.А., Объемные свойства растворов галогенидов щелочных металлов в смешанном растворителе метилпирролидон-вода при 298,15 К // Журнал физической химии. 2008. Т. 82, №7. С. 1270-1275.
11. Новиков А.Н. Концентрационные зависимости теплоемкости растворов иодидов щелочных металлов в смешанном растворителе N–метилпирролидон-вода при 298,15 К// Журнал физической химии. 2010. Т.84, №9. С. 1541.
12. Зайчиков А.М. Термодинамические характеристики и межмолекулярные взаимодействия в водных растворах N-метилпирролидона // Ж. общей химии. 2006. Т.76, №4. С. 660-672.
13. Koga Y. Mixing schemes in aqueous solutions of nonelectrolytes: a thermodynamic approach // J. Phys. Chem. 1996. V.100, №13. P. 5172-5184.

14. Василев В.А. Термодинамические свойства и природа двух- и трехкомпонентных водных растворов галогенидов металлов: Дис. ... докт. хим. наук. М: МХТИ, 1980. 364с.
15. Эйзенберг Д., Кауцман В. Структура и свойства воды. Л.: Гидрометеоиздат, 1975. 280 с.
16. Родникова М.Н. Особенности растворителей с пространственной сеткой Н-связей // Журнал физической химии.1993. Т.67 №2. С. 275.
17. Родникова М.Н., Чумаевский Н.А. О пространственной сетке водородных связей в жидкостях и растворах // Журнал структурной химии. 2006. Т.47. Приложение. С. 154-161.
18. Самойлов О.Я. Структура водных растворов электролитов и сольватация ионов. М.: Изд-во АН СССР, 1957. 282 с.
19. Кесслер Ю.М., Зайцев А.Л. Сольвофобные эффекты. Теория, эксперимент, практика.- Л.: Химия, 1989. 312 с.
20. Самойлов О.Я. Об исследованиях структуры воды // Журнал структурной химии. 1963. Т.4 №4. С. 499-512.
21. Буслаева М.Н., Самойлов О.Я. Влияние стабилизации структуры на координационные числа катионов щелочных металлов в водных растворах // Журнал структурной химии. 1963. Т.4 №4. С. 502.
22. Манин Н.Г., Курбанов И.Б., Королев В.П. Энтальпийные характеристики ионов и параметры сольватирующей способности смесей воды с апротонными растворителями // Журнал физической химии.1999. Т.73, №3. С. 470.
23. Парфенюк В.И., Чанкина Т.И. Сольватация ионов хлора в смесях вода–диметилсульфоксид по данным метода вольтовых разностей потенциалов // Журнал физической химии. 1997. Т.71, №9. С. 1707-1708.
24. Парфенюк В.И., Чанкина Т.И. Термодинамические характеристики пересольватации бромид–ионов в смесях вода–диметилсульфоксид // Электрохимия. 2002. №3. С. 368-370.
25. Парфенюк В.И., Чанкина Т.И. Использование метода вольтовых разностей потенциалов для исследования термодинамических характеристик индивидуальных ионов и поверхностных свойств в растворах вода–диметилформамид // Электрохимия. 1999. №12. С. 1473-1476.
26. Чанкина Т.И., Парфенюк В.И. Термодинамические характеристики пересольватации ионов калия и натрия в смешанном растворителе вода–диметилсульфоксид // Журнал физической химии. 2004. Т.78, №9. С. 1592-1597.

УДК 541.8: 536.6:532.14

СПЕЦИФИЧЕСКИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ИОН-РАСТВОРИТЕЛЬ НА ОСНОВАНИИ ДАННЫХ О ТЕПЛОЕМКОСТИ И ПЛОТНОСТИ РАСТВОРОВ

Новиков А.Н., Александрова О.А., Бондарев В.П.,

Киселева Н.С., Измайлова К.А.

Новомосковский институт РХТУ им. Д.И. Менделеева

ANovikov@nirhtu.ru

Методами калориметрии и денсиметрии исследованы теплоемкость и плотность растворов нитратов кальция и кадмия в N-метилпирролидоне (МП) при 298,15 К. Полученные данные обсуждены в связи с особенностями сольватации и комплексообразования в растворах изученных солей. Рассчитаны стандартные парциальные молярные теплоемкости и объемы (\overline{C}_{p2}^0 и \overline{V}_2^0) исследованных электролитов в МП. Определены стандартные значения теплоемкости \overline{C}_{pi}^0 и объема \overline{V}_i^0 ионов Ca^{2+} и Cd^{2+} в МП при 298,15 К, а также вклад специфических взаимодействий в величины \overline{C}_{pi}^0 и \overline{V}_i^0 иона Cd^{2+} в растворе МП.

Ключевые слова: растворы, теплоемкость, плотность, нитраты металлов, ионы, N-метилпирролидон, сольватация, комплексообразование.

SPECIFIC ION-SOLVENT INTERACTIONS BASED ON DATA ON HEAT CAPACITY AND DENSITY OF SOLUTIONS

Novikov A.N., Alexandrova O.A., Bondarev V.P.,

Kiseleva N.S., Izmailova K.A.

The heat capacity and density of solutions of calcium and cadmium nitrates in N-methylpyrrolidone (MP) at 298.15 K. were studied by calorimetry and densimetry methods. The obtained data are discussed in connection with the peculiarities of solvation and complexation in solutions of the studied salts. The standard partial molar heat capacities and volume(s) of the studied electrolytes in MP are calculated. The standard values of the heat capacity and volume of Ca^{2+} and Cd^{2+} ions in MP at 298.15 K were determined, as well as the contribution of special interactions to the values of Cd^{2+} ion in MP solution.

Keywords: solutions, heat capacity, density, metal nitrates, ions, N-methylpyrrolidone, solvation, complexation.

В работе [1] были установлены особенности сольватации иодида кадмия в N-метилпирролидоне (МП) вследствие автокомплексообразования. Этот процесс образования ацидокомплексов, протекающий даже в очень разбавленных растворах, не позволил надежно определить стандартные значения парциальных мольных теплоемкости и объема CdI_2 и иона Cd^{2+} в МП. Поэтому актуальным является исследование растворов электролитов, содержащих ион Cd^{2+} , но не осложненных процессами ацидокомплексообразования. Определенный интерес представляет исследование специфического взаимодействия ион-растворитель, которое отчетливо проявляется при сопоставлении растворов электролитов, содержащих ионы с равными зарядами, близкими размерами, но сильно отличающимися по способности к донорно-акцепторному взаимодействию. Электролитами, удовлетворяющими указанным требованиям, на наш взгляд, являются нитраты кальция и кадмия, обладающие достаточно хорошей растворимостью в МП.

Нитрат кальция квалификации „х.ч.“ подвергали осушке под вакуумом при 333-343 К в течение 8 – 10 часов. Нитрат кадмия квалификации „ч.д.а.“ дважды перекристаллизовывали из бидистиллированной воды, сушили 3-4 ч на воздухе при 343 К, а затем в течение 48 ч под вакуумом при 333 К. Очистка и анализ растворителя описаны в [2]. Приготовление растворов проводили в сухой камере, полностью исключаяющей контакт вещества с влагой воздуха. Для измерения теплоемкости растворов (C_p) использовали калориметрическую установку ЛКВ 8700 [3]. Погрешность измерения C_p составляла не более $\pm 1 \cdot 10^{-3}$ Дж(г · К)⁻¹. Для исследования плотности растворов (ρ) была использована прецизионная пикнометрическая установка [4], а в области сильно разбавленных растворов магнитно-поплавоквый денсиметр [5]. Погрешность измерения ρ растворов составляла соответственно $\pm 1 \cdot 10^{-5}$ и $\pm 3 \cdot 10^{-6}$ г·см⁻³.

Результаты измерений C_p и ρ приведены на рис. 1. Графики иллюстрируют типичный для большинства неорганических солей ход зависимости $C_p(\rho) = f(m)$: уменьшение C_p и увеличение ρ (уменьшение удельного объема V) растворов с ростом концентрации. Это обусловлено двумя эффектами. Под действием электростатического поля ионов происходит разрушение связей между молекулами растворителя, изменение его первичной структуры, что приводит к увеличению удельных теплоемкости и объема раствора, Одновременно происходит ориентация молекул растворителя вокруг иона, формирование сольватных оболочек, что сопровождается уменьшением C_p и V [6-8].

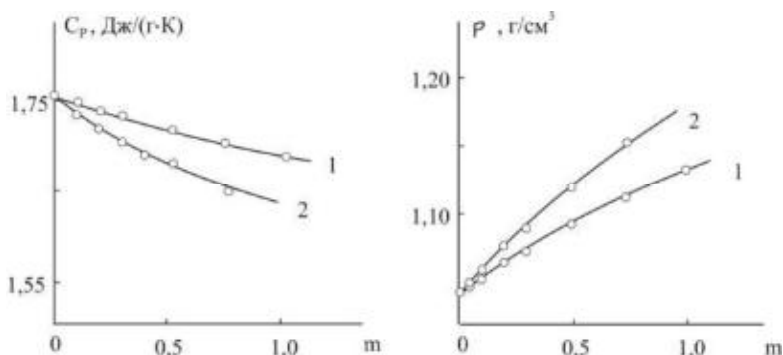


Рис. 1. Концентрационные зависимости теплоемкости и плотности растворов нитратов кальция и кадмия в МП при 298,15 К; 1 – $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, 2 – $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$.

На объемные свойства растворов существенное влияние также оказывает сжатие растворителя вблизи иона называемое эффектом электрострикции, что также приводит к уменьшению объема [8-11]. Из данных рис.1 следует что с ростом концентрации раствора $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ наблюдается более значительное изменение свойств, чем для $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$. Это, на наш взгляд, является следствием специфического взаимодействия иона Cd^{2+} и молекул МП.

На основании экспериментальных данных о C_p и ρ были вычислены кажущиеся мольные теплоемкости Φ_C и объемы Φ_V нитратов кальция и кадмия в МП, концентрационные зависимости которых представлены на рис.2.

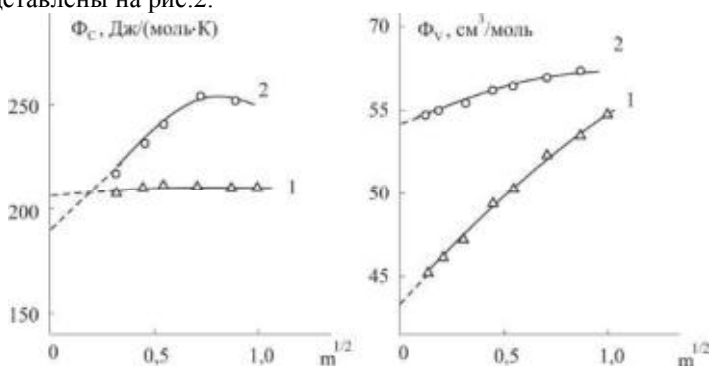


Рис.2. Концентрационные зависимости кажущихся мольных теплоемкостей и объемов нитратов кальция и кадмия в МП при 298,15 К; 1 – $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, 2 – $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$.

Характер этих зависимостей определяется как некоторыми общими характеристиками ионов, такими как заряд и радиус, так и влиянием химической индивидуальности растворенного вещества, обусловленное как особенностями электронного строения его ионов, так и их взаимодействиями в растворах. Связи катионов металлов подгруппы цинка с молекулами растворителя могут иметь значительную долю ковалентности [9], влияние которой на теплоемкость растворов отчетливо проявляется при сопоставлении систем с различным характером связи ион – растворитель. Такое сопоставление осуществлено на рис. 2 для нитратов кадмия и кальция, катионы которых имеют одинаковый заряд и близкие размеры, но различное электронное строение, обуславливающее в итоге различный тип связи в образующихся сольватах: ион Ca^{2+} характеризуется преимущественно электростатическим характером связи, а ион Cd^{2+} - преимущественно ковалентным [9]. Вследствие этого, как следует из данных рис. 2, в области разбавленных растворов ион Cd^{2+} сольватирован сильнее, что приводит к меньшему значению теплоемкости. Это подтверждается данными по стандартным энергиям Гиббса сольватации катионов в МП, которая для иона кадмия имеет более отрицательное значение [11]. Однако, с ростом концентрации вклад специфического взаимодействия иона Cd^{2+} с молекулами МП ослабевает, что приводит к увеличению теплоемкости системы $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ -МП. Экстремум на зависимости $\Phi_C = f(m^{1/2})$ нитрата кадмия является, на наш взгляд, проявлением границы полной сольватации электролита.

Для нахождения стандартных парциальных мольных величин соответствующих состоянию бесконечно разбавленного раствора $\bar{C}_{P_2}^0 = \Phi_C^0$ и $\bar{V}_2^0 = \Phi_V^0$, концентрационные зависимости Φ_C и Φ_V $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, Φ_V $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ аппроксимированы уравнением вида (1), а линейный участок зависимости $\Phi_C = f(m^{1/2})$ $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ уравнением линейной регрессии, с учетом статистического веса точек, зависящего от погрешности $\Delta\Phi$:

$$\Phi_X = \Phi_X^0 + am^{1/2} + bm, \quad (1)$$

где a , b – эмпирические коэффициенты, m – моляльная концентрация.

Значения $\bar{C}_{P_2}^0$ и \bar{V}_2^0 нитратов кальция и кадмия в МП приведены в таблице.

Таблица. Стандартные парциальные молярные теплоемкости \overline{C}_{P2}^0 и объемы \overline{V}_2^0 нитратов кальция и кадмия и ионов Ca^{2+} и Cd^{2+} в МП

	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	$\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$	Ca^{2+}	Cd^{2+}
\overline{C}_{P2}^0 , Дж(моль·К) ⁻¹	209±15	190±20	9±15	-10±20
\overline{V}_2^0 , см ³ ·моль ⁻¹	43,0±0,3	54,0±0,3	-5,6±0,3	5,4±0,3

Разделение величин \overline{C}_{P2}^0 и \overline{V}_2^0 на ионные составляющие проводили исходя из условия аддитивности парциальных молярных величин на основании значений $\overline{C}_{p,i}^0$, \overline{V}_i^0 для нитрат-иона в МП [12]. Результаты расчета приведены в табл.

Одна из концепций разделения $\overline{C}_{p,i}^0$ и \overline{V}_i^0 на отдельные вклады основана на модельных представлениях Фрэнка, Ивенса, Вена [13], согласно которым величины $\overline{C}_{p,i}^0$ и \overline{V}_i^0 могут быть представлены уравнениями (2,3):

$$\overline{C}_{p,i}^0 = C_{p,i}^0(\text{собств.}) + \Delta C_{p,i}^0(\text{сольват.}) + \Delta C_{p,i}^0(\text{структ.}) + \Delta C_{p,i}^0(\text{сп. вэ.}) \quad (2)$$

$$\overline{V}_i^0 = V_i^0(\text{собств.}) + V_i^0(\text{эл.}) + V_i^0(\text{структ.}) + V_i^0(\text{сп. вэ.}) \quad (3)$$

где $C_{p,i}^0(\text{собств.})$, $V_i^0(\text{собств.})$ - собственные теплоемкость, объем иона в растворе, $\Delta C_{p,i}^0(\text{сольват.})$ - изменения теплоемкости растворителя вследствие образования сольватов (исключая специфическую сольватацию), $V_i^0(\text{эл.})$ - изменения объема растворителя вследствие электрострикции, $\Delta C_{p,i}^0(\text{структ.})$, $V_i^0(\text{структ.})$, $\Delta C_{p,i}^0(\text{сп. вэ.})$, $V_i^0(\text{сп. вэ.})$ - изменения теплоемкости, объема растворителя вызванные соответственно перестройкой исходной структуры растворителя и специфическим взаимодействием ион-растворитель.

Последний вклад характерен для ионов с сильными комплексообразующими свойствами. Поэтому оценку вклада специфических взаимодействий ионов с молекулами растворителя $\Delta C_{p,i}^0$, $V_{i(\text{сн. вэ.})}^0$ мы провели путем сопоставления значений $\bar{C}_{p,i}^0$ и \bar{V}_i^0 ионов Ca^{2+} и Cd^{2+} , имеющих близкие электростатические характеристики, но сильно отличающихся по способности к донорно-акцепторному взаимодействию. Учитывая одинаковый заряд и почти равные размеры ионов Ca^{2+} и Cd^{2+} , а значит близкие значения первых трех вкладов уравнений (2,3), разность значений $\bar{C}_{p,i}^0$, \bar{V}_i^0 для данных ионов позволяет определить вклад $\Delta C_{p,i(\text{сн. вэ.})}^0$, $V_{i(\text{сн. вэ.})}^0$ для иона Cd^{2+} , величина которых составляет соответственно -19 Дж/(моль·К) и $11 \text{ см}^3 \cdot \text{моль}^{-1}$. Таким образом, специфические взаимодействия ионов с молекулами растворителя довольно значительно понижают величину $\bar{C}_{p,i}^0$ и увеличивают \bar{V}_i^0 . В работах [14-16] было установлено, что донорно-акцепторное взаимодействие в растворах сопровождается экзоэффектом $\Delta H_{(\partial - a)}^0 \square 0$, а так как теплоемкость является температурным коэффициентом энтальпии, увеличение температуры будет приводить к возрастанию абсолютных значений $\Delta H_{(\partial - a)}^0$.

Список литературы

1. Новиков А.Н., Василёв В.А. Теплоемкость и плотность растворов диодидов кадмия и ртути в метилпирролидоне при 298,15 К // Журнал физической химии. 2008. Т.82, №7. С. 1217-1222.
2. Новиков А.Н., Василёв В.А. Термодинамические свойства и сольватация галогенидов лития в N-метилпирролидоне при 298,15 К // Журнал физической химии. 2006. Т.80, №4. С. 598-605.
3. Медведев В.А., Ефимов М.Е. Прецизионная калориметрическая установка ЛКБ-8700 для измерения энтальпий реакций в растворах // Журнал физической химии. 1975. Т.49, №5. С. 1324-1327.
4. Капустинский А.Ф., Стаханова И.С., Василёв В.А. Плотности и теплоемкости смешанных водных растворов хлоридов лития и калия при 25°C // Изв. АН СССР. Отд.хим.наук. 1960. №12. С. 2082-2089.

5. MacInnes D.A., Dayhoff M.O., Ray B.R. A magnetic float method for determining the densities of solutions. *Rev. Sci. Instr.* 1951. V.22, №8. P.642-646.
6. Мищенко К.П., Полторацкий Г.М. Термодинамика и строение водных и неводных растворов электролитов. -Л.:Химия, 1976. 328 с.
7. Василёв В.А. Теплоемкость ионов в водном растворе в связи с особенностями их гидратации // *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 1979. Т.22, №12. С. 1458-1462.
8. Василёв В.А. К теории теплоемкостей и объемов многоатомных ионов в водных растворах // *Журнал физической химии.* 1980. Т.54, №3. С. 796-801.
9. Латышева В.А. Водно-солевые растворы. Системный подход. СПб.: Изд-во С.-Петербурга. ун-та. 1998. 344 с.
10. Проблемы химии растворов. Ионная сольватация./ Крестов Г.А., Новоселов Н.П., Перельгин И.С. и др. - М.: Наука, 1987. 320 с.
11. Достижения и проблемы теории сольватации. Структурно-термодинамические аспекты / Под ред. А.М. Кутепова. М.: Наука, 1998. 247 с.
12. Новиков А.Н., Василев В.А., Ленина О.Ф. Термодинамические свойства и сольватация бромида, иодида и нитрата аммония в метилпирролидоне при 298,15 К // *Журнал физической химии.* 2007. Т.81, №11. С. 1947-1952.
13. Frank H.S., Ewans M.W. Free volume and entropy in condensed systems. III. Entropy in binary liquid mixtures; partial molal entropy in dilute solutions; structure and thermodynamics in aqueous electrolytes // *J. Phys. Chem.* 1957. V.13, №11. P. 507-532.
14. Соловьёв С.Н. Термодинамические характеристики ионной ассоциации и закономерности в сольватации электролитов в водных, неводных и смешанных растворах по калориметрическим данным: Дисс.... докт. хим. наук. - М.:МХТИ, 1996. – 264 с.
15. Воробьёв А.Ф. Определение состава сольватных оболочек ионов в растворах в смешанных растворителях из данных по энтальпиям растворения // *Труды МХТИ им.Д.И.Менделеева.* 1985. Вып. 136. С.3-6.
16. Привалова Н.М., Гриценко С.И., Воробьёв А.Ф. Энтальпии растворения иодида калия в смесях диметилацетамида с водой // *Журнал общей химии.* 1986. Т. 56, №11. С. 2456-2460.

Секция 2. Вопросы химической технологии

УДК 661.2

ДОСТИЖЕНИЯ И ПРОБЛЕМЫ ПРОМЫШЛЕННОЙ ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ СЕРЫ ИЗ СЕРНИСТЫХ ГАЗОВ

Платонов О.И.

ООО «Институт Гипроникель», г. Санкт-Петербург
oipla@yandex.ru

Обсуждается текущее состояние промышленного процесса получения серы из газов автогенной плавки с учетом результатов исследований и практического опыта, накопленного в производстве элементной серы в ОАО "Горно-металлургическая компания "Норильский никель". Представлены удельные затраты природного газа и воздуха, а также выработка отходящего тепла для трех вариантов составов исходного сернистого газа при концентрациях SO_2 32-39%. Выход серы по разработанной трехступенчатой технологии переработки сернистого газа составляет от 94 до 96% при соответствующем извлечении серы более 90%.

Ключевые слова: сернистый газ; десульфуризация; восстановление; каталитическая конверсия; температура; установка извлечения серы; выход серы.

ACIEVEMENTS AND PROBLEMS: COMMERCIAL PROCESS OF SULPHUR PRODUCTION BASED ON SMELTER SULPHUR DIOX- IDE GAS

Platonov O.I.

JS Gipronickel Institute

The current state in the commercial process of sulphur production based on autogenous smelting gases considering the research work results and practical experience gained in elemental sulphur production at OJSC Mining & Metallurgical Company Norilsk Nickel are discussed. Specific consumptions of the natural gas and air and waste heat generation for the three versions of the feed sulfuric gas compositions under 32-39% SO_2 concentrations are presentations. The sulfur yield by developed three-stage technology of sulfurous gas processing is from 94 to 96% with corresponding sulphur recovery more than 90%.

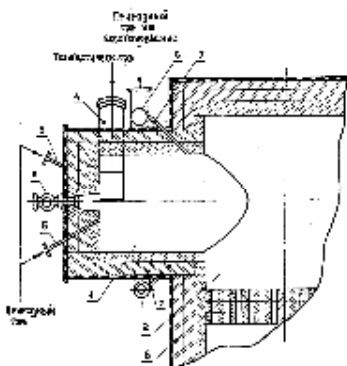
Keywords: sulfurous gas; desulphurization; reduction; catalyst conversion; temperature; sulphur recovery unite; sulfur yield.

Всемерное использование природных ресурсов, которое становится необходимым условием устойчивого развития [1], предполагает глубокую переработку с полной утилизацией, а не просто нейтрализацией всех отходов, включая выбросы содержащих диоксид серы сернистых газов цветной металлургии. Географическая разнесённость месторождений сульфидных руд и промышленных районов потребления серной кислоты вкупе с ростом транспортных издержек препятствуют повсеместному использованию отработанного пути утилизации сернистых газов с получением кислоты.

Так, для предприятий Заполярного филиала (ЗФ) ПАО «Горно-металлургическая компания «Норильский никель» (НН), расположенных в Норильском промышленном районе, проблема утилизации отходящих газов порождена отсутствием местных потребителей серной кислоты. Поэтому из отходящих сернистых газов автогенных плавков, содержащих свыше 20% SO_2 , было предложено получать товарную элементную серу [2,3] как продукт наиболее пригодный для длительного хранения и/или транспортировки из НПР к районам её потребления Китая и Индии.

Возможность получения серы путём восстановления диоксида серы углеводородами продекларирована ещё в начале XX-го века, в течение которого предпринимались неоднократные попытки промышленной реализации такого процесса [4]. Тем не менее, в настоящее время единственным действующим масштабным (свыше 80 тыс. т. в год) производством элементной серы из сернистых газов является участок получения элементарной серы (УПЭС) Медного завода (МЗ) ПАО «Горно-металлургическая компания «Норильский никель» («НН») [5]. Поисковые работы по совершенствованию процесса получения серы из сернистых газов, свидетельствующие о востребованности такой технологии, продолжаются [6,7], что даёт основания рассмотреть накопленный в УПЭС МЗ ЗФ опыт получения серы, коснувшись при этом некоторых проблемных вопросов технологии переработки сернистых газов.

Процесс восстановления кислородсодержащего сернистого газа автогенной плавки на действующей технологической линии УПЭС МЗ ЗФ НН осуществляется по взрывобезопасной технологии, основные принципы которой подробно описаны в литературе [4]. В порядке реализации этих принципов восстановительные реакторы УПЭС МЗ были оснащены топочными камерами (форкамерами), врезаемыми в головную часть восстановительного реактора. Конструкция и внешний вид одной из трёх идентичных форкамер, эксплуатируемых в УПЭС МЗ с 1996 года, показана на Рис.1.



а

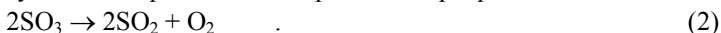
б

Рис.1. Схема (а) и вид на торцевую часть (б) топочной камеры восстановительного реактора линии получения серы УПЭС МЗ ЗФ «НН». 1 – форкамера, 2 – реактор, 3 – запальная горелка, 4 – сопло ввода сернистого газа, 5 – сопла подачи топлива, 6 – коллектор восстановителя, 7 – сопла для подачи восстановителя, 8 – турбулизующая решётка.

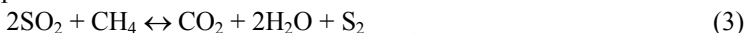
Сжигание в форкамере топочного природного газа:



обеспечивает разогрев газовой смеси до 1200-1250⁰С; в результате чего присутствующий в сернистом газе триоксид серы разлагается:



Затем в разогретый сернистый газ, не содержащий кислорода, вводят восстановитель, взаимодействующий в объёме реактора с диоксидом серы:



Кроме целевой реакции (3) в процессе восстановления протекает множество побочных реакций, продуктами которых являются: H₂S, CS₂, COS, H₂ и CO, - также входящие в состав газовой смеси на выходе восстановительного реактора. Все эти компоненты перерабатываются путём последующей каталитической конверсии в серу по аналогии с технологией переработки кислых газов по способу Клауса [8]. При этом средний многолетний выход элементной серы на стадии термического восстановления превышает 55 % отн. (~90% от равновесного) [9], что вполне соответствует эффективности термической ступени классических установок извлечения серы (SRU) из кислых газов. Итак, технологию восстановления сернистого газа метаном в гомогенном термическом реакторе, составляющую основное отличие от широко распространённой технологии Клауса [8], можно считать надёжно отработанной.

Проблемным вопросом термического восстановления является то, что из-за термодинамических особенностей процесса, усугубляемых кинетическими ограничениями восстановления [4], соотношение компонентов в продуктах восстановления не достигает значения соотношения Клауса: $CR \equiv [H_2S]/[SO_2] \approx 2$, - оптимального для последующей каталитической конверсии по реакции Клауса:



Это иллюстрируют приведённые на Рис.2 эмпирические зависимости соотношения Клауса CR в восстановленном сернистом газе (в контрольной точке 3 на выходе восстановительного реактора) от относительного избытка восстановителя K_{CH_4} , определяемого:

$$K_{CH_4} \equiv 2 (F_{CH_4} - 0,5F_{O_2})/F_{SO_2} \quad , - \quad (5)$$

где: F_{CH_4} - расход природного газа в восстановительный реактор; F_{O_2} , F_{SO_2} - расходы кислорода и диоксида серы в исходном сернистом газе.

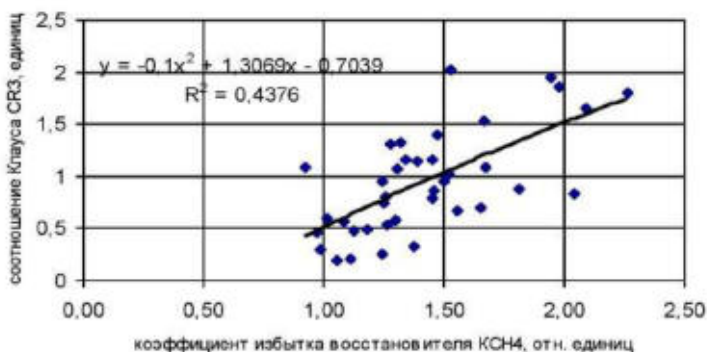


Рис.2. Значения функции восстановления CR_3 в зависимости от относительного избытка восстановителя: K_{CH_4} при температуре восстановления $(1234 \pm 17)^\circ C$ и объёмной скорости $W \sim 1000 \text{ час}^{-1}$, - в реакторе УПЭС МЗ

Как следует из приведённых на Рис.2 данных хроматографических обследований восстановительного реактора УПЭС МЗ, значения соотношения: $CR \approx 2$, - оптимальные для последующей каталитической переработки восстановленного газа по (4), достигаются лишь при значительных избытках восстановителя, совершенно неприемлемых для промышленного процесса. Это определяет необходимость последующего довосстановления диоксида серы в процессе каталитической конверсии восстановленного газа. Каталитическая конверсия восстановленного газа отличается от стадий каталитической переработки

классических установок Клауса ([8]) наличием в перерабатываемом газе значительного количества сераорганических соединений, главным образом – карбонилсульфида, который может содержать, в зависимости от режима восстановления, до 1/4 всей серы восстановленного газа. Чтобы преодолеть недостаток сероводорода в восстановленном газе, в ООО «Институт Гипроникель» разработана усовершенствованная схема переработки сернистых газов, обеспечивающая глубокую (до 97%) десульфуризацию сернистого газа [10].

Усовершенствованная технология включает термическое восстановление сернистого газа, предварительно охлаждённого и очищенного от пыли на участке мокрой очистки газов (МОГ), двухстадийную каталитическую конверсию восстановленного газа, конденсацию серы и дожиг сбросных газов. При этом восстановленный сернистый газ сначала пропускают через дополнительную каталитическую ступень при 400-600⁰С, после чего охлаждают до температуры 230-250⁰С и подвергают каталитической Клаус-конверсии с последующим извлечением серы в конденсаторе (Рис.3) [10].

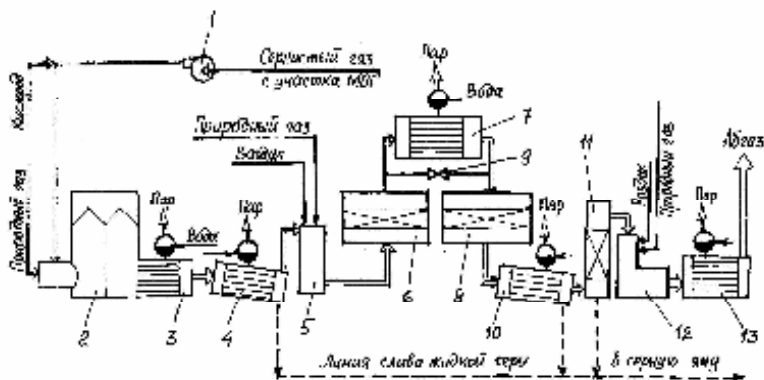


Рис. 3. Принципиальная схема цепи аппаратов получения серы из сернистого газа: 1–нагнетатель; 2 – восстановительный реактор; 3 – котёл-утилизатор КУ-1; 4 – конденсатор серы КУ-2; 5 – конверсор-газоподогреватель; 6 – аппарат «горячего» катализа; 7 – котёл-утилизатор КУ-3; 8 –реактор Клауса; 9 – байпас-регулятор; 10 – конденсатор КУ-5; 11 – сепаратор серы (сероуловитель); 12– печь дожигания; 13 – котёл-утилизатор КУ-4, – по [11]

При использовании после термического восстановления двух стадий каталитической конверсии («горячей» и Клаус-конверсии) достигается общее извлечение серы: ~90%, - соответствующее показателям

аналогичных трёхступенчатых установок извлечения серы, используемых на заводах газо- и нефтепереработки.

Апробацию эффективности схемы трёхстадийной переработки сернистого газа и отработку температурных режимов каталитической конверсии проводили [12] на стендовой пилотной установке SRU ООО «Институт Гипроникель» [4] при расходе сернистого газа $\sim 1 \text{ м}^3/\text{час}$ с использованием образцов реальных промышленных катализаторов. Полученные в ходе испытаний средние значения и их дисперсия – среднеквадратическое отклонение общего выхода серы Y_S в процессе переработки сернистого газа с исходными концентрациями диоксида серы: $[\text{SO}_2]_0=36\div 38\%$ объём., т.е. общий коэффициент конверсии сернистого газа в серу η_S , полученные при объёмной скорости $W\approx 1600 \text{ час}^{-1}$ на двух различных температурных режимах работы первого каталитического реактора-конвертора термически восстановленного сернистого газа, приведены в таблице.

Таблица 1. Фактически достигнутые значения общей конверсии сернистого газа ($[\text{SO}_2]_0=36\div 38\%$ объём.) в серу при $W\approx 1600 \text{ час}^{-1}$ [12]

Режим работы	температура конверсии $t_{\text{cat}}, ^\circ\text{C}$		Коэффициент общей конверсии в серу $\eta_S = Y_S, \%$
	на первой каталитической ступени	на стадии Клауса	
1	$\leq 270^\circ\text{C}$	220÷265	85±4
2	400	220÷265	93,3±0,3

Как видно (Табл.1), каталитическая переработка при температурах каталитического реактора $t_{\text{cat}}=400\text{-}500^\circ\text{C}$ даёт повышение общей конверсии сернистого газа на 15-25%; вкуче с работой реактора Клауса в оптимальном диапазоне температур ($t_{\text{CR}}=230\div 250^\circ\text{C}$) и при стехиометрическом по (1) и (3) расходе восстановителя это обеспечивает выход серы $Y_S=92\text{-}95\%$ отн. Тем самым результаты проведённых экспериментов подтвердили высокую эффективность каталитического (до)восстановления сернистого газа в диапазоне температур до 550°C и техническую эффективность усовершенствованной схемы глубокой переработки сернистого газа [10,11] с извлечением не менее 90% серы, что соответствует обычным показателям трёхстадийных установок Клауса [8]. При этом полный, включая газоподогреватели и печь дожигания, удельный расход природного газа превышает $600 \text{ м}^3/\text{т}$ серы, что для крупномасштабного производства представляется чрезмерным и составляет не решённую окончательно проблему технологии термического восстановления сернистого газа метаном.

Для снижения удельного расхода топливного природного газа в «метановой» технологии предлагается восстанавливать сернистый газ при пониженной температуре (например, 750-950⁰С [13]) на катализаторе, что, как считается [7,13,14], должно резко повысить экономическую эффективность метанового способа. Однако простейшие количественные оценки соотношения топлива и восстановителя в общем расходе природного газа заставляют усомниться в этой парадигме.

Как показывают оценки, при возможных концентрациях $[SO_2]_0 = 25 \div 50$ % об., - в реальном сернистом газе и максимальном обогащении сернистого газа до концентрации $[O_2]=15\%$, соответствующей температуре гомогенного восстановления (~1200⁰С), на связывание кислорода и разогрев расходуется менее половины восстановителя [15]. Причём разница между минимально возможным (без обогащения исходного газа кислородом) и максимальным потреблением природного газа не превышает $\frac{1}{4}$ от его расхода на термическое восстановление. С учётом дожига сбросного газа, доля топлива в общем расходе природного газа ещё меньше: $f \leq 1/3$ и потенциальный выигрыш от снижения температуры восстановления ещё более нивелируется. Ещё меньшую экономию топлива даёт каталитическое восстановление при ~900⁰С [16], обеспечивающее авторегулирование температуры процесса [4].

Кроме того, реализация каталитической схемы переработки сопряжена с дополнительными эксплуатационными затратами (в первую очередь – энергетическими) на прокачивание процессного газа через слой катализатора. Поэтому рассчитывать на существенную экономию при реализации схемы каталитического восстановления достаточно богатого сернистого газа не приходится.

Как известно [17], технология каталитического восстановления сернистого газа крайне уязвима к воздействию триоксида серы, как присутствующего в реальном металлургическом газе, так и вновь образующегося. С этой точки зрения диапазон промежуточных температур (по [14]: 500-550⁰С), казалось, идеально подходящий для «низкотемпературного» каталитического восстановления сернистого газа, содержащего $[O_2]=6$ % объём., является благоприятным и для формирования триоксида серы при контакте SO_2 с кислородом. Связывание этого «вторичного» триоксида серы, например, при концентрировании исходного SO_2 , сопряжено с дополнительными капитальными и эксплуатационными затратами, которые превосходят расходы на собственно переработку сернистого газа. Причём предварительное концентрирование перерабатываемого газа не всегда оправдано для экзотермических процессов, т.к. нарушает температурный режим реакторов, заставляя усложнять их конструкцию и схему обвязки, вводя рециклы. При этом не исключается

возможность вторичного образования SO_3 , особенно при переработке исходного газа в области температур около 600°C .

Таким образом, промышленная реализация каталитического восстановления реального металлургического газа требует технологического решения проблемы разогрева кислородсодержащего сернистого газа. Избежать серноокислотной коррозии и отравления катализаторов позволяет термическое разложение SO_3 по (3) [17], что служит дополнительным аргументом к выявлению иных потенциальных резервов «метановой» технологии. Реальной альтернативы технологии термического восстановления реального сернистого газа пока нет.

Балансовые расчёты базовой трёхстадийной схемы переработки сернистого газа, включающей восстановление кислородсодержащего сернистого газа при $1150\div 1250^\circ\text{C}$, каталитическое довосстановление при $450\text{-}550^\circ\text{C}$ и последующую Клаус-конверсию восстановленного газа при $230\text{-}260^\circ\text{C}$, выполненные с использованием эмпирических моделей переработки и извлечения серы на всех стадиях и переделах [4,12], позволили сделать достоверные оценки по удельным расходам природного газа, кислорода, котловой воды и попутной генерации тепла [18]. Некоторые результаты этих расчётов промышленной схемы производства серы в трёх вариантах переработки на одной линии УПЭС МЗ ЗФ НН относительно «бедного», нормального и «крепкого» сернистого газа автогенной плавки [18] приведены в Табл. 2.

Таблица 2. Обобщённые характеристики извлечения серы при переработке реального сернистого газа автогенной плавки

Характеристика	По вариантам переработки		
	1	2	3
Расход исходного сернистого газа, $\text{нм}^3/\text{час}$ -	34162	35286	38404
Концентрация диоксида серы в сернистом газе, % об.-	38,63	35,93	32,07
Сквозной коэффициент извлечения серы, % -	90,9	90,8	90,7
Удельный расход воздуха, $\text{нм}^3/\text{кг}$ -	2,63	2,60	2,95
Удельный расход природного газа на тонну товарной серы, $\text{нм}^3/\text{т}$ -	767	784	834
Удельный расход природного газа на тонну попутного пара, $\text{нм}^3/\text{т}$ -	108	110	105
Удельное производство попутного пара на тонну товарной серы, т/т	7,11	7,14	7,97
Удельная генерация попутного тепла на тонну товарной серы, Гкал/т	3,95	3,96	4,42

Как следует из результатов расчётов, термическое восстановление кислородсодержащего сернистого газа с последующей каталитической конверсией на двух ступенях обеспечивает достаточно глубокую (92-95% отн.) конверсию сернистого ангидрида. При обычной эффективности извлечения серы в конденсаторах [4] с остаточным содержанием тумана серы в хвостовом газе SRU $[S_o] \sim 3,3 \text{ г/м}^3$ это обеспечивает «сквозное» извлечение $\geq 90\%$ серы [18]. Такая же степень десульфуризации достигается и в трёхступенчатых установках извлечения серы (SRU) из кислого газа по способу Клауса [8]. При добавлении ещё одной каталитической ступени переработки путём гидролиза хвостового газа трёхступенчатой (термическое восстановление и две стадии каталитической конверсии) SRU общая степень извлечения серы составит $\sim 96\%$.

Список литературы

1. Oruzheynikov A.I., Borbat V.F., Anshits A.G. Realizing the Sulphur-closed technological processes of metallurgical production//Chemistry for Sustainable Development, 2004, Vol.12, No. 6, p.701-708.
2. Ерёмин О.Г., Филатова Н.С., Явор В.И. Основные направления научно-исследовательских работ Гинцветмета в области утилизации серы //Цветные металлы, 1978, № 7, с. 20-23.
3. Eryomin O.G., Tarasov A.V., Eryomina G.A. Sulfur production from the exhaust gases from non-ferrous autogenous smelting processes. //NICKEL-COBALT'97: Proc. Nickel-Cobalt Int. Symp., Sudbury, Aug/17-20, 1997, Vol.3. – Montreal, 1997, p. 285-292.
4. Платонов О. Особенности технологии получения серы из металлургических газов (физико-химические основы и практика). Saarbrücken, Germany: Lambert Academic Publishing, 2012. – 444 с.
5. Илюхин И.В., Козлов А.Н., Сапегин Ю.В., Деревнин Б.Т., Ерошевич С.Ю. Реконструкция производства серы на Медном заводе ЗФ ГМК «Норильский никель»//Цветные металлы, 2008, № 12, с. 44-46.
6. Baron H., Cross F. Direct reduction of SO_2 to sulphur // “Sulphur 2014”. 30th Int. Conference, 3-6 Nov. 2014, Paris. CRU Publishing: London, 2014. – 7 p.
7. Ge T., Zuo C., Wei L., Li C. Sulfur production from smelter off-gas using $CO-H_2$ gas mixture as reducing agent over modified $Fe/\gamma-Al_2O_3$ catalysts //Chinese Journal of Chemical Engineering. Vol. 26. 2018, Sept., p. 1920-1927.
8. Грунвальд В.Р. Технология газовой серы. М.: Химия, 1992. – 272 с.
9. Тозик В.М., Данилов М.П., Лазарев В.И., Потанцев В.А., Северилов А.В. Опыт эксплуатации печи Ванюкова и участка по производству

- элементной серы на Медном заводе ЗФ ГМК «Норильский никель»// Цветные металлы, 2005, № 12, с. 24-27.
10. Патент РФ № 2221742, МПК C01B 17/04 – Способ получения элементной серы из отходящих газов, содержащих диоксид серы/ Васильев Ю.В., Носань Л.М., Попков Е.В., Рябко А.Г., Цемехман Л.Ш., Платонов О.И./ заявлен 08.02.2002.
 11. Platonov O.I., Ryabko A.G., Tsemekhman L.Sh. Optimal technology of sulfur recovery out of autogenous smelting off-gas // Proceedings European Metallurgical Conference (EMC-2005), 18 to 25 Sept. 2005, Dresden, Germany. Vol. 3. P. 1293-1299.
 12. Платонов О.И., Цемехман Л.Ш. Высокоэффективный процесс получения серы из металлургических сернистых газов // Журнал прикладной химии. 2016. Т.89, № 1. С. 19-25.
 13. Ерёмин О.Г., Ерёмина Г.А. О получении серы из отходящих металлургических газов. // Цветные металлы, 2000, № 3, с. 26-28.
 14. М.М. Ахмедов, С.Т. Рустамова, А.И. Гулиев, А.И. Агаев. Каталитическое восстановление диоксида серы конвертированным газом. // Химическая промышленность. 2002, № 12, с. 15-17.
 15. Платонов О.И. Эффективная технология получения серы из металлургического сернистого газа // Химическая промышленность сегодня. 2008. № 4. С. 11-16.
 16. Ерёмин О.Г., Тарасов А.В. Каталитическое восстановление сернистого ангидрида природным газом с получением серы. // Цветная металлургия, 2016, № 3. С. 33-38.
 17. Шенфельд Б.Е., Васильев Б.Т., Суцев В.С., Кириллова Ж.В., Перфильев В.М. Регенерация отработанных серных кислот, содержащих органические примеси. // Химическая промышленность, 1986, № 2. С. 33-35 (97-99).
 18. Платонов О.И. Характеристики промышленной технологии получения серы из сернистого газа автогенной плавки // Химическая промышленность. Т. 98. 2021, № 3, с. 110-117.

УДК 661.2

К МОДЕЛИРОВАНИЮ КЛАУС-КОНВЕРСИИ СЕРОВОДОРОДА

Платонов О.И.

ООО «Институт Гипроникель», г. Санкт-Петербург

oipla@yandex.ru

Для моделирования процесса переработки кислого газа в реакторе Клауса предложена простейшая феноменологическая модель, включающая реакции окисления сероводорода диоксидом серы и обратную ей реакцию гидролиза серы. При испытании сферического ($\varnothing 5-6$ мм) алюмованадиевого катализатора ВА-2 в реакторе Клауса опытной установки получения серы стендового масштаба (расход газа $\sim 1,2$ $\text{м}^3/\text{ч}$) оценена энергия активации реакции гидролиза серы, составившая ~ 65 кДж/моль. Сделано заключение, что для адекватного моделирования процесса в реакторе Клауса достаточно учитывать две встречные реакции с соответствующими значениями энергии активации.

Ключевые слова: кислый газ; сероводород; конверсия; моделирование; реакция Клауса; гидролиз серы; энергия активации.

TO SIMULATION OF THE HYDROGEN SULPHIDE CLAUS- CONVERSION

Platonov O.I.

JS Gipronickel Institute

For simulation of the acid gas processing in Claus reactor it is developed a simple functionally adequate problem set-up including only on two reactions of the hydrolysis of sulphur which is the inverted its reaction of hydrogen sulphide oxidation by sulphur dioxide named as Claus reaction. By testing of a spherical ($\varnothing 5-6$ mm) aluminum vanadium catalyst VA-2 in Claus reactor of a bench scale ($\sim 1,2$ m^3/h gas flow rate) pilot sulfur recovery unit it is estimated the energy of activation value for the of sulfur hydrolyze reaction equal ~ 65 kJ/mol. It is concluded that sufficiently adequate simulation of the process in the Claus reactor can be achieved by take account of two opposing reactions with its corresponding values energy of activation.

Keywords: acid gas; hydrogen sulfide; conversion; simulation; Claus reaction; sulphur hydrolyze; energy of activation.

Переработка кислых газов, содержащих сероводород, повсеместно осуществляется по усовершенствованной технологии Клауса с реализацией на последнем, ключевом этапе реакции:



активно протекающей на алюмооксидных катализаторах при температурах (220-260)⁰C [1].

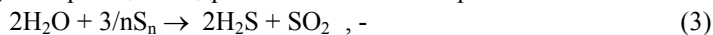
При многолетнем использовании этого процесса в промышленности, его механизм, тем не менее, до сих пор однозначно не определён, но даже и при этой неопределённости попытки кинетического моделирования процесса Клаус-конверсии с использованием множества всех известных элементарных реакций по-прежнему продолжают [2].

Однако для адекватного описания процесса зачастую не требуется знания его истинного механизма с разработкой соответствующей структурно-адекватной модели; для общего представления о характере и направлении течения процесса на практике зачастую достаточно иметь функционально-адекватную, т.е. феноменологическую модель, не претендующую на структурную адекватность. Не является исключением из этого и процесс Клаус-конверсии сероводорода в реакторах Клауса, что иллюстрирует следующее.

Известный факт, что фактически наблюдаемые значения конверсии сероводорода $\eta_{\text{H}_2\text{S}}$ в реакторе Клауса обычно заметно превосходят равновесные значения $\eta_{\text{H}_2\text{S}}^{\text{eq}}$, рассчитанные по термодинамической модели, означает, что реальный процесс переработки сероводорода по обратимой реакции Клауса (1), включающей прямую реакцию его окисления диоксидом серы:



и обратную ей реакцию гидролиза элементарной серы:



протекает за счёт ограничения скорости гидролиза серы [3].

Отсутствие полного равновесия определяет, в свою очередь, актуальность использования кинетического описания процесса Клауса. При этом любая модель, претендующая на адекватность количественного описания брутто-реакции Клауса (1), должна содержать кинетические характеристики как прямой, так и обратной ей реакции гидролиза серы.

Чтобы оценить кинетические характеристики реакции гидролиза серы, выполнили эксперименты по конверсии восстановленного сернистого газа в диапазоне температуры $t_{\text{кат}}=(230\div 550)^0\text{C}$ при объёмной скорости $W\sim 1400\div 1900 \text{ час}^{-1}$ на образцах реальных промышленных катализаторов с диаметром сферических зёрен $\text{Ø}5\text{-}6 \text{ мм}$. Эксперименты проводили в каталитическом реакторе [4] пилотной установки ООО «Институт Гипроникель» с расходом газовой смеси $\sim 1 \text{ м}^3/\text{час}$ [5].

Результаты экспериментов представляли в форме зависимостей коэффициентов конверсии серосодержащих компонентов η_i от темпера-

туры катализатора t_{cat} в каталитическом реакторе, которые определяли, как принято [5]:

$$\eta_i = 1 - [i]_{\text{out}} [N_2]_{\text{in}} / ([i]_{\text{in}} [N_2]_{\text{out}}), \quad (4)$$

из объёмных концентраций $[i]$ этих компонентов (здесь: $i \equiv \text{H}_2\text{S}$) и азота $[N_2]$ на входе (индекс: in) и выходе (out) реактора, определявшихся в реальном времени (с задержкой на транспортировку проб не более 1-2 мин.) путём масс-спектрометрического анализа [4].

Полученные эмпирические температурные зависимости $\eta_i(t)$ конверсии газовых компонентов количественно анализировали в рамках простейшей функционально-адекватной модели [6], согласно которой наблюдаемая степень конверсии η представлялась произведением независимых функций:

$$\eta = \eta_k \eta_{\text{max}}, \quad (5)$$

описывающих: η_{max} – максимально возможную, в частности – равновесную: $\eta^{\text{eq}}(T)$, – для данной абсолютной температуры T и состава технологического газа функцию конверсии; $\eta_k = \eta_k(T)$ – безразмерную функцию температуры ($0 \leq \eta_k \leq 1$), учитывающую кинетические ограничения активности катализатора [6]:

$$\eta_k = 1 - \{1 + \tau c_o^{1/2} A_o \exp[-E_a / (R T)]\}^{-2}, \quad (6)$$

в которой: $\chi = \tau c_o^{1/2} A_o$ – эмпирический безразмерный параметр; E_a – энергия активации; $R = 8,31$ Дж/(моль К) – универсальная газовая постоянная; $T \equiv (t_{\text{cat}} + 273) = (t + 273)$ – абсолютная температура, $^{\circ}\text{K}$.

Явный вид температурной зависимости (6) удобно проиллюстрировать простейшим примером каталитической переработки сероуглерода, практически необратимая равновесная конверсия которого во всём диапазоне температур в реакторах Клауса превышает 98% [3], т.е. $\eta_{\text{max}} = \eta^{\text{eq}}(T) \approx 1$. В качестве примера на Рис.1 приведена температурная зависимость коэффициента конверсии сероуглерода $\eta_{\text{CS}_2}(t_{\text{cat}})$ на алюмованадиевом катализаторе ВА-2 разработки *Института катализа СО РАН*, построенная по данным испытаний в каталитическом реакторе пилотной установки с расходом газовой смеси $\sim 1,2$ нм³/час [4,5].

Ромбические точки здесь соответствуют значениям коэффициентов конверсии сероуглерода, а сплошной кривой показана интерполирующая модельная зависимость $\eta_{\text{CS}_2} = \eta_{\text{CS}_2}(t_{\text{cat}})$, – рассчитанная по (6) при значении энергии активации: $E_a = 64,1$ кДж/моль. Для сравнения квадратными точками на Рис. 1 показаны результаты термодинамических расчётов в диапазоне температуры до 500°C , предсказывающие практически полную (свыше 99,9%) равновесную конверсию сероуглерода [4].

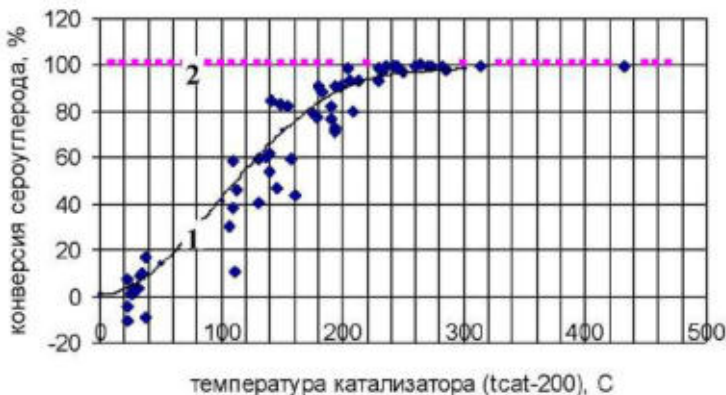


Рис. 1. Зависимость относительного коэффициента конверсии сероуглерода η_{CS_2} от температуры t_{cat} [4]. Катализатор ВА-2 \varnothing 5-6 мм. Объёмная скорость $W=1600-1900$ час⁻¹. 1 - модельная зависимость при $E_a=64,1$ кДж/моль; 2 – расчёт по термодинамической модели.

Однако температурная зависимость конверсии сероводорода в реакторе Клауса проявляется не столь однозначно, поскольку равновесная функция конверсии сероводорода $\eta_{H_2S}^{eq}(t)$ в области $t \leq 500^\circ C$ с ростом температуры монотонно спадает [5,6], что противоположно росту кинетической части функции $\eta_k(T)$ модельной зависимости $\eta(T)$. В совокупности эти две противоположные температурные зависимости определяют немонотонный характер результирующей зависимости степени конверсии сероводорода от температуры $\eta_{H_2S}(t_{cat})$, как показано на Рис.2 в сопоставлении с данными экспериментов в каталитическом реакторе пилотной установки ООО «Институт Гипроникель».

Пунктирная кривая 1 на Рис.2 соответствует кинетической функции $\eta_k(t)$ конверсии сероводорода при энергии активации $E_a=42,6$ кДж/моль, а тонкая штрих-пунктирная кривая 2 соответствует значениям равновесных концентраций $\eta_{H_2S}^{eq}(t)$. Ромбическими точками для сравнения здесь показаны в зависимости от температуры в реакторе t_{cat} фактические значения наблюдаемой конверсии сероводорода η_{H_2S} , а светлыми квадратами – их средние на интервалах температуры значения в диапазоне: $t_{cat} \leq 400^\circ C$, - ограниченном рабочими температурами промышленных реакторов Клауса.

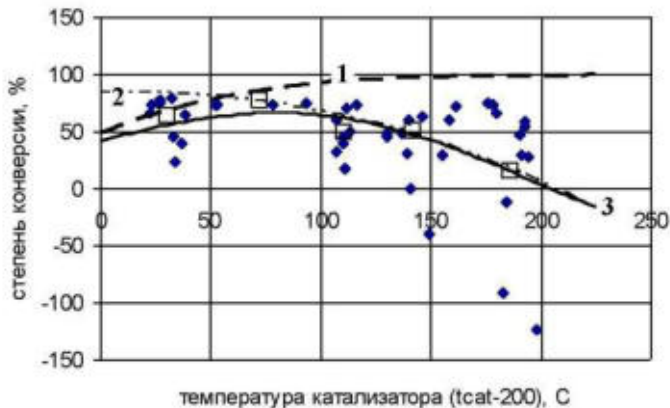


Рис. 2. Температурная зависимость: 1- кинетической составляющей $\eta_k(t_{cat})$; 2- равновесной конверсии $\eta_{H_2S}^{eq}(t_{cat})$; 3- результирующей функции конверсии $\eta(t_{cat})$ по (5),(6), и фактических значений конверсии сероводорода η_{H_2S} на катализаторах АОК-78-59 и ВА-2 ($\varnothing 5-6$ мм) при $W \sim 1400 \div 1900$ час⁻¹

Из сопоставления с данными экспериментов, показанными на Рис.2, очевидно полное качественное соответствие модельной $\eta_{H_2S}(t_{cat})$ и эмпирической $\eta_{H_2S}(t_{cat})$ температурных зависимостей. Причём, даже при всех издержках эксперимента, в диапазоне температуры $(200-300)^\circ\text{C}$ фактически наблюдаемые значения конверсии сероводорода η_{H_2S} систематически превосходят соответствующие модельные значения η_{H_2S} (показаны кривой 3), рассчитанные из условия термодинамического предела реакции Клауса.

Феноменологическая модель, использованная нами для описания процесса в реакторах Клауса, предполагает, что процесс переработки сероводорода по обратимой брутто-реакции Клауса (1) включает лишь две встречные реакции: окисления сероводорода (2) и обратную ей реакцию гидролиза элементарной серы (3). При этом более сложные схемы процесса Клаус-конверсии с учётом множества возможных реакций [2] не рассматривали.

В рамках такой простейшей модели результирующая степень и температурная функция конверсии сероводорода описывается аддитивной функцией:

$$\eta = \eta_{2k} \eta_{2max} - \eta_{3k} \eta_{3max} = \eta_{2k} - \eta_{3k} \eta_{3max} \quad , \quad (7)$$

в которой: η_{2k} – степень конверсии по реакции (2), лимитируемая её кинетикой ($\eta_{2max}=1$); η_{3max} – предельно возможная степень конверсии

по реакции (3), которая находится совместно с кинетическими параметрами (E_{a3} и χ_3) из данных эксперимента.

Кинетическая (температурная) зависимость реакции окисления сероводорода (2), рассчитанная по модельному соотношению (6) при значении энергии активации $E_{a2} = 42,6$ кДж моль⁻¹ [6], - показана на Рис.3 прерывистой жирной линией 1. Принимая эту зависимость $\eta_{H_2S}(T_{cat})_2$, соответствующую прямой реакции окисления сероводорода (2), за исходную базисную «нулевую», можно построить и модельную зависимость $\eta_{H_2S}(T_{cat})_3$, соответствующую обратной реакции гидролиза элементарной серы (3). Результирующая зависимость $\eta_{H_2S}(T_{cat})$, рассчитанная по (6) и (7) при $E_{a3} = 65$ кДж моль⁻¹, показана на Рис.3 сплошной кривой 3. Тонкая штрих-пунктирная линия 2 здесь соответствует равновесной модели.

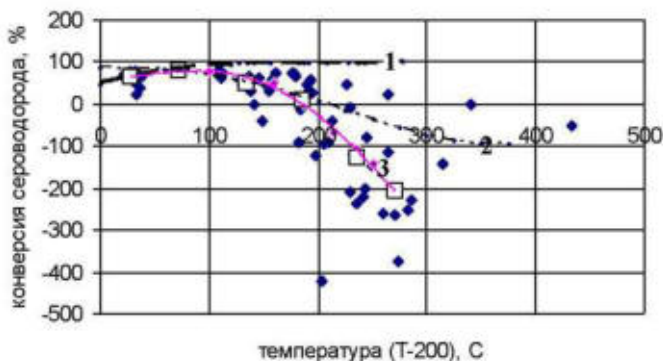


Рис. 3. Предельные (1), равновесные (2) и модельные (3) значения конверсии сероводорода η_{H_2S} на катализаторе ВА-2. W~1400÷1900 час⁻¹

Как видно из Рис.3, интерполяция прямой (2) и обратной (3) реакций процесса Клауса модельной функцией (6) с соответствующими индивидуальными значениями энергии активации E_a : 42,6 кДж/моль и ~65 кДж/моль, - позволяет достаточно адекватно описать эмпирическую температурную зависимость конверсии сероводорода $\eta_{H_2S}(t_{cat})$. Большое значение энергии активации реакции гидролиза (3) объясняет несоответствие наблюдаемых значений η_{H_2S} результатам термодинамических расчётов. В диапазоне температуры ниже 350⁰С вклад реакции гидролиза (3) незначителен, в силу чего общая степень конверсии сероводорода однозначно определяется прямой реакцией (2) и практически лимитируется равновесием. Однако с ростом температуры вклад

реакции гидролиза серы, даже при значительной энергии её активации, быстро увеличивается и уже при $\sim 400^{\circ}\text{C}$ определяет эффективность и даже само обратное направление процесса Клауса.

Итак, превышение фактически наблюдаемых коэффициентов конверсии сероводорода над равновесными в процессе Клауса обусловлено ограничениями скорости реакции гидролиза серы. Следовательно, реакторы Клауса целесообразно эксплуатировать в кинетическом режиме (как это на практике и реализуется), что требует адаптации параметров кинетической модели конверсии индивидуально для каждого катализатора. Адекватное описание процесса конверсии сероводорода в реакторе Клауса может дать простейшая феноменологическая модель с учётом только двух встречных реакций. Для адекватного описания на практике достаточно учитывать две встречные реакции с соответствующими значениями энергии активации.

Клаус-конверсия кислого газа обеспечивает максимальный выход элементной серы при $200\text{--}250^{\circ}\text{C}$. Снижать температуру на выходе реактора Клауса ниже этих значений нецелесообразно.

Список литературы

1. Грунвальд В.Р. Технология газовой серы. М.: Химия, 1992. – 272 с.
2. Sepehr S., Seyed Reza Seif M., Mehdi R., Parisa N. Кинетические модели процесса Клауса в присутствии алюминиевых и титановых катализаторов, основанные на экспериментальных данных // Нефтехимия 2020. Т. 60. № 3. С. 353-361.
3. Платонов О.И. Термодинамика конверсии сероводорода в реакторе Клауса линии десульфуризации коксового газа КХП ММК//Кокс и химия. 2018. № 9. С. 24-28.
4. Власов В.А., Платонов О.И., Терентьев А.О., Цемехман Л.Ш. Испытания процесса каталитической конверсии восстановленного сернистого газа // Цветные металлы. 2021. № 1. С.25-31.
5. Платонов О. Особенности технологии получения серы из металлургических газов (физико-химические основы и практика). Saarbrücken, Germany: Lambert Academic Publishing, 2012. – 444 с.
6. Егоров В.Н., Платонов О.И., Яценко С.П. О температурной зависимости Клаус-конверсии сероводорода на промышленных алюмооксидных катализаторах // Катализ в промышленности. 2004. № 4. С. 41-44.

УДК 665.658.62

СИНТЕЗ НОВЫХ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ СХЕМ РЕАКТОРНЫХ УЗЛОВ УСТАНОВОК ГИДРООЧИСТКИ ДИЗЕЛЬНОГО ТОПЛИВА

Самойлов Н.А.

Уфимский государственный нефтяной технический университет
naum.samoilow@yandex.ru

Обсуждены недостатки промышленных установок гидроочистки дизельного топлива. Выполнен анализ взаимосвязи состава очищаемого дизельного топлива по сераорганическим примесям и кинетики химического процесса с комплексом реагирующих веществ различной реакционной активности. Показано, что все многообразие схем промышленных реакторных узлов работающих при прочих равных условиях эквивалентно по кинетике и потребности в катализатору единичному реактору. Доказано, что при предварительном фракционировании исходного сырья с последующей раздельной гидроочисткой полученных фракций позволяет существенно уменьшить затраты на катализатор. Расчетами показано, что существуют такие температурные границы по температурам кипения гидрируемых фракций, при которых объем загружаемого катализатора минимизируется для двух- и трехреакторных схем процесса гидроочистки..

Ключевые слова: гидроочистка дизельного топлива, реакции обессеривания, псевдокомпонент, состав сырья, константа скорости реакции, дифференциальная гидроочистка, реакторный блок.

SYNTHESIS OF NEW TECHNOLOGICAL SCHEMES OF REACTOR UNITS OF DIESEL FUEL HYDROTREATING PLANTS

Samoilov N.A.

Ufa State Petroleum Technological University, Ufa, Russia

Discusses the disadvantages of industrial diesel hydrotreating plants. The analysis of the relationship between the composition of purified diesel fuel by organosulfur mixtures and the kinetics of the chemical process with a complex of reacting substances of various reactivity is carried out. It is shown that the whole variety of schemes of industrial reactor units operating under other equal conditions is equivalent in kinetics and the need for a catalyst to a single reactor. It has been shown that with preliminary fractionation of the feedstock with subsequent separate hydrotreating of the obtained fractions, it can significantly reduce the cost of the catalyst. It is

shown by calculations that there are such temperature limits of boiling points of hydrogenated fractions at which the volume of loaded catalyst is minimized for two- and three-reactor schemes of hydrotreating process.

Keywords: diesel hydrotreating, desulfurization reactions, pseudo-component, feedstock composition, reaction rate constant, differential hydrotreating, reactor unit.

Когда более 50 лет назад строились первые установки гидроочистки дизельного топлива реакторный блок состоял из одного реактора с загрузкой 10-20 т катализатора. При низкой глубине сероочистки дизельного топлива (для прямогонной дизельной фракции с содержанием серы 1500 мг/г было достаточно снизить содержание серы всего в три раза для получения топлива класса K2) гидродесульфуризации подвергались легкие высокоактивные сераорганические компоненты (меркаптаны, сульфиды, дисульфиды) и лишь небольшая часть малоактивных компонентов. Последующее в дальнейшем ужесточение требований по снижению содержания серы в дизельном топливе обеспечивалось вовлечением в гидрогенолиз уже основной массы трудногидрируемых сераорганических компонентов за счет увеличения продолжительности каталитического процесса, обеспечиваемой строительством на установках гидроочистки дополнительных реакторов, число которых увеличилось до двух-четырех без существенного изменения схемы и технологии процесса гидроочистки, при этом применялось последовательное или параллельное соединение реакторов в реакторном блоке, а также смешанные варианты, например, сырье сначала параллельно гидрировалось в двух реакторах, а затем объединенный поток реакционной смеси поступал в третий реактор. При необходимости увеличения глубины очистки время контакта реакционной смеси с катализатором резко возрастает и при невозможности увеличения объема реактора качество топлива достигается снижением производительности установок гидроочистки [1]. Рекомендуемые в [1] для решения этой задачи строительство более мощной новой установки гидроочистки или реконструкция гидроочистки без увеличения мощности или реконструкция гидроочистки при увеличении мощности одного реактора и отключении второго требуют значительных инвестиций: в первом случае – 14.9 млрд. руб., во втором – 2.3 млрд. руб. (в основном на новые реакторы и катализатор), в третьем – 7.8 млрд. руб., затрачиваемы на количественные, а не качественные изменения в структуре процесса.

При модернизации установок старые реакторы заменяют на новое уникальное по материалозатратам оборудование. Современные реак-

торы диаметром более 5 м и высотой более 40 м имеют объем до 600 м³ (рис.1) и для обеспечения качества дизельного топлива по стандарту Е-5 и снижения содержания серы в 1000-1500 раз заполняются сотнями кубометров катализатора.



Рис.1. Реакторы, изготавливаемые на Ижорском заводе: транспорт реактора объемом 300 м³ на Туапсинский НПЗ (а) и монтаж двух реакторов объемом по 200 м³ на Ангарском НПЗ (б)

Очевидно, что при дальнейшем ужесточении требований к качеству дизельного топлива ставший традиционным экстенсивный путь наращивания габаритов реакторов и увеличения загрузки в них катализатора становится тупиковым. Проведенный анализ схем реакторных блоков показал, что все варианты параллельных и последовательных соединений нескольких реакторов в промышленных установках гидроочистки эквивалентны единичному большому реактору с тем же объемом катализатора.

Полагаю, что существенное улучшение ситуации с производством высококачественного моторного топлива требует использования новых решений на основе анализа химизма процесса. С позиции совокупности актов гидрирования различных сераорганических примесей дизельного топлива следует обращать внимание не только на особенности их гидрирования [10], но и на распределение сераорганики по молекулярной массе и температуре кипения (табл.1).

Таблица 1. Относительная скорость гидрирования и физико-химические характеристики сераорганических примесей дизельного топлива

Компонент	Относительная скорость гидрирования по [2]	Константа скорости реакции, ч ⁻¹ по [3]	Молекулярная масса, а.е.м.	Температура кипения, °С
Тиофен	100	–	84.14	84
Бензотиофен	50	15 (метилбензотиофен)	134.2	221
Дибензотиофен	30	–	184.26	333
Метилдибензотиофен	5	3.48	198.98	349+/-11
Диметилдибензотиофен	1	1.20	212.31	153-157 (Т плавл.)
Триметилдибензотиофен	1	0.42	226.34	–

Необходимо отметить, что наличие алкильных радикалов в гомологах бензотиофена и дибензотиофена резко замедляет скорость реакций их гидродесульфуризации в силу стерических осложнений. Например, дибензотиофены с алкильными группами в 4- и/или 6-положении имеют низкие скорости гидродесульфуризации, поскольку алкильные группы удерживают атом серы вдали от поверхности катализатора. Ядро дибензотиофена является плоским, потому что оно ароматическое. Но после того, как насыщение удаляет ароматичность из одного или обоих 6-углеродных колец, молекула может закручиваться, позволяя атому серы приблизиться к активному центру катализатора [2].

На рис. 2 приведен пример кинетики гидроочистки модельного дизельного топлива с содержанием общей серы 12000 мг/кг в виде смеси трех компонентов А, В и С по 4000 мг/м³ с относительной реакционной активностью ϕ , равной 1, 5 и 8.5. Если снижение концентрации серы по относительно легкогидрируемому компоненту С до 10 мг/кг происходит за 0.35 часа, а среднегидрируемого компонента В за 0.59 часа, то трудногидрируемый компонент А и вместе с ним все сырье должны находиться в реакторе 2.99 часа.

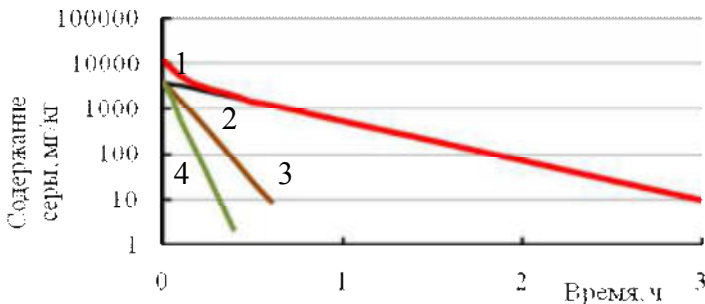


Рис.2. Изменение концентрации общей серы в модельном дизельном топливе (1) и сераорганических примесных компонентов А (2), В (3) и С (4) с относительной реакционной активностью $\varphi_A=1$, $\varphi_B=5$ и $\varphi_C=8.5$ во времени.

Очевидно, что при наличии в дизельном топливе дополнительно еще более легко гидрируемого компонента с относительной реакционной активностью $\varphi=30-40$, то его полное превращение в гидрированный продукт произошло бы за несколько минут.

Если учесть, что кривая разгонки дизельных фракций, например, 180-360 °С, близка к линейной форме, то с учетом данных табл.1 есть основания предполагать, что наиболее трудногидрируемые сераорганические примеси концентрируются в тяжелой (высококипящей) фракции, составляющей примерно 20% от сырья. При проведении гидроочистки дизельного топлива в то время, пока трудногидрируемые примеси еще медленно подвергаются гидрогенолизу, легкогидрируемые компоненты уже подверглись полной гидродесульфуризации, но при этом все сырье находится в одном реакторе или системе реакторов, пока не будут удалены трудногидрируемые примеси, то есть в целом объем катализатора в реакторе работает неэффективно.

Проводя гидроочистку дизельного топлива необходимо обеспечивать не брутто-процесс, пропуская через каталитический реактор весь поток нефтепродукта, а попытаться перейти к дифференцированной гидроочистке локальных потоков, затрачивая на проведение гидродесульфирования каждого потока только необходимое индивидуальное время. Поясню это на простом наглядном примере.

Пусть необходимо очистить от сернистых соединений поток дизельного топлива в количестве $G=100 \text{ м}^3/\text{ч}$. В сырье есть один легкогидрируемый компонент, который при гидрогенолизе удаляется за время $\tau=30$ минут, и один трудногидрируемый компонент, обессериваемый за три часа. При этом легкогидрируемый компонент содержится в легкой фракции, составляющей 80% сырья, а трудногидрируемый

компонент содержится в тяжелой фракции, составляющей 20% продукта.

Осуществляя гидроочистку по брутто принципу, пропуская все сырье через один реактор, то для гарантии обеспечения необходимой глубины очистки необходимо выполнить контакт всего сырья с катализатором в течение трех часов, хотя легкогидрируемый компонент подвергнется полному гидрогенолизу уже на начальной стадии пребывания нефтепродукта в реакторе. Тогда для проведения гидроочистки по классической схеме потребуются реактор с объемом катализатора $G_{\text{кат}}=100 \text{ м}^3/\text{ч} \cdot 3\text{ч}=300\text{ м}^3$. Однако, если предварительно фракционируем исходное сырье в ректификационной колонне с получением $80 \text{ м}^3/\text{ч}$ легкой фракции и $20 \text{ м}^3/\text{ч}$ тяжелой фракции с последующей их раздельной гидроочисткой в двух самостоятельных реакторах, то получим довольно интересный результат (рис.3).

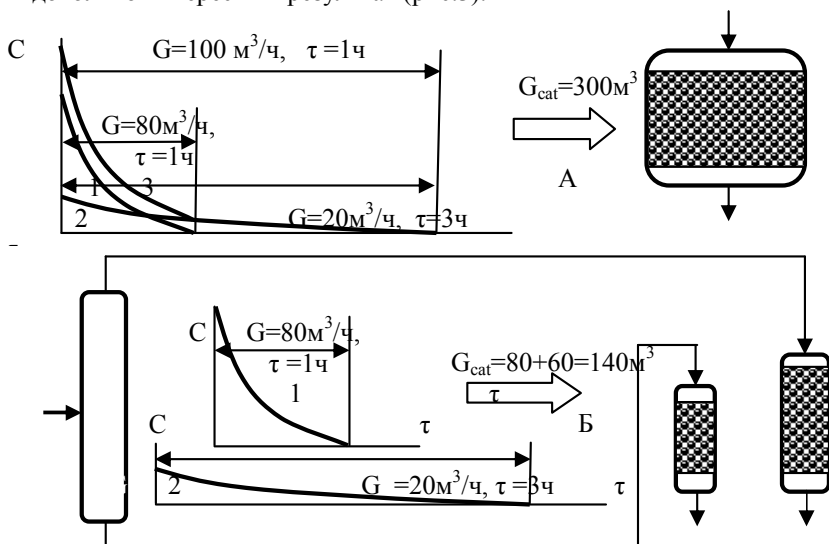


Рис. 3. Иллюстрация принципов брутто-гидроочистки (А) и дифференциальной гидроочистки (Б)

1 – кинетика гидрирования легкогидрируемой примеси, 2 – кинетика гидрирования трудногидрируемой примеси, 3 – кинетика гидроочистки суммы обеих примесей

Для полной очистки от легкогидрируемой сераорганики $G=80 \text{ м}^3/\text{ч}$ легкой фракции в первый реактор небольшого объема необходимо загрузить $G_{\text{кат}}=80\text{ м}^3/\text{ч} \cdot 0.5\text{ч}=40\text{ м}^3$ катализатора. Для полной очистки от трудногидрируемой сераорганики $G=20 \text{ м}^3/\text{ч}$ тяжелой фракции во вто-

рой тоже небольшой реактор необходимо загрузить $G_{\text{кат}}=20\text{м}^3/\text{ч}\cdot 3\text{ч}=60\text{м}^3$ катализатора. При подобном подходе к проведению процесса гидроочистки надо будет в два реактора загрузить всего 110 м^3 катализатора вместо 300 м^3 в один реактор.

Поскольку этот пример свидетельствует о перспективности дифференциальной гидроочистки дизельного топлива, было выполнено математическое моделирование ряда технологических схем реакторного узла процесса гидроочистки (рис.4) для фракции дизельного топлива $180\text{-}360\text{ }^\circ\text{C}$, содержащей 10600 мг/кг общей серы, по данным экспериментов С.А.Логонова на пилотной установке [4]. На рис.4 приведены аппараты: 1 – реактор Р-1, 2- реактор Р-2, 3 – реактор Р-3, 4 – сепаратор, 5 – стабилизатор, 6 – ректификационная колонна и потоки. I – сырье, II – водородсодержащий газ (ВСГ), III- легкая фракция сырья, IV – тяжелая фракция сырья, V – средняя фракция сырья, VI – рециркулят ВСГ, VII – углеводородный газ, VIII- очищенное дизельное топливо.

Использованная математическая модель позволяла рассчитывать изотермическую гидроочистку сырья, представленного в виде 16 узких фракций, в каждой из которых совокупность сераорганических компонентов рассматривалась как псевдокомпонент с константой скорости реакции гидродесульфуризации 2, 3, 4, ..., 15, 16, 17, возрастающей по мере утяжеления легких фракций. Программа расчета модели в форме 16 дифференциальных уравнений позволяла оценить изменение концентрации каждого псевдокомпонента и общей серы в целом в гидролизате во времени процесса гидроочистки, необходимую продолжительность гидроочистки сырья до достижения концентрации серы в дизельном топливе 10 мг/кг , а также необходимую загрузку катализатора в каждый из реакторов и в реакционный блок в целом. Мощность реакторного блока гидроочистки по очищаемому дизельному топливу принята $100\text{ м}^3/\text{ч}$ ($0.8\text{ млн. м}^3/\text{г}$) и близка одному потоку типовой установки гидроочистки.

Расчетная загрузки катализатора в единичный реактор (рис.4,а), эквивалентный любой эксплуатируемой в настоящее время схеме реакторного блока составила 231.7 м^3 .

При расчете двухреакторной схемы гидроочистки с предварительным фракционированием исходного сырья (рис. 4,б) варьировалась температурная граница деления сырья на легкую и тяжелую широкие фракции с соответствующим распределением последовательности псевдокомпонентов первого по шестнадцатый по реакторам Р-1 и Р-2.

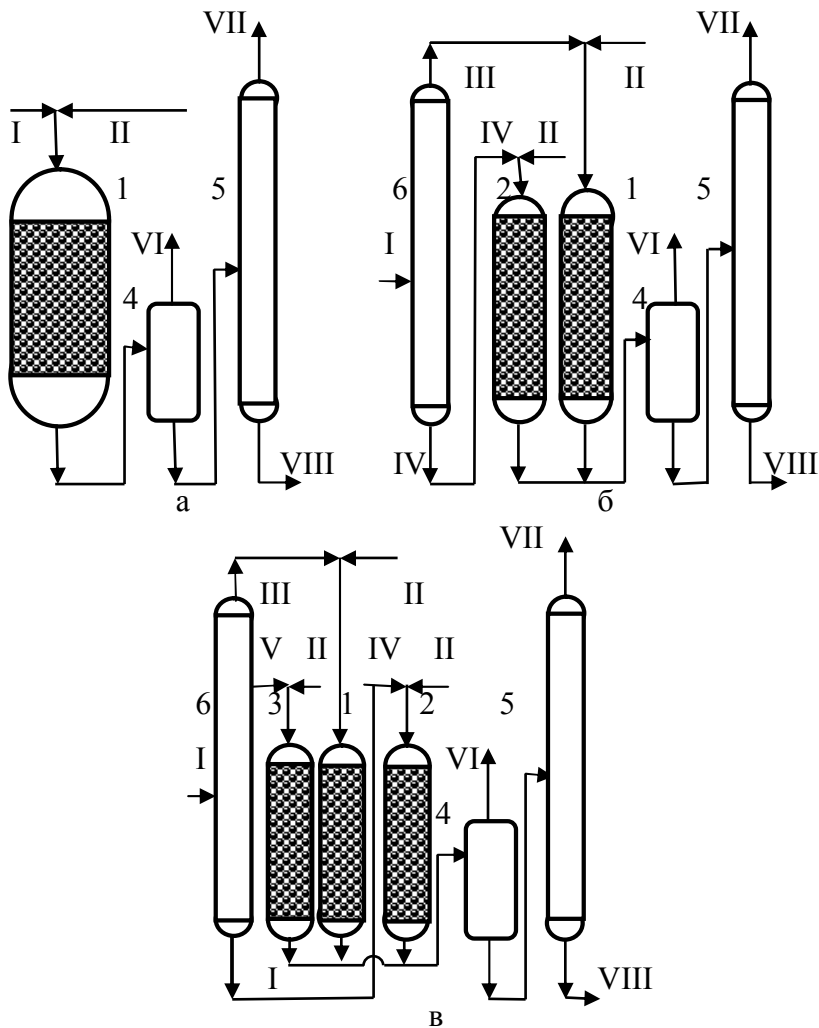


Рис. 4. Принципиальные схемы реакторных блоков: одnoreакторная (а), двухреакторная (б) и трехреакторная (в).

Минимальная загрузка катализатора для двухреакторного блока составила 134.2м^3 при границе деления сырья между двенадцатым и тринадцатым псевдокомпонентами $315\text{ }^\circ\text{C}$. Аналогичное решение было получено при симуляции двухреакторного блока на семи вариантах

моделей распределения серы в исходном дизельном топливе, описывающих как реальные, так и гипотетические ситуации.

Анализ распределения псевдокомпонентов по реакторам Р-1 и Р-2 при оптимальном режиме работы двухреакторного блока показал, что загрузку катализатора в Р-1 можно уменьшить, если убрать из легкой широкой фракции часть наиболее тяжелых псевдокомпонентов, также можно уменьшить загрузку катализатора в Р-2, если убрать из тяжелой широкой фракции часть наиболее легких псевдокомпонентов. Такую схему гидроочистки можно реализовать, если дополнить реакторный блок третьим реактором Р-3, в который будет подаваться промежуточная третья (средняя) широкая фракция исходного сырья, отбираемая из средней части ректификационной колонны (рис. 4,в).

Ряд примеров расчета трехреакторной схемы показал, что в зависимости от принятой в конкретном примере температуры конца кипения легкой широкой фракции - сырья реактора Р-1, и выполнения для этого примера ряда вариантов расчета с варьированием начала кипения тяжелой широкой фракции - сырья реактора Р-2, формируются такие составы промежуточной средней фракции - сырья реактора Р-3, что суммарная загрузка катализатора во все три реактора в одном из вариантов расчета данного примера будет минимальной (табл.2).

Таблица 2. Сопоставление характеристик одно-, двух- и трехреакторных блоков установок гидроочистки дизельного топлива.

Характеристика реакторного блока	Реакторы		
	Р-1	Р-3	Р-2
Однореакторный блок (R= 231.7 м³)			
Псевдокомпоненты в сырье	1...16		
Расход сырья, м ³ /ч	100		
Время м, ч	2.31		
Объем катализатора, м ³	231.7		
Двухреакторный блок гидроочистки (R= 134.2 м³)			
Температурные границы широких фракций, °С	180-315		315-360
Псевдокомпоненты в сырье	1...12		13...16
Расход сырья, м ³ /ч	75		25
Время м, ч	0.78		3.00
Объем катализатора, м ³	59.0		75.2
Оптимальный трехреакторный блок (пример №2 –локальный оптимум; R= 123.9 м³)			
Температурные границы широких фракций, °С	180-270	270-315	315-360
Псевдокомпоненты в сырье	1...8	9...12	13...16
Расход сырья, м ³ /ч	50	25	25

Время м, ч	0.49	0.97	3.00
Объем катализатора, м ³	24.4	24.3	75.2
Оптимальный трехреакторный блок (пример №3- локальный и глобальный оптимум; $R_{гд} = 116.3 \text{ м}^3$)			
Температурные границы широких фракций, °С	180-292.5	292.5-337	337-360
Псевдокомпоненты в сырье	1...10	11...14	15...16
Расход сырья, м ³ /ч	62.5	25	12.5
Время м, ч	0.60	1.48	3.35
Объем катализатора, м ³	37.4	41.9	32.0

Выполнение в процессе математического моделирования серии из n рассмотренных примеров образуется серия решений задачи в виде набора n локальных экстремумов с критерием оптимальности R – минимумом загрузки катализатора в реакторный блок установки гидроочистки. Анализ этих решений позволяет вычленить глобальный экстремум $R_{гд}$ - наилучший режим работы установки гидроочистки дизельного топлива, при котором сырье гидроочистки делится на такие три широкие фракции, подвергаемые далее гидродесульфуризации, что необходимая загрузка дорогостоящего катализатора на установку будет минимизироваться (табл.2).Раздельное дифференцированное гидрирование сырья в 2-3 реакторах по сравнению с распространенной однопоточной гидроочисткой позволяет уменьшить загрузку катализатора на установку в 1.7-2 раза или практически удвоить производительность установки при сохранении загрузки катализатора.

Список литературы

1. Баклашкина К.А., Самборская М.А.Ю Дукарт С.А. Сравнительный анализ способов повышения эффективности процесса гидроочистки дизельного топлива // Вестник науки Сибири.– 2018. . – №4(31). . – Pp. 147-157 .
2. Robinson P.R., Dolbear G.E. Hydrotreating and hydrocracking: fundamentals // In book: [Practical Advances in Petroleum Processing](#). – 2007. - [Pp.177-218.](#)
3. Song C. As overview of new approaches to deep desulfurization for ultra-clean gasoline, diesel fuel and jet fuel // Catalysis today. 2013, vol.86, № 4, pp. 112-163.
4. Лебедев Б.Л., Логинов С.А. и др. Исследование состава и реакционной способности сернистых соединений в процессе гидрообессеривания на промышленной установке. Нефтепереработка и нефтехимия. –2001. – № 11. – С. 62-67.

УДК 544.478

**МЕХАНОХИМИЯ КАК СПОСОБ СИНТЕЗА НАНЕСЕННЫХ
НИКЕЛЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ ДЛЯ
ВЫСОКОЭФФЕКТИВНОЙ ПЕРЕРАБОТКИ УГЛЕВОДОРОДОВ**

Никитин К.А., Осадчая Т.Ю., Меледин А.Ю.

Федеральное Государственное Бюджетное Образовательное Учреждение Высшего Образования «Ивановский государственный химико-технологический университет»

Kirillnikitin09@gmail.com

Данная работа посвящена основным методам синтеза нанесенных никелевых катализаторов для процессов высокоэффективной переработки углеводородов. Рассмотрены положительные и отрицательные стороны представленных методологий в рамках процесса синтеза катализаторов. На основании сравнительного анализа представлены выводы о отличительных особенностях механохимического (сухого) способа синтеза, в отличие от традиционных (влажных) методов синтеза.

Ключевые слова: катализаторы, нанесенные катализаторы, механохимический синтез, никель, метод пропитки, метод осаждения.

**MECHANOCHEMISTRY AS A METHOD FOR THE SYNTHESIS
OF SUPPORTED NICKEL CATALYSTS FOR THE HIGHLY EFFICIENT
PROCESSING OF HYDROCARBONS**

Nikitin K. A., Osadchaya T. Yu., Meledin A. Yu.

Federal State Budgetary Educational Institution of Higher Education
«Ivanovo state university of chemistry and technology»

This work is devoted to the main methods for the synthesis of supported nickel catalysts for highly efficient hydrocarbon processing. The positive and negative aspects of the presented methodologies in the framework of the process of catalyst synthesis are considered. Based on a comparative analysis, conclusions are presented about the distinctive features of the mechanochemical (dry) synthesis method, in contrast to traditional (wet) synthesis methods.

Keywords: catalysts, supported catalysts, mechanochemical synthesis, nickel, impregnation method, precipitation method.

В течение двадцати лет Российский нефтегазовый сектор развивается стремительными шагами, основывая все больше месторождений на территории всей страны. Данный факт обуславливает увеличение получаемой нефти из недр земли требующей глубокой и высокоэф-

фективной переработки для потребителя. Получаемые углеводороды можно перерабатывать различными методами, одним из которых являются каталитические реакции. Никелевые катализаторы гидрирования крепко закрепились в нише среди всех каталитических систем, как одновременно дешевый и эффективный катализатор для процессов переработки углеводородов.

На сегодняшний момент известны различные методы синтеза нанесенных никелевых катализаторов. Данные методы можно разделить на две основные группы, основанные на мокром методе синтеза и на сухом. К мокрому методу можно отнести катализаторы, полученные при помощи метода пропитки, осаждение и соосаждения. К сухому же методу, можно отнести механохимический синтез.

В связи с ужесточением экологического контроля на территории России, производители стараются уменьшить антропогенное воздействие на природу. И каталитическая промышленность не является исключением. Поскольку все мокрые методы синтеза основаны на использовании воды, одной из основных стадий производства является перевод носителя металла из сухого состояния в маточный раствор для последующего нанесения на подложку. В связи с этим увеличивается количество сточных вод и стадийность процесса. В качестве примера можно рассмотреть данный патент [1]. Как видно из представленной публикации время нанесения металла на подложку составляет порядка трех часов, что существенно увеличивает стоимость конечного продукта. В противовес данной методике встает механохимическая активация[2], заключающаяся в нанесении сухих компонентов исключительно в сухом виде. Время нанесения варьируется в районе от 30 до 240 секунд, что явно выглядит выгоднее по сравнению с предыдущим методом. Так же в данной методике не используется вода, что уменьшает антропогенное воздействие в связи с отсутствием сточных вод. На основании совокупности факторов механоактивация позволяет получить полноценные каталитические системы, при отсутствии негативных факторов влияния на природу с уменьшенным временем на синтез. Представленные в работе публикации так же показывают различия между методиками и освещают преимущество механоактивации в сравнении с методом пропитки.

Так же стоит отметить тот факт, что катализаторы, полученные по сухой технологии, не только лучше с технической точки зрения, но и лучше в действии. Для подтверждения данного факта был произведен сравнительный эксперимент на основании двух катализаторов полученных по разным методикам.

Кинетический эксперимент проводили статическим методом в нестационарных условиях в герметичном жидкостном реакторе, обеспечивающим интенсивное перемешивание реакционной массы, при атмосферном давлении водорода. Такой способ позволяет проводить исследование активности катализаторов в кинетической области, тем самым более точно оценивать вклад каталитической системы в процесс. На Рис.1. представлена схема экспериментальной установки.

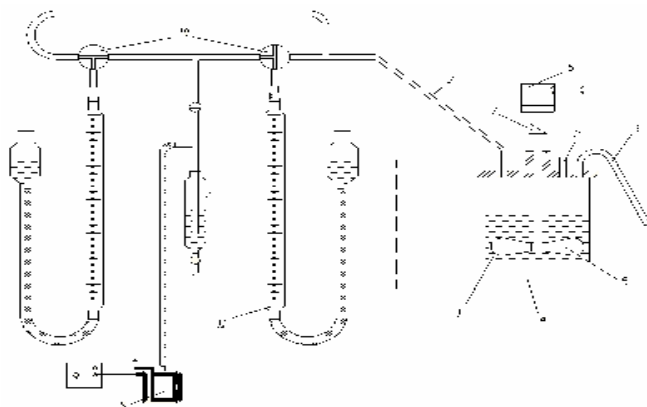


Рис.1. Установка для исследования кинетических закономерностей реакций жидкофазной гидрогенизации: 1 – реактор гидрогенизации; 2 – штуцер ввода гидрируемого соединения; 3 – штуцера для ввода и вывода водорода; 4 – жидкостной термостат; 5 – лопастная мешалка; 6 – асинхронный двигатель; 7 – соединительная муфта; 8 – электролизеры колокольного типа для получения водорода; 9 – источник питания электролизера; 10 – трехходовые краны регулирующие подачу водорода в реактор; 11 – измерительные газовые бюретки с уравнительными склянками.

Для реакции гидрирования было взято модельное соединение, такое как диэтиловый эфир малеиновой кислоты (ДЭМК). Данное вещество представляет собой простой алифатический эфир, который имеет в своем составе ненасыщенные атомы углерода и является универсальным соединением для исследования активности катализаторов в реакции жидкофазной гидрогенизации.

Условия эксперимента:

- Температура термостата – 30°C;
- Давление водорода в системе – атмосферное;
- Растворитель – вода;
- Масса катализатора – 1 г.

В качестве исследуемых катализаторов были взяты схожие по количеству нанесенного металла образцы. И в том и другом случае процент нанесенного никеля был равен 15%, а в качестве подложки выступал силикагель.

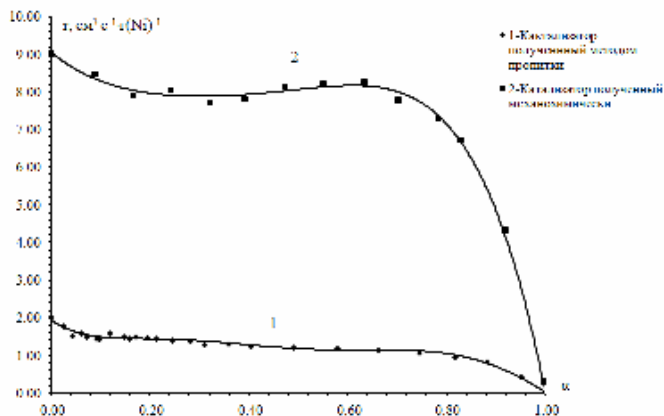


Рис.2 Зависимость скорости реакции гидrogenизации диэтилового эфира малеиновой кислоты от степени превращения, на катализаторах полученных разными методами

Проанализировав полученные зависимости на Рис. 2 можно утверждать, что характер кинетических кривых соответствует первому порядку реакции, а катализатор, полученный механохимическим способом, проявляет большую активность в сравнении с катализатором, полученным при помощи метода пропитки. Такую разницу в активностях можно объяснить за счет вклада механоактивации в улучшение текстурных характеристик прекурсора и как следствие его более развитую поверхность по сравнению с прекурсором полученным мокрым методом. Данный факт говорит о симбатной зависимости катализатора и удельной площади поверхности, что хорошо согласуется с постулатом об измерении активности катализатора через число активных атомов.

Для подтверждения вышесказанного образцы рассматриваемых катализаторов были исследованы при помощи сканирующей электронной микроскопии. Микрофотографии получены с помощью сканирующего электронного микроскопа VEGA 3 TESCAN. Предметом исследования являлась текстура и морфология поверхности исследуемых образцов.

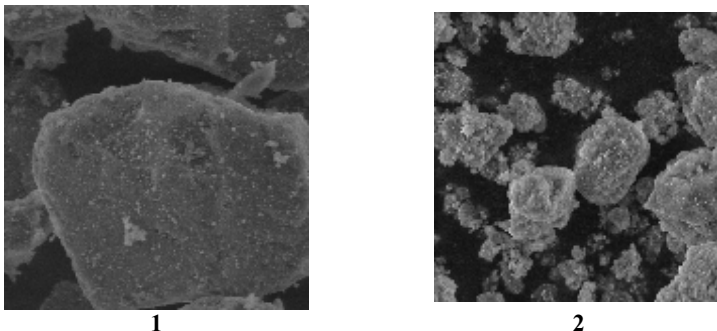


Рис.3 Микрофотографии катализаторов полученных 1-методом пропитки, 2-механохимическим синтезом. Размер видимого поля 15,6 мкм. Детектор – контраст по топографии

На основании полученных микрофотографий можно так же заметить корреляцию между активностью и текстурными свойствами образцов. Как видно из рис. 3 частицы катализаторов полученных механохимически значительно меньше в сравнении с пропиточным методом и являются более развитыми в плане морфологии поверхности.

Подводя вывод можно утверждать, что никелевые катализаторы для процесса жидкофазной гидрогенизации целесообразнее получать при помощи механохимического синтеза.

Работа выполнена в рамках государственного задания на выполнение НИР (Тема № FZZW-2020-0010). План работ согласован с НИР Научного совета РАН по физической химии на 2022.

Список литературы

1. Афинеевский А.В., Прозоров Д.А., Осадчая Т.Ю. Способ получения катализатора реакций гидрогенизации. Патент 2604093. Рос. Федерация. № 2015143251, заявл. 09.10.2015; опубл. 14.10.2016. 2016. Бюл. № 34. 9 с.
2. Афинеевский А.В. и др. Способ механохимического получения катализатора реакций гидрогенизации на основе никеля. Патент 2677654. Рос. Федерация. № 2017137184, заявл. 23.10.2017; опубл. 18.01.2019. Бюл. № 29. 9 с.

УДК 541.1

ИССЛЕДОВАНИЕ АДсорбЦИОННЫХ СВОЙСТВ КАТАЛИЗАТОРОВ РЕАКЦИЙ С УЧАСТИЕМ ВОДОРОДА С ПОМОЩЬЮ СИНХРОННОГО ТЕРМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

Смирнов Д.В., Прозоров Д.А., Осадчая Т.Ю., Никитин К.А.

Федеральное Государственное Бюджетное Образовательное Учреждение Высшего Образования «Ивановский государственный химико-технологический университет»

Morgandvs37@gmail.com

В работе исследованы адсорбционные свойства катализаторов реакций с участием водорода. Были получены термогравиметрические и дифференциальные кривые. Также в статье приведены таблицы с тепловыми эффектами десорбции водорода, обнаруженные с помощью комплекса синхронного термического анализа.

Ключевые слова: катализ, адсорбция, термический анализ, водород.

INVESTIGATION OF THE ADSORPTION PROPERTIES OF CATALYSTS FOR REACTIONS INVOLVING HYDROGEN USING SYNCHRONOUS THERMAL ANALYSIS

Smirnov D.V., Prozorov D.A., Osadchaya T.Y., Nikitin K.A.

Federal State Budgetary Educational Institution of Higher Education
«Ivanovo state university of chemistry and technology»

The adsorption properties of catalysts for reactions involving hydrogen were studied in this work. Thermogravimetric and differential curves were obtained. The article also contains tables with the thermal effects of hydrogen desorption, detected using a complex of synchronous thermal analysis.

Keywords: catalysis, adsorption, thermal analysis, hydrogen.

В промышленности широкое распространение получили реакции с участием водорода как одного из реагирующих веществ. К таким реакциям относятся гидроочистка светлых нефтепродуктов, конверсия природного газа, метанирование, синтез метанола и гидрогенизация. Все перечисленные реакции ускоряются с помощью катализаторов.

Для подобных реакций используются катализаторы массивные и нанесенные. Массивные катализаторы представлены скелетным никелевым катализатором, а нанесенные в большинстве случаев нанесенные на подложку из $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Активными металлами, используемыми в нанесенных катализаторах для вышеперечисленных реакции, являются Ni, Co, Cu и Mo.

Зачастую катализаторы реакций метанирования, синтеза метанола, конверсии природного газа, гидроочистки светлых нефтепродуктов и гидрирования обладают схожим химическим составом, однако при этом имеют различную активность в одной и той же реакции. Подобная зависимость объясняется различием в их адсорбционных характеристиках. Известно [1,2,3], что на поверхности переходных металлов и катализаторов на их основе происходит адсорбция водорода. Водород может быть адсорбирован в различных формах, отличающихся по типу и энергии связи. Некоторые ученые выделяют от 3 до 10 различных форм. Основными из них являются молекулярная, атомарная и окклюдирующая. Идеи о различной реакционной способности таких форм часто используются для объяснения кинетических закономерностей, однако все выводы сделаны на основе умозаключений и экспериментальные методики определения подобных зависимостей отсутствуют полностью.

В работе были исследованы адсорбционные характеристики катализаторов состава: никелевые катализаторы гидрирования с содержанием Ni, масс. %: I- 35.4; II- 44.7; III- 47.3; кобальтовые катализаторы гидрирования с содержанием Co, масс. % I- 15.3; II- 10.6; III- 6.4; никель-кобальтовые катализаторы гидрирования с содержанием Ni и Co масс. % I- Ni 9.6 Co 3.8; II- Ni 6.9 Co 3; III- Ni 4.8 Co 2.1; промышленные образцы катализаторов реакций с участием водородсодержащих газов с содержанием активных металлов, масс. %: метанирования – Ni 18.3 Mg 2.1, конверсии природного газа – Ni 15.3, синтеза метанола – Cu 54.9/Zn 21.9/Al₂O₃, гидроочистки светлых нефтепродуктов – Co 1.9 Mo 6.6.

Все перечисленные катализаторы были исследованы с использованием комплекса синхронного термического анализа. Катализаторы предварительно восстанавливались в токе водорода с подъемом температуры от 30 до 450 °C со скоростью 4°C/мин. Далее катализаторы под слоем выбранного растворителя переносили в кювету дериватографа. Далее продували систему аргоном и проводили эксперимент. Первоначально для удаления растворителя, в качестве которого использовали дистиллированную воду, проводили выдержку при 30 °C в течении 4 часов и далее поднимали температуру со скоростью 5 °/мин до 900 °C. При этом проводили анализ отходящих газов с помощью масс-спектрометрии.

В результате проведения эксперимента были получены термогравиметрические и дифференциальные кривые для всех исследованных образцов катализаторов. В качестве примера на рис. 1 приведены по-

лученные кривые для катализатора реакции конверсии природного газа.

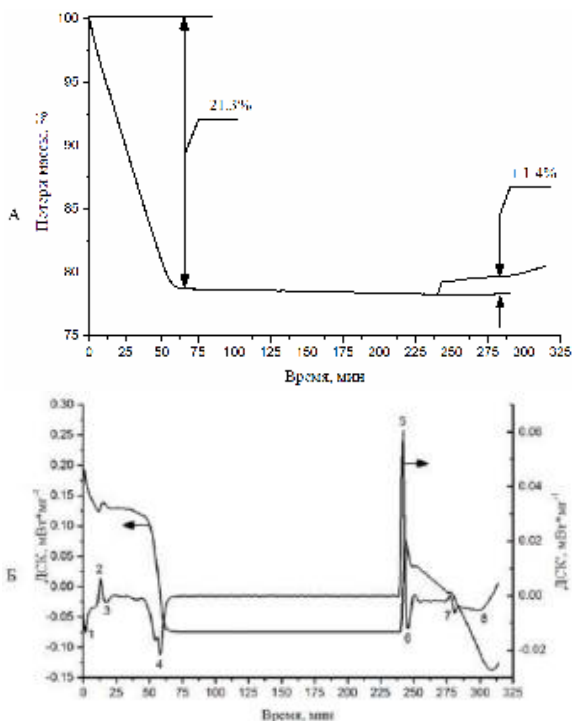


Рис. 1. Данные синхронного термического анализа каталитической системы «катализатор конверсии природного газа $Ni_{17}/\gamma-Al_2O_3$ – вода»:
А – Термогравиметрическая кривая; Б - Кривая дифференциального термического анализа.

Обнаруженные тепловые эффекты были занесены в таблицы и по полученным данным была посчитана энтальпия. Пример экспериментальных данных показан в таблице. Общим для всех исследованных катализаторов является десорбирование молекулярной формы водорода в температурном интервале от 30 до 65 °С. Однако подобный подход к определению адсорбционных свойств катализатора зачастую не позволяет определить количество реакционноспособного водорода в системе, отчасти это обусловлено различной реакционной способностью адсорбционных форм водорода в процессе восстановления различных функциональных групп [3,4].

Табл. 1. Термодинамические эффекты в каталитической системе «катализатор конверсии природного газа $Ni_{17}/\gamma-Al_2O_3$ – вода» в интервале температур от 30 до 400 °С

№ пика	Тепловые эффекты				S пика	$\Delta_d H^{\circ}(T_{on})$ Дж/г кат.	$\Delta_d H^{\circ}(298)$ Дж/г кат.	Процесс
	$T_{п.}$ °С	$T_{к.}$ °С	$t_{п.}$ мин	$t_{к.}$ мин				
1	30	30	0	4	0.01188	-2.85	-2.84	Ок. мет.
2	30	30	11	16	0.02989	8.96	8.97	Исп. H_2O
3	30	30	22	24	0.00298	0.35	0.35	Дес. H_2
4	30	30	48	63	0.16288	-146.59	-146.5	Ок. мет.
5	30	50	239	244	0.14734	44.20	44.20	Дес. H_2
6	50	75	244	249	0.03503	-10.50	-10.59	Ок. мет.
7	210	225	276	279	0.00856	1.54	2.43	Дес. H_2
8	285	380	291	310	0.08812	-100.45	-101.2	Ок. мет.

Кроме того, по приросту массы, показанному на рис. 1, было посчитано количество активного металла восстановившегося в токе водорода (Табл. 2).

Табл. 2. Количество активного металла

Катализатор	Количество восстановленного металла, %
$Ni_{17}/\gamma-Al_2O_3$	6.6±0.6
$Cu_{54.95}Zn_{21.96}/\gamma-Al_2O_3$	71±1
$Ni_{28.5}MgO_{4.7}/\gamma-Al_2O_3$	6.3±0.6
$Co_{6.3}Mo_{15}/\gamma-Al_2O_3$	6.5±0.6
Скелетный никель $Ni_{99.1\%}Al_{0.9\%}$	16.5±0.7
$Ni_{9.65}Co_{3.8}/\gamma-Al_2O_3$	8.7±0.6
$Ni_{6.98}Co_{3.04}/\gamma-Al_2O_3$	8.7±0.6
$Ni_{4.8}Co_{2.1}/\gamma-Al_2O_3$	5.3±0.6
$Ni_{47.3}/\gamma-Al_2O_3$	5.5±0.6
$Ni_{44.75}/\gamma-Al_2O_3$	7.3±0.6
$Ni_{35.46}/\gamma-Al_2O_3$	14.1±0.7
$Co_{7.6}/\gamma-Al_2O_3$	6.8±0.6
$Co_{6.08}/\gamma-Al_2O_3$	5.1±0.6
$Co_{4.2}/\gamma-Al_2O_3$	4.7±0.6

Из представленных экспериментальных данных по количеству восстановленного металла можно сделать вывод, что катализаторы, имеющие в своем составе никель, обладали небольшим количеством восстановленного металла в процентном соотношении по сравнению с системами на основе кобальта и меди. В случае, когда в состав катализатора входил кобальт, восстановление металла происходило более полно, однако совместное использование никеля и кобальта не давало

подобного эффекта. Катализатор синтеза метанола состава $\text{Cu}_{54.95}\text{Zn}_{21.96}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ обладал наибольшим процентом восстановления металла, за счет восстановления меди и цинка практически полностью. Однако, несмотря на обнаруженные закономерности, корреляция между количеством восстановленного металла и активностью катализатора, измеренной нами ранее, не была найдена, что косвенно подтверждает предположение о различной реакционной способности адсорбционных форм реагирующих веществ.

Работа выполнена в рамках государственного задания на выполнение НИР (Тема № FZZW-2020-0010). План работ согласован с планом НИР Научного совета РАН по физической химии на 2022 г. (№20-03-460-22).

Список литературы

1. Киселев В.Ф., Козлов С.Н., Зотеев А.В. Основы физики поверхности твердого тела.- М.:Изд-во Московского университета. Физический факультет МГУ. - 1999. - С. 209-275.
2. A. Tungler, Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, Vol. 79 (2005) 521–524.
3. Барбов, А.В. Влияние природы и состава растворителя на термодинамические характеристики индивидуальных форм водорода, адсорбированных на поверхности пористого никеля / А.В. Барбов, М.В. Шепелев, Д.В. Филиппов, М.В. Улитин // Журн. физ. химии. – 2010. – Т. 84. – №. 9. – С. 1757–1763.
4. Барбов, А.В. Влияние pH водных растворов на термодинамические характеристики индивидуальных форм водорода, адсорбированного на поверхности пористого никеля / А.В. Барбов, М.В. Шепелев, С.В. Денисов, М.В. Улитин // Изв. Вузов. Химия и хим. технология. – 2007. – Т. 50. – №. 8. – С. 25–29.

УДК 661.721

ПОВЫШЕНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ СХЕМ СИНТЕЗА МЕТАНОЛА

Морозов Л.Н., Буров А.В., Воробьев А.С., Алекперов О.Ю.

Федеральное Государственное Бюджетное Образовательное Учреждение
Высшего Образования «Ивановский государственный химико-
технологический университет»

morozov@isuct.ru

Проведены модельные расчёты нескольких конструкций каталитических реакторов для синтеза метанола. Оценена степень влияния состава синтез-газа и условия отвода тепла реакции на производительность колонн синтеза. Представлена технологическая схема отделения синтеза метанола, включающая систему разделения продувочных газов.

Ключевые слова: синтез метанола, каталитические реактора, разделение газов, рецикловые схемы.

IMPROVING THE EFFICIENCY OF TECHNOLOGICAL METHANOL SYNTHESIS SCHEMES

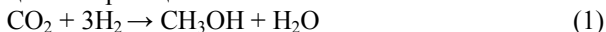
Morozov L.N., Burov A.V., Vorobyev A.S., Alekperov O.Yu.

Federal State Budgetary Educational Institution of Higher Education
«Ivanovo state university of chemistry and technology»

Model calculations of several designs of catalytic reactors for the synthesis of methanol have been carried out. The degree of influence of synthesis gas composition and reaction heat removal conditions on the performance of synthesis columns is estimated. A technological scheme for the division of methanol synthesis, including a purge gas separation system, is presented.

Keywords: methanol synthesis, catalytic reactors, gas separation, recycling schemes.

Согласно [1] на промышленных медьсодержащих катализаторах собственно образование метанола происходит путём гидрирования диоксида углерода, а маршрут паровой конверсии монооксида углерода убирает продукт первого маршрута – воду, и таким образом увеличивает скорость целевой реакции.



Собственно третий маршрут гидрирования монооксида углерода является производным двух первых и для расчёта равновесия, составления материальных и тепловых балансов процесса синтеза достаточно любых двух из них.

В настоящей работе расчёт скорости реакции проводили по кинетическому уравнению, предложенному А.Я.Розовским [1]. Система дифференциальных уравнений для описания каталитического реактора, работающего по модели идеального вытеснения (4), включает два уравнения материального баланса, отражающих изменения потоков метанола и монооксида углерода по маршрутам (1) и (2), и уравнения теплового баланса процесса, учитывающего отвод тепла через стенку реактора. Эффективные константы скорости реакции в зернистом слое катализатора подбирали так, чтобы при начальных значениях параметров процесса в промышленной колонне синтеза метанола обеспечить реальную производительность реактора и состав выходящей реакционной смеси.

Математическое описание процесса синтеза метанола

$$\begin{aligned} dX_5/dv_c &= \omega_1(1 - \varepsilon) \\ dX_1/dv_c &= \omega_2(1 - \varepsilon) \\ dT/dv_c &= -1/\sum X_i c_{pi} \cdot (\sum \Delta H_{rk} \cdot \omega_k \cdot (1 - \varepsilon) + K_T \cdot S_T \cdot (T - T_x)) \end{aligned} \quad (4)$$

$v_c=0, X_i=X_{oi}, N_i=N_{io}, T=T_o,$
 X_i - потоки компонентов, кмоль/с
 ω_k - скорость реакции по маршруту k, кмоль/с.м³
 ε -порозность слоя метанольного катализатора
 K_T - коэффициент теплопередачи, Вт/м².К
 S_T - удельная поверхность теплообмена, м²/м³

Далее с определёнными таким образом параметрами катализатора проводили модельные расчёты различных конструкций реактора с варьированием начальных параметров процесса. При давлении в системе 9 МПа и температуре в слое катализатора 210-250 °С удельный съём метанола в адиабатическом четырёх полочном реакторе с холодными байпасами составляет ~0,45 т/ч.м³.

В современных схемах получения метанола основным требованием к составу синтез-газа является, так называемый, функционал:

$f = ([H_2] - [CO_2]) / ([CO] + [CO_2])$, который учитывает расход водорода по двум маршрутам реакции, (2) и (3), и таким образом минимизирует удельный расход сырья [2]. Однако данный состав не является оптимальным с точки зрения достижения максимальной скорости реакции и производительности катализатора. В таблице приведены результаты расчёта трубчатого каталитического реактора при варьировании состава синтез-газа. Ни высокая концентрация диоксида углерода, ни сте-

хиометрическое значение функционала ($f \approx 2$) не обеспечивают максимальную производительность реактора.

Таблица

**Расчётные параметры процесса синтеза метанола
в трубчатом реакторе**
($W-10000 \text{ ч}^{-1}$, $V_k - 1 \text{ м}^3$, $K_T - 300 \text{ Вт/м}^2 \cdot \text{К}$, $S_T - 80 \text{ м}^2/\text{м}^3$,
конц. инертв в СГ ~ 10 мол.%. темп. на входе - $210 \text{ }^\circ\text{C}$)

№ п/п	Конц. CO_2 , мол. %	Соотношение концентр. H_2/CO	Функционал СГ, f	Темп. на выходе, $^\circ\text{C}$	Конц. CH_3OH , мол. %	Производительность, кг мет./ч.
1	5	1,0	0.78	254.7	4.06	537
2	5	1,5	1.19	254.8	4.07	538
3	5	2,0	1.54	249.4	3.77	501
4	5	3,0	2.23	239.1	3.09	415
5	3	1,5	1.30	259.5	4.41	579
6	6	1,5	1.12	252.0	3.93	521
7	12	1,5	0.80	240.3	3.19	429

В рецикловой схеме состав циркуляционного газа отличается от свежего синтез-газа, поэтому с позиции достижения максимальной скорости реакции следует стремиться к оптимальному составу циркуляционного газа, что не соответствует условию его полной переработки. В классической схеме синтеза продувочные газы обычно используют в качестве топлива или на других смежных с метанолом производствах. В то же время современные системы разделения газов, мембранное или криогенное, дают дополнительные возможности для регулирования состава синтез-газа путём возврата обогащённой части продувочных газов в систему синтеза [3].

Для повышения эффективности использования потенциала катализатора разработаны и частично реализованы более совершенные технологические схемы синтеза, включающие несколько реакторов [4]. Среди них системы с проточным реактором и вторым реактором, работающим по рециркуляционной схеме. Рецикловые схемы несут в себе недостатки реактора идеального смешения, где за счёт выравнивания концентраций реагентов по объёму аппарата средняя скорость реакции

ниже по сравнению с моделью идеального вытеснения, поэтому объём однопроходного реактора используется более полно.

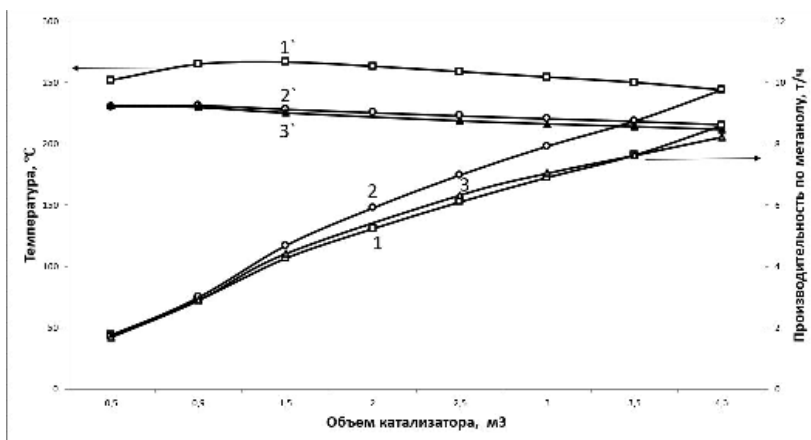


Рис.1 Изменение производительности реактора (1,2,3) и температуры (1', 2', 3') по высоте слоя катализатора,

1 – нагрузка $-54000 \text{ нм}^3\text{СГ/ч.}$, $K_r -300 \text{ Вт/м}^2.\text{К}$

2 – нагрузка $-54000 \text{ нм}^3\text{СГ/ч.}$, $K_r -1000 \text{ Вт/м}^2.\text{К}$

3 – нагрузка $-40000 \text{ нм}^3\text{СГ/ч.}$, $K_r -1000 \text{ Вт/м}^2.\text{К}$

Лучшим образом задачу проточного реактора выполняет аппарат трубчатого типа, но при условии соблюдения расчётных условий для съёма тепла химической реакции. Коэффициенты теплоотдачи со стороны зернистого слоя катализатора являются весьма высокими [5]. В случае использования в качестве хладагента воды с получением насыщенного пара общий коэффициент теплопередачи оказывается также достаточно большим ($\sim 1000 \text{ Вт/м}^2.\text{К}$). Но в конструкции реактора с встроенным рекуперативным теплообменником с газовым потоком коэффициент теплопередачи невысок ($\sim 200 \text{ Вт/м}^2.\text{К}$), что существенно повышает температуру в слое катализатора.

На рис.1 приведены результаты расчётов процесса синтеза метанола в трубчатом реакторе, где в качестве питательной смеси используется свежий синтез-газ. При одинаковой линейной скорости газового потока ($\sim 0,5 \text{ м/с}$) увеличение интенсивности теплосъёма приводит к снижению температуры в реакционной зоне и повышению производительности реактора. При этом удельная производительность катализатора оказывается ~ 4 раза выше, чем в полочном адиабатическом реакторе, работающем на циркуляционном газе. Поскольку в циркуляционном газе концентрация оксидов углерода ~ 7 раз ниже, чем в

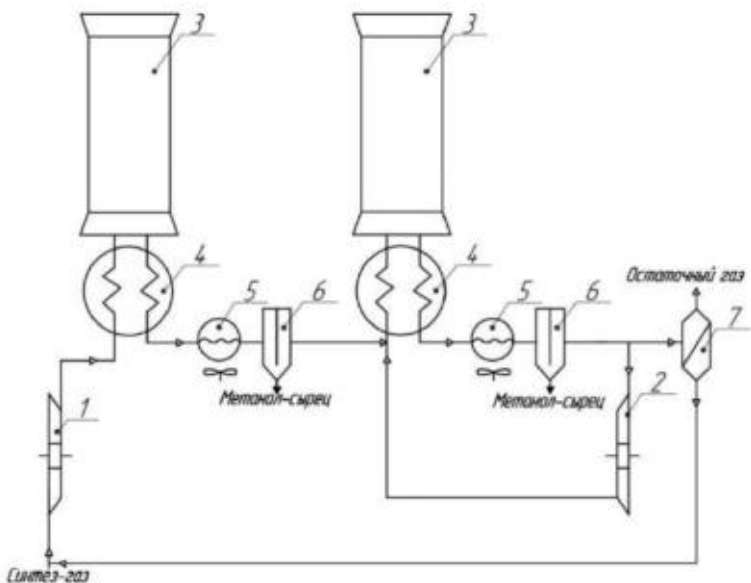


Рис.2 Принципиальная технологическая схема синтеза метанола с последовательным прохождением реакторов и разделением продувочных газов, 1- компрессор синтез-газа, 2- циркуляционный компрессор, 3- колонны синтеза, 4- рекуперативные теплообменники, 5- воздушные конденсаторы, 6- сепараторы метанола-сырца, 7- блок разделения продувочных газов

свежем, скорость химической реакции синтеза также оказывается существенно меньшей. -Снижение нагрузки реактора по синтез-газу на четверть уменьшает производительность колонны синтеза только на 5%.

Таким образом, улучшенная технологическая схема синтеза метанола, представленная на рис.2, включает два последовательных реактора, первый из которых проточный работает на свежем синтез-газе, а второй включен по рецикловой схеме. Конструкция первого реактора должна обеспечивать интенсивный отвод реакционного тепла. Требования к конструкции второго реактора не столь жесткие, так как выделение тепла не столь велико, и его может обеспечить как адиабатический, так и аппарат со встроенным рекуперативным теплообменником. Система разделения продувочных газов, наряду с высоким коэффици-

ентом деления по водороду, должна обеспечивать возможно более высокую степень извлечения монооксида углерода, повышение концентрации которого существенно увеличивает скорость целевой реакции. Конкретные рациональные значения составов газовых потоков также зависят от параметров предварительного риформинга природного газа, который определяет состав конвертированного газа. Оценочные расчёты схемы показывают, что за счёт рецикла обогащённых продувочных газов производительность установки повышается на 8-10 %.

Список литературы

1. Розовский А.Я., Лин Г.И. Теоретические основы процесса синтеза метанола, М.: Химия. 1990, 271 с.
2. Караваев М.М., Леонов В.Е., Попов И.Г., Шепелев Е.Г. Технология синтетического метанола. М.: Химия. 1984, 240 с.
3. Parikh G.K., Rehani R.G. Productivity Improvements in Methanol Plants after ARC Revamp at GNFC, Bharuch-India//Johnson Matthey Group 875/303/0/IMTOF. London. 2003, P.1-12
4. Чернышев А.К., Даут В.А., Сурба А.К. и др. Метанол: свойства, производство, применение. М.: Инфохим. 2011, Т2, 412 с.
5. Аэров М.Э., Тодес О.М., Наринский Д.А. Аппараты со стационарным зернистым слоем. Л.: Химия. 1979. 176 с.

УДК 661.183.6:54.056

**ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ОБРАБОТКИ И ПРОМОТИРУЮЩЕЙ
ДОБАВКИ ЦИРКОНИЯ НА КИСЛОТНЫЕ СВОЙСТВА
ВЕРМИКУЛИТОВОЙ АДсорбЦИОННО-КАТАЛИТИЧЕСКОЙ
СИСТЕМЫ**

Севергина Е.С., Шахова Е.Д., Мельников А.А., Гордина Н.Е.
Ивановский государственный химико-технологический
университет
esevergina@yandex.ru

В работе с помощью метода термопрограммированной десорбции аммиака изучены кислотные свойства поверхности адсорбционно-каталитической системы на основе природного вермикулита с диоксидом циркония. Установлено влияние промотирующей добавки и условий механохимической и плазмохимической обработок на формирование кислотных свойств поверхности.

Ключевые слова: адсорбционно-каталитическая система, вермикулит, диоксид циркония, кислотно-основные свойства, термопрограммируемая десорбция.

THE EFFECT OF PROCESSING CONDITIONS AND A PROMOTIONAL ZIRCONIUM ADDITIVE ON THE ACIDIC PROPERTIES OF THE ADSORPTION-CATALYTIC SYSTEM

Severgina E.S., Shakhova E.D., Melnikov A.A., Gordina N.E.
Ivanovo State University of Chemical Technology

The acidic properties of the surface of an adsorption-catalytic system based on natural vermiculite with zirconium dioxide were studied using the method of thermoprogrammed desorption of ammonia. The effect of the promoting additive and the conditions of mechanochemical and plasma chemical treatment on the formation of acidic properties of the surface has been established.

Keywords: vermiculite, zirconium dioxide, acid-base properties, thermoprogrammable desorption.

Разработка эффективных адсорбционно-каталитических систем для очистки газовых и жидких выбросов от высокотоксичных органических соединений является актуальной задачей современной прикладной науки [1,3].

Адсорбционно-каталитическая система с модифицированным вермикулитом и промотированным диоксидом циркония может быть использована для деструкции токсичных и устойчивых к окислению ор-

ганических соединений, которые представляют серьезную угрозу для окружающей среды и здоровья населения. Развитые сорбционные свойства вермикулита и невысокая стоимость позволяет его использовать в качестве перспективных адсорбентов, а промотирование диоксидом циркония придает ему каталитическую активность, что дает возможность получить в результате систему, обладающую адсорбционно-каталитическими свойствами.

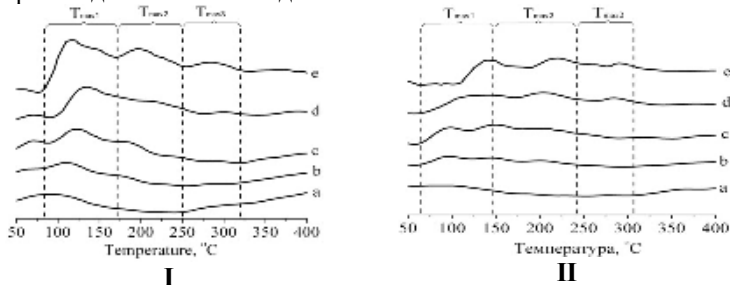
В качестве исходного сырья применялся вермикулит Ковдорского месторождения с размером зерен до 0,6 мм. Для получения сорбента на основе вермикулита предложено использовать метод механохимического синтеза (МХА), а для каталитической системы – дополнительно вводить промотор в виде оксихлорида циркония на стадии МХА.

Смесь вермикулита и оксихлорида циркония подвергали механохимической активации в ролико-кольцевой вибромельнице в течение 10 мин. Из полученного порошка затворяли формовочную массу (влажностью до 25 мас.%), полученную пасту экструдировали в гранулы диаметром 3 мм, которые подвергались сушке при температуре 110÷120°C до постоянной массы, затем – термической обработке при температуре 600°C в течение 4 часов. Полученные гранулы обрабатывали посредством плазмохимической обработки (ПХО) в реакторе диэлектрического барьерного разряда.

Кислотно-основные свойства являются одной из основных характеристик, необходимых для понимания процессов, протекающих на поверхности твердого тела. Знание состава и содержания активных центров позволяет прогнозировать реакционную способность адсорбционно-каталитических систем [2].

Целью работы является изучение влияния промотирующей добавки и плазмохимической обработки на кислотно-основные свойства адсорбционно-каталитической системы на основе вермикулита.

На рис. 1 представлены данные термопрограммируемой десорбции аммиака с поверхности исследуемых образцов в зависимости от скорости нагрева в диапазоне от 50 до 400°C.



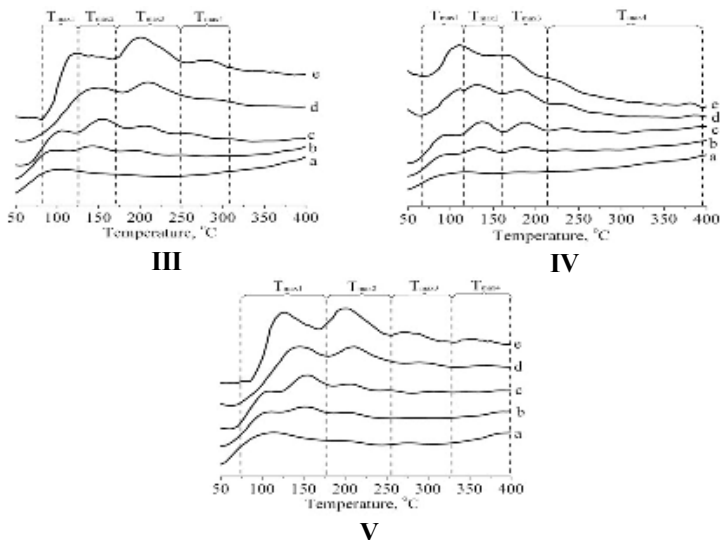


Рис. 1. Термодесорбционные спектры NH₃ с поверхности образцов: I – исходный вермикулит, II – МХА +650°С, III – МХА+Zr5%+ПХО(N₂), IV – МХА+Zr5%+ПХО(O₂), V – МХА+Zr5%+2-х кратная ПХО(O₂). Скорость нагрева: а – 10°С/мин, б – 15 °С/мин, с – 20 °С/мин, д – 25 °С/мин, е – 30 °С/мин.

Расчётным путем определено содержание кислотных центров для каждого температурного максимума на поверхности всех исследуемых образцов и найдено их средние значения. Приведенные расчетные данные показывают отдельную кислотность каждого центра, а также показывают общую кислотность. Самой низкой кислотностью обладает исходный вермикулит, которая составляет $2,18 \cdot 10^{-17}$ ед/м², а самой высокой – образец IV (МХА+Zr5%+ПХО(O₂)), ее значения лежат в пределах $8,14 \cdot 10^{-17}$ ед/м² (рис. 2).

Количество активных центров определялась по следующей формуле:

$$N_t = \frac{6 \cdot 10^{23} \cdot S(T_{max_i}) \cdot V}{22400 \cdot S_{уд} \cdot \sum S(T_{max_j}) \cdot m} \quad (1)$$

где: $6,022 \cdot 10^{23}$ – число Авогадро; $S(T_{max_i})$ – площадь под соответствующим максимумом на термодесорбционной кривой, мм²; $S_{уд}$ – удельная поверхность образцов, м²/г; $\sum S(T_{max_j})$ – суммарная площадь пиков на термодесорбционной кривой, мм²; мл. Количество молей десорбированного аммиака вычислялось как $V/22400$, где V – десорбированный объем аммиака (мл, НТД).

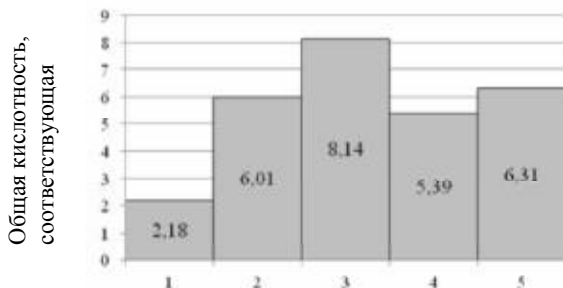


Рис. 2. Содержание кислотных центров на поверхности:
1 – исходный вермикулит, II – МХА +650°С, III – МХА+Zr5%+ПХО(N2),
IV – МХА+Zr5%+ПХО(O2), V – МХА+Zr5%+2-х кратная ПХО(O2).

Исследование кислотно–основных свойств образцов показало, что во всех полученных десорбированных спектрах NH_3 присутствуют до 4 температурных максимума, которые относятся к кислотным центрам слабой и средней силы. Было замечено, что изменение кислотных центров зависит от способа обработки.

При увеличении скорости нагрева для всех исследуемых образцов зафиксировано умеренное смещение температурных максимумов в более высокую температурную область. Следует отметить факт увеличения количества, как общей кислотности, так и умеренно–кислотных центров у вермикулита, подвергнутого 10 мин МХА, по сравнению с исходным вермикулитом (рис. 2). Этот факт напрямую связан с межкристаллическим воздействием и накоплением энергии в вермикулите, происходящем посредством ударно-сдвигового эффекта в роликокольцевой вибрмельнице.

Также необходимо обратить внимание на то, что аммиак адсорбируется на кислотных центрах, обладающих электроноакцепторными свойствами. С учетом структуры вермикулита – таковыми выступают тетраэдрические (кремнезем и оксид алюминия) и октоэдрические (молекулы кислорода, магния, железа и гидроксила) соединения. При этом закономерности, наблюдаемые на рис. 1 в зависимости от способа модифицирования объясняются тем, что при соблюдении условий, способствующих десорбции NH_3 , на положение максимума пика, влияют как особенности строения и размера пор, так и общее число кислотных центров.

Таким образом, при возрастающем числе кислотных центров одного типа, положение максимума соответствующего пика смещается в сторону более высоких температур.

При дополнительной ПХО в токе различных газов, отмечается образование зон сильнокислотных центров у образца с МХА 10 мин+Zr5%+O₂, (рис. 2). Образующиеся рефлекссы по мере увеличения скорости нагрева

так же сдвигают температурные максимумы в более высокую область. Необходимо выделить образец с МХА 10 мин+Zr5%+2-х кратная ПХО(O₂), где двухкратная ПХО отрицательно влияет на образование сильнокислотных центров и общую кислотность образца (рис. 2). При этом следует обратить внимание на образец, обработанный в токе N₂ (рис. 2), где эффективность обработки в среде этого газа значительно ниже, чем в токе O₂, и составляет порядка 50÷55%.

Анализируя полученные данные, можно предположить, что плазмохимическая обработка образца почти не изменяет структуру вермикулита, но существенно влияет на свойства поверхности адсорбционно-каталитической системы, а именно на его кислотно-основные свойства. Это вызывает появление большего числа связывающих центров на поверхности адсорбционно-каталитической системы, более высокой ионообменной способности и образование новых функциональных групп гидроксильных групп (M – OH (M = Zr, Si, Mg и т.д.)).

Работа выполнена в рамках государственного задания на выполнение НИР (Тема № FZZW-2020-0010). При выполнении исследований использовалось оборудование ЦКП ИГХТУ.

Список литературы

1. Синтез сорбционных систем на основе механохимически активированного вермикулита / А. А. Мельников, Н. Е. Гордина, К. А. Тюканова [и др.] // Известия высших учебных заведений. Серия: Химия и химическая технология. – 2021. – Т. 64. – № 8. – С. 63-71.
2. Кислотно-основные свойства природных алюмосиликатов / О. Д. Арефьева, Л. А. Земнухова, В. А. Горлова, А. В. Ковехова // Перспективные технологии и материалы : Материалы Международной научно-практической конференции, Севастополь, 06–08 октября 2021 года. – Севастополь: Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования "Севастопольский государственный университет", 2021. – С. 294-298.
3. Исследование процессов модификации вермикулита посредством механохимической активации / А. А. Мельников, Н. Е. Гордина, А. П. Сеницин [и др.] // Адсорбция, катализ, химия поверхности: Сборник статей I расширенного научного семинара лаборатории синтеза, исследований и испытания каталитических и адсорбционных систем для процессов переработки углеводородного сырья ФГБОУ ВО «ИГХТУ». – Иваново : Ивановский государственный химико-технологический университет, 2021. – С. 45-53.

УДК 66.074.8

ИССЛЕДОВАНИЕ НИКЕЛЬ-МЕДНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ В ПРОЦЕССЕ ОЧИСТКИ ГАЗОВ ОТ ОКСИДА УГЛЕРОДА

Моисеев М.М., Рассохина Л.Ю.

Новомосковский институт РХТУ им. Д.И. Менделеева

mm17@gambler.ru

Для осуществления процесса окисления оксида углерода предложены катализаторы на основе никель-медных композиций не содержащие дорогостоящего палладия. Приведен химический состав исследуемых образцов и технологические условия проведения процесса. Показана высокая активность каталитических систем с пониженным содержанием палладия и добавками марганца. Установлено, что в промышленных условиях лимитирующая стадия процесса окисления оксида углерода для этих образцов лежит во внутридиффузионной области.

Ключевые слова: окисление оксида углерода, никель-медный катализаторы, палладиевый катализатор, азотоводородная смесь. каталитическая активность, лимитирующая стадия.

INVESTIGATION OF NICKEL-COPPER CATALYSTS IN THE PROCESS OF GAS PURIFICATION FROM CARBON MONOXIDE

M.M. Moiseev, L.Y. Rassokhina

Novomoskovsk Institute of D. Mendeleev University of

Chemical Technology of Russia

Catalysts based on nickel-copper compositions that do not contain expensive palladium are proposed for the implementation of the carbon monoxide oxidation process. The chemical composition of the samples under study and the technological conditions of the process are given. The high activity of catalytic systems with a reduced palladium content and manganese additives is shown. It is established that in industrial conditions the limiting stage of the carbon monoxide oxidation process for these samples lies in the intradiffusion region.

Keywords: oxidation of carbon monoxide, nickel-copper catalyst, palladium catalyst, nitrogen-hydrogen mixture. catalytic activity, limiting stage.

Охрана окружающей среды является одной из основных проблем, решение которых находится в центре внимания отечественных и зарубежных специалистов. Неуклонный рост промышленного производства приводит к росту объема поступающих в атмосферу вредных веществ. К числу вредных примесей, выбрасываемых в большом количе-

стве, относится оксид углерода. К наиболее значимым антропогенным источникам выделения оксида углерода в окружающую среду можно отнести промышленные предприятия, автотранспорт, мусоросжигательные станции, тепловые станции. Вблизи ТЭЦ и промышленных предприятий могут наблюдаться высокие концентрации CO, превышающие 2,4 ppm, которые опасны для здоровья человека и живой природы [1].

Анализ и оценка возможных методов очистки подобных газовых выбросов показывают, что наибольшее распространение для этих целей получила каталитическая очистка. Очистку можно проводить путем селективного окисления оксида углерода, селективного метанирования. Тонкую очистку, например, азотоводородной смеси от небольших примесей оксида углерода можно и экономически оправдано осуществлять каталитическим окислением кислородом или воздухом. Преимуществом метода селективного окисления оксида углерода по сравнению с метанированием является превращение CO в удаляющийся из газа диоксид углерода, в то время как при гидрировании образуется метан и, следовательно, уменьшает производительность установок. Недостатками методов окисления являются расход водорода для удаления избыточного кислорода и необходимость проведения реакции в очень узкой температурной области для обеспечения достаточно высокой селективности процесса [2].

На эффективность работы катализаторов влияет целый ряд факторов, основные из которых: природа, концентрация и дисперсность активного компонента, а также природа, удельная поверхность и пористая структура носителя и условия проведения процесса (температура, состав реакционной смеси, скорость подачи смеси).

В связи с наибольшей эффективностью широкое распространение получили катализаторы на базе благородных металлов. В настоящее время серьезную проблему представляет замена дефицитных катализаторов, содержащих драгметаллы, в частности платину и палладий [3-5]. Наибольшее предпочтение отдается никель-медным каталитическим системам.

В данной работе исследовались образцы катализаторов синтезированных в ООО "НИАП-КАТАЛИЗАТОР" на базе никель-медных композиций. Образец НКО-3Х имеет в составе 5,8 % трехвалентного оксида хрома; НКО-2-5 содержит небольшое количество палладия (1,8-2,0 %); НКО-2-4 и НКО-2-6(Mn) в качестве добавки содержат 0,34 % и 13,1 % оксида марганца соответственно и образец НКО-2-6(Co) содержит около 1 % Co_3O_4 .

В качестве образца сравнения использовался палладиевый катализатор АПК-2, содержащий в составе 1,8-2,0% Pd. Химический состав испытываемых каталитических систем приведен в таблице 1.

Табл.1. Химический состав исследуемых катализаторов

Образец	Химический состав, %							
	NiO	CuO	CaO	Al ₂ O ₃	MnO ₂	Cr ₂ O ₃	Pd	Co ₃ O ₄
АПК-2				98,0			1,92	
Г-18	12,5	3,2	8,4	75,9				
<i>H</i> -22	13,2	4,3		79,3				
НКО-3Х		49,9	8,2	35,2		5,8		
НКО-2-3	23,0	9,3	10,1	56,0				
НКО-2-3Ф	20,6	8,2	11,5	54,2				
НКО-2-5	22,6	8,0	7,2	61,2			0,18	
НКО-2-4	13,8	4,6	12,0	51,3	13,10			
<i>НКО</i> -2-6	12,0	4,6	7,8	75,3				
НКМ-4А	34,8		9,7	48,7				
НКО-2-6(Mn)	10,6	4,8	8,0	71,5	0,34			
НКО-2-6(Co)	9,5	2,7		75,2				0,96

Для сравнения каталитической активности исследуемых катализаторов были проведены эксперименты на установке проточного типа. Анализ газовой смеси осуществлялся хроматографическим методом. В кварцевый реактор загружали по 2-4 см³ катализатора фракцией от 1 до 4 мм. Испытания проводили в интервале температур 200 – 700⁰С, и скорости потока 5000 – 25000 ч-1. Модельная газовая смесь содержала N₂, CO₂, H₂O, CO, O₂. Результаты измерений оценивались по величине степени превращения оксида углерода CO. Концентрация CO в газо-

вой смеси составляла $0,008 \div 0,012$ % об., концентрация кислорода – 20 % об. Результаты эксперимента представлены в таблице 2.

Табл. 2. Основные экспериментальные данные

Наименование образца	Температура достижения максимальной степени окисления CO, °С	Остаточное содержание CO, % об.	Степень окисления CO, %
АПК-2	210	0.0007	93
Г-18	420	0.0035	65
<i>H-22</i>	390	0.0042	58
НКО-3Х	250	0.0017	83
НКО-2-3	310	0.0037	63
НКО-2-3Ф	250	0.0028	72
НКО-2-5	230	0.0011	89
НКО-2-4	220	0.0009	91
<i>НКО-2-6</i>	320	0.0029	71
НКМ-4А	580	0.0065	35
НКО-2-6(Mn)	270	0.0021	79
НКО-2-6(Co)	280	0.0019	81

Были получены зависимости активности катализаторов от температуры, скорости потока реакционной смеси, концентрации оксида углерода в газовой смеси, диаметра гранул катализаторов. Результаты испытаний показали, что степень превращения оксида углерода CO у катализатора НКО-3Х составила 88%; НКО-2-5 – 89%; НКО-2-4 – 91%; АПК-2 – 93%. Таким образом показано, что образцы НКО-2-5 с низким содержанием палладия, НКО-2-4, имеющий в своем составе 13% марганца и НКО-3Х с содержанием меди около 50% (с добавкой Cr_2O_3) в процессе окисления оксида углерода CO сопоставимы по активности с катализатором АПК-2. Достижение максимальной степени окисления оксида углерода у этих образцов лежит в интервале температур 220-250⁰С.

Каталитический процесс представляет собой реакцию на поверхности катализатора, подвод реагентов и вывод продуктов из зоны реакции. В общем случае процесс на твердых катализаторах складывается из следующих стадий:

Внешняя диффузия реагентов из ядра потока к поверхности зерен катализатора;

1. Внутренняя диффузия молекул газа в порах зерна катализатора;
2. Активная адсорбция реагентов к поверхности катализатора;
3. Химическая реакция;
4. Десорбция продуктов реакции;
5. Диффузия продуктов в порах зерна катализатора;
6. Диффузия продуктов от поверхности зерна.

Общая скорость гетерогенного каталитического процесса определяется скоростями отдельных стадий и лимитируется самой медленной из них. Во внешнедиффузионной области протекают процессы на высокоактивных катализаторах, обеспечивающих быструю реакцию и достаточный выход продукта за время контакта реагентов с катализаторами.

Для изучения влияния скорости внешней диффузии на общую скорость процесса были проведены опыты с различными объемными скоростями газовой смеси от 5000 ч⁻¹ до 25000 ч⁻¹.

Скорость реакции вычисляется по формуле:

$$U = \frac{1}{V_{kt}} \cdot \frac{\Delta N}{t_k}$$

где

V_{kt} - объем загружаемого катализатора, м³;

ΔN - количество разложившегося аммиака, кмоль;

t_k - время контактирования, сек.

Время контактирования определяют по формуле:

$$t_k = \frac{V_{kt}}{V_0}$$

где V_0 – объемный расход газовой смеси, м³/сек.

Для определения энергии активации и оценки вклада скорости химической реакции в общую скорость процесса были проведены эксперименты в интервале температур 200 – 700⁰С и начальных концентрациях оксида углерода при объемной скорости 25000ч⁻¹. На основании экспериментальных данных рассчитаны скорости химической реакции при различных температурах.

Для оценки вклада скорости внутренней диффузии в общую скорость процесса окисления монооксида углерода до диоксида, были проведены опыты при различном диаметре гранул катализатора.

Оценка результатов эксперимента позволила сделать вывод, что при температуре свыше 200⁰С и при объемной скорости свыше 15000 ч⁻¹ лимитирующая стадия процесса каталитического окисления оксида углерода лежит во внутридиффузионной области.

Список литературы

1. Маймеков З., Султанов Р., Самбаева Д. Конверсия оксида углерода дымовых газов водяными порами топливных эмульсий.
2. Е.З. Голосман, В.Н. Ефремов, В.И. Якерсон. Промышленные катализаторы и хемосорбенты, не содержащие драгоценных металлов, для очистки технологических газов и других процессов.//хим. Пром. 1996. № 5. С 11 – 12.
3. Самсонов О.А., Ильин В.А., Иванов Е.Г., Воронова М.И., Жаворонкова Н.Г.// Хим. пром., 1992, № 12, с. 717.
4. Засорин А.П., Юрченко А.П., Бондаренко А.И. Неплатиновые катализаторы очистки отходящих газов от оксидов азота и оксидов углерода. // Деп. в ОНИИТЭХИМ – г. Чебоксары, 1981, № 753 ХП-Д81, 14с.
5. Голосман Е.З., Ефремов В.Н., Хилкова А.А. // Хим. пром., 1994, № 11, с. 740.

УДК 621.357

ВЛИЯНИЕ ДОПОЛНИТЕЛЬНЫХ ПРИСПОСОБЛЕНИЙ НА РАВНОМЕРНОСТЬ ГАЛЬВАНИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ

Помогаев В.М.

Новомосковский институт РХТУ им. Д.И. Менделеева
pomogaev@mail.ru

Приведены данные по влиянию дополнительных приспособлений (дополнительный анод, защитный катод, экран, биполярный электрод и перфорированный биполярный электрод) на равномерность распределения металла на деталях различного профиля. Показана возможность применения биполярного электрода с перфорированной катодной частью с целью повышения равномерности покрытия.

Ключевые слова: гальванические покрытия, равномерность, дополнительные анод и катод, биполярный электрод.

INFLUENCE OF ADDITIONAL DEVICES ON THE UNIFORMITY OF ELECTROPLATING COATINGS

Pomogaev V.M.

Novomoskovsk Institute of D. Mendeleev University
of Chemical Technology of Russia
pomogaev@mail.ru

Data on the effect of additional attachments (additional anode, protective cathode, shield, bipolar electrode and perforated bipolar electrode) on the uniformity of metal distribution on parts of different profiles are presented. The possibility of using a bipolar electrode with a perforated cathode part in order to increase the coating uniformity is shown.

Keywords: electroplating, uniformity, additional anode and cathode, bipolar electrode.

Получение гальванических покрытий с заданной равномерностью распределения металла по поверхности покрываемого изделия является одной из важных задач гальванотехники. Существует три основных пути решения проблемы равномерности покрытий. Первый метод основан на разработке и применении электролитов с повышенной рассеивающей способностью, второй – на оптимизации режимов электролиза (плотность тока, форма тока, температура, перемешивание), и третий метод, основанный на применении дополнительных приспособлений в виде защитных экранов, дополнительных анодов, защитных катодов [1-4].

В настоящей работе исследовано влияние дополнительных приспособлений на равномерность распределения меди из сернокислого и пирофосфатного электролитов меднения. Объектами являлись детали вида втулка (рис. 1) различного типоразмера. Особенность деталей данного типа является то, что они одновременно имеют два противоположных типа покрываемых участков. Первый тип – это выступающие участки, на которых возможен «краевой эффект», экстремально высокие плотности тока. Второй тип – участки, где толщина покрытия стремится к нулю. Таким образом, соотношение максимальной (δ_{\max}) и минимальной толщины (δ_{\min}) при первичном распределении тока стремится к бесконечности ($\delta_{\min}/\delta_{\max} \rightarrow \infty$).

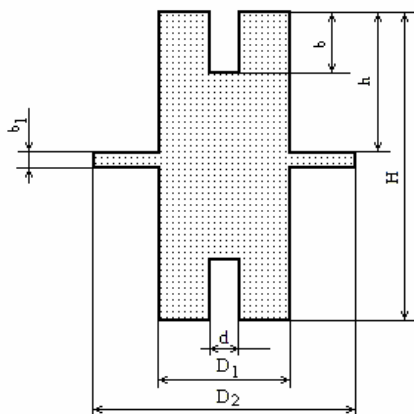


Рис. 1. Эскиз покрываемого изделия.

В качестве дополнительных приспособлений использовали:

- защитный экран, выполненный из токонепроводящего материала, в виде трубки диаметром $1,2D_2$ и длиной $5b_1$;
- дополнительный катод;
- дополнительный анод – биполярный электрод, не находящийся в электрическом контакте с токопроводами штанги, катодная часть располагалась с торца у отверстия, анодная часть – внутри отверстия.

Критериями эффективности приспособлений были выбраны: минимальная толщина покрытия в отверстии изделия (δ_{\min}), максимальная толщина покрытия на «юбке» изделия (δ_{\max}), отношение максимальной и минимальной толщин ($\delta_{\max}/\delta_{\min}$), а также удельный расхода

(г/м²) металла для обеспечения минимальной толщины покрытия 6 мкм. Результаты измерения приведены в таблицах 1 и 2.

Табл. 1. Распределение толщины покрытия на различных участках изделия при средней расчетной толщине покрытия 10 мкм из сернокислого электролита меди

Вид приспособления		δ_{\min} , мкм	δ_{\max} , мкм	$\delta_{\max}/\delta_{\min}$	расход металла на покрытие, г/м ²
1	Без приспособлений	2,3	50,0	21,7	162
2	Защитный экран	3,1	39,5	12,7	137
3	Дополнительный катод	2,0	18,2	9,1	189
4	Дополнительный анод - биполяр	4,1	44,2	10,8	115

Табл. 2. Распределение толщины покрытия на различных участках изделия при средней расчетной толщине покрытия 10 мкм из пиррофосфатного электролита меди

Вид приспособления		δ_{\min} , мкм	δ_{\max} , мкм	$\delta_{\max}/\delta_{\min}$	расход металла на покрытие, г/м ²
1	Без приспособлений	4,3	37,1	8,6	114
2	Защитный экран	4,5	34,3	7,6	108
3	Дополнительный катод	3,1	16,7	5,4	128
4	Дополнительный анод - биполяр	5,4	35,6	6,6	97

Результаты измерения показали, что наибольшую эффективность с точки зрения максимальной толщины покрытия в отверстиях и соотношения максимальной и минимальной толщин показал дополнительный анод-биполяр. Однако его применение не устраняет наличия краевого эффекта, достаточно эффективно который устраняет дополнительный катод. Таким образом возникла необходимость совместить свойства дополнительного анода и выносного дополнительного катода.

В предлагаемом в настоящей работе устройстве катодная часть биполярного электрода выполнялась в виде перфорированного 7 цилиндра 3 изолированного 4 со стороны обращенной к изделию 1, и расположенного между анодом 2 и выступающей частью изделия.

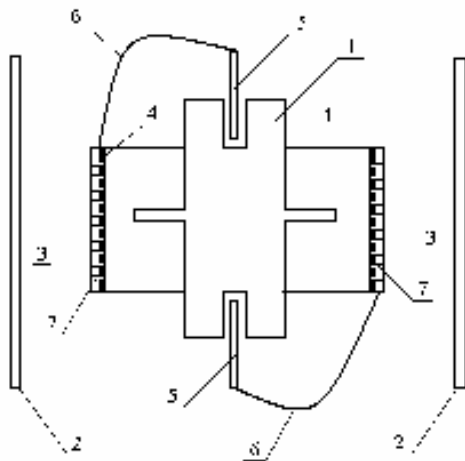


Рис. 2. Пример применения биполярного электрода с перфорированной катодной частью и гибким токопроводом анодной части.

Катодная часть биполярного электрода 3 соединяется с анодной 5, расположенной в отверстиях и углублениях, посредством гибкого, изолированного токопровода 6 (рис. 2).

Предложенная конструкция электрода позволяет устранить или до минимума снизить «краевой эффект», за счет того, что часть избыточного тока с выступающей части изделия отводится в отверстия и углубления по пути: катодная часть биполярного электрода – гибкий изолированный токопровод - анодная часть электрода. Перфорация катодной части позволяет устранить возможность полного экранирования выступающих частей изделия. Другим достоинством предлагаемой конструкции электрода является изоляция катодной части электрода со стороны обращенной к изделию, которая препятствует образованию вторичных анодных участков на этой стороне. При отсутствии изоляции сторона катодной части биполярного электрода, обращенная к выступающим участкам изделия, начинает работать как анод. В результате этого уменьшается доля тока идущая в труднодоступные участки и растет доля тока на «перегруженных» током участках, покрытие получается менее равномерным т.е. изоляция катодной части электрода усиливает экранирующий эффект создаваемый катодной частью. Еще одним достоинством является использование гибкого токопровода позволяющего располагать катодную часть электрода не только у выступающих частей изделий, но и при их отсутствии на краях подвески, что позволяет улучшить распределение металла в целом

на подвеске. Изоляция токопровода позволяет избежать контактов с изделием и подвеской и устраняет возможность появления неучтенных катодных и анодных участков на токопроводе.

В табл. 3. приведены распределения толщины покрытий и удельный расход металла, полученных из сернокислого и пиррофосфатного электролитов меднения с использованием предлагаемого приспособления.

Табл. 3. Распределение толщины покрытия на различных участках изделия при средней расчетной толщине покрытия 10 мкм из сернокислого и пиррофосфатного электролитов меднения с применением биполярного электрода с перфорированной катодной частью и гибким токоподводом анодной части

Электролит меднения		δ_{\min} , мкм	δ_{\max} , мкм	$\delta_{\max}/\delta_{\min}$	расход металла на покрытие, г/м ²
1	Сернокислый электролит	4,8	34,5	7,2	98
2	Пиррофосфатный электролит	5,8	30,4	5,2	88

Результаты измерения показали высокую эффективность примененного устройства: от 7 до 17% увеличилась скорость осаждения покрытия в отверстии изделия расход металла на покрытие, снизилось соотношение максимальное и минимальное толщин покрытия.

Список литературы

1. Гамбург Ю.Д. Гальванические покрытия. Справочник по применению /Ю.Д. Гамбург. — М.: Техносфера, 2006. – 216 с.
2. Лютов А.Г., Ишкулова А.Р. Многопараметрическое оптимальное управление процессом нанесения гальванического покрытия с учетом изменения условий электролиза // Вестник УГАТУ. 2019. Т. 23, № 2(84). С.138–144.
3. Литовка Ю.В., Денисов С.Ю. Расчет распределения гальванического покрытия по поверхности крупногабаритных деталей //ЖПХ. 2010. Т.83 № 5. С 789-793.
4. Помогаев В.М. Рассеивающая способность электролитов и ресурсоемкость гальванических покрытий // Новые функциональные материалы и высокие технологии. Тез. Докл. VI Международн научн. конф. Тиват. Черногория. 2018, С. 159-160.

УДК 66.097.3, 66.097.5, 66.091.2, 66.094.25, 66.092.094.25.097

**КАТАЛИЗАТОР ЖИДКОФАЗНОГО ГИДРИРОВАНИЯ
КАРБОНИЛЬНЫХ И ГИДРОКСИЛЬНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ
АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ**

Ягудин Д.И.¹, Каралин Э.А.¹, Опаркин А.В.², Харлампили Х.Э.¹

¹ «Казанский национальный исследовательский технологический университет», ² ООО «ГАВАРИ ГРУПП»
yagudin.damir96@mail.ru

Приведены данные по физико-химическим и каталитическим свойствам нового катализатора (Cu+ZnO)/AlOOH. Вследствие низкой дегидратирующей активности данного катализатора перспективным направлением его использования является селективное гидрирование карбонильной группы до гидроксильной, например, при гидрировании ацетофенона до 1-фенилэтанола.

Ключевые слова: гетерогенный катализ, гидрирование, гидрогенолиз, ацетофенон, диметилфенилкарбинол.

CATALYST FOR LIQUID-PHASE HYDROGENATION OF CARBONYL AND HYDROXYL DERIVATIVES OF AROMATIC HYDROCARBONS

Yagudin D.I.¹, Karalin E.A.¹, Oparkin A.V.², Kharlampidi H.E.¹

"Kazan National Research Technological University",
LLC "GAVARIGROUP"

Data on the physicochemical and catalytic properties of the new catalyst (Cu+ZnO)/AlOOH are presented. Due to the low dehydrating activity of this catalyst, a promising direction of its use is the selective hydrogenation of the carbonyl group to the hydroxyl group, for example, when hydrogenating acetophenone to 1-phenylethanol.

Keywords: heterogeneous catalysis, hydrogenation, hydrogenolysis, acetophenone, dimethylphenylcarbinol.

Введение

Каталитическое гидрирование карбонильной группы альдегидов и кетонов является одним из основных способов промышленного получения вторичных и первичных спиртов – целевых и промежуточных продуктов органического синтеза. Процессы гидрирования кетонов выделяют в качестве отдельной стадии в таких процессах, как совместное получение фенола и ацетона (гидрирование ацетона до изопропанола), совместное получение оксида пропилена и стирола (гидриро-

вание ацетофенона (АЦФ) до 1-фенилэтанола (1-ФЭТ)), совместное получение фенола и капролактама (гидрирование бензальдегида до бензилового спирта). Процесс гидрогенолиза (деструктивное гидрирование) гетероорганических соединений широко применяется в нефтепереработке и нефтехимии. В частности, одной стадией производства оксида пропилена по кумольной технологии является гидрогенолиз диметилфенилкарбинола (ДМФК).

Для осуществления подобных реакций в гетерофазных условиях (система газ-жидкость) мы предлагаем использовать катализаторы, полученные на базе носителя, обладающего гидротермальной стабильностью при повышенных температурах и давлениях.

1. Синтез носителя катализатора жидкофазного гидрирования кетонов путем гидротермальной обработки гранулированного оксида алюминия (ОА).

Диапазоны варьирования параметров для синтеза носителя приведены в табл.1.

Табл. 1. Условия синтеза носителя

Параметр	Диапазон варьирования
Температура, °С	130-210
Давление, кгс/см ²	Насыщенных паров воды при рабочей температуре
Время обработки, ч	3-9
Массовое соотношение «Вода : ОА»	(2-20) : 1
Масса ОА, г	5-200
Объём реактора, л	0,2-1,0

2. Синтез и исследование физико-химических свойств катализатора (Cu+ZnO)/AlOOH.

В качестве каталитически активного компонента была использована нульвалентная медь, в качестве стабилизирующей добавки – оксид цинка. Синтез катализатора осуществлялся методом однократной пропитки носителя из аммиачного раствора на основе углекислых солей меди ($C_{Cu} = 1,5$ М), и цинка ($C_{Zn} = 0,15$ М) с последующей сушкой и термообработкой на воздухе [1]. Перед загрузкой в реактор катализатор восстанавливали в токе водорода.

Текстурные характеристики нового катализатора (метод низкотемпературной адсорбции-десорбции азота) обобщены в табл. 2 и 3.

Табл. 2. Текстурные характеристики катализатора (Cu+ZnO)/AlOOH

$S_{\text{ВЕТ}}$, м ² /г	$d_{\text{ср}}$, нм	Микропоры (t-метод)		Объем пор по азоту ($P/P_0 = 0,9900$), см ³ /г
		$S_{\text{ц}}$, м ²	$V_{\text{ц}}$, см ³ /г	
31,3	18,3	~ 0	~ 0	0,140

Табл. 3. Удельный вклад пор различного диаметра в формирование поверхности и общего объема пор

Диаметр пор, нм	Доля объема мезопор, %	Доля удельной поверхности, %
2-5	7,6	28,3
5-10	13,2	24,7
10-20	41,4	34,5
свыше 20	37,7	12,5

Концентрационный профиль меди по сечению гранулы носителя (микрондовый рентгеноспектральный анализ) показал, что использованный способ получения катализатора приводит к комбинированному (uniform + egg-shell) распределению каталитически активного компонента по сечению гранулы. Оценочно, содержание меди в приповерхностном слое катализатора (Cu+ZnO)/AlOOH составляет ~ 25-50 % от ее общего (интегрального) количества.

3. Каталитические свойства (Cu+ZnO)/AlOOH.

При гидрировании АЦФ как в модельной системе, так и в составе промышленной фракции катализатор обеспечивает практически 100 %-ю селективность по вторичному спирту в широком диапазоне температур. Исходя из значений наблюдаемой энергии активации (табл. 4) реакция гидрирования протекает во внутридиффузионной области [2].

**Табл. 4. Параметры уравнения Аррениуса
(реактор смешения периодического действия)**

Система	Температурный диапазон	$E_{\text{н}}$, кДж/моль	$\ln A$	Константа скорости (403 К)
1 М раствор в алкилбензоле	110-150 °С	34,4	4,37	2,75
Промышленная фракция	110-150 °С	25,6	0,78	1,04

Заметное различие наблюдаемой энергии активации и общей скорости гидрирования АЦФ вероятно связано с различием в скоростях

диффузии реагентов в жидкой фазе вследствие существенного (в 2-2,5) различия значений динамической вязкости исследованных систем [3].

Эксперименты с использованием в качестве реагента ДМФК (табл. 5) показали, что, во-первых, реакция образования изопропилбензола является сложной последовательной: первая стадия – внутримолекулярная дегидратация спирта, вторая – гидрирование олефина. Во-вторых, катализатор (Cu+ZnO)/AlOOH обладает относительно низкой дегидратирующей активностью даже по отношению к третичному спирту.

Табл. 5. Реакционная способность ДМФК (реактор смешения периодического действия, 160°C, атмосфера водорода, манометрическое давление 15 кгс/см²)

Катализатор	Конверсия ДМФК, %	Выход ИПБ, %
Без катализатора	0	0
Катализатор с кислотной функцией	56,3	0
Носитель AlOOH	0,3	0
(Cu+ZnO)/AlOOH	4,4	80,0
Катализатор с кислотной функцией + (Cu+ZnO)/AlOOH	61,3	69,3

Исходя из экспериментов, проведенных на ДМФК-фракции, выделенной после эпексидирования пропилена гидропероксидом изопропилбензола (стендовая установка на базе реактора смешения периодического действия), температурный порог начала реакции дегидратации ДМФК в присутствии катализатора (Cu+ZnO)/AlOOH находится в диапазоне температур 150-170°C (рис. 1, 2).

Значение температурного порога реакционной активности ДМФК в присутствии (Cu+ZnO)/AlOOH соизмеримо с данными, полученными при исследовании возможности гидрогенизационной переработки ацетофеноновой фракции фенольной смолы (процесс совместного получения фенола и ацетона) в присутствии меднохромбариевого катализатора [4].

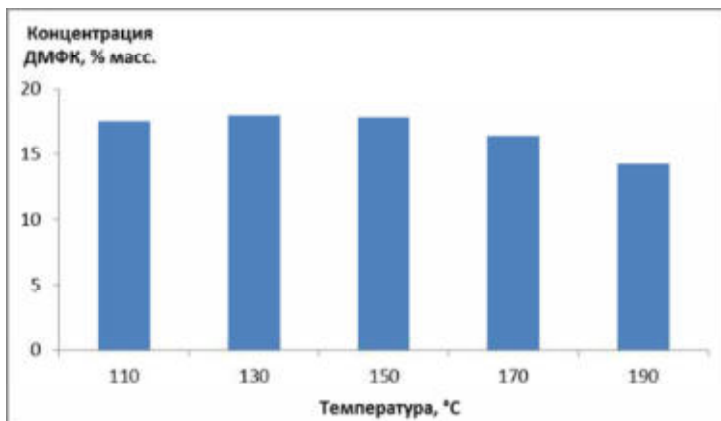


Рис. 1. Изменение концентрации ДМФ в катализате

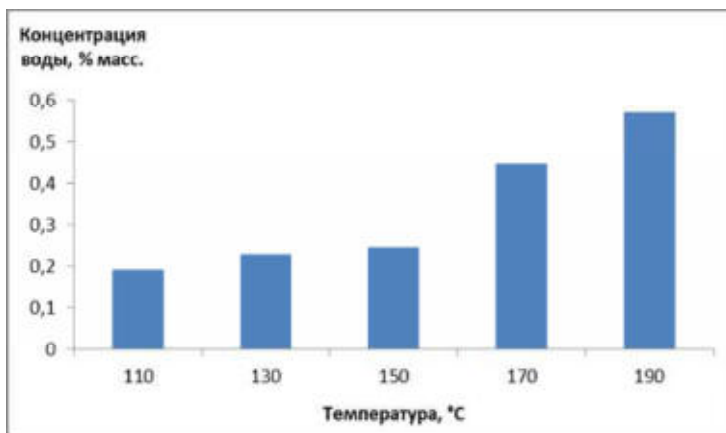


Рис. 2. Изменение концентрации воды в катализате

Выводы

Перспективным направлением использования разработанного катализатора является селективное гидрирование карбонильных производных углеводородов до соответствующих спиртов. В случае проведения реакций гидронолиза карбонильных и гидроксильных соединений, необходимо дополнительно ввести в систему катализатор, обладающий выраженной кислотной функцией.

Работа выполнена в рамках государственного задания № 075-01261-22-00 (научный проект «Катализ в нефтепереработке и нефтехимии»).

Список литературы

1. Патент RU 2 705 589 Российская Федерация, МПК В01J 23/72 (2006.01); В01J 21/04 (2006.01); В01J 37/00 (2006.01); В01J 37/02 (2006.01); В01J 37/08 (2006.01); В01J 37/18 (2006.01). Способ получения катализатора для жидкофазного гидрирования смесей, содержащих карбонильные и гидроксильные производные ароматических углеводородов / А.В. Опаркин, Э.А. Каралин, Н.П. Мирошкин, Г.Г. Елиманова, Х.Э. Харлампида; заявитель и патентообладатель ФГБОУ ВО "КНИТУ"; заявл. 19.06.19; опубл. 11.11.2019.
2. Bertero, N.M. Catalytic and kinetic study of the liquid-phase hydrogenation of acetophenone over Cu/SiO₂ catalyst / N.M. Bertero, C.R. Apestegui, A.J. Marchi // *Applied Catalysis A: General*, V. 349, pp 100-109 (2008).
3. Каралин, Э.А. Управление стадиями дегидратации метилфенилкарбинола и гидрирования ацетофенона в технологии совместного получения оксида пропилена и стирола: Дисс... докт. техн. наук: 05.17.04 / Каралин Эрнест Александрович. – Казань, 2007. – 285 с.
4. Борисова, О. А. Гидрогенизационная переработка ацетофеноновой фракции фенольной смолы в присутствии отработанного медно-хромбариевого катализатора / О. А. Борисова, В. И. Келарев, В. Н. Кошелев // *Известия высших учебных заведений. Нефть и газ*. – 1999. – № 2. – С. 101-105. – EDN SZHUBN.

УДК 621.1.016

ТЕПЛООБМЕН И ГИДРОДИНАМИКА В СТРУЙНОМ ЦИРКУЛЯЦИОННОМ ТЕПЛООБМЕННИКЕ

Саевич Н.П., Калишук Д.Г.

Белорусский государственный технологический университет,
г. Минск, Республика Беларусь
zembel@rambler.ru

Проведен обзор и анализ технологий нагрева жидкостей острым паром и струйных аппаратов, используемых для этой цели. Предложена конструкция циркуляционного теплообменника выносного типа. Описана установка для исследования циркуляционного струйного теплообменника и изложена методика эксперимента. Приведены результаты выполненного эксперимента и обработки опытных данных, а также их анализ. При анализе использована информация, полученная путем визуальных наблюдений и видеосъемки. Приведены данные о теплотехнических характеристиках и режимах работы испытанных моделей теплообменников. Доказана пригодность разработанного аппарата, для нагрева жидких сред, содержащих твердые включения.

Ключевые слова: теплообменник, смешение, острый пар, конденсация, циркуляция, струйный аппарат.

HEAT TRANSFER AND HYDRODYNAMICS IN THE JET CIRCULATION HEAT EXCHANGER

Saevitch N.P., Kalishuk D.G.

Belarusian State Technological University, Minsk, Republic of Belarus

A review and analysis of technologies for heating liquids with live steam and jet apparatus used for this purpose was carried out. Proposal for the design of a remote-type circulation heat exchanger. A setup for studying a circulating jet heat exchanger is described and an experimental technique is presented. The results of the experiment and processing of experimental data, as well as their analysis are presented. The analysis used information obtained through visual observations and video recording. The data on the thermal characteristics and operating modes of the tested models of heat exchangers are given. The suitability of the developed apparatus for heating liquid media containing solid inclusions has been proved.

Keywords: heat exchanger, mixing, sharp steam, condensation, circulation, jet machine

Контактные теплообменники достаточно широко применяются в химической, горноперерабатывающей и пищевой промышленности, в сельском хозяйстве для нагрева острым паром чистых жидкостей, а также растворов, суспензий и т. д.

Нагрев жидких сред острым паром имеет следующие преимущества по сравнению с их нагревом глухим паром: отсутствует термическое сопротивление стенки, разделяющей теплоносители; движение и конденсация паровых пузырей в жидкости вызывает ее дополнительное перемешивание и активную турбулизацию, что интенсифицирует теплопередачу; процесс эксплуатации оборудования более стабилен во времени, т. к. требуется меньше остановок аппаратуры на ее очистку.

В большинстве случаев при нагреве острым паром используются контактные подогреватели жидких сред барботажного и струйного типов. Струйные теплообменники-подогреватели по сравнению с барботажными компактны и легко встраиваются в технологическое оборудование (реакторы, растворители и т. д.) и трубопроводы. Однако установка и эксплуатация их внутри емкостных или колонных аппаратов во многих случаях нежелательна из-за динамических воздействий высокоскоростной струи пара на элементы конструкции, а также из-за негативных эффектов, сопряженных с явлением кавитации, возникающем при конденсацией острого пара в нагреваемой жидкой среде. При указанных обстоятельствах применим вариант использования вынесенного контактного теплообменника с вводом струи пара в жидкость. Он не требует установки насоса для организации циркуляции жидкости и, следовательно, дополнительного расхода энергии на его привод. В учебной и в фундаментальной научной литературе [1–4] информация по расчетам, конструированию и режимах работы подобных струйных контактных теплообменников смешения отсутствует.

Авторами был разработан образец циркуляционного контактного подогревателя, а также экспериментальная установка для его исследований (рис. 1).

Установка включает емкость (аппарат) 4, соединенную циркуляционными трубами (холодной 3 и горячей 2) с корпусом теплообменного аппарата 1. Внутри корпуса теплообменника устанавливалось эжекционное устройство 5 через которое в жидкость подавался острый пар. Эжекционный эффект в зоне взаимодействия фаз обеспечивал при работе аппарата активную направленную циркуляцию жидкости по замкнутому контуру: «емкость – холодная труба – корпус теплообменного аппарата – горячая труба – емкость».

В ходе эксперимента определялась динамика изменения температуры среды в различных точках установки и теплообменника. Также

проводилась видеосъемка зоны взаимодействия пара с жидкостью и картины течения трассера в холодной циркуляционной трубе при измерении скорости циркуляции. Визуальными наблюдениями оценивался характер взаимодействия пара и жидкости в аппарате.

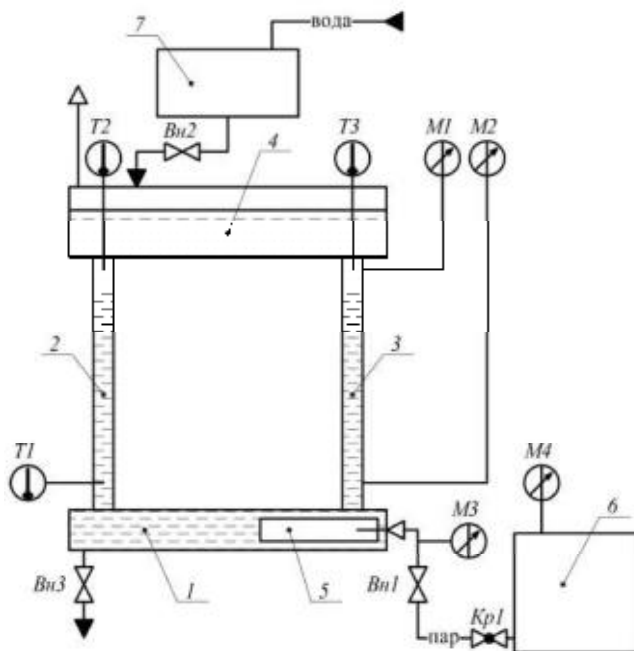


Рис. 1. Схема экспериментальной установки:

1 – корпус теплообменного аппарата; 2 – горячая труба циркуляционного контура; 3 – холодная труба циркуляционного контура; 4 – емкость; 5 – устройство эжекционное; 6 – парогенератор; 7 – термостат; М1 и М2 – пьезометры; М3 – манометр образцовый; М4 – манометр; Т1–Т3 – термометры; Вн1–Вн3 – вентили; Кр1 – кран.

При выполнении опытов поддерживалось избыточное давление пара на входе в сопло от 15 до 40 кПа. При этом скорость истечения пара составляла от 20 до 125 м/с.

В ходе обработки опытных данных определялись: количество тепла на нагрев жидкости; скорость циркуляции жидкости в холодной трубе; скорость пара на выходе из сопла (скорость истечения); удельная объемная плотность теплового потока и объемный коэффициент теплопередачи.

На рис. 2 представлена зависимость объемной плотности теплового потока q_v , МВт/м³, от скорости истечения острого пара w_D , м/с, для различных вариантов исполнения узла ввода острого пара (с эжектором и без него).

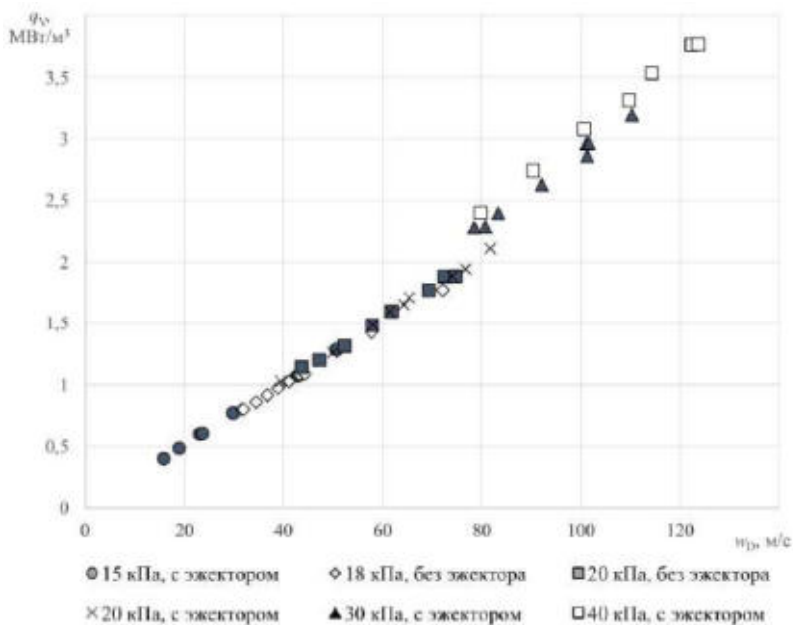


Рис. 2. Зависимость объемной плотности теплового потока q_v от скорости истечения острого пара w_D

При скорости истечения пара, не превышавшей 50 м/с наблюдалась нестабильная и малоинтенсивная работа теплообменника. В таких случаях пар из сопла зачастую выходил в виде крупных пузырей и их агломератов, которые не успевали сконденсироваться в аппарате для подвода острого пара и в горячей трубе циркуляционного контура. При высоких скоростях истечения пара из сопла (свыше 65–80 м/с) образовывался устойчивый, отчетливо видимый паро-жидкостной факел, включавший в свой состав мелкие, диаметром не более 1,5 мм пузырьки пара. За пределами данного факела объемная концентрация пузырьков несконденсировавшегося пара была незначительной, и нагреваемая жидкость не теряла прозрачности. Проскок несконденсировавшегося пара на свободную поверхность жидкости в емкости 4 не наблюдался.

Анализ полученных данных позволяет сделать следующие выводы:

- эффективность работы теплообменника зависит от скорости истечения острого пара в нагреваемую жидкость;
- интенсивность теплообмена скачкообразно возрастает при скоростях истечения пара из сопла 65–80 м/с;
- при скорости истечения пара более 80 м/с достижимы объемные коэффициенты теплопередачи свыше 70 кВт/(м³·град), при этом удельный теплосъем может превышать значений 2 МВт/м³.

Исследованный контактный подогреватель имеет простую конструкцию, легко встраивается в существующие емкостные или колонные аппараты и не требует установки насоса. Выносная конструкция теплообменника позволяет исключить влияние динамических воздействий высокоскоростной струи острого пара на элементы конструкции основного аппарата, а также минимизировать негативное влияние кавитационных эффектов.

Скорость циркуляции нагреваемой жидкости в циркуляционных трубах, при избыточном давлении греющего пара на входе в сопло 30–40 кПа составляла от 0,3 до 0,6 м/с. Это позволяет сделать вывод о применимости исследованного контактного выносного теплообменника для нагревания жидкости с включениями в виде твердых частиц.

Список литературы

1. Контактные теплообменники / Е.И. Таубман [и др.]. – М.: Химия, 1987. – 256 с.
2. Соколов Е.Я., Зингер Н.М. Струйные аппараты. – М.: Энергоатомиздат, 1989. – 352 с.
3. Цегельский В.Г. Двухфазные струйные аппараты. – М.: Изд-во МГТУ, 2003. – 408 с.
4. Соснин Ю.П. Контактные водонагреватели. – М.: Стройиздат, 1974. – 359 с.

УДК 677.027.514

ХИМИЧЕСКАЯ МОДИФИКАЦИЯ ТЕКСТИЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ ПОД ЦИФРОВУЮ ПЕЧАТЬ

Козлова О.В., Ионкина М.Н., Раскачнова М.В.

Ивановский государственный химико-технологический университет
ovk-56@mail.ru

Работа посвящена обоснованию эффективности применения отечественных полимерных препаратов в цифровой печати для улучшения колористических показателей окраски.

Ключевые слова: текстильные материалы, цифровая печать, полимерные модификаторы, праймирование.

CHEMICAL MODIFICATION OF TEXTILE MATERIALS FOR DIGITAL PRINTING

Kozlova O.V., Ionkina M.N., Raskachnova M.V.

Ivanovo State University of Chemical Technology. Ivanovo

The work is devoted to the substantiation of the effectiveness of the use of domestic polymer preparations in digital printing to improve the color parameters of coloring.

Key words: textile materials, digital printing, polymer modifiers, priming.

При осуществлении колорирования текстильных материалов путем цифровой печати праймирование перед печатью решает проблему получения интенсивных и чистых расцветок, а также дает возможность наносить рисунки на текстильный материал любого волокнистого состава. Праймер усиливает адгезию красящего пигмента чернил и волокон ткани, улучшая, таким образом, устойчивость к стиркам. В этом случае чаще используются различные приемы предварительной модификации текстильного материала полимерными препаратами.

Известны праймеры зарубежного производства. Так американский препарат Праймер Image Armor Light [1] предназначен для предварительной обработки белых и светлых тканей перед прямой цифровой печатью на хлопчатобумажных, льняных и смешанных тканях на натуральной основе, а так же светлом полиэстере. Помимо натуральных тканей, так же возможна печать на светлом полиэстере. В результате использования праймера повышается яркость печати, стойкость рисунка к стирке и улучшается детализация и полноцветность изображения.

Праймеры подразделяются на два основных класса: используемые в линию с печатной машиной, в устройстве ILP (In-Line Primers) и применяемые автономно, путем нанесения на поверхность материала в отдельных специализированных устройствах, таких как, например, отделочные послепечатные линии.

Компания Michelman выпускает широкую линейку праймеров на водной основе, предназначенных для промышленного применения в цифровой печати HP Indigo д. Основное назначение праймеров Michelman – обеспечить надежную адгезию красок HP Indigo Electroink с запечатываемым материалом, дать возможность работы с широким спектром носителей, максимально расширить спектр охватываемых цифровой печатью HP Indigo прикладных задач, гарантировать высокое качество выпускаемой печатной продукции [2].

Задачи создания и применения эффективных отечественных препаратов или составов предпечатных композиций для обработки хлопчатобумажных тканей полностью не решены, или находятся в стадии разработки. Следовательно, настоящее исследование по разработке отечественной композиции для праймирования тканей и трикотажного полотна под цифровую печать является актуальным.

Целью проводимых в работе исследований является разработка отечественных составов для предпечатной подготовки тканей и технологий их применения на базе существующего оборудования.

Алгоритм изучения и решения поставленных задач включал следующее:

- подбор компонентного состава композиционного праймера и оценка устойчивости его выпускной формы;
- отработка технологических параметров процесса нанесения и фиксации модифицирующего предпечатного состава на целлюлозосодержащие материалы (трикотажное полотно, тканый текстильный материал);
- разработка методики экспресс-оценки эффективности модифицирующей обработки на качественные результаты печати;
- оценка показателей качества колорирования текстильных материалов и устойчивости их к физико-механическим и химическим воздействиям.

В качестве основного препарата в композицию для предпечатной подготовки хлопчатобумажной ткани под цифровую печать были опробованы полиуретаны (по аналогии с зарубежными препаратами) и полиакрилаты, в качестве дополнительных - катионные соединения различного химического строения (катамин АБ, катапав, алкапав, кау-стамин) [3,4].

Экспресс–метод оценки эффективности предпечатной подготовки тканей заключался в нанесении на модифицированную ткань каплю белого пигмента. Положительный результат предполагал отсутствие растекания их и образования водного ореола, как показано на рис.1 и рис.2 (слева) при использовании праймера итальянской компании Ламберти.



Рис.1. Вид капли водного состава белого пигмента на ткани без праймирования (слева) и с праймированием (справа).



Рис.2. Оценка эффективности предпечатной подготовки тканей: слева – подготовленная ткань; справа – не подготовленная

Авторами показано, что только совместное применение полиуретана и катионного препарата дает положительный эффект праймирования. Выбран наиболее эффективный препарат, которым оказался каустамин; выверены оптимальные концентрации его применения в композиции. Влияние добавки каустамина в полимерную композицию на основе полиуретана на эффект праймирования хлопчатобумажного текстильного материала продемонстрирован на рис.3.

Оценены показатели качества колорирования текстильных материалов и устойчивости их к физико-механическим и химическим воздействиям, которые соответствуют требованиям прочного колорирования. Проведенные на предприятии цифровой печати пробные испытания позволили оценить эффективность разработанного композиционного праймера и показать в сравнении с зарубежным праймером итальянской компании «Ламберти» практически аналогичное его действие. Печатный рисунок, полученный с помощью текстильного плоттера в Ивановской компании «Первая цифровая», отличался интенсивностью, четкостью и равномерностью полученного отпечатка, устойчивого к мокрым обработкам и трению.

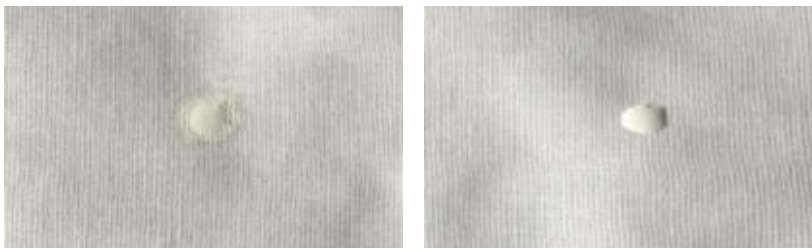


Рис.3. Влияние добавок каустимина к полиуретану на эффект праймирования ткани перед цифровой печатью: слева –без добавки; справа – с добавкой

В основе эффективности действия препаратов катионного типа лежит доказанная в электрохимических исследованиях зависимость между степенью катионизации, изменением дзета-потенциала и сорбционными свойствами целлюлозного волокна. Положительный заряд целлюлозного волокна обуславливает повышенную сорбцию анионных красителей катионизированным волокном [5].

Технические результаты цифровой печати по трикотажному полотну, модифицированному полимерной композицией, по интенсивности получаемых окрасок, прочности к трению и мокрым обработкам, подтвердили получение более доступной по цене продукции высокого качества при использовании разработанного праймера, не уступающего рекомендуемым зарубежными фирмами.

Список литературы

1. <https://dtgshop.ru/> дата обращения 02.09.2022 г.
2. <http://hpindigo.ru/gotovye-resheniya-dlya-vashego-biznesa/resheniya-po-prajmirovaniyu-optimizaciya-substrata/prajmery-dlya-promishlennogo-primeneniya> дата обращения 02.09.2022 г.
3. Одинцова О.И., Кротова М.Н., Мельников Б.Н. Использование катионных препаратов для упрочнения окрасок текстильных материалов // Прикладная химия, Санкт-Петербург. 2009. т. 82. № 3. С. 467-471.
4. Коновалова, М.В., Сазонова Л.В. Влияние предварительной обработки тканей в растворах четвертичных аммониевых соединений на интенсивность окраски активными красителями // Изв. вузов. Технология текстильной промышленности. 1998. № 6. С. 75-78.
5. Гранатович Н.Н., Тараканов М.К., Кричевский Г.Е. Разработка технологии эффективной подготовки текстильных материалов под цифровую печать активными красителями с применением катионных препаратов //Журнал «Текстильная промышленность», Научный альманах, спецвыпуск №7, 2006 г. 30с.

УДК 677.027.5

**ИСПОЛЬЗОВАНИЕ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ПЛАЗМЫ
ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ЭФФЕКТА ИК-РЕМИССИИ
НА ПАРААРАМИДНОЙ ТКАНИ**

Козлова О.В., Зимнуров А.Р., Гришин Р.А.

Ивановский государственный химико-технологический
университет, Россия, г. Иваново
ovk-56@mail.ru

Работа посвящена разработке технологии получения эффекта ИК-ремиссии на параарамидной ткани. При использовании НТП показана возможность придания колористических свойств параарамидной ткани путем напыления диоксида и нитрида титана. Исследованы спектральные характеристики с полученных окрасок и выявлен факт снижения ремиссии в ИК-области, что позволяет получить негорючие текстильные материалы с уникальными маскировочными свойствами.

Ключевые слова: низкотемпературная плазма, параарамидные ткани, ИК-ремиссия, маскировка, металлизированные покрытия.

**USE OF LOW-TEMPERATURE PLASMA
FOR OBTAINING THE EFFECT OF IR-REMISSION
ON PARA-ARAMID FABRIC**

Kozlova O.V., Zimnurov A.R., Grishin R.A.

Ivanovo State University of Chemical Technology, Russia, Ivanovo

The work is devoted to the development of technology for obtaining the effect of IR remission on para-aramid tissue. When using NTP, the possibility of imparting coloristic properties to a para-aramid fabric by spraying titanium dioxide and nitride was shown. The spectral characteristics of the obtained colors were studied and the fact of a decrease in remission in the IR region was revealed, which makes it possible to obtain non-combustible textile materials with unique camouflage properties.

Keywords: low-temperature plasma, para-aramid fabrics, IR- remission, camouflage properties, metalized coatings

Разработка технологий производства тканей с камуфлирующей окраской для нашей армии начался в 80-х годах прошлого века силами ученых и технологов НИОПИК, ИВНИТИ, Института им. Карбышева, Родниковского меланжевого Комбината и ЦНИХБИ [1-4].

Камуфляж массово начал использоваться военными всего мира в конце XIX в. До этого времени военная форма выглядела намного

привлекательнее — яркие цвета, в основном синий, красный и белый, эполеты, блестящие пуговицы. Все это сильно облегчало управление войсками на местности. Так как прогресс не стоит на месте, то военным уже недостаточно просто окрасить форму в цвет местности, поэтому ученые пытаются создать принципиально новые подходы к маскировке военных, а также военной техники [5].

Особое требование по маскировке в инфракрасном свете позволяет отнести камуфлированные ткани специального назначения к техническому текстилю.

Рассмотрим подробно актуальную проблему маскировки в ближней инфракрасной спектральной области, которая лежит в пределах от 700 до 1100 нм. В этой области работают современные приборы ночного видения (кроме их третьего поколения, работающего в пределах до 2000 нм и более). Все объекты в этой области имеют определенный коэффициент отражения, или процент ремиссии. Так как даже среди специалистов, которые занимаются разработкой и производством камуфляжа, нет четкого понимания взаимосвязи между спектральными характеристиками объекта в виде кривых на графике (или показателей отражения в %) и визуальным восприятием текстильного материала в приборе ночного видения. Полному отражению объекта соответствует значение, равное 100%, а полному поглощению, значение 0%. Инфракрасные характеристики всех природных и рукотворных объектов находятся в этих пределах [4]. При ремиссии приблизительно 100%, тело в приборе ночного видения светится белым, при 0% - полностью черное. Силуэт человека, который одет в камуфляжный костюм с эффектом ИК-ремиссии, полностью сливается с окружающей средой и теряет очертания.

Ремиссия собственно текстильного материала, зависит в основном от красителей, которыми окрашена ткань. На уровень ремиссии также влияют ИК-показатели тела и материал ткани. Камуфляж, способный маскировать солдата в видимой и инфракрасной области, должен быть сбалансирован, т.е. инфракрасный камуфляж не должен отвлекать от камуфляжа видимого цвета.

Классический способ придания текстильному материалу эффекта ИК-ремиссии рассмотрен Разуваевым А.В. [4]. Технология заключается в добавлении в каждый оттенок камуфляжного рисунка чёрного пигмента, за счет которого уровень отражения в ИК-области спектра снижается. Этот способ хорош и имеет место в случае создания ответственных материалов, у которых должны быть четко соблюдены и колористические требования, и уровень ремиссии в соответствии с требованиями силовых структур. Каждый цвет в создаваемом рисунке

формируется индивидуально и требует подбора концентраций чёрного пигмента; а сам процесс становится трудозатратным. До недавнего времени технология, пигментные композиции и красящие вещества являлись только зарубежными [5], и только в последнее время появились сведения о разработке учеными ИГХТУ импортозамещающих технологий получения камуфлированных рисунков при использовании отечественных связующих и пигментов, в т.ч. с эффектами ИК-ремиссии [6,7].

Кроме того авторами [7,8] рассмотрен оригинальный комплексный подход к снижению уровня ремиссии в ИК-области спектра, который мог бы заменить существующую технологию на конкурентноспособную и менее затратную, а назначение такой ткани может быть расширено до различных сфер использования - охота, рыбалка, спортивные игры по пейнтболу, страйкболу, лазертагу и пр. [8]

Предложено вводить черный пигмент в полимерную композицию, которой модифицируют колорированную ткань путем поверхностного ракельного нанесения [7]. Такой способ имеет множество достоинств, таких как: менее трудозатратный процесс (не нужно подрабатывать концентрации к каждому цвету текстильного рисунка); импортозамещение зарубежных компонентов; возможность совмещения модифицирующей обработки с приданием дополнительных функциональных свойств: масло-, грязе- и водоотталкивающих, огнестойких и др.; реализация технологии на тканях различного волокнистого состава; простота реализации процесса нанесения модифицирующего покрытия любым из известных методов печати, ламинирования, распыления и др.

Объектами исследований являлись как полиэфирные, хлопкополиэфирные костюмные ткани с различным содержанием полиэфира, так и трудноокрашиваемые параарамидные ткани. Последние находят широкое применение в современной технике, транспорте, спорте, а также для создания высоконагруженных текстильных конструкций, высокопрочных композитов и изделий на их основе и являются особенно перспективными за счет хорошей прочности, сверхвысокой термической устойчивости [9,10].

Технология получения ИК-ремиссии на текстильных материалах заключалась в следующем. Напечатанный под «камуфляж» текстильный материал подвергается дополнительно поверхностной модификации композицией, содержащей водную дисперсию акрилового полимера, акриловый загуститель и черный пигмент (вязкость композиции регулировалась концентрацией загустителя в зависимости от используемого способа модификации). Композиция может быть нанесена на

ткань, как сетчатым шаблоном, так и ракельным способом. После сушки и фиксации при температуре 140-170°C в течение 2-3 минут рисунок приобретает свойство ИК-ремиссии. Авторами исследованы спектральные характеристики с полученных окрасок основными цветами системы CIE Lab и показаны возможности снижения ремиссии в ИК-области спектра [6-8].

Следующий этап исследований и целью настоящей работы явилась оценка возможности получения эффекта ИК-ремиссии на параарамиде путем использования плазменного напыления различных металлов. Для достижения поставленных целей использовались следующие соединения металлов – диоксид титана, нитрид титана, частицы серебра. Образцы после плазменной обработки выглядели все по-разному, с совершенно отличными друг от друга цветами – от темно-синего, коричневого и до белого с напылением вышеназванных соединений соответственно.

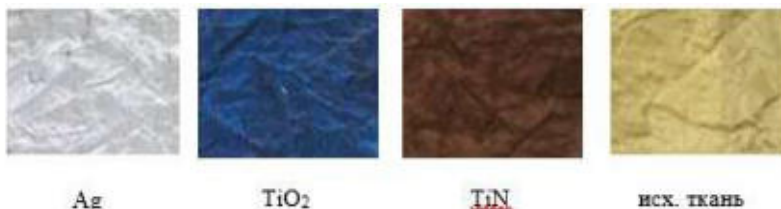


Рис. 1. Вид образцов с напылением различных металлов и соединений.

Спектры отражения модифицированных плазмой материалов, представленные на рис.2-4, свидетельствуют о том, что напыления металлов и оксидов металлов на параарамидную ткань по-разному влияют на отражающие свойства материалов, особенно в ИК области спектра.

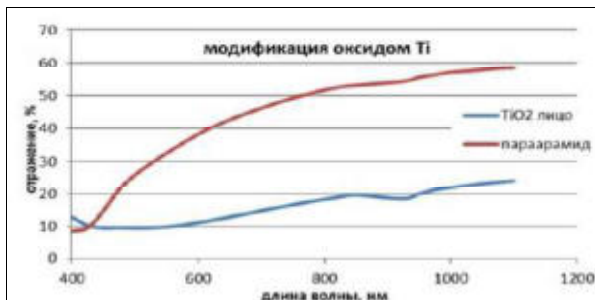


Рис. 2. Спектр отражения параарамида с плазменным напылением оксида титана

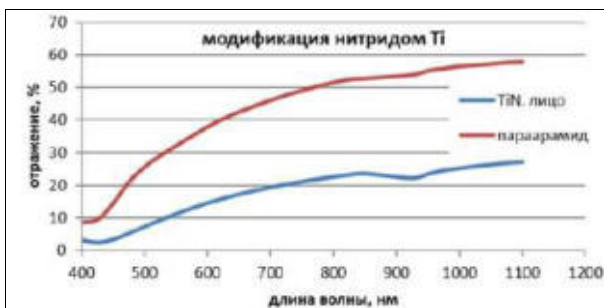


Рис. 3. Спектр отражения параарамид с плазменным напылением нитрида титана

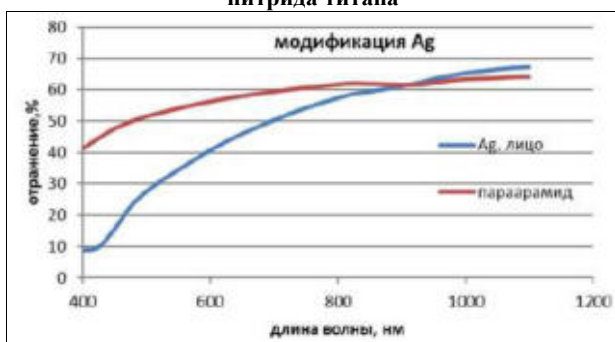


Рис. 4. Спектр отражения параарамид с плазменным напылением частиц серебра

Анализ спектральных кривых показал, что степень отражения покрытия с частицами серебра достигает 65% и практически не отличается от исходного параарамидного материала. Покрытие из диоксида титана снижает ремиссию с 60 до 23%, а из нитрида титана – с 60 до 28%. Это положительный факт, полученный в работе, и он найдет место в дальнейших работах при получении цветных изображений на параарамидной ткани, обладающих ремиссией в ИК-области.

Список литературы

1. Разуваев А.В. Оптикоколор: концепция оптимального колорирования целлюлозных материалов и их смесей в России. Материалы II Конгресса химиков-текстильщиков и колористов. Текстильная химия, 1997, No. 1 (10), с. 63-67.
2. Razouvaev A. Camouflage Kolorierung nach der Technologie der Firma Clariant den Anforderungen des Verteidigungsministeriums entsprechend, Symposium WIFI Wien, 29613/07-6,14.01.1997, S. 12-22.

3. Разуваев, А.В. Разработка технологии колорирования текстильных материалов с камуфлирующей окраской в соответствии со специальными требованиями силовых структур: дис. на соиск. уч.степ. канд.техн.наук: защищена 5.10.2004 /А.В.Разуваев. Москва: 2004. 225 с.
4. Петрова О.В., Шебан Г.В., Трехденова М.И. Текстильные изделия специального назначения особенности производства. //Текстиль бытовой, технический, специальный, 2003, No. 2(4), с. 25-27.
5. Razouvaev A. Russia. CIS. Baltics. Textile Industry. Sulphur Dyes. Sulphur Dyes Bulletin Marketing No.5, Clariant Productos SA., 1998, 109-113.
6. Зимнуров А.Р., Козлова О.В., Одинцова О.И. Современное состояние и перспективы развития технологии получения текстиля с ИК-ремиссией //Известия высших учебных заведений. Технология легкой промышленности. 2020. Т. 50. № 4. С. 40-44.
7. Санжеева Е.Б., Одинцова О.И, Козлова О.В. Современные достижения в области применения водных дисперсий акриловых полимеров в производстве текстиля //Известия высших учебных заведений. Технология текстильной промышленности. 2022. № 1 (397). С.197-200.
8. Гришин Р.А., Зимнуров А.Р., Санжеева Е.Б., Козлова О.В., Одинцова О.И. Полимерное покрытие для придания текстильным рисункам эффекта ИК-ремиссии // Российский химический журнал. 2022. №. 2. Том LXVI. С. 28-32
9. Манюков Е.А., Садова С.Ф, Баева Н.Н., Платонов В.А. Исследование процесса крашения термостойкого параарамидного волокна Текст. // Хим. волокна. 2005. №1. С. 50-53.
10. Перепелкин К. Е., Маланьина О. Б., Пашквер Э. А., Макарова Р.А. Сравнительная оценка термических характеристик ароматических нитей (полиоксазольных, полиимидных и полиарамидных) // Химические волокна. 2004. № 5. С. 45-48.

УДК 677.027.5

РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ ТЕКСТИЛЬНЫХ ФИЛЬТРОВ С ОСТАТОЧНОЙ ВОДОПРОНИЦАЕМОСТЬЮ

Одинцова О.И., Козлова О.В., Петрушина В.Ю.

Ивановский государственный химико-технологический университет, Россия, г. Иваново
odolga@yandex.ru

Работа посвящена разработке технологии получения полиэфирной ткани с заданным уровнем водонепроницаемости. Показано, что при использовании эффективных препаратов фторорганической природы текстильный материал помимо требуемой водонепроницаемости дополнительно приобретает свойства кислотостойкости, которые необходимы при использовании его в качестве фильтрующего материала в условиях агрессивной среды.

Ключевые слова: текстильные фильтры, водонепроницаемость, агрессивные среды, полиэфирные ткани, фторорганические соединения

DEVELOPMENT OF TECHNOLOGY FOR OBTAINING TEXTILE FILTERS WITH RESIDUAL WATER PERMEABILITY

Odintcova O.I., Kozlova O.V., Petrushina V.Y.

Ivanovo State University of Chemical Technology, Russia, Ivanovo

The work is devoted to the development of technology for obtaining polyester fabric with a given level of water resistance. It is shown that when using effective preparations of an organ fluorine nature, the textile material, in addition to the required water permeability, additionally acquires acid resistance properties, which are necessary when filters are used in an aggressive environment.

Keywords: textile filters, water permeability, aggressive media, polyester fabrics, organ fluorine compounds.

В настоящее время, основной задачей текстильной промышленности является улучшение качества выпускаемой продукции с целью повышения ее конкурентной способности, одновременное снижение материальных и энергетических затрат на производство и, в результате, снижение себестоимости выполненной продукции. Все более актуальны технологии, которые отличаются экологичностью, легкостью при использовании тех или иных режимов обработки текстильных изделий.

Одной из инновационных и перспективных технологий, является создание многофункционального текстиля, направленного на эксплуатацию в жестких и экстремальных условиях. Особенность таких материалов сводится к приобретению ими таких свойств, как износостойкость, формоустойчивость, малоусадочность, малосминаемость, а из специальных – бактерицидных, огнезащитных, олео- и гидрофобных, антистатических и др. свойств. Наиболее актуальным из перечисленных в последнее время является способность ткани к отталкиванию молекул воды. Все это можно достичь с помощью химического модифицирования текстильных материалов. Создание таких тканей неразрывно связано с выбором текстильных материалов, а также с выбором препаратов, которые в конечном итоге сформируют на поверхности материала правильное гидрофобное покрытие, а также будут иметь хорошую экономическую эффективность.

При описании тканей, способных отталкивать молекулы воды, часто используются два близких по значению термина — «водонепроницаемость» и «водостойкость». Ими обозначают текстиль, который сопротивляется намоканию и проникновению влаги.

В теории разницы между этими понятиями нет — под определённым давлением вода может либо просочиться сквозь материал, либо разрезать его. Поэтому технически все ткани можно считать «водостойкими» лишь до определённого предела. Более того, в промышленности под термином «водостойкость» часто подразумевают устойчивость материала к его разрушению/размягчению водой.

Непроницаемую для воды ткань получают различными приемами:

- нанесением на неё одного или нескольких слоёв не впитывающего воду полимера — ПВХ, силикона или полиуретана. Такой подход, как правило, используется для придания водонепроницаемых свойств тентам, рюкзакам, термомешкам; так как от них не требуется интенсивный отвод испаренной влаги. Чем больше слоёв полимера будет нанесено на ткань, тем выше будет её водостойкость и вес.

- присоединением к ткани мембраной, непроницаемой для воды в её жидкой форме, но способной пропускать через себя её пары. Благодаря «дышащим» свойствам (паропроницаемости) получающегося материала, такие ткани используются для пошива одежды для активного отдыха и спорта. Технологии создания самой мембранной плёнки и способы её соединения с лицевой тканью могут повлиять на её конечную водостойкость, которая может отличаться в широких пределах [1].

- путем пропитки фторорганическими соединениями с целью химической модификации и изменения поверхностной морфологии волокон, препятствующей проникновению молекул воды в ткань.

Получить текстиль с водонепроницаемой отделкой в соответствии с требованиями ГОСТ – задача вполне определенная и выполнимая. Однако в особых условиях полная водонепроницаемость не требуется, а необходимо получить ткань с некоторым диапазоном этого показателя, как, например, для фильтрующих материалов.

Выполнение такой задачи требует от технологов некоторой профессиональной квалификации.

Целью данной работы является создание технологии получения полиэфирной ткани с заданным уровнем водонепроницаемости. Кроме того готовый материал должен иметь необходимый уровень кислотостойкости для использования его в качестве фильтрующего материала в условиях агрессивной (кислой) среды.

На первом этапе, производили выбор наиболее эффективного препарата и композиции на его основе, обеспечивающих получение устойчивого эффекта отделки тканей. Объектами исследования явилась ткань полиэфирная с поверхностной плотностью 600 г/м^2 . Выбор

С целью определения возможности применения препаратов различных фирм в композициях для заключительной отделки тканей нами проанализированы зарубежные препараты нового поколения: HUCA (Archroma), RUCO-Guard AIR (Rudolf), SF Guard S8, которые, в отличие от препаратов предыдущего поколения такого же функционального назначения, не требуют использования в композициях дополнительно сшивающих препаратов. Такими препаратами, до недавнего времени широко используемыми на текстильных предприятиях России, являлись фторсодержащие препараты серии Репелланов, которые требовали в своем составе дополнительно сшивающее вещество, катализатор и воскообразный гидрофобизатор.

Технология отделки основывалась на традиционно проводимых режимах заключительной грязе-, масло-, водоотталкивающей, кислотостойкой и др., отделок для полиэфирных и полиэфирсодержащих тканей, предназначенных для эксплуатации в специальных производствах и цехах, предполагающих использование агрессивных сред.

Оценка эффективности отделки тканей определяются по показателям водонепроницаемости, разрывной прочности и усадки, а также оценивали эффективность полученного эффекта до и после обработки в агрессивной (кислой) среде.

Технология отделки ткани заключалась в использовании указанных выше водных дисперсий полимеров и дополнительных реагентов и включала:

1. Пропитку ткани двукратным погружением в пропиточный раствор состава, включающего, препарат на основе фторсодержащих

веществ в концентрации от 40 г/л и катализатор. Реакция среды (рН) – ок. 5.

2. Сушка, $T=80^{\circ}\text{C}$; термофиксация горячим воздухом в натянутом состоянии, $T=160^{\circ}\text{C}$, $\tau=2,5$ мин

Поскольку исходная ткань содержала замасливатель, то испытывались ткани как исходные (не промытые), так и промытые с использованием неионогенного ПАВ (феноксола БВ-9/10) при температуре $60-70^{\circ}\text{C}$.

Результаты отделки по показателям водопроницаемости соответствовали требованиям заказчика, прочностные показатели тканей (с отделкой и без отделки) - приведены в таблице 1 по двум составам, которые показали наилучшие результаты по предварительным испытаниям по показателям водопроницаемости.

Таблица 1. Показатели разрывной прочности полиэфирых тканей

№ поз	Наименование связующего	Показатели усадки, % после отделки		Разрывная прочность, Н до химической обработки		Разрывная прочность, Н после химической обработки	
		основа	утюг	по основе	по утку	по основе	по утку
1	Состав 1	3,1	1,9	1009	1566	1333	1294
2	Состав 1 на промытой ткани			980	1441	1205	1234
3	Состав 2	2,96	1,82	1156	1313	1264	1335
4	Состав 2 на промытой ткани			989	1490	1274	1460
5	Исходная ткань	3,88	7,85	1117	1441	902	1039
6	Исходная ткань промытая			1186	1314	1215	1412

Как можно видеть из табл.1 и на рис.1 на примере состава 2 (при использовании SF Guard S8) прочность материала после промывки исходной ткани увеличивается в результате значительной усадки (поз.5 и 6); после обработки ткани составами 1 или 2 значительно снижается усадка ткани после мокрых обработок, особенно по утку (поз.1 и 3 в сравнении с поз.5); прочностные характеристики после обработки аппретами практически мало меняются до и после воздействия химически-агрессивной среды, тогда как прочность не аппретированной ткани (поз.5) снижается значительно, что свидетельствует о стабили-

зации структуры полиэфирного волокна при химической модификации выбранными препаратами.

В качестве агрессивной среды использовали смесь пероксида водорода (30%-ного), воды и соляной кислоты (до характерного запаха хлора). Экспресс-обработку проводили при pH=0 в течение 1 часа.

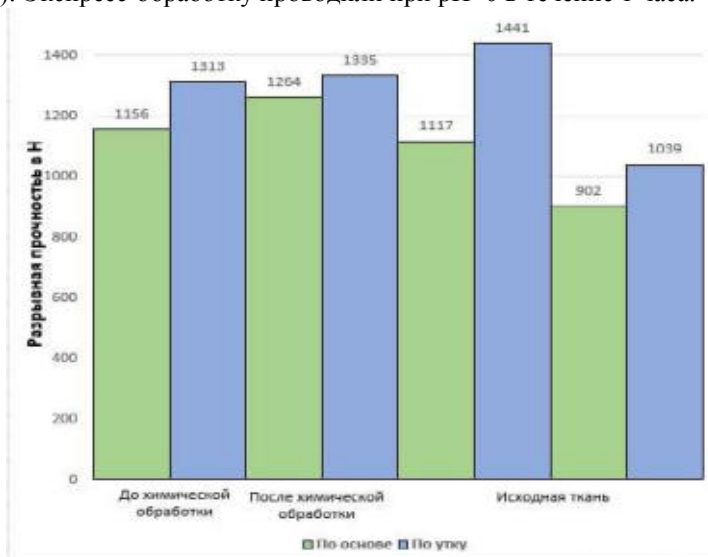


Рис.2. Показатели разрывной прочности для полиэфирной ткани до и после химической обработки при использовании состава на основе препарата SF Guard S8

Показатели водопроницаемости тканей, оцененные с помощью дождевальной установки в условиях двух действующих предприятий, показали положительные результаты по измеряемым показателям.

Причем при сравнении показателей водопроницаемости на тканях, обработанных составом 2 с разной концентрацией основного вещества – от 40 до 80 г/л, показано, что значительного влияния на результаты не наблюдается и нет необходимости увеличивать концентрацию препарата до максимально рекомендуемой.

Список литературы

1. <https://sport-marafon.ru/article/vodostoykost-i-vodoneproniцаemost-v-чыem-raznitsa/>

2. Schymitzek, T. Unisperse pigments – new dyestuffs for pigment printing on textiles / T. Schymitzek, T. Esche // *Melliand Textilberichte*. 1997. V. 78. № 6. P. 423- 428, E 89.
3. Новый яркий пигмент для печати фирмы BASF // *Текстил. пром-ть*. –М.: Легпроминформ. 2003. № 1. С. 30 – 31.
4. Ferrario, N., Leva M. Possible harmful substances arising from the use of dyes or pigments in textile processing // *Tintoria*. 2001. V. 98. № 12. P. 58– 59.
5. Худяков, А. Е. Новая концепция непрерывного крашения пигментами в светлые тона (CIBA, IRGAPHOR, SPD) // *Текстильная химия*. 2002. №1 (20). С. 22-24.

УДК 661.635.133:544.722.132

ПОЛУЧЕНИЕ ОГNETУШАЩЕГО ПОРОШКОВОГО СОСТАВА НА ОСНОВЕ СИНТЕЗИРОВАННОГО МОНОАММОНИЙ ФОСФАТА

Гонова В.А., Кунин А.В.

ФГБОУ ВО Ивановский государственный химико-технологический
университет
gonovava@mail.ru

Приведены результаты исследований процесса получения огнетушащего порошкового состава (ОПС) на основе синтезированного моноаммоний фосфата (МАФ). Показано влияние инертных и гидрофобизирующих добавок на свойства огнетушащей композиции. Установлен оптимальный размер фракции сульфата аммония, необходимый для создания огнетушащей композиции с наилучшими эксплуатационными характеристиками. Получен огнетушащий порошковый состав, удовлетворяющий нормам пожарной безопасности.

Ключевые слова: моноаммоний фосфат, белая сажа, сульфат аммония, гидрофобизация, огнетушащий порошковый состав.

PREPARATION OF FIRE EXTINGUISHING POWDER COMPOSITION BASED ON SYNTHESIZED MONOAMMONIUM PHOSPHATE

Gonova V.A., Kunin A.V.

Ivanovo State University of Chemistry and Technology

The results of studies of the process of obtaining a fire extinguishing powder composition (OPS) based on synthesized ammonium phosphate (MAF) are presented. The effect of inert and hydrophobic additives on the properties of the extinguishing composition is shown. The optimal size of the ammonium sulfate fraction required to create a fire extinguishing composition with the best operational characteristics has been established. A fire extinguishing powder composition has been obtained that meets fire safety standards.

Keywords: monoammonium phosphate, white soot, ammonium sulfate, hydrophobization, fire extinguishing powder composition.

В химической технологии широко используются соли фосфорной кислоты (фосфаты) при изготовлении моющих и чистящих средств, реагентов для тушения пожаров, фотоматериалов, бумаги. Для высокоэффективных средств пожаротушения, которыми являются порош-

ковые составы общего назначения они являются основным компонентом, в частности моноаммоний фосфат МАФ, диаммоний фосфат ДАФ, аммофос и сульфаты аммония. При этом размер фракции частиц тушителя должен быть от 35 до 60 мкм, так как, в противном случае, она будет полностью уноситься восходящим током пламени. Размер же фракции носителя должен быть от 60 до 140 мкм, так как более мелкие частицы не смогут донести тушащую фракцию до очага возгорания [1].

Фосфаты аммония являются гигроскопичными солями, поэтому склонны к слеживанию и комкованию. Для предотвращения этих явлений порошок модифицируют, используя гидрофобизирующие кремнийорганические жидкости (ГКЖ). Для повышения сыпучести в состав огнетушащего порошка вводятся инертные добавки: тальк, слюда, фосфоритная мука, кварц, вермикулит, перлит и др. В качестве антислеживающей добавки в производстве огнетушащих порошков общего назначения широкое применение получил диоксид кремния (аэросил или белая сажа) [2].

Целью исследования является анализ изменения свойств синтезированного МАФ в процессе его диспергирования в присутствии инертных и гидрофобизирующих добавок, а также влияния на свойства данной смеси сульфата аммония с различным размером фракции.

В работе использовали МАФ, синтезированный в лабораторных условиях из аммиачной воды (25 % масс.) и экстракционной фосфорной кислоты (88 % масс.), взятых в мольном соотношении 1:1. Полученный раствор выпаривали на водяной бане до выпадения кристаллов, которые затем отфильтровывали и промывали.

Химический анализ состоял в определении фотоколориметрическим и весовым методами содержания P_2O_5 в образце (P_2O_5 (ф. кол.) и P_2O_5 (масс.)); иодометрическом методе определения аммонийного азота, а также весовом методе определения сульфата в виде $BaSO_4$. Гранулометрический состав определяли методом ситового анализа; кажущуюся плотность уплотненных и уплотненных порошков – по отношению массы свободно засыпаемого и уплотненного вибрацией порошка к занимаемому им объему; количество влаги – по отношению массы влаги, содержащейся в навеске, к массе этой навески; способность к водоотталкиванию по визуальной оценке способности сохранения капли воды во времени на поверхности слоя порошка.

Рентгенофазовый и рентгеноструктурный анализ проводили на дифрактометре ДРОН-3М с использованием $Cu_{K\alpha}$ ($\lambda = 0,15405$ нм) излучения.

Измельчение и механическая активация образцов осуществлялись в роliko-кольцевой вибромельнице VM-4 с ударно - сдвиговым характером нагружения, частота колебаний 930 мин⁻¹.

Начальным этапом работы является физико-химический анализ синтезированного моноаммоний фосфата и промышленного аммофоса. По результатам химического и рентгено-фазового анализов (табл. 1) можно сказать, что синтезированной солью является моноаммоний фосфат.

Табл. Анализ синтезированного МАФ и аммофоса

Компонент	Состав, % масс.		
	МАФ		Аммофос промышленный
	Теоретический	Синтезированный	
P ₂ O ₅ (масс.)	61,7	60,9	58,3
P ₂ O ₅ (ф.кол.)		61,5	57,3
N	12,2	12,9	12,8
SO ₃	-	0,1	4,7

При его измельчении наблюдалась инкрустация вещества на стенки мельницы. Синтезированный МАФ имеет склонность к влагопоглощению 5,0%, что выше технических требований ГОСТ Р 53280.4-2009. Кроме того, он не обладает способностью к водоотталкиванию. Для повышения сыпучести МАФ и предотвращения инкрустации в процесс измельчения вводили немодифицированный (негидрофобизированный) диоксид кремния марки БС-120 (ГОСТ 18307-78). Для придания порошку гидрофобных или водоотталкивающих свойств (несмачиваемости водой поверхности) проводили его гидрофобизацию кремнеорганической жидкостью ГКЖ- 136 (полиэтилгидридсилоксан).

Резкое падение кажущейся насыпной плотности уплотненного порошка с 764 до 364 кг/ м³ и уплотненного с 989 до 670 кг/ м³ у образцов (табл. 2) связано с увеличением количества фракции менее 50 мкм с 10,3 до 98,4 %. Поверхность крупной частицы можно в первом приближении принять за плоскую, тогда при наличии частиц с $D < D_{кр}$ ($D_{кр}=1-100$ мкм) реализуется взаимодействие не двух сфер, а плоскости и сферы [4]. В соответствии с теорией молекулярных взаимодействий конденсированных фаз сила сцепления частиц во втором случае, по крайней мере, в два раза больше, чем в первом, поэтому мелкие фракции «налипают» на поверхности крупных частиц. При этом возрастают силы внутреннего трения, снижается текучесть порошка, и частицы не могут приобрести плотную упаковку.

Как показали исследования, при добавлении к моноаммоний фосфату ГКЖ в количестве 1 % от общей массы, после 5 мин. измельчения уменьшается склонность к влагопоглощению с 5,0 до 3,8 %, а способность к водоотталкиванию увеличивается с 0 до 100 мин., за счет придания гидрофобных свойств поверхности порошка. Термообработка образца 2 в течение 3 часов при 70 °С не оказывает существенного влияния на его характеристики. Это связано с тем, что процесс полимеризации и закрепления пленки гидрофобизирующего вещества на поверхности МАФ происходит во время измельчения смеси.

Введение немодифицированной белой сажи в количестве 4,5 % и ГКЖ– 0,5 % от общей массы композиции позволяет получить состав с содержанием фракции менее 50 мкм в количестве 98,2 %, склонностью к влагопоглощению 2,3 % и способностью к водоотталкиванию 150 мин, удовлетворяющий требованиям ГОСТ Р 53280.4-2009 (не более 3 % и не менее 120 мин, соответственно). Улучшение гидрофобных свойств связано с блокировкой активных центров адгезии – поверхностных точечных дефектов, несущих электрический заряд [8, 9]. Эти заряды оказывают действие на распределение ионов на поверхности противоположной контактирующей частицы. В результате возникает сильное электростатическое взаимодействие, что приводит к слеживаемости частиц.

В настоящее время часто применяют модифицированный (гидрофобизированный) SiO₂ в качестве добавки к аммофосу для предотвращения налипания его на стенки оборудования при измельчении. В работе было исследовано изменение свойств МАФ при введении в его состав модифицированного SiO₂ с последующим диспергированием всей смеси. Склонность к влагопоглощению данного образца составляет 3,6 % за счет разрушения и перераспределения гидрофобного слоя модифицированной белой сажи при ее измельчении совместно с МАФ, что ведет к ухудшению гидрофобизации порошка. Налипания на стенки оборудования не наблюдалось.

В работе выполнены исследования свойств композиции, полученной механическим смешением сульфата аммония с гидрофобизированным МАФ. Фракции сульфата аммония готовились измельчением исходного сырья в вибромельнице в течение 5 мин. с последующей его классификацией.

При смешении МАФ с сульфатом аммония, имеющим разный размер фракции, наблюдается изменение свойств огнетушащей композиции. Уменьшение размера частиц сульфата аммония с 315 – 630 мкм до 200 – 250 мкм позволяет улучшить гидрофобные свойства ОПС: склонность к влагопоглощению снижается с 2,8 до 1,5 % (рис. 1.); спо-

способность к водоотталкиванию составляет 120 мин. Однако при этом наблюдается падение кажущейся насыпной плотности неуплотненного порошка с 749 до 682 кг/м³ и уплотненного с 1250 до 1117 кг/м³. При использовании сульфата аммония с размером частиц менее 200 мкм резко увеличивается склонность к влагопоглощению с 1,5 до 2,7 % и уменьшается способность к водоотталкиванию – менее 120 мин.

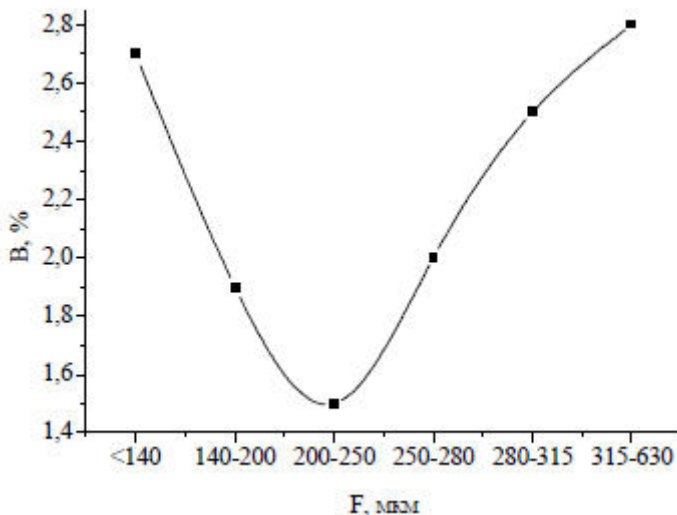


Рис. 1. Изменение склонности к влагопоглощению (В, %) от размера фракции (F, мкм) вводимого сульфата аммония.

Высокие значения склонности к влагопоглощению и кажущейся насыпной плотности порошка с частицами сульфата аммония более 250 мкм объясняются скоплением моноаммоний фосфата в свободном пространстве между крупными образованиями сульфата аммония. Различие свойств у образцов с диаметром частиц сульфата аммония 200–250 мкм и менее 200 мкм объясняется в первом случае равномерным их покрытием гидрофобизированным МАФ, а во втором – многослойным, что вызывает резкое увеличение влагопоглощения порошка и уменьшение способности к водоотталкиванию, также наблюдается дальнейшее снижение насыпной плотности. Наилучшими свойствами обладает композиция с размером фракции синтезированного МАФ менее 50 мкм и сульфата аммония 200 – 250 мкм, эксплуатационные характеристики которой удовлетворяют требованиям ГОСТ Р 53280.4-2009.

Таким образом, для уменьшения адгезии порошка МАФ на стенки измельчающего оборудования и придания ему гидрофобных свойств рекомендуется совмещать процессы гидрофобизации и измельчения. По результатам проведенных исследований можно рекомендовать применение МАФ в качестве тушащего компонента в огнетушащих порошковых составах наряду с применяемым в настоящее время аммофосом.

Список литературы

1. Kunin, A. V. Mechanochemical hydrophobization of monoammonium phosphate / A. V. Kunin // ChemChemTech. – 2021. – Vol. 64. – No 2. – P. 87-94. – DOI 10.6060/ivkkt.20216402.6345. – EDN IOGVKC.
2. Technology development for the production of ABCE fire extinguishing dry powders / A. V. Kunin, D. N. Lapshin, A. P. Il'in [et al.] // Russian Journal of General Chemistry. – 2016. – Vol. 86. – No 2. – P. 450-459. – DOI 10.1134/S1070363216020456. – EDN WTFYUT.
3. Справочник азотчика. 2-е изд. перераб. М.: Химия. 1987. - 464 с.
4. Урьев Н.Б. Физико-химические основы технологии дисперсных систем и материалов. М.: Химия. 1983. 256 с.

УДК 677.04

**СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ
СОЕДИНЕНИЙ НА ОСНОВЕ β -ЦИКЛОДЕКСТРИНА И ИОНОВ
СЕРЕБРА В РАСТВОРЕ И НА ВОЛОКНЕ**

*Асхабова З.А., Токарева А.А., Владимирцева Е.Л., Одинцова О.И.,
Усачева Т.Р., Куранова Н.Н.*

Ивановский государственный химико-технологический университет
elvladimirtseva@mail.ru

Рассматривается образование комплексов гидроксипропил- β -циклодекстрина с ионами серебра в растворе и на волокнистом материале. Методом спектрофотометрии оценивается возможность синтеза и прочного закрепления на льняном волокне биоактивных Ag-содержащих препаратов с частицами нанометрового размера при внедрении их в полость β -циклодекстрина.

Ключевые слова: гидроксипропил- β -циклодекстрин, ионы серебра, спектры поглощения

**SPECTROPHOTOMETRIC INVESTIGATIONS
COMPOUNDS BASED ON β -CYCLODEXTRIN AND SILVER IONS
IN SOLUTION AND ON FIBER**

*Askhabova Z.A., Tokareva A.A., Vladimirtseva E.L., Odintsova O.I.,
Usacheva T.R., Kuranova N.N.*

Ivanovo State University of Chemistry and Technology

The formation of hydroxypropyl- β -cyclodextrin complexes with silver ions in solution and on a fibrous material is considered. Spectrophotometry is used to evaluate the possibility of synthesizing and firmly fixing bioactive Ag-containing preparations with nanometer-sized particles on flax fiber when they are introduced into the cavity of β -cyclodextrin.

Keywords: hydroxypropyl- β -cyclodextrin, silver ions, absorption spectra

Текстильные материалы со специальными видами отделки, позволяющими закреплять на волокнах функциональные вещества различной природы и назначения, находят широкое применение в различных отраслях промышленности. В настоящее время в силу сложившейся ситуации наиболее востребованы материалы с бактерицидными и вирулицидными характеристиками. Возрастающая популярность бактерицидного текстиля связана с его защитным действием. Необходимость защиты человека от вредных микроорганизмов и самого текстиля от биодеструкции в современном мире все время увеличивается.

Для закрепления биоактивных веществ на текстильном волокне могут быть использованы синтетические макроциклические рецепторы, такие как циклодекстрины, которые представляют удобные места селективного захвата ионов и нейтральных молекул по принципу «хозяин-гость» [1]. Кроме этого, способность циклодекстринов образовывать комплексы включения с гидрофобными «гостями» применяется для солюбилизации гидрофобных молекул.

В работе оценивается возможность синтеза и прочного закрепления ионов серебра на льняном волокне при внедрении в полость β -циклодекстрина биоактивных Ag-содержащих препаратов с частицами нанометрового размера. В исследовании использовали готовый препарат на основе наносеребра, производство которого описывалось в работе. [2]. В качестве препарата-«хозяина» применялся гидроксипропил- β -циклодекстрин (HP β CD), легко растворяющийся в воде.

Концентрация серебра в рабочем растворе варьировалась от 0,01 до 0,1 г/л. Растворы готовили путем разбавления. Растворы использовались в сочетании 1:1 и 1:4. Для проникновения ионов серебра в полость HP β CD растворы перемешивали в течение 30 мин в условиях термостатирования при комнатной температуре.

Оценка взаимодействия циклодекстрина с ионами серебра в растворе проводилась спектрофотометрическим методом. На двухлучевом спектрофотометре SPECORD plus 200 получены спектры поглощения как в ультрафиолетовой, так и в видимой областях (300-600 нм).

На рисунке 1 приведены спектры поглощения исходного раствора серебра и раствора серебра в присутствии HP β CD в сочетании 1:1 и 1:4. При анализе спектров можно отметить, что характеристические полосы поглощения серебра как в присутствии циклодекстрина в УФ-, так и в видимой областях приобретают гиперхромный сдвиг, что говорит об увеличении количества частиц наносеребра в зоне поглощения. При этом следует отметить, что при соотношении серебро-HP β CD 1:4 оптическая плотность раствора ниже, чем при соотношении серебро-HP β CD 1:1. Вероятно, это связано с образованием в первом случае более сложного комплекса, включающего гидролизованные молекулы циклодекстрина и частицы серебра.

Доказательством может служить оценка размерных параметров полученных частиц, реализованная на оборудовании PHOTOCOR СОМРАСТ-Z, использующем в работе метод динамического рассеяния света. Измерения проводили под углом 90°. Результаты представлены на рисунках 2-4.

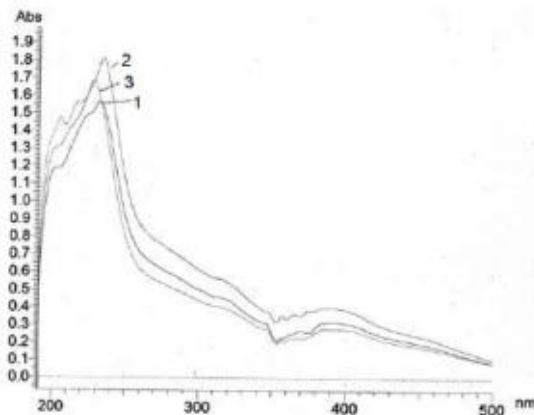


Рис.1. Спектры поглощения растворов: 1 – серебра; 2 – серебро-HPβCD 1:1; 3 - серебро-HPβCD 1:4

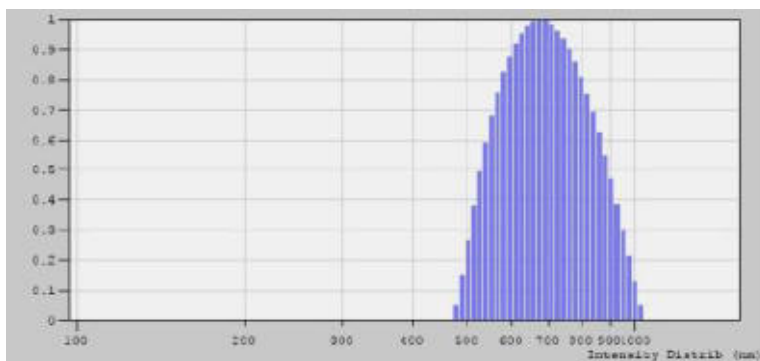


Рис.2. Размер частиц преобладающей фракции частиц серебра в растворе

Как следует из полученных результатов, размер частиц преобладающей фракции при соотношении серебро-HPβCD 1:4 на 10 % больше, чем при соотношении 1:1. Вместе с тем размер частиц и в том и в другом случае находится на уровне 400-600 нм, что по литературным источникам обеспечивает бактериологическую активность препарата. [3].

Далее растворы наносили на отбеленную льняную ткань методом пропитки. Сушка производилась по двум режимам: на воздухе и в сушильном шкафу при температуре 150 °C в течение 5 мин.

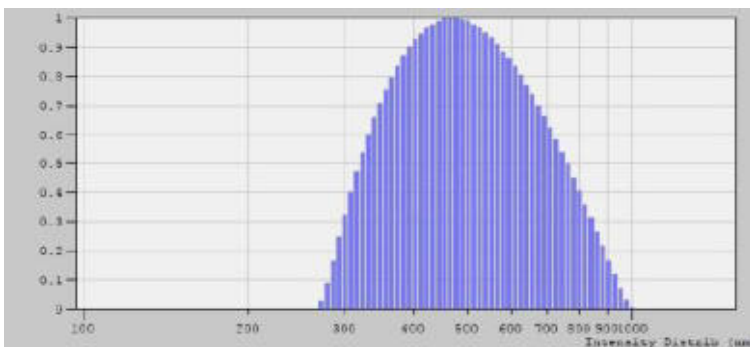


Рис.3. Размер частиц преобладающей фракции частиц серебра в растворе при соотношении серебро-HPβCD 1:1

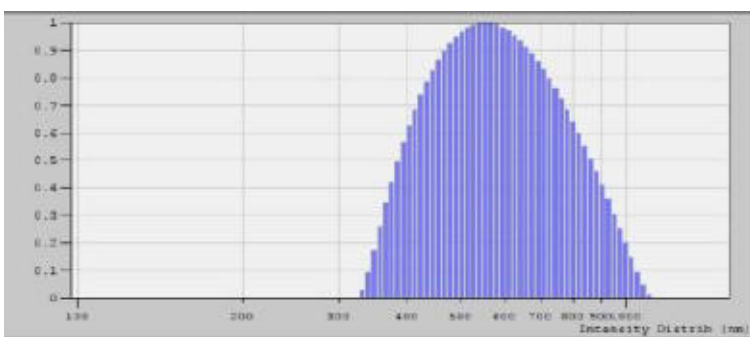
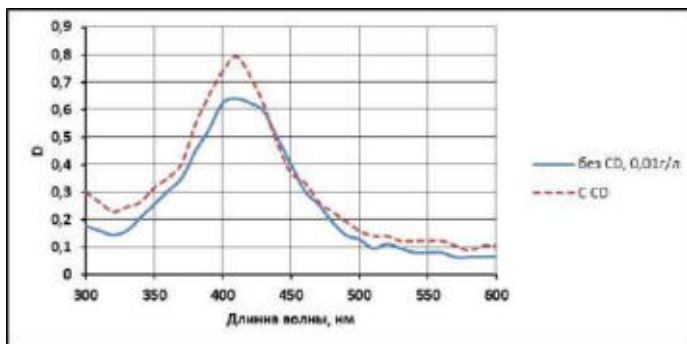


Рис.4. Размер частиц преобладающей фракции частиц серебра в растворе при соотношении серебро-HPβCD 1:4

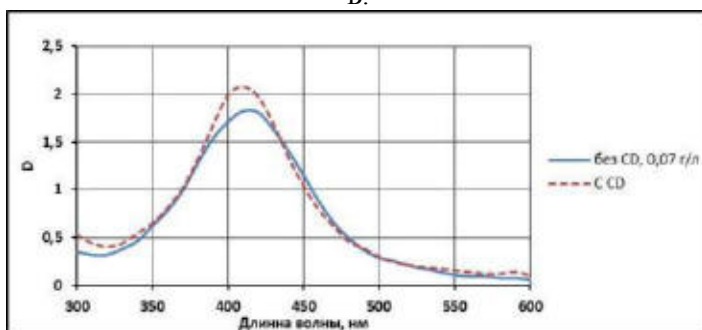
С обработанных образцов, которые имеют желтовато-коричневый цвет на спектрофотометре модели YS 3010 снимали спектры отражения. По компьютерной программе рассчитывали уровень поглощения частиц серебра. На рисунке 5 представлены спектры поглощения частиц серебра на отбеленном льняном волокне без циклодекстрина и в его присутствии в соотношении 1:1. Концентрация серебра менялась от 0,01 до 0,1 г/л.

На характеристических пиках полученных спектров в области от 400-420 нм, независимо от концентрации серебра, как и в растворе наблюдается гиперхромный сдвиг максимума поглощения тем больший, чем выше концентрация серебра в растворе. Такой эффект может свидетельствовать об образовании на материале квазиметаллических частиц, обладающих высокой бактериальной активностью [3].

А.



Б.



В.

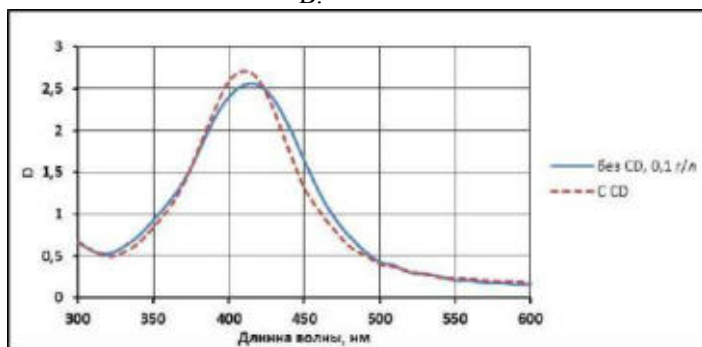


Рис.5. Спектр поглощения частиц серебра на отбеленном льяном волокне без CD и с CD

Таким образом, поскольку в водной среде целлюлоза приобретает отрицательный заряд [4], за счет действия электростатических сил образуются высококонцентрированные композиции наночастиц серебра

с НРβCD с последующей адсорбцией и закреплением на поверхности ткани.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ и Департамента экономического развития и торговли Ивановской области в рамках научного проекта № 20-43-370012

Список литературы

1. Buschmann H.-J., Knittel D., Schollmeyer E., Textile Materials with Fixed Cyclodextrins as a Fragrance Depot. // Perfumer & Flavorist. 2002. V. 27. P.36-38.
2. Петрова Л.С., Липина А.А., Зайцева А.О., Одинцова О.И. Использование наночастиц серебра для придания текстильным материалам бактерицидных свойств // Изв.вузов. Технология текстильной промышленности. 2018. №6. С.81-85.
3. Дымникова Н.С., Ерохина Е.В., Кузнецов О.Ю., Морыганов А.П. Исследование влияния субстантивности серебросодержащий препаратов к целлюлозному материалу на его биологическую активность // Российский химический журнал. 2017. Т. LXI. № 2. С. 3-12.
4. Кричевский Г.Е. Химическая технология текстильных материалов: учеб. Пос. для вузов в 3-х томах. Т.2 Колорирование текстильных материалов Г.Е. Кричевский. М.: Росс.заоч.ин-т текстильной и легкой промышленности. 2001. – 540 с.

УДК 677.027.6

ОЦЕНКА ФОТОПРОТЕКТОРНЫХ СВОЙСТВ ПРИРОДНЫХ И МОДИФИЦИРОВАННЫХ БЕНТОНИТОВ НА ШЕРСТЯНОМ ВОЛОКНЕ

Быков Ф.А., Владимирцева Е.Л., Овчинников Н.Л., Бутман М.Ф.
Ивановский государственный химико-технологический университет
elvladimirtseva@mail.ru

Работа продолжает серию исследований, направленных на изучение эффективности использования в отделочном производстве нерастворимых алюмосиликатов. Сравнивается фотопротекторное действие, оказываемое на шерстяное волокно иммобилизованными на его поверхности модифицированным и природным бентонитами.

Ключевые слова: волокно, бентонит, краситель, УФ-излучение

Bykov F.A., Vladimirtseva E.L., Ovchinnikov N.L., Butman M.F.

Ivanovo State University of Chemistry and Technology

elvladimirtseva@mail.ru

EVALUATION OF PHOTOPROTECTOR PROPERTIES OF NATURAL AND MODIFIED BENTONITES ON WOOL FIBER

The work continues a series of studies aimed at studying the effectiveness of the use of insoluble aluminosilicates in the finishing industry. The photoprotective effect of modified and natural bentonites immobilized on the wool fiber surface is compared.

Keywords: fiber, bentonite, dye, UV radiation

Работа продолжает серию исследований, проводимых на кафедре ХТВМ ИГХТУ в результате которых доказали, что природные силикаты и алюмосиликаты, к которым относятся также глинистые минералы, могут успешно использоваться по всему технологическому циклу текстильно-отделочного производства, включая подготовку, колорирование и заключительную отделку [1].

Так же они могут быть успешно применены для улучшения качественных характеристик шерстяного волокна. Известно, что шерсть характеризуется специфическим строением - имеет поверхностный чешуйчатый слой, позволяющий захватывать и прочно закреплять мельчайшие частицы порошков алюмосиликатов. Способность шерстяного волокна сорбировать их мельчайшие частицы из водной дисперсии была обоснована в работах [1,2]. При этом улучшаются свойства волокна, и в первую очередь, устойчивость к инсоляции: волокно дли-

тельное время сохраняет свою прочность и белизну. Проведенные ранее исследования убедительно свидетельствуют о том, что закрепленные на шерстяном волокне частицы природных глин защищают его от действия УФ-излучения. При этом лучшими протекторными свойствами обладают минералы, содержащие в качестве примесей TiO_2 , в первую очередь, Бентонит [3].

Чтобы усилить положительное влияние природных минералов на свойства шерсти, природный бентонит методом пилларирования был дополнительно обогащен соединениями титана [4].

В исследовании сравнивается фотопротекторное действие, оказываемое, на шерстяное волокно, иммобилизованными на его поверхности модифицированным (МБ) и природным (ПБ) бентонитами. Шерсть обрабатывали дисперсией МБ или ПБ. После обработки образцы промывали, высушивали и окрашивали в растворах красителей родамина Б и метиленового синего с концентрацией 0,01 г/л. Крашение велось при комнатной температуре в течение 35 минут при модуле ванны 50 и постоянном перемешивании. После крашения образцы были тщательно промыты холодной водой и высушены.

Окрашенные образцы подвергались УФ-облучению с применением лампы UVB-313 с длиной волны 313 нм. Навески шерстяного волокна, массой 1 г, в виде ковриков размерами 5*10 см облучали в интервале от 0 до 24 часов, с шагом в 4 часа. Образцами сравнения служили волокна, окрашенные без предварительной обработки в дисперсии алюмосиликатов.

Негативным результатом действия солнечного света на шерсть является выцветание окраски, которое оценивали по спектрам отражения образцов в области длин волн и от 400 до 700 нм, полученных на спектрофотометре модели YS 3010. Спектры оцифровали с помощью сканера в стандартных условиях, после оцифровки воспользовались программой GD, разработанной в ИГХТУ. После оцифровки графики переносили в программу Microsoft Excel и там восстанавливали.

В качестве примера на рисунке 1 представлены спектры отражения образцов, обработанных под УФ-излучением в течении 2-х часов (1) и 16 часов (2). По данным спектрофотометрии (минимуму отражения) определяли интенсивность окраски K/S по табличным значениям на длинах волн 600 нм для красителя метиленовый синий и 560 нм для родамина Б. Исходя из полученных графиков, рассчитывалась степень разрушения красителя на волокне. На рисунках 2 представлено изменение интенсивности окраски образцов в зависимости от времени УФ-облучения.

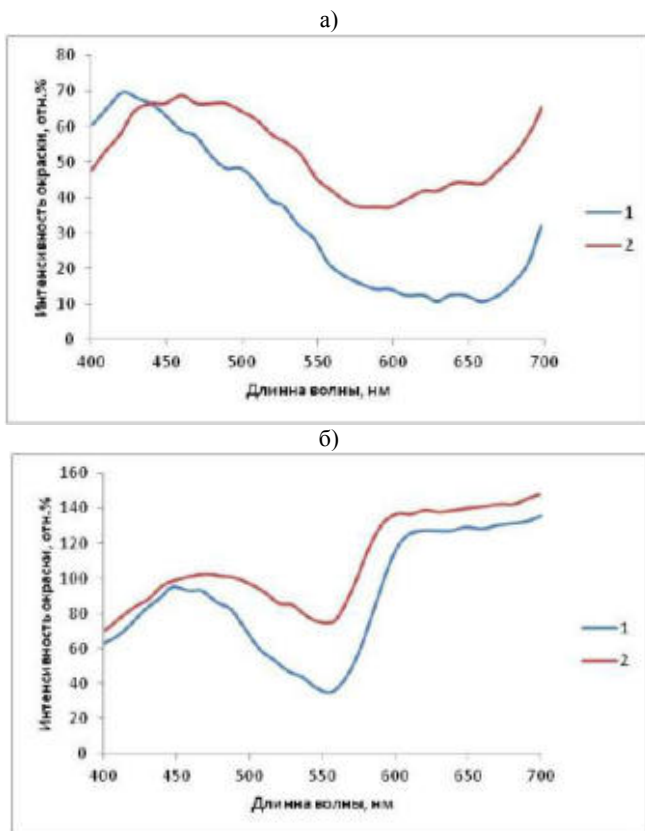
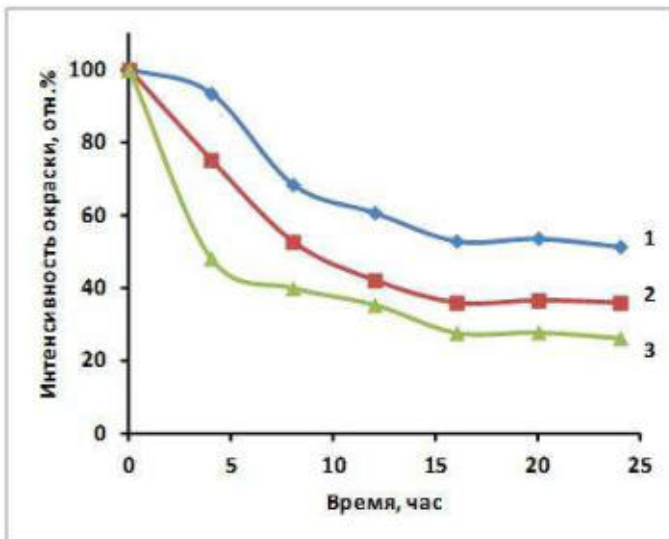


Рис.1. Изменение интенсивности окраски в процессе УФ-облучения 2 часа (кривая 1) и 16 часов (кривая 2), образцов, обработанных ПБ и окрашенных метиленовым синим (а) и родамином Б (б).

Как видно из представленных данных, под действием УФ-излучения нанесенные на шерстяное волокно красители разрушаются – интенсивность окраски снижается на 40-60 %. При этом наибольшее снижение происходит в присутствии на волокне МБ, который проявляет свойства не стабилизатора, а активатора фотокаталитического разрушения красителя. В отличие от модифицированного бентонита, природный, напротив, является протектором и замедляет деструкцию нанесенных на шерстяное волокно красителей по сравнению с необработанной шерстью.

а)



б)

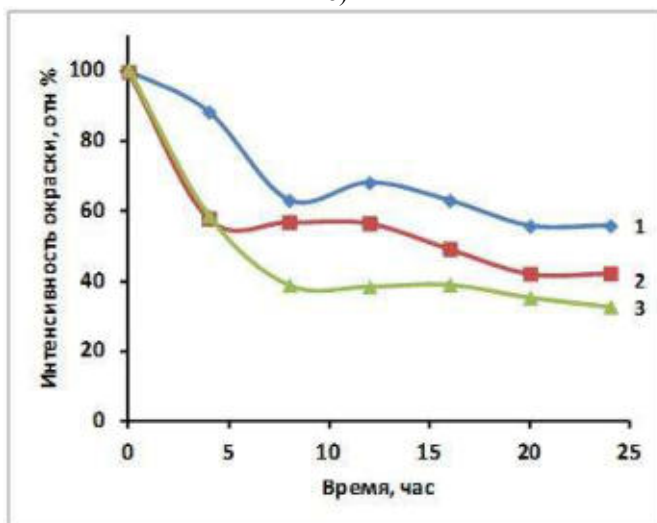


Рис. 2. – изменение интенсивности окраски после УФ-облучения образцов, окрашенных метиленовым синим (а) и родонином Б (б) предварительно обработанных: 1 – ПБ; 2 – без обработки; 3 – МБ.

Опираясь на литературные данные, можно предположить, что наблюдаемый эффект обусловлен гравиметрическими характеристиками

используемых в работе алюмосиликатов. Известно, что глубина проникновения УФ-излучения в частицы TiO_2 ограничена (~100 нм), и, таким образом, активной является только внешняя поверхность порошков [5]. Отсюда преимуществом более мелких частиц по сравнению с крупными является высокая вероятность выхода зарядов на поверхность катализатора. Согласно полученными нами данными, размеры частиц наносимых на шерстяное волокно алюмосиликатов составляют от 0,8 до 1,3 мк в случае ПБ и от 0,2 до 0,7 мк в случае МБ. С одной стороны, это закономерно обуславливает более высокую каталитическую активность модифицированных минералов. С другой стороны, разница в размерах частиц натуральных и модифицированных глин не настолько критична, чтобы только за счет нее замещать протекторные свойства природных минералов на диаметрально противоположные. Скорее всего, в этом случае определяющее значение имеет форма, в которой находится оксид титана в нативном или пилларированном алюмосиликате. Известно, что в качестве примеси алюмосиликата TiO_2 имеет несколько модификаций: анатаз, рутил, брукит, TiO_2 (В), TiO_2 (II), TiO_2 (H) [6-8]. В научно-технической литературе имеются данные более высокой активности рутила [8]. Вместе с тем, ряд авторов утверждает, что более активным фотокатализатором является на чистый рутил, а смесь анатаза и рутила 70:30 [9]. При этом на протекторные и сенсibiliзирующие свойства алюмосиликатов, содержащих в качестве примеси TiO_2 могут оказывать влияние такие факторы, как удельная площадь поверхности, размер пор, размер кристаллитов, способ получения, и пр.

Таким образом, на основе спектрофотометрических исследований разрушения красителей под действием УФ-излучения доказаны фотокаталитические свойства закрепленных на шерстяном волокне микрочастиц бентонита, обогащенного TiO_2 . В отличие от него, природный Бентонит проявляет фотопротекторные свойства.

Список литературы

1. Владимирцева Е.Л., Шарнина Л.В, Желнова А.С. Влияние обработки в дисперсии алюмосиликатов на свойства шерстяного волокна // Сборник материалов Международного семинара «Физика волокнистых материалов: структура, свойства, наукоемкие технологии и материалы», (Smartex-2011) Иваново. 11-12.05 2011 ИГТА. С. 66-69.
2. Владимирцева Е.Л., Шарнина Л.В, Блиничева И.Б., Желнова А.С. Исследование сорбции алюмосиликатов шерстяным волокном

- //Известия высших учебных заведений. Технология текстильной промышленности. 2010. № 8. С.55-58
3. Шамсудинова, Э.Г., Владимирцева Е.Л., Шарнина Л.В. Применение алюмосиликатов для защиты шерстяного волокна от инсоляции // Вестник молодых ученых СПГУТД. 2016. № 2 С.107-111
 4. Карасёв Н.С., Бутман М.Ф., Овчинников Н.Л., Кочкина Н.Е., Беликов Д.В., Иванова Э.В., Шibaева В.Д. Фотокаталитические и адсорбционные свойства TiO_2 -пилларного монтмориллонита, полученного активированной интеркаляцией полигидроксикомплексов титана // В книге: Химическая технология функциональных наноматериалов. Сборник материалов международной конференции со школой и мастер-классами для молодых ученых. под ред. Е. В. Юртова. 2017. С. 111.
 5. Mills A., Hunte S. L. An overview of semiconductor photocatalysis // Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry. 1997. V.108. №1. P. 1-35.
 6. Simons P Y, Dachille F. The structure of TiO_2 II, a high-pressure phase of TiO_2 // Acta Crystallographica. 1967. V.23. №2. P. 334-336.
 7. Latroche M, Brohan L, Marchand R, Tournoux M. New hollandite oxides: TiO_2 (H) and $K_{0.06}TiO_2$ // Journal Solid State Chemistry. 1989. V.81. P. 78-82.
 8. Watson S. S, Beydoun D, Scott J. A, Amal R. The effect of preparation method on the photoactivity of crystalline titanium dioxide particles // Chemical Engineering Journal. 2003. V.95. № 1-3. P. 213-220.
 9. Ohno T., Sarukawa K., Tokieda K., Matsumura M. Morphology of a TiO_2 Photocatalyst (Degussa, P-25) Consisting of Anatase and Rutile Crystalline Phases // Journal of Catalysis. 2001. V.203. №1. P. 82-86

УДК 681.515.8:510.644.4

СИНТЕЗ КАСКАДНОЙ СИСТЕМЫ УПРАВЛЕНИЯ ХИМИЧЕСКИМ РЕАКТОРОМ С НЕЧЕТКИМ РЕГУЛЯТОРОМ

Лопатин А.Г., Брыков Б.А.

Новомосковский институт РХТУ им. Д.И. Менделеева

brybogdan@yandex.ru

Целью работы является разработка каскадной системы автоматического управления химическим реактором, где в качестве управляющих устройств внешнего и внутреннего контура применяются нечеткие регуляторы. Один регулятор представляет собой систему вида single input – single output, которую можно использовать для реализации пропорциональной, интегральной и/или дифференциальной составляющей регулятора, а другой – систему multiple input – single output для реализации ПИ-подобного регулятора.

Ключевые слова: химический реактор, нечеткий регулятор, ПИД регулятор, химическая технология

SYNTHESIS OF A CASCADE CONTROL SYSTEM FOR CHEMICAL REACTOR WITH FUZZY CONTROLLER

Lopatin A.G., Brykov B.A.

Novomoskovsk Institute of D. Mendeleev University
of Chemical Technology of Russia

The aim of the work is to develop a cascade automatic control system for a chemical reactor, where fuzzy controllers are used as control devices of the external and internal circuits. One controller is a single input - single output system that can be used to implement a proportional, integral and / or differential component of the controller, and the other is a multiple input - single output system to implement a PI-like controller.

Keywords: chemical reactor, fuzzy controller, PID controller, chemical technology

Рассматривая классификацию систем автоматического управления (САУ) агрегатом вида «химический реактор», можно выделить:

- одноконтурные системы автоматического управления (ОСАУ);
- каскадные системы автоматического управления (КСАУ);
- инвариантные системы автоматического управления (ИСАУ).

Среди представленных САУ наибольшее распространение получили ОСАУ вследствие простой структуры и легкости настройки регулятора. Однако, ОСАУ в ряде случаев неспособны обеспечить требуемые

критерии качества переходных процессов. Именно этот фактор лежит в основе использования КСАУ.

Типовая область применения КСАУ – химические реакторы, обладающие заметной инерционностью по основному каналу управления. Это условие соответствует ситуации, при которой соотношение постоянной времени объекта T и времени запаздывания τ больше 0.5. В КСАУ предполагается использование двух последовательно включенных контуров управления – инерционный (основной, внешний) и быстродействующий (вспомогательный, внутренний). Для быстродействующего контура заданием является выходная величина инерционного регулятора. Выбор законов регулирования определяется, назначением регуляторов:

- для поддержания основной выходной координаты на заданном значении без статической ошибки закон регулирования основного регулятора должен включать интегральную составляющую;

- от вспомогательного регулятора требуется, прежде всего, быстродействие, поэтому он может иметь любой закон регулирования (в частности пропорциональный как наиболее простой и достаточно быстродействующий).

Сравнение ОСАУ и КСАУ показывает, что вследствие высокого быстродействия внутреннего контура качество переходного процесса в КСАУ существенно выше, чем в ОСАУ, особенно при компенсации возмущений, поступающих по каналу регулирования (при этом инерционность эквивалентного объекта благодаря внутреннему контуру снижается по сравнению с инерционностью основного канала регулирования).

Тем не менее, широкому распространению КСАУ мешает ряд факторов, а именно:

- необходимость наличия некоторой промежуточной переменной для введения в систему быстродействующего контура;

- сложность настройки КСАУ.

Второй фактор является определяющим, ведь в КСАУ оба контура регулирования взаимосвязаны, поэтому расчет настроек ПИД регуляторов здесь необходимо проводить итерационно. Помимо этого, на каждом этапе настройки каскадной САУ необходимо преобразовывать структурную схему и приводить ее к виду одноконтурной САУ с неким эквивалентным объектом управления – это довольно трудоемкая задача.

Передаточная функция эквивалентного объекта – это сложное для преобразования звено, для которого неприменимы известные методы настройки, например метод Копеловича. В этой связи регуляторы при-

ходится настраивать по методу незатухающих колебаний, точность которого зачастую оставляет желать лучшего. Совокупность вышеперечисленных факторов говорит в пользу отказа от использования в КСАУ классических ПИД регуляторов и замены их на нечеткие регуляторы, настройка которых может быть существенно проще.

Рассмотрим пример КСАУ с нечеткими регуляторами (рис. 1).



Рис. 1. Структурная схема КСАУ с нечеткими регуляторами

Здесь используется нечеткий ПИ-подобный регулятор для внешнего контура и нечеткий П-подобный регулятор для внутреннего контура. Данный выбор обусловлен особенностями этих типов регуляторов. Так, П-подобный регулятор обладает наибольшим быстродействием и настройка его очень проста – необходимо задать лишь 1 коэффициент нормировки на входе и выходе регулятора. Однако П-подобный регулятор не сводит ошибку регулирования в установившемся режиме к нулю, т.к. у него нет интегральной составляющей, что несущественно для внутреннего контура. В основном контуре необходимо применять регулятор, в котором имеется интегральная часть, что позволяет точно поддерживать заданное значение регулируемой величины.

Передаточные функции объекта управления по основному (1) и по внутреннему (2) контурам имеют вид:

$$W_{\text{осн}}(s) = \frac{K_{\text{осн}}}{T_{\text{осн}} \cdot s + 1} e^{-\tau_{\text{осн}} \cdot s} = \frac{2.1}{42 \cdot s + 1} e^{-30 \cdot s} \quad (1)$$

$$W_{\text{всп}}(s) = \frac{K_{\text{всп}}}{T_{\text{всп}} \cdot s + 1} e^{-\tau_{\text{всп}} \cdot s} = \frac{1.2}{10 \cdot s + 1} e^{-2 \cdot s} \quad (2)$$

где $K_{\text{осн}}$ и $K_{\text{всп}}$ – коэффициент усиления объекта управления по основному и вспомогательному каналам регулирования, $T_{\text{осн}}$ и $T_{\text{всп}}$ – постоянная времени объекта управления по основному и вспомогательному каналам регулирования, $\tau_{\text{осн}}$ и $\tau_{\text{всп}}$ – время запаздывания объекта управления по основному и вспомогательному каналам регулирования.

П-подобный нечеткий регулятор – это система нечеткого вывода типа Такаги-Сугено с 1 входным и 1 выходным сигналом. В качестве входной величины используется сигнал ошибки рассогласования, а

выходная величина – это сигнал управления. Структура такой системы показана на рис. 2.

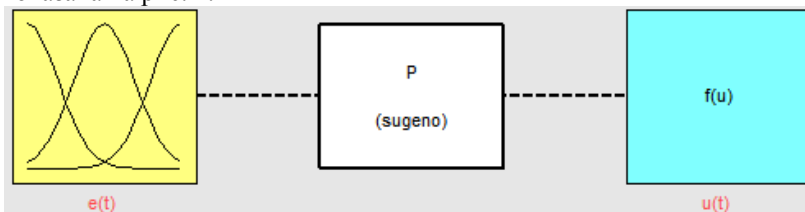


Рис. 2. Структура П-подобного нечеткого регулятора

Для лингвистического описания входной переменной использовано 5 термов (рис. 3):

- NB (NegativeBig) - отрицательная большая,
- NM (NegativeMedium) –отрицательная средняя,
- Z (Zero) - ноль,
- PM (PositiveMedium) – положительная средняя,
- PB (PositiveBig) – положительная большая.

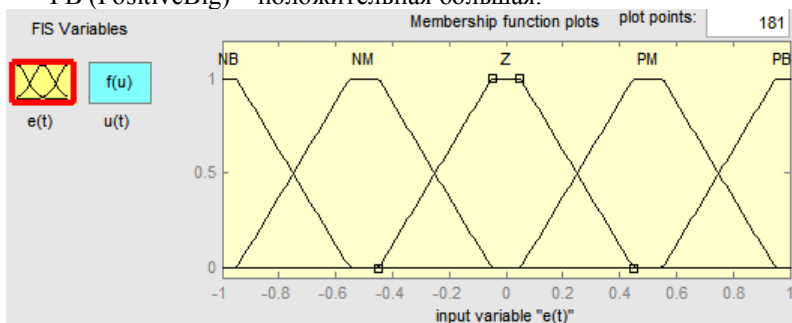


Рис. 3. Распределение функций принадлежности

Выходная переменная представляет собой набор из 5 констант, равномерно распределенных по диапазону [-1;1].

База знаний нечеткого П-подобного регулятора включает в себя 5 правил, составленных по принципу: ЕСЛИ <предпосылка> ТО <вывод>. Полная база знаний приведена на рис. 4.

1. Если $e(t) = NB$, то $u(t) = NB$
2. Если $e(t) = NM$, то $u(t) = NM$
3. Если $e(t) = Z$, то $u(t) = Z$
4. Если $e(t) = PM$, то $u(t) = PM$
5. Если $e(t) = PB$, то $u(t) = PB$

Рис. 4. База знаний П-подобного нечеткого регулятора

Принцип реализации операций нормирования и денормирования переменных регулятора показан в [1].

Нечеткий ПИ подобный регулятор для КСАУ также представляет собой нечеткую систему Такаги-Сугено и имеет следующую структуру (рис. 5).

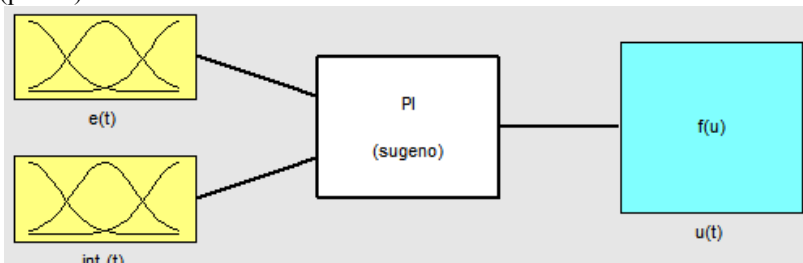


Рис. 5. Структура нечеткого ПИ подобного регулятора

Как видно из рис. 5, в этом регуляторе имеется 2 входные переменные – нормированные значения ошибки рассогласования и её накопленной суммы (интеграла). Выходная переменная одна и характеризует собой сигнал управления. Лингвистическое описание переменные показано на рис. 3. База знаний включает в себя 25 правил (рис. 6).

- | | |
|---|---|
| 1. Если $e(t) - \text{NB}$ И $ \dot{e}(t) - \text{ND}$, то $u(t) - \text{NB}$ | 15. Если $e(t) - \text{PM}$ И $ \dot{e}(t) - \text{NB}$, то $u(t) - \text{NM}$ |
| 2. Если $e(t) - \text{NB}$ И $ \dot{e}(t) - \text{NM}$, то $u(t) - \text{NB}$ | 17. Если $e(t) - \text{PM}$ И $ \dot{e}(t) - \text{NM}$, то $u(t) - \text{Z}$ |
| 3. Если $e(t) - \text{NB}$ И $ \dot{e}(t) - \text{Z}$, то $u(t) - \text{NB}$ | 18. Если $e(t) - \text{PM}$ И $ \dot{e}(t) - \text{Z}$, то $u(t) - \text{PM}$ |
| 4. Если $e(t) - \text{NB}$ И $ \dot{e}(t) - \text{PM}$, то $u(t) - \text{NM}$ | 19. Если $e(t) - \text{PM}$ И $ \dot{e}(t) - \text{PM}$, то $u(t) - \text{PB}$ |
| 5. Если $e(t) - \text{NB}$ И $ \dot{e}(t) - \text{PB}$, то $u(t) - \text{Z}$ | 20. Если $e(t) - \text{PM}$ И $ \dot{e}(t) - \text{PB}$, то $u(t) - \text{PB}$ |
| 6. Если $e(t) - \text{NM}$ И $ \dot{e}(t) - \text{ND}$, то $u(t) - \text{NB}$ | 21. Если $e(t) - \text{PB}$ И $ \dot{e}(t) - \text{NB}$, то $u(t) - \text{Z}$ |
| 7. Если $e(t) - \text{NM}$ И $ \dot{e}(t) - \text{NM}$, то $u(t) - \text{NB}$ | 22. Если $e(t) - \text{PB}$ И $ \dot{e}(t) - \text{NM}$, то $u(t) - \text{PM}$ |
| 8. Если $e(t) - \text{NM}$ И $ \dot{e}(t) - \text{Z}$, то $u(t) - \text{NM}$ | 23. Если $e(t) - \text{PB}$ И $ \dot{e}(t) - \text{Z}$, то $u(t) - \text{PB}$ |
| 9. Если $e(t) - \text{NM}$ И $ \dot{e}(t) - \text{PM}$, то $u(t) - \text{Z}$ | 24. Если $e(t) - \text{PB}$ И $ \dot{e}(t) - \text{PM}$, то $u(t) - \text{PB}$ |
| 10. Если $e(t) - \text{NM}$ И $ \dot{e}(t) - \text{PB}$, то $u(t) - \text{PM}$ | 25. Если $e(t) - \text{PB}$ И $ \dot{e}(t) - \text{PB}$, то $u(t) - \text{PB}$ |
| 11. Если $e(t) - \text{Z}$ И $ \dot{e}(t) - \text{NB}$, то $u(t) - \text{NB}$ | |
| 12. Если $e(t) - \text{Z}$ И $ \dot{e}(t) - \text{NM}$, то $u(t) - \text{NM}$ | |
| 13. Если $e(t) - \text{Z}$ И $ \dot{e}(t) - \text{Z}$, то $u(t) - \text{Z}$ | |
| 14. Если $e(t) - \text{Z}$ И $ \dot{e}(t) - \text{PM}$, то $u(t) - \text{PM}$ | |
| 15. Если $e(t) - \text{Z}$ И $ \dot{e}(t) - \text{PB}$, то $u(t) - \text{PB}$ | |

Рис. 6. База знаний ПИ-подобного нечеткого регулятора

Для сравнительного анализа качества работы КСАУ с нечеткими регуляторами синтезируем КСАУ с обычными П и ПИ регуляторами и

выполним имитационное моделирование в Simulink. Результаты моделирования показаны на рис. 7 и в табл. 1.

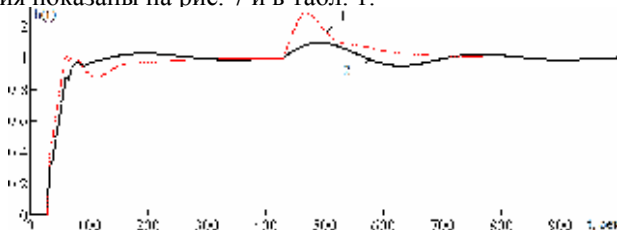


Рис. 7. Графики переходных процессов КСАУ с обычными регуляторами (1) и КСАУ с нечеткими регуляторами (2)

Таблица 1. Показатели качества переходных процессов

	КСАУ с обычными регуляторами		КСАУ с нечеткими регуляторами	
	По заданию	По возмущ.	По заданию	По возмущ.
Время регул. t_p , сек	151	197	73	142
Дин. откл. $Y_{дин}$, [-]	0.024	0.28	0.025	0.10
Перерегулир. σ , %	2.4	0	2.5	49

Результаты имитационного моделирования и рассчитанные показатели качества позволяют сделать два важных вывода. Во-первых, КСАУ с нечеткими регуляторами обладает существенно меньшим временем регулирования как при регулировании по заданию, так и при регулировании по возмущению; Во-вторых, применение нечетких регуляторов в КСАУ позволило значительно снизить величину динамического отклонения при регулировании по возмущению. Этот показатель качества является одним из определяющих критериев при управлении процессами химической технологии.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта правительства Тульской области 2021 г. в сфере науки и техники «Разработка и исследование математических моделей промышленного реактора суспензионной полимеризации на основе методов нечеткой логики».

Список литературы

1. Управление технологической безопасностью промышленных процессов на основе нечетко-определенных моделей / Д. П. Вент, В. И. Ерофеев, В. Н. Богатилов и др. — ФГБОУ ВО РХТУ им. Д.И. Менделеева, Новомосковский институт (филиал) РХТУ им. Д.И. Менделеева, г. Новомосковск, 2019. — 208 с.

УДК 544.478.13

ПОЛУЧЕНИЕ ВОДОРОДСОДЕРЖАЩЕГО ГАЗА ПАРОВОЙ КОНВЕРСИЕЙ СПИРТОВ C₂- C₄

Антонюк С.Н.¹, Артёмченко Н.Н.¹, Голованов А.Б.¹, Голосман Е.З.².

¹ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический университет»

²ООО «НИАП-Катализатор»

antonyuk2006@yandex.ru

Исследована эффективность применения никельсодержащих катализаторов в процессе паровой конверсии спиртов C₂ - C₄. в процессе получения водородсодержащего газа. Исследована активность образцов катализаторов в конверсии модельных смесей водно-спиртового сырья на основе биоэтанола и биобутанола. Показана зависимость активности каталитических систем в зависимости от метода активации никельсодержащих промотированных катализаторов.

Ключевые слова: никельсодержащие катализаторы, паровая конверсия, этиловый спирт, носители катализаторов, промотирование, восстановительное прокалывание.

PRODUCTION OF HYDROGEN CONTAINING GAS BY STEAM CONVERSION OF ALCOHOLS C₂-C₄

Antonyuk S.N.¹, Artemenko N.N.¹, Golovanov A.B.¹, Golosman E.Z.²

¹FGBOU VO "MIREA - Russian Technological University"

²ООО "NIAP-Catalyst"

Efficiency of use of nickel containing catalysts in the alcohols C₂-C₄ steam conversion process for production of the hydrogen containing gas has been studied. Activity of catalysts samples in conversion of model mixtures of water-alcohol feed on the basis of bioethanol and biobutanol has been studied. Dependency of the catalytic systems activities from the activation method of nickel-containing promoted catalysts has been shown.

Keywords: Nickel-containing catalysts, steam conversion, ethyl alcohol, catalyst carriers, promotion, reducing calcination.

Истощение запасов природных энергоносителей ведёт к изысканиям альтернативных способов получения возобновляемой энергии, ориентированных также на экологичность. Одним из самых перспективных источников энергии является водород, который можно использовать и в других отраслях промышленности.

Водород можно получать паровой конверсией этилового спирта, который, в свою очередь, может являться продуктом брожения биомассы. В этом случае отходы производства – биоэтанол и биобутанол,

либо подвергаются дальнейшей сложнейшей переработке, либо очень часто просто утилизируются. Поэтому вопрос о конвертации в полном объеме продуктов брожения остается открытым [1].

Для паровой конверсии низших спиртов C_2-C_4 были синтезированы никельсодержащие катализаторы промотированные оксидом церия. Синтез катализаторов проводили с методом пропитки носителей по влагеёмкости водным раствором металлосодержащих солей, а активацию проводили в условиях восстановительного прокаливания [2]. Изучение процесса проводили с использованием биоэтанола, водно-пропанольной смеси с мольным соотношением воды к спирту 1 к 10 при температурах 400-700°C (450-700°C для н-пропанол:вода (1:10)) при объемной скорости 0,6 час⁻¹ и температуре 600°C при объёмных скоростях 0,6-7,0 час⁻¹. А так же использовалась водно-бутанольная смесь с мольным соотношением воды к спирту 1 к 10 при температурах 500-700°C при объемной скорости 1,0 час⁻¹ и температуре 600°C при объёмных скоростях 1,0-9,0 час⁻¹.

На рисунке 1 представлена зависимость содержания водорода в газообразных продуктах от температуры при варьировании вида спиртовых смесей. Показано, что при примерно равных условиях проведения процесса паровой конверсии на катализаторе 7%Ni+2,5%CeO₂/SiO₂, лучшим сырьем для получения водорода, как целевого продукта, выступает модельная смесь биоэтанола и водно-бутанольная смесь.

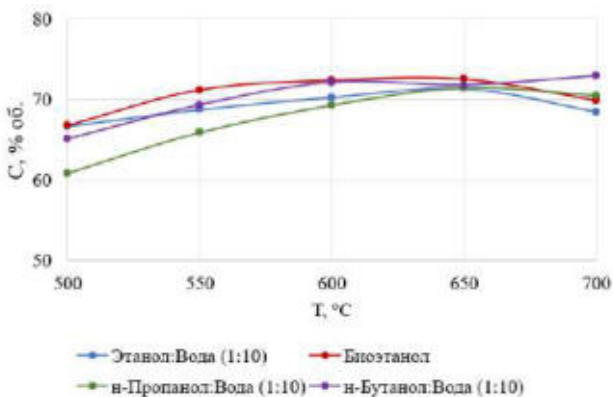


Рис. 1. Зависимость содержания водорода газообразных продуктах от температуры при варьировании вида спиртовых смесей.

Следует отметить, что конверсия низших спиртов во всем исследованном диапазоне варьирования температур и объемных скоростей составляла 100% для всех видов водно-спиртовых смесей.

Эффективность катализаторов оценивали также по содержанию побочных продуктов - монооксида углерода и метана.

На рисунке 2 приведена зависимость содержания монооксида углерода в газообразных продуктах от температуры при варьировании вида сырьевой смеси. Из данного графика видно, что минимальное содержание CO в газообразных продуктах при температуре до 600°C получено при использовании в процессе паровой конверсии модельной смеси биоэтанола, а при более высоких температурах - биоэтанол и водно-бутанольную смесь.

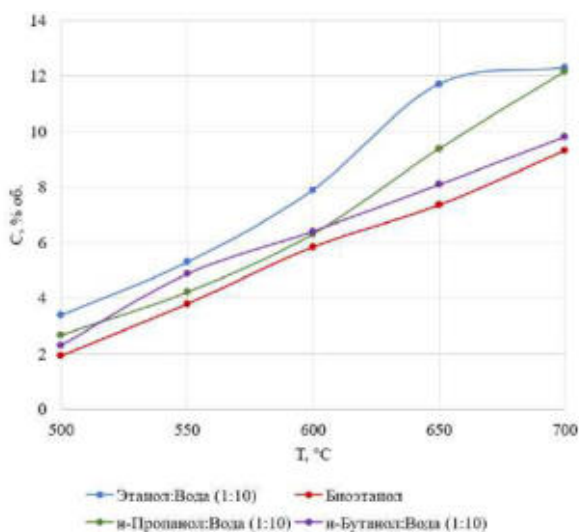


Рис. 2. Зависимость содержания CO в газообразных продуктах от температуры при варьировании вида спиртовых смесей.

Из данных графика 3 видно, что наименьшее содержание метана в газообразных продуктах при температуре до 600°C получено в процессе паровой конверсии модельной смеси биоэтанола и водно-этанольной смеси, а при более высоких температурах - водно-этанольной смеси, биоэтанола и водно-бутанольной смеси.

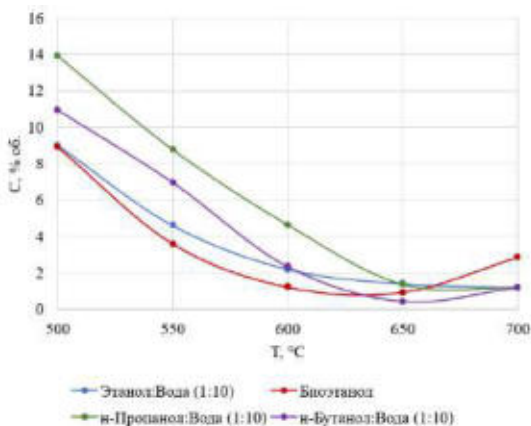


Рис. 3. Зависимость содержания CH_4 в газообразных продуктах от температуры при варьировании вида спиртовых смесей.

Исследование зависимости содержания CO и CH_4 от объемной скорости подачи сырья показало (рис. 4 и 5), что при использовании модельной смеси биоэтанола, газообразные продукты меньше всего со-

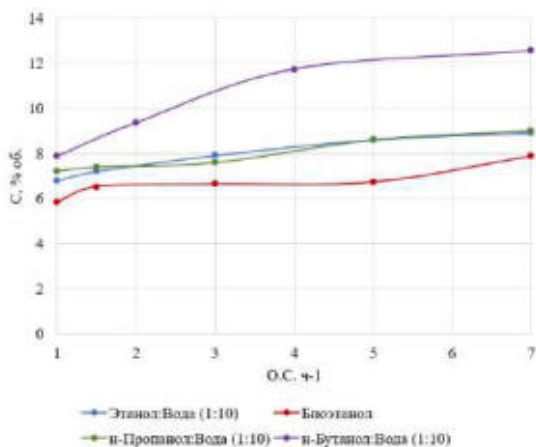


Рис. 4. Зависимость содержания CO углерода в газообразных продуктах от объёмной скорости при варьировании вида спиртовых смесей.

держат монооксида углерода, а минимальное содержание метана получено при использовании в качестве сырья водно-пропанольной и водно-бутанольной смесей.

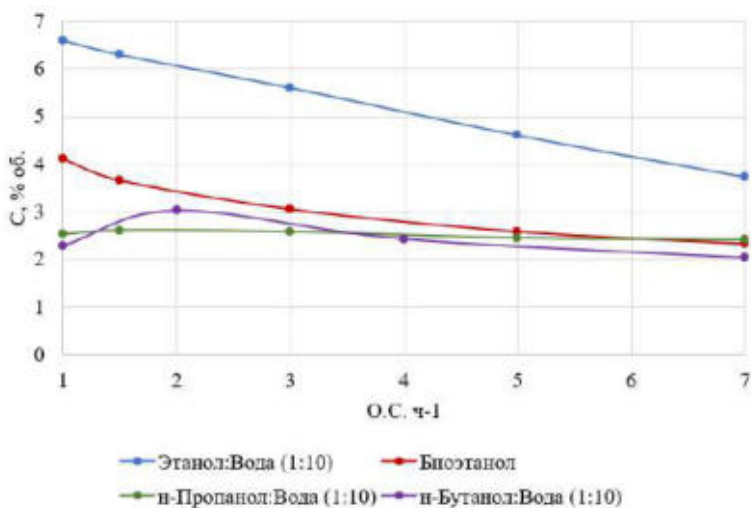


Рис. 5. Зависимость содержания CH_4 в газообразных продуктах от объёмной скорости при варьировании вида спиртовых смесей.

Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП РТУ МИРЭА при поддержке Минобрнауки России в рамках Соглашения №075-15-2021-689 от 01.09.2021 г.

Список литературы

1. Третьяков В.Ф., Якимова М.С., Мاستюнина Т.Н., Бурдейная Т.Н. Биоэтанол – альтернативный источник получения моторных топлив и химических продуктов. Вестник МИТХТ, 2006, Т.1, № 4, с. 86-91.
2. Антонюк С.Н., Артёмов Н.Н., Паршонок Р.А., Волченкова С.А., Боевская Е.А., Голосман Е.З. Получение водорода паровой конверсией низших спиртов на никельсодержащих катализаторах. В кн.: Всероссийская научно-техническая конференция «Проблема науки». Материалы конференции. Химия и химическая технология, Новомосковск, 2021. С. 53-56.

УДК 53.092:665.63

**ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ КАВИТАЦИОННОЙ
ОБРАБОТКИ НЕФТИ В АППАРАТЕ С ВИХРЕВЫМ СЛОЕМ
НА ХАРАКТЕРИСТИКИ ПРОДУКТОВ ПЕРЕРАБОТКИ**

Антонюк С.Н., Торховский В.Н., Дворецков П.А.,

Юсупова Д.В., Голованов А.Б.

ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический университет»

antonyuk2006@yandex.ru

Приведены данные по свойствам нефтепродуктов, полученных в результате атмосферно-вакуумной перегонки нефти подвергнувшейся активации в аппарате с вихревым слоем. Показано, что кавитационная обработка нефти в аппарате с вихревым слоем ферромагнитных элементов повышает выход топливных фракций и приводит к изменению характеристик и структурно-группового состава нефтепродуктов.

Ключевые слова: нефть, кавитационная обработка, вихревой слой, плотность, вязкость, выход фракций.

**STUDY OF THE EFFECT OF OIL CAVITATION
TREATMENT IN THE APPARATUS WITH A VORTEX LAYER
ON THE REFINERY PRODUCTS CHARACTERISTICS**

Antonyuk S.N., Torkhovskiy V.N., Dvoretzkov P.A.,

Yusupova D.V., Golovanov A.B.

FGBOU VO "MIREA - Russian Technological University"

Data on the properties of oil refinery products obtained as a result of atmospheric-vacuum distillation of oil that was treated in the apparatus with a vortex layer are presented. It is shown that cavitation treatment of oil in the apparatus with a vortex layer of ferromagnetic elements increases the yield of fuel fractions and leads to a change in the characteristics and structural group composition of oil refinery products.

Key words: oil, cavitation treatment, vortex layer, density, viscosity, yield of fractions.

Одними из главных задач нефтехимии является увеличение глубины переработки нефти, а так же улучшение товарных свойств нефти и нефтепродуктов. Данные задачи возможно решить с использованием аппарата с вихревым слоем (АВС), в котором, под действием электромагнитного поля вращающиеся ферромагнитные элементы (ФМЭ) при

соударении приводят к образованию локальных кавитационных областей в жидкой нефти [1].

Кавитационное воздействие значительно увеличивает выход пригодных легких фракций. Волновое воздействие, возникающее в кавитационной зоне, способствует изменениям фракционного, химического и группового составов легких и тяжелых фракций, полученных при атмосферной и вакуумной перегонке, соответственно.

Эффект кавитации, реализуемый в аппарате с вихревым слоем возможно использовать не только для повышения глубины переработки нефти, но и в комплексе с другими технологиями [2–4].

Для проведения эксперимента исходное сырье в объеме 200 мл с заданной температурой загружают в рабочую камеру АВС (рис. 1), загружают ферромагнитные элементы в количестве 5% и 10% по объёму в зависимости от условий опыта.

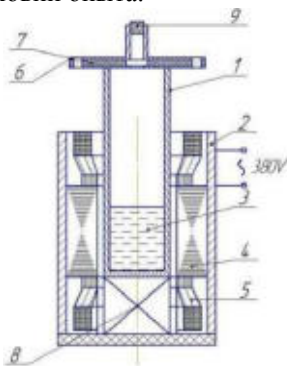


Рис. 1. Схема устройства АВС.

1 – рабочая камера, 2 – индуктор, 3 – обрабатываемый образец, 4 – стальные сердечники, 5 – обмотка индуктора, 6 – фланцевое соединение, 7 – прокладка, 8 – подставка, 9 – пробка

Рабочую камеру 1 устанавливают в статор индуктора 2 и подключают к индуктору электропитание, в результате чего частицы в реакторе приходят в движение и соударяются между собой за счет вращающегося магнитного поля, который создает вихревой слой ферромагнитных элементов 3. По завершении заданного времени активации углеводородного сырья, рабочую камеру установки с продуктом активации вынимают из индуктора и охлаждают до комнатной температуры.

В целях определения влияния механохимической активации в аппарате с вихревым слоем (АВС) на исходное сырье проводили несколько серий экспериментов с варьированием типа ФМЭ. Для данной

работы были использованы ферромагнитные элементы (ФМЭ) трех типов, различающиеся длиной и диаметром и разным объемом заполнения (Кз). После активации и перегонки осуществлялись измерения свойств нефти и ее фракций, соответственно.

Табл. 1. Характеристики ферромагнитных элементов

Кз	ФМЭ-1		ФМЭ-2		ФМЭ-3	
	5	10	5	10	5	10
l, мм	11,77		15,41		21,40	
d, мм	1,99		1,37		0,92	
l/d	5,91		11,23		23,14	

Под воздействием кавитации снижает плотность нефти - происходит разрушение длинных углеводородных цепей с образование более низкомолекулярных продуктов. В данном случае результаты определения плотности нефти при всех типах ФМЭ показывают, что плотность меняется незначительно по отношению к исходной нефтью, причем при переходе от более «толстых» ФМЭ-1 (d= 1,99 мм, l=11,76 мм, l/d=5,91) к более «тонким» ФМЭ-3 (d= 0,92 мм, l=21,4 мм, l/d=23,14) плотность нефти при Кз=5 незначительно снижается. При увеличении коэффициента заполнения реакционного объема АВС до Кз = 10 показано, что плотность нефти после кавитации с применением ФМЭ-1 снижается, но увеличивается по мере снижения диаметра ФМЭ до ФМЭ-3 (рис. 2 и 3).

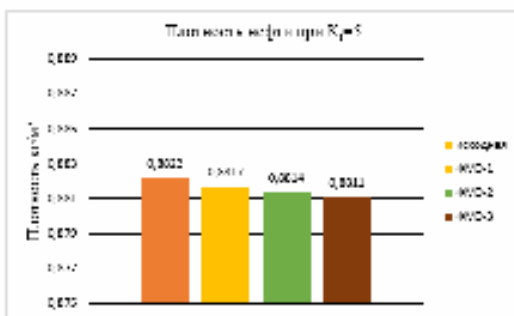


Рис. 2. Изменение плотности нефти от типа ФМЭ при Кз = 5

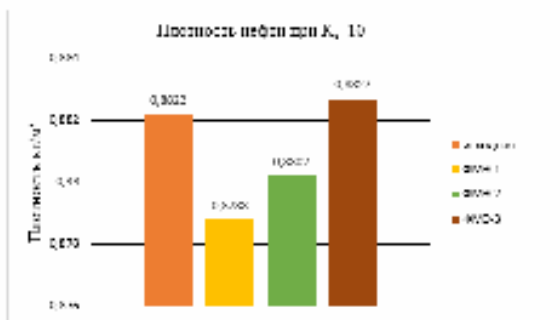


Рис. 3. Изменение плотности нефти от типа ФМЭ при $K_z = 10$

Анализ данных по зависимости вязкости нефти после кавитационного воздействия различными ФМЭ показал, что вязкость нефти увеличилась в большей степени при применении ФМЭ-1 и ФМЭ-3 как в случае с $K_z=5$, так и $K_z=10$ (рис. 4 и 5).

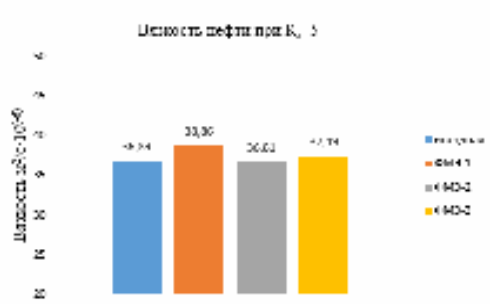


Рис. 4. Изменение вязкости нефти от типа ФМЭ при $K_z = 5$

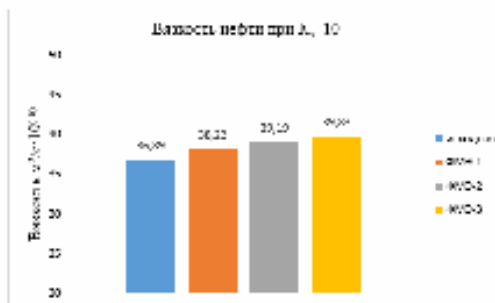


Рис. 5. Изменение вязкости нефти от типа ФМЭ при $K_z = 10$

Анализ данных зависимости выхода нефтяных фракций полученных после кавитационной обработки нефти в присутствии ФМЭ различного типа, представлены в таблицах 2 и 3, показал, что активация нефти в АВС приводит к увеличению выхода светлых фракций топливного назначения: бензиновой НК-150 °С), керосиновой (150-250 °С) и дизельной (250-320 °С).

Таблица 2. Выход фракций при Кз = 5

Температура	Исходная	ФМЭ 1	ФМЭ 2	ФМЭ 3
НК, °С	4%	4%	4%	4%
НК-150, °С	7,09	7,21	7,83	8,17
150-250, °С	14,94	14,94	14,70	14,46
250-320, °С	15,81	17,12	16,25	17,09
320-350, °С	10,01	8,19	8,2%	7,89
ΣНК-320°С	36,83	39,09	39,37	39,82
ΣНК-350°С	47,84	47,92	46,69	47,51
Σ250-350°С	26,81	25,94	24,9	24,98
Σ350-500°С	23,41	23,07	23,98	24,51
Σ>500, °С	29,0%	29,91	30,49	31,99
Σ>350, °С	32,46	32,78	33,38	32,5

Табл. 3. Выход фракций при Кз = 10

Температура	Исходная	ФМЭ 1	ФМЭ 2	ФМЭ 3
НК, °С	4%	4%	4%	4%
НК-150, °С	7,09	7,08	7,01	7,58
150-250, °С	14,94	15,77	14,44	14,37
250-320, °С	15,81	15,75	16,42	16,26
320-350, °С	10,01	9,67	9,42	8,78
ΣНК-320°С	36,83	38,58	37,77	38,12
ΣНК-350°С	47,84	46,24	47,19	46,89
Σ250-350°С	26,81	25,42	25,84	25,04
Σ350-500°С	23,41	23,21	23,19	23,70
Σ>500, °С	29,0%	30,5%	29,62	29,41
Σ>350, °С	32,46	33,78	32,81	33,11

Было показано, что температура начала кипения снизилась от 45 °С до 31 °С с применением ФМЭ-2, до 38 °С с ФМЭ-1 и до 36 °С ФМЭ-3.

Анализ изменения выхода фракции НК-150 °С показывает, что выход возрастает на 2 -15%, причем наибольший прирост отмечен для ФМЭ-3 при Кз=5 (табл. 2). При этом выход керосиновой фракции 150-250 °С возрастает на 2.5 - 6%, а дизельной 250-320 °С от 3 до 8,3%. Важно, что суммарный выход легкой фракций в диапазоне НК-350 °С мало зависит от кавитационной обработки, что связано с снижением выхода фракции 320-350 °С, при том, что ее доля составляет около 8% от всего объема нефти.

После атмосферно-вакуумной перегонки исходной нефти (до и после активации в АВС) для фракций: НК-150 °С, 150–250 °С и 250-350 °С было проведено методом хроматомасс-спектрометрии определение

углеводородного состава (определение содержания парафинов, нафтенов, олефинов, ароматических и кислородсодержащих соединений).

Показано, что в бензиновой фракции исходной нефти содержится 26,36% н-парафинов и 23,2% масс. изопарафинов. Применение ФМЭ разных типов приводит к увеличению концентрации парафинов в ряду ФМЭ-1 до ФМЭ-3 от 48,56 до 56,88 %масс. Такая же тенденция отмечена и для керосиновой и дизельной фракции. Причем содержание циклопарафинов снижается от бензиновой до дизельной фракций с 30,4 до 1,69 % масс, а содержание олефинов незначительно во всех фракциях - до 0,7% масс. Содержание кислородсодержащих соединений наибольшее в керосиновой фракции - до 10,3%, причем кавитационная обработка нефти приводит к их снижению до 6,4%.

Анализ изменения содержания ароматических углеводородов показал, что по мере утяжеления фракций отмечается увеличение содержания ароматических соединений от 8,9 до 12–14%. Следует отметить, что обработка в АВС приводит к снижению содержания моноароматических углеводородов во всех фракциях, что, возможно, связано с образованием более тяжелых полиароматических соединений в более тяжелых фракциях нефти.

Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП РТУ МИРЭА при поддержке Минобрнауки России в рамках Соглашения №075-15-2021-689 от 01.09.2021 г.

Список литературы

1. Антонюк С.Н., Торховский В.Н., Голованов А.Б. Повышение выхода топливных фракций при перегонке особо легкой нефти за счет активации в аппарате с вихревым слоем // Технологии нефти и газа. 2021. №5. С. 14-18.
2. Логвиненко Д.Д., Шеликов О.П. Интенсификация технологических процессов в аппаратах с вихревым слоем // Харьков. Техника. 1976. 144 с.
3. Страхова Н.А., Розенталь Д.А., Кортювенко Л.П. Механохимическое воздействие на остаточные компоненты Астраханского газоконденсата // Нефтехимия. 2003. Т. 43. № 1. С. 55–59.
4. Мамедова Т.А., Талыбов А.Г., Андрюшенко Н.К., Алиева З.М., Теюбов Х.Ш., Третьяков В.Ф., Иванов С.В., Торховский В.Н. Особенности получения биодизеля первого поколения в аппарате с вихревым слоем // Вестник МИТХТ. 2011. Т. 6. №6. С. 65-68.

УДК 004

**РАЗРАБОТКА ГИБРИДНОЙ СЕТИ ПРОЦЕССА
ПРОИЗВОДСТВА АЦЕТИЛЕНА ОКИСЛИТЕЛЬНЫМ ПИРО-
ЛИЗОМ ПРИРОДНОГО ГАЗА**

Лопатин А.Г., Санаева Г.Н., Брыков Б.А., Санаева Н.А.
Новомосковский институт РХТУ им. Д.И. Менделеева
sanaeva.g.n@muctr.ru

В работе предлагается структура гибридной нейро-нечёткой модели типа Сугено для реактора окислительного пиролиза, обоснован вид функций принадлежности. Адекватность полученной модели проверена сравнением результатов имитационного моделирования процесса при разных исходных данных и статистических данных, полученных на действующем производстве. Даны рекомендации по использованию полученной модели для реализации целей управления процессом.

Ключевые слова: гибридная нейро-нечёткая сеть, управление, производство ацетилена

**DEVELOPMENT OF A HYBRID NETWORK FOR THE PROCESS
OF ACETYLENE PRODUCTION BY OXIDATIVE PYROLYSIS OF
NATURAL GAS**

Lopatin A.G., Sanaeva G.N., Brykov B.A., Sanaeva N.A.
Novomoskovsk Institute of D. Mendeleev University
of Chemical Technology of Russia

The paper proposes the structure of a hybrid neuro-fuzzy model of the Sugeno type for an oxidative pyrolysis reactor, the type of membership functions is justified. The adequacy of the obtained model is verified by comparing the results of simulation modeling of the process with different source data and statistical data obtained at the current production. Recommendations on the use of the obtained model for the implementation of process management goals are given.

Keywords: hybrid network, control, acetylene production

Окислительный пиролиз природного газа (метана) до ацетилена является достаточно распространенным и одним из наиболее экономически эффективных способов промышленного получения ацетилена, поэтому получение его адекватного описания для реализации целей управления является актуальной задачей. Реактор окислительного пиролиза состоит из зоны смешения природного газа и кислорода (исходное сырье), зоны реакции и зоны охлаждения («закалки») продуктов окислительного пиролиза. Особенность окислительного пиролиза

состоит в том, что часть природного газа сжигается непосредственно в зоне реакции, чтобы обеспечить необходимую температуру для начала реакции разложения метана на ацетилен (результатирующий продукт) и водород (около 1230°C) [1]. При температуре реакции ацетилен является неустойчивым соединением и может разлагаться на углерод (сажу) и водород:

Сложность данного процесса объясняется наличием статистической неопределённости поведения различных технологических параметров, неполнотой знаний о физико-химических процессах, протекающих в химическом реакторе.

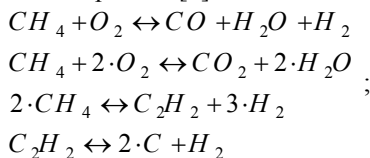
Неопределенность и неполнота информации данного процесса вызваны его следующими технологическими особенностями:

- малое время пребывания реакционной смеси в реакционной зоне;
- изменение характеристик оборудования в процессе его эксплуатации («закоксовывание» ряда элементов);
- непостоянство во времени состава исходного сырья для реакции (природный газ и кислород);
- жесткие ограничения, накладываемые на процесс в силу его повышенной взрыво- и пожароопасности (недопустимость проскока пламени из реакционной зоны в смеситель, недопустимость образования взрывоопасных сочетаний ацетилена, метана и кислорода в газе пиролиза на выходе из реактора и пр.);
- получение информации о содержании ацетилена в газе пиролиза происходит один раз в час.

При этом выходное содержание ацетилена в газе пиролиза зависит от входных значений расходов и температур природного газа и кислорода нелинейным образом.

Классическая математическая модель реактора окислительного пиролиза включает в себя:

- для зоны смешения исходных продуктов для реакции: уравнения материального баланса для природного газа и кислорода;
- для зоны реакции: уравнения материальных балансов по всем компонентам химических реакций, уравнения теплового баланса окислительного пиролиза и уравнения, описывающие кинетику химических реакций окислительного пиролиза [1]:



– для зоны «закалки» продуктов реакции: уравнения теплового баланса для газа пиролиза и воды на его «закалку».

Получаемая таким образом традиционная математическая модель является достаточно сложной и неудобной для реализации целей управления рассматриваемым процессом [3].

В данной работе для предсказания содержания ацетилена в газе пиролиза на выходе из реактора предлагается использование аппарата нейро-нечетких (гибридных) сетей, который в настоящее время является наиболее перспективным средством решения слабо или плохо структурированных задач, поскольку объединяет в себе достоинства нейронных сетей и систем нечеткого вывода. Применение данного подхода показало свою эффективность при описании процессов со сложными нелинейными зависимостями для уменьшения неопределенности или предсказания состояния сложных систем [2].

Благодаря предлагаемой модели можно уменьшить неопределенность информации при функционировании процесса в промежутки времени между получением сведений о содержании ацетилена.

С помощью пакета Fuzzy Logic Toolbox системы MATLAB синтезирована гибридная сеть, имеющая 4 входных и одну выходную переменную (рис.1). В качестве входных переменных рассматривались температуры и расходы исходных компонентов для реакции окислительного пиролиза, полученные на действующем производстве ацетилена.

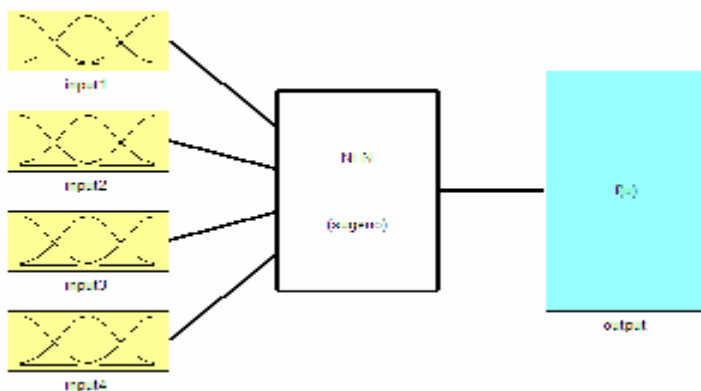


Рис.1. Окно FIS editor для нейро-нечеткой модели

Диапазоны изменения значений входных переменных:

– диапазон изменения температуры природного газа ($T_{\text{ПГ}}$)– 580-750°C (*input1*);

- диапазон изменения температуры кислорода (T_{O_2})– 530-600°C (*input2*);
- диапазон изменения расхода природного газа ($G_{ПГ}$)– 3500-4500 м³/ч (*input3*);
- диапазон изменения расхода кислорода (G_{O_2}) – 2000-2720 м³/ч (*input4*).

Выходной переменной (*output*) являлось содержание ацетилена в газе пиролиза на выходе из реактора в диапазоне 7,52-8% (об.).

На основании данных, полученных на действующем производстве ацетилена, была составлена база данных в виде обучающей выборки, представляющая собой 200 сочетаний входных параметров – выходная переменная. Обучающая выборка представлена массивом, содержащим 5 столбцов, которые соответствуют значениям температуры природного газа, температуры кислорода перед реактором, расхода природного газа, расхода кислорода (входные переменные) и содержания ацетилена в газе пиролиза на выходе из реактора (выходная переменная).

В соответствии с этой выборкой сеть обучалась для получения структуры, обеспечивающей минимальную ошибку обучения за наименьшее количество циклов обучения. При обучении использовался алгоритм решеточного разбиения (*grid partition*) с целью получения базы знаний, содержащей все правила.

Нейронная сеть обучалась путем сравнения сигналов выхода и цели до тех пор, пока выход сети не будет соответствовать цели. На этапе обучения сети была исследована возможность использования различных функций принадлежности для входных переменных: треугольных, трапециевидных, кривой Гаусса, двусторонней кривой Гаусса, разности двух сигмоидальных функций, произведения двух сигмоидальных функций, П–образной функции и функции типа колоколообразной кривой.

Проведенный анализ выявил, что оптимальной для реализации целей управления рассматриваемым технологическим процессом является структура, имеющая 4 входные переменные с 4 термами каждая, и одну выходную переменную с 256 термами. Ошибка обучения составила 0.014%. Увеличение количества термов входных переменных не оказало существенного влияния на величину ошибки обучения, но потребовало существенно больших затрат времени на обучение.

Полученная гибридная сеть имеет следующие характеристики:

Number of nodes: 551

Number of linear parameters: 256

Number of nonlinear parameters: 32

Total number of parameters: 288
Number of training data pairs: 200
Number of checking data pairs: 0
Number of fuzzy rules: 256

Start training ANFIS ...

1 4.77484e-05

2 4.77396e-05

Designated epoch number reached --> ANFIS training completed at epoch 2.

База знаний включает в себя 256 лингвистических правил, записанных следующим образом:

IF “*input1* = ...°C” AND “*input2* = ...°C” AND “*input3* = ...m³/h” AND “*input4* = ... m³/h”, THEN “*output* = ...%(vol.)”

Фрагмент базы знаний, разработанный нейро-нечетким моделированием, имеет вид:

...If (input1 is 630) and (input2 is 560) and (input3 is 3500) and (input4 is 2000) then (output is 7.8) (1)

If (input1 is 650) and (input2 is 560) and (input3 is 3500) and (input4 is 2000) then (output is 7.81) (1) ...

...If (input1 is 600) and (input2 is 530) and (input3 is 4300) and (input4 is 2400) then (output is 8) (1)

If (input1 is 600) and (input2 is 530) and (input3 is 4300) and (input4 is 2460) then (output is 7.93) (1)...,

где “1” после каждого правила означает его вес.

После анализа влияния типа функций принадлежности на величину ошибки обучения выявлено, что оптимальной с точки зрения минимизации ошибки обучения, является Гауссовская функция принадлежности *gaussmf*. На основании тестирующей выборки выявлено отсутствие явления переобучения.

При проведении дефаззификации (нахождение обычных (не нечетких) значений для выходных лингвистических переменных) проведенным исследованием установлено, что наибольшую точность обеспечил метод центра тяжести (*centroid*) для дискретного множества значений функции принадлежности, когда обычное (не нечеткое) значение выходной переменной равно абсциссе центра тяжести площади, ограниченной графиком кривой функции принадлежности соответствующей выходной переменной.

С использованием Fuzzy Logic Toolbox системы Matlab получена поверхность нечеткого вывода для содержания ацетилена в газе пиролиза (*output3*) в зависимости от значений расходов природного газа (*input3*) и кислорода (*input4*) (рис. 2). Поверхность вывода является

сплошной и нелинейной, что позволяет проводить имитационное моделирование в условиях, отличных от заданных изначально в виде обучающих выборок.

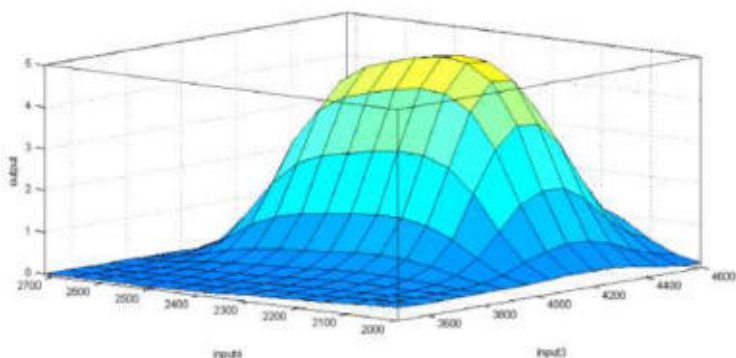


Рис. 2. Зависимость содержания ацетилена в газе пиролиза на выходе из реактора (*output*) от значения расходов природного газа (*input3*) и кислорода (*input4*)

Вид полученной поверхности позволяет сделать вывод о том, что максимальное содержание ацетилена в газе пиролиза на выходе из реактора достигается при соотношении расходов кислорода и природного газа в диапазоне 0,58-0,63.

Адекватность полученной модели подтверждена с помощью контрольной выборки, в которую включались сочетания параметров, соответствующих, в том числе, аварийным и предаварийным ситуациям. При этом ошибка не превысила 0.7%.

В Табл. 1 приведен фрагмент сравнения результатов, полученных на действующем производстве ацетилена (SD), с данными, полученными с помощью классической математической модели (MM) и нейронечёткой сети (NFN). Во всех случаях точность результатов, полученных с помощью NFN, превышает точность результатов расчётов с помощью классической математической модели.

Предлагаемая в данной работе нейронечёткая модель является эффективным и надёжным инструментом для прогнозирования состояния объекта. Она обеспечивает более высокую точность относительно классической математической модели. Для внесения дополнительных данных с целью постоянного их обновления, возможно построение динамической гибридной сети. Предлагаемая модель может быть использована в системе управления процессом:

1) для определения значений входных переменных, обеспечивающих максимальное содержание ацетилена в газе пиролиза;

- 2) для выработки решения по управлению процессом при отсутствии информации о составе газа пиролиза по ацетилену;
- 3) для определения сочетания входных переменных, приводящих к аварийным и предаварийным ситуациям.

Таблица 1. Сравнение значений содержания ацетилена в газе пиролиза ($C_{C_2H_2}$, %(vol.)), полученных на основании статистических данных (SD), по математической модели (MM) и с использованием нейро-нечёткой сети (NFN)

$T_{ПГ}$	T_{O_2}	$G_{ПГ}$	G_{O_2}	SD	MM	NFN
580	540	4300	2500	7.65	7.68	7.8
600	530	4300	2400	8.00	7.99	7.7
600	530	4300	2460	8.05	8.05	8.0
630	560	3500	2000	7.8	7.79	7.45
640	550	4400	2560	8.02	7.95	8.0
720	590	4500	2530	7.93	7.55	7.6

Работа выполнена при поддержке РФФИ, проект № 20-07-00914 «Разработка интеллектуального управления в многоуровневых и распределенных промышленных системах в условиях неустранимой неопределенности и помех».

Список литературы

1. Антонов В.Н., Лапидус А.С. Производство ацетилена. М.: Химия, 1970. 416 с.
2. Мелихов, А.Н. Ситуационные советующие системы с нечеткой логикой / А.Н. Мелихов, Л.С. Бернштейн, С.Я. Коровин. М.: Наука, 1990. 272 с.
3. Управление технологической безопасностью промышленных процессов на основе нечетко-определенных моделей / Д. П. Вент, В. И. Ерофеев, В. Н. Богатиков и др. – ФГБОУ ВО РХТУ им. Д.И. Менделеева, Новомосковский институт (филиал) РХТУ им. Д.И. Менделеева, г. Новомосковск, 2019. – 208 с.

УДК 544.473-039.61

СЕЛЕКТИВНЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ НА ОСНОВЕ СУЛЬФИДОВ И ФОСФИДОВ МОЛИБДЕНА ДЛЯ ГИДРОДЕОКСИГЕНАЦИИ АЛИФАТИЧЕСКИХ ЭФИРОВ ЖИРНЫХ КИСЛОТ

Шаманаев И.В., Власова Е.Н., Александров П.В., Бухтиярова Г.А.

Институт катализа им. Г.К. Борескова

i.v.shamanaev@catalysis.ru

Приведено сравнение $\text{MoS}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ и $\text{MoP}/\text{Al}_2\text{O}_3$ катализаторов в гидродеоксигенации модельного соединения – метилпальмитата и реального сырья – рапсового масла. Показано, что $\text{MoP}/\text{Al}_2\text{O}_3$ катализаторы позволяют получить более высокие конверсии кислородсодержащих соединений. Обе системы проявляют высокую селективность по маршруту прямой гидродеоксигенации > 90%.

Ключевые слова: гидродеоксигенация, сульфидные катализаторы, фосфидные катализаторы, рапсовое масло, метилпальмитат.

SELECTIVE CATALYSTS BASED ON MOLYBDENUM SULPHIDES AND PHOSPHIDES FOR HYDRODEOXYGENATION OF ALIPHATIC ESTERS

Shamanaev I.V., Vlasova E.N., Aleksandrov P.V., Bukhtiyarova G.A.

Boreskov Insitute of Catalysis

$\text{MoS}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ and $\text{MoP}/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalysts were compared in the hydrode-oxygenation of a model compound, methyl palmitate, and a real feedstock - rapeseed oil. It was shown that $\text{MoP}/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalysts allow one to obtain higher conversion of oxygen-containing compounds. Both systems show high selectivity for the direct hydrodeoxygenation route - > 90%.

Keywords: hydrodeoxygenation, sulphide catalysts, phosphide catalysts, rapeseed oil, methyl palmitate.

Сырье на основе триглицеридов жирных кислот привлекает большое внимание в качестве возобновляемого источника для производства алканов – ценных компонентов дизельного топлива, так называемого «грин»-дизеля или возобновляемого дизельного топлива. Гидродеоксигенация (ГДО) триглицеридов может протекать с образованием H_2O в качестве побочного продукта (прямая гидродеоксигенация) или с образованием CO или CO_2 (декарбонилирование-декарбоксилирование, DeCO_x). Основным недостатком маршрута DeCO_x является образование оксидов углерода, что может привести к дополнительному потреблению водорода в реакции метанирования и

требует очистки водородсодержащего газа. Использование селективных катализаторов является эффективным способом избежать эти проблемы и предотвратить потерю углерода, снижающую выход жидких углеводородов. $\text{MoS}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ катализаторы обеспечивают конверсию алифатического эфира без значительного образования CO_x [1], но для предотвращения дезактивации в реактор необходимо подавать сульфидирующий агент. Предполагается, что фосфидные катализаторы (в том числе MoP) могут быть перспективной альтернативой сульфидным системам в ГДО возобновляемого сырья. Кислотные свойства каталитических систем также могут существенно сказываться на скорости протекания ГДО. Однако, так как методы приготовления фосфидных катализаторов включают стадии высокотемпературного восстановления, это мешает получению катализаторов на Al_2O_3 с высокой концентрацией кислотных центров. Использование механической смеси фосфидного катализатора с материалом, обладающим высокой кислотностью (Al_2O_3 , SAPO-11, цеолит β и т.д.), может позволить установить роль кислотных центров в ГДО.

Целью настоящей работы является сравнение нанесенных на Al_2O_3 MoS_2 и MoP катализаторов в ГДО рапсового масла (PM) и метилпальмитата (МП) в качестве модельного соединения, а также выявление влияния кислотности каталитических систем на протекании ГДО.

Экспериментальная часть

MoS_2 катализатор, нанесённый на Al_2O_3 , готовили методом пропитки оксида алюминия водным раствором MoO_3 , лимонной кислоты и H_3PO_4 , как описано в [2]. Перед каталитическими экспериментами предшественник сульфидировали *in situ* [2]. MoP катализатор, нанесённый на Al_2O_3 или SiO_2 , готовили методом пропитки носителя водным раствором $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$ и H_3PO_3 (молярное $\text{Mo/P}=1/2$) с последующей сушкой при 80°C в течение 24 часов. Перед каталитическими экспериментами предшественник катализатора восстанавливали *in situ* в токе H_2 при 650°C в течение 1 часа. Содержание Mo в полученных катализаторах было $\sim 13\%$.

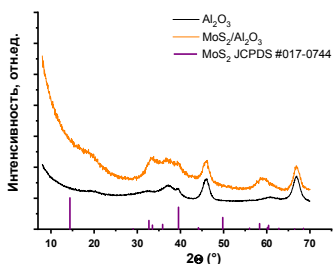
Химический анализ (ICP-AES), низкотемпературная адсорбция N_2 , H_2 -ТПВ, РФА, РФЭС и ПЭМ использовались для исследования физико-химических свойств катализаторов. ГДО МП проводили в проточном реакторе при давлении водорода 3.0 МПа, объёмном соотношении $\text{H}_2/\text{сырьё}$ - $600 \text{ Нм}^3/\text{м}^3$, T - $230\text{-}330^\circ\text{C}$, LHSV - 60 ч^{-1} . Хроматографический анализ жидких продуктов проводился с использованием хроматографа Agilent 6890N с пламенно-ионизационным детектором и кварцевой капиллярной колонкой HP-1MS ($30 \text{ м} \times 0.32 \text{ мм} \times 1 \text{ }\mu\text{м}$). Газовые продукты анализировались онлайн с использованием газового хрома-

тографа «Хромос 1000» с пламенно-ионизационным детектором и набивной колонкой с наполнителем HayeSep®. Анализ содержания кислорода в жидких продуктах проводился с помощью элементного анализатора Vario EL Cube. ГДО РМ проводили в условиях, близких к промышленному процессу гидроочистки: давление водорода - 3.0 МПа, объёмное соотношение $H_2/сырьё$ - $600 \text{ Нм}^3/\text{м}^3$, T - $300\text{-}340^\circ\text{C}$.

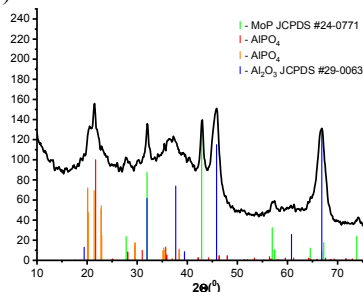
Результаты и обсуждение

Формирование частиц сульфида и фосфида никеля на поверхности оксида алюминия после термопрограммированного восстановления (ТПВ) подтверждено методами РФА (Рис. 1 а) и б)) и ПЭМ (Рис. 1 в) и г)). Результаты исследования MoS_2/Al_2O_3 катализатора подтверждают, что применяемые процедуры приготовления и сульфидирования обеспечивают образование высокодисперсных наночастиц MoS_2 и MoP на поверхности оксида алюминия.

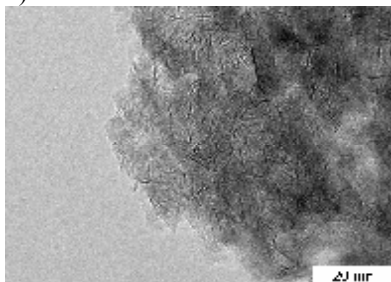
а)



б)



в)



г)

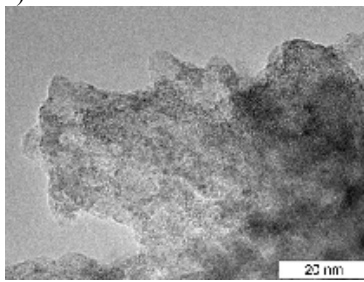


Рис. 1. Рентгенограммы а) MoS_2/Al_2O_3 , б) MoP/Al_2O_3 и снимки ПЭМ в) MoS_2/Al_2O_3 , г) MoP/Al_2O_3 .

Конверсия МП в присутствии MoP/Al_2O_3 катализатора была выше во всём диапазоне температур ($230\text{-}330^\circ\text{C}$, Рис. 2), чем в присутствии

MoS₂/Al₂O₃ катализатора. Конверсия кислородсодержащих соединений достигает 100% при температурах 310-330°C, селективность по маршруту прямой гидроокислени у MoS₂/Al₂O₃ составляет 94-91%, а у MoP/Al₂O₃ – 99-96%. Повышение температуры приводит к снижению селективности ГДО МП по маршруту прямой гидродеокислени.

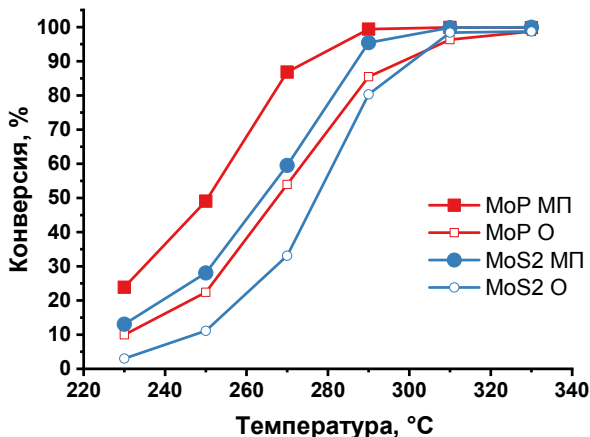


Рис. 2. Конверсия МП и кислородсодержащих соединений в присутствии MoS₂/Al₂O₃ и MoP/Al₂O₃. 3.0 МПа, Н₂/сырьё - 600 Нм³/м³, LHSV - 60 ч⁻¹.

Конверсия РМ в присутствии MoS₂/Al₂O₃ и MoP/Al₂O₃ катализаторов в основном происходит по маршруту прямой гидродеокислени в интервале температур 300-340°C. Повышение температуры реакции с 300 до 340°C приводит к снижению селективности с 97 до 92% для MoP/Al₂O₃ и с 96 до 88 % для MoS₂/Al₂O₃ катализатора.

На Рис. 3 приведены результаты ГДО в присутствии MoP/SiO₂, разбавленного материалами с различной кислотностью поверхности: инертный SiC, Al₂O₃, SAPO-11 и цеолит β. При повышении кислотности каталитической системы увеличивается конверсия МП и кислородсодержащих соединений. Это указывает на то, что увеличение скорости гидролиза способствует увеличению скорости всего процесса ГДО. Кроме алканов в продуктах MoP/SiO₂-SAPO-11 и MoP/SiO₂-цеолит β наблюдаются продукты изомеризации (не более 15%) и крекинга (<10% для SAPO-11 и до 76% для цеолита β)

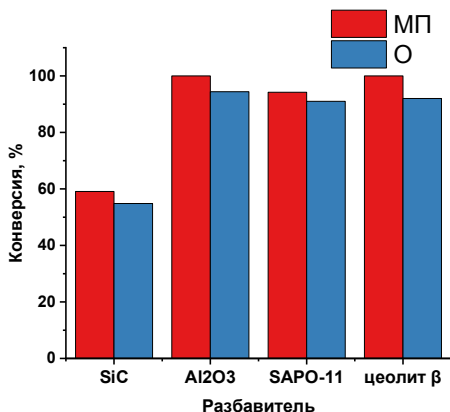


Рис. 3. Конверсия МП и кислородсодержащих соединений в присутствии механической смеси MoP/SiO₂ катализатора и материалов с различной кислотностью. Т - 290°C, 3.0 МПа, Н₂/сырьё - 600 Нм³/м³, LHSV - 60 ч⁻¹.

Выводы

MoS₂ и MoP катализаторы, нанесённые на Al₂O₃ позволяют контролировать образование оксидов углерода в ГДО МП и РМ и получить максимальный выход компонентов жидких моторных топлив. MoS₂/Al₂O₃ перспективен для гидроочистки возобновляемого сырья в смеси с нефтяными дистиллятами, MoP/Al₂O₃ может использоваться в ГДО чистого триглицерид-содержащего сырья. Эксперименты с механической смесью MoP/SiO₂ и материалов с различной кислотностью поверхности позволили сделать вывод о важной роли кислотных центров в процессе ГДО.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 22-13-00371).

Список литературы

1. Deliy I.V., Vlasova E.N., Nuzhdin A.L., Gerasimov E.Y., Bukhtiyarova G.A. // RSC Advances. 2014. V. 4. № 5. P. 2242–2250.
2. Vlasova E.N., Pakharukova V.P., Bukhtiyarova G.A., Deliy I.V., Aleksandrov P.V., Porsin A.A., Gerasimov E.Y., Bukhtiyarov V.I. The influence of phosphorus and Mo loading on the MoS₂ phase morphology and performance of sulfided Mo/Al₂O₃ catalysts in HDO of rapeseed oil // WSEAS Transactions on Environment and Development. 2018. V. 14. P. 321-329.

УДК 542.61

**РАЗДЕЛЕНИЕ РЗЭ СРЕДНЕТЯЖЕЛОЙ ГРУППЫ ИЗ
НИТРАТНЫХ РАСТВОРОВ СИНЕРГЕТНЫМИ СМЕЯМИ
НИТРАТА МЕТИЛТРИ-Н-ОКТИЛАММОНИЯ И АММОНИЕ-
ВОЙ СОЛИ ДИ-2-ЭТИЛГЕКСИЛФOSФОРНОЙ КИСЛОТЫ**

Королева Е.О., Бояринцева Е.В., Степанов С.И.

РХТУ им. Д.И. Менделеева

koroleva.elena.olegovna@gmail.com

В настоящей работе было изучено экстракционное разделение редкоземельных элементов среднетяжелой группы по линии Gd/Tb из низкокислотных нитратных растворов смесями экстрагентов нитрата метилтри-н-октиламмония и аммонийной соли ди-2-этилгексилфосфорной кислоты в толуоле. Установлено, что при экстракции смесью экстрагентов и индивидуальной аммонийной солью ди-2-этилгексилфосфорной кислоты наблюдается образование геля при концентрации кислоты выше 0,25 М. В области устойчивости растворов смесей экстрагентов максимальный коэффициент разделения по линии Gd/Tb составляет более 3,8.

Ключевые слова: жидкостная экстракция, ТОМАН, аммонийная соль Д2ЭГФК, гадолиний, тербий, синергетный эффект.

**SEPARATION OF THE MEDIUM-HEAVY REE GROUP FROM
NITRATE SOLUTIONS BY SYNERGISTIC MIXTURES OF ME-
THYLTRI-N-OCTYLAMMONIUM NITRATE AND AMMONIUM
SALT OF DI-2-ETHYLHEXYLPHOSPHORIC ACID**

Koroleva E.O., Boyarintseva E.V., Stepanov S.I.

Mendeleev University of Chemical Technology of Russia

In this article, the extraction separation of rare-earth elements of the medium-heavy group along the Gd/Tb line from low-acid nitrate solutions with mixtures of extractants of methyltri-n-octylammonium nitrate and ammonium salt of di-2-ethylhexylphosphoric acid in toluene was studied. It was found that during extraction with a mixture of extractants and an individual ammonium salt of di-2-ethylhexylphosphoric acid, gel formation is observed at an acid concentration above 0.25 M. In the field of stability of solutions of mixtures of extractants, the maximum separation coefficient along the Gd/Tb line is more than 3.8.

Keywords: liquid extraction, TOMAN, ammonium salt of D2EHPA, gadolinium, terbium, synergetic effect.

В настоящее время редкоземельные элементы (РЗЭ) находят широкое применение в различных отраслях промышленности. Их применяют в черной и цветной металлургии, керамической и оптической промышленности, органическом катализе, атомной промышленности, медицине, электронике и электротехнике [1]. В природном минеральном сырье, как правило, встречаются все РЗЭ.

Одним из методов разделения и выделения в чистом виде РЗЭ является жидкостная экстракция. Данный метод широко используется в технологии поскольку позволяет реализовывать высокоэффективный непрерывный и легко поддающийся автоматизации процесс. Для выделения РЗЭ в особо чистом виде может быть использован многоступенчатый экстракционный каскад.

В последнее время для разделения РЗЭ используют смеси экстрагентов [2,3]. В литературе описана экстракция смесями ди-2-этилгексилфосфорной кислоты с три-н-бутилфосфатом для разделения РЗЭ [4]. Также, описана бинарная экстракция смесями солей аминов с органическими кислотами и их солями [5]. В то же время в литературе практически отсутствуют данные об экстракции смесями аммониевой соли ди-2-этилгексилфосфорной кислоты с четвертичными аммониевыми нитратами.

Целью настоящей работы явилась разработка экстракционного разделения среднетяжелой группы РЗЭ на среднюю и тяжелую группы по линии Gd/Tb из низкокислотных нитратных растворов смесями нитрата метилтри-н-октиламмония и аммониевой соли ди-2-этилгексилфосфорной кислоты.

В работе использовали Sm_2O_3 , Gd_2O_3 , Tb_4O_7 , Dy_2O_3 квалификации «Ч». В качестве экстрагентов использовали индивидуальные соединения – нитрат метилтри-н-октиламмония (ТОМАН) общей формулы: $(\text{C}_8\text{H}_{17})_3\text{CH}_3\text{NNO}_3$ чистотой ~ 99 % в пересчете на сухой продукт, синтезированный на кафедре ТРЭН в РХТУ им. Д.И. Менделеева по оригинальной методике, ди-2-этилгексилфосфорную кислоту (Д2ЭГФК) – $(i\text{-C}_8\text{H}_{17}\text{O})_2\text{P}(\text{O})\text{OH}$, предварительно очищенную от моно-2-этилгексилфосфорной кислоты (М2ЭГФК). Аммониевую соль Д2ЭГФК (АС-Д2ЭГФК) готовили из очищенной Д2ЭГФК. Раствор Д2ЭГФК в толуоле (1:1) обрабатывали 10%-ным раствором аммиака, содержащим 20 г/л нитрата аммония. Введение нитрата аммония предотвращает образование осадка и улучшает расслаивание фаз. Полученную органическую соль промывают водным раствором нитрата аммония (20 г/л) до нейтральных вод. В качестве разбавителя для экстрагентов использовали толуол. Экстракцию проводили из смешанных растворов, содержащих Sm – $10,28 \pm 0,039$ г/л, Gd – $5,083 \pm 0,024$ г/л, Tb

– 2,594±0,034 г/л, Dy – 1,400±0,009 г/л и 0,05 М HNO₃. Соотношение СТРЗЭ в нитратном растворе соответствовало их соотношению в усредненном монацитовом концентрате [6].

Экстракцию проводили при температуре 22±2°С и О:В=1:1. Время контакта фаз составляло 15 минут. Время расслаивания фаз – 20 минут. Концентрацию экстрагентов ТОМАН и АС-Д2ЭГФК в толуоле варьировали от 0,05 моль/л до 1 моль/л,

Концентрацию РЗЭ в водной фазе определяли методом ИСП-МС на масс-спектрометре с индуктивно связанной плазмой марки XSeries 2 (Thermo Fisher Scientific, США). Измерения концентрации РЗЭ в водных фазах выполнены на оборудовании Центра коллективного пользования им. Д.И. Менделеева в рамках государственного контракта №13.ЦКП.21.0009. Концентрацию в органической фазе определяли по разности концентраций в исходном и равновесных водных растворах.

Для определения состава синергетных смесей для разделения по линии Gd/Tb был использован метод изомолярных серий. В соответствии с методом изомолярных серий была изучена экстракция из смешанного раствора РЗЭ растворами индивидуальных экстрагентов в толуоле.

Зависимости коэффициентов распределения РЗЭ (D_{Ln}), рис. 1А, возрастают с ростом концентрации ТОМАН. На кривых наблюдается перегиб в области 0,5-0,6 М ТОМАН, что свидетельствует об изменении состава экстрагируемого комплекса.

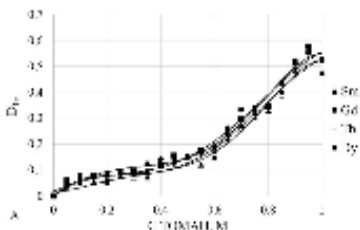


Рис. 1 А. Зависимость D_{Sm} , D_{Gd} , D_{Tb} , D_{Dy} от концентрации ТОМАН при экстракции из растворов, содержащих 0,1 М $\Sigma Ln(NO_3)_3$ и 0,05 М HNO₃

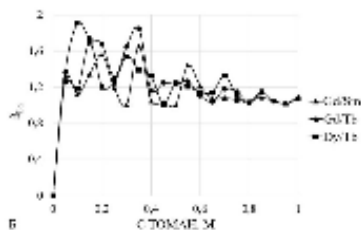


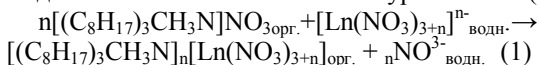
Рис. 1 Б. Зависимость $\beta_{Gd/Sm}$, $\beta_{Gd/Tb}$, $\beta_{Dy/Tb}$ от концентрации ТОМАН при экстракции из растворов, содержащих 0,1 М $\Sigma Ln(NO_3)_3$ и 0,05 М HNO₃

Величины D_{Ln} возрастают в следующем порядке: $D_{Gd} > D_{Dy} > D_{Tb} > D_{Sm}$ в области от 0 до 0,6 М ТОМАН, и $D_{Dy} \geq D_{Gd} > D_{Sm} \geq D_{Tb}$ в области более 0,6 М ТОМАН. На рис. 1 Б представлены зависимости $\beta_{Ln1/Ln2}$, на которых наблюдается ряд максимумов. Наличие этих максимумов обусловлено различием в составе экстрагируемых комплексов каждого

из элементов смеси, что в свою очередь является результатом различных мольных отношений Ln:ТОМАН.

Наиболее высокие $\beta_{Ln1/Ln2}$ равные 1,91 и 1,84 наблюдаются для Gd/Tb, причем тербий распределяется в органическую фазу, а гадолиний остается в водной фазе.

Основными экстрагируемыми в данных условиях ТОМАН соединениями являются однозарядные, двухзарядные и трехзарядные анионные нитратные комплексы состава: $R_4N[Ln(NO_3)_4]$, $(R_4N)_2[Ln(NO_3)_5]$, $(R_4N)_3[Ln(NO_3)_6]$, где R_4N – катион метилтри-н-октиламмония. Известно [7], что четвертичные аммониевые соли могут экстрагировать соли РЗЭ с одноименным анионом как по анионообменному, так и по сольватному (гидратно-сольватному) механизму. В предположении экстракции $Ln(NO_3)_3$ ТОМАН по механизму анионного обмена, реакция экстракции комплексов состава $[Ln(NO_3)_{3+n}]^{n-}$, где $n=1-3$ может быть записана уравнением (1):



На рисунке 2 представлена зависимость D_{Ln} от концентрации АС-Д2ЭГФК. Экстракция РЗЭ АС-Д2ЭГФК в толуоле сопровождается образованием устойчивого геля при концентрациях АС-Д2ЭГФК выше 0,25 М, что приводит к экспоненциальному росту коэффициентов распределения. Зависимость коэффициентов распределения от концентрации АС-Д2ЭГФК носит возрастающий характер как в области до образования геля, так и в области гелеобразования (Рис. 2 А и Б). Элементы тяжелой группы (Tb, Dy) лучше экстрагируются в органическую фазу, чем элементы средней группы (Sm, Gd), которые в большей степени остаются в водной фазе.

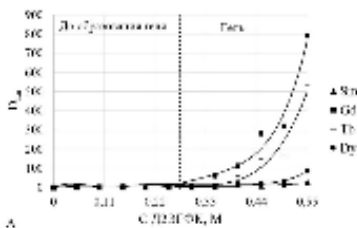


Рис 2 А. Зависимость D_{Sm} , D_{Gd} , D_{Tb} , D_{Dy} от концентрации АС-Д2ЭГФК при экстракции из растворов, содержащих 0,1 М $\Sigma Ln(NO_3)_3$ и 0,05 М HNO_3 во всей области концентраций

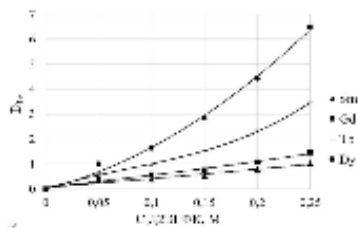


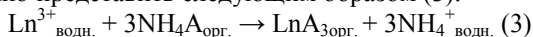
Рис 2 Б. Зависимость D_{Sm} , D_{Gd} , D_{Tb} , D_{Dy} от концентрации АС-Д2ЭГФК при экстракции из растворов, содержащих 0,1 М $\Sigma Ln(NO_3)_3$ и 0,05 М HNO_3 в области до образования геля

При экстракции РЗЭ растворами АС-Д2ЭГФК по сравнению с ТО-МАН наблюдается увеличение коэффициентов распределения в 10-1000 раз, что связано с повышением электронодонорной способности фосфорильной группы и образованием прочного хелатного комплекса, имеющего циклическую структуру. В углеводородных разбавителях фосфорорганические кислоты, как правило, димеризованы. Традиционно уравнение реакции (2) записывают следующим образом:



где: НА – Д2ЭГФК, А – остаток Д2ЭГФК ($i\text{-C}_8\text{H}_{17}\text{O}_2\text{P}(\text{O})\text{O}^-$). Однако, при насыщении экстрагента металлом наблюдается образование основной соли состава LnA_3 , что свидетельствует о разрушении комплексов.

В аналогичном случае реакции образования соединений РЗЭ с АС-Д2ЭГФК можно представить следующим образом (3):



При экстракции РЗЭ раствором АС-Д2ЭГФК наблюдается образование геля при концентрации АС-Д2ЭГФК = 0,3 М, а количество геля увеличивается с ростом концентрации экстрагента. Образование геля обусловлено высоким насыщением органической фазы металлом и низкой растворимостью образующихся трехмерных структур комплексов РЗЭ с остатком Д2ЭГФК в неполярном углеводородном растворителе.

На рис. 3 А представлены зависимости $\beta_{\text{Ln1/Ln2}}$ от концентрации АС-Д2ЭГФК в толуоле во всей области ее изменения, а на рис. 3 Б – только в области до образования геля.

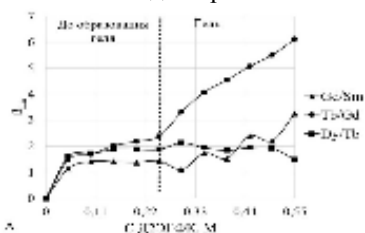


Рис. 3 А. Зависимость $\beta_{\text{Gd/Sm}}$, $\beta_{\text{Tb/Gd}}$, $\beta_{\text{Dy/Tb}}$ от концентрации АС-Д2ЭГФК при экстракции из растворов, содержащих 0,1 М $\Sigma\text{Ln}(\text{NO}_3)_3$ и 0,05 М HNO_3 во всей области концентраций

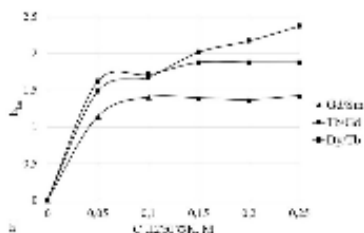


Рис. 3 Б. Зависимость $\beta_{\text{Gd/Sm}}$, $\beta_{\text{Tb/Gd}}$, $\beta_{\text{Dy/Tb}}$ от концентрации АС-Д2ЭГФК при экстракции из растворов, содержащих 0,1 М $\Sigma\text{Ln}(\text{NO}_3)_3$ и 0,05 М HNO_3 в области до образования геля

Как видно из рис. 3 А и Б эти зависимости носят монотонный возрастающий характер, что обусловлено, прежде всего, монотонным

ростом D_{Ln} с ростом концентрации АС-Д2ЭГФК. Наибольшие значения коэффициентов разделения наблюдаются для пары Tb/Gd, для которой максимальный $\beta_{Tb/Gd}$ равен 2,37 для 0,25 М АС-Д2ЭГФК в области без гелеобразования. Для области с образованием геля наблюдается формальный рост коэффициентов разделения, однако, образование одной фазы геля не позволяет проводить какое-либо разделение соэкстрагируемых элементов.

1,0 М изомолярные смеси АС-Д2ЭГФК – ТОМАН в толуоле проявляют синергетные свойства при экстракции индивидуальных Tb и Gd. Было установлено, что теоретически возможный коэффициент разделения $\beta_{Tb/Gd}$ мог бы составить более 10.

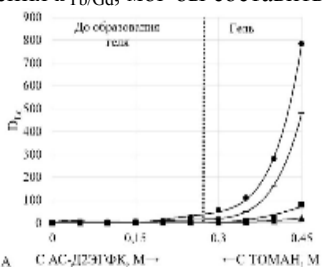


Рис 4 А. Зависимость D_{Sm} , D_{Gd} , D_{Tb} , D_{Dy} от состава изомолярной смеси АС-Д2ЭГФК-ТОМАН при экстракции из растворов, содержащих 0,1 М $\Sigma Ln(NO_3)_3$ и 0,05 М HNO_3 во всей области концентраций

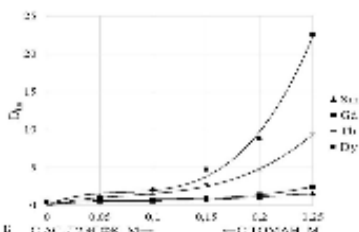


Рис 4 Б. Зависимость D_{Sm} , D_{Gd} , D_{Tb} , D_{Dy} от состава изомолярной смеси АС-Д2ЭГФК-ТОМАН при экстракции из растворов, содержащих 0,1 М $\Sigma Ln(NO_3)_3$ и 0,05 М HNO_3 в области до образования геля

На рис. 4 представлены экспериментальные данные по экстракции РЗЭ из смешанного раствора, содержащего нитраты Sm, Gd, Tb и Dy на фоне 0,05 М HNO_3 , 1,0 М изомолярными растворами АС-Д2ЭГФК-ТОМАН в толуоле. Экстракция $Ln(NO_3)_3$ смесью экстрагентов из смешанного нитратного раствора сопровождается образованием геля при концентрациях АС-Д2ЭГФК более 0,3 М, как и в случае с растворами АС-Д2ЭГФК. Однако, значения D_{Ln} для смесей в 3,5 раза выше, чем при экстракции растворами с той же концентрацией АС-Д2ЭГФК, что и в смеси, и в 40 раз выше, чем при экстракции растворами ТОМАН.

Синергетный эффект для области без геля составляет от 1,15 для Sm до 3,3 для Dy для состава 0,25 М АС-Д2ЭГФК – 0,75 М ТОМАН (рис. 5 А) и возрастает для Dy до 4500 и Gd до 1400 для состава 0,5 М АС-Д2ЭГФК – 0,5 М ТОМАН в области образования геля (рис. 5 Б).

Необходимо отметить, что значительное повышение синергетного эффекта, практически на 3 порядка, обусловлено образованием для

этих составов синергетных комплексов $(R_4N)[Ln(A)_4]$ и $R_4N[LnNO_3(A)_3]$, установленных при изучении экстракции Gd и Tb из индивидуальных растворов в отсутствие образования гелей. Проявление синергизма в рассматриваемых экстракционных системах оказывает значительное влияние на коэффициенты разделения.

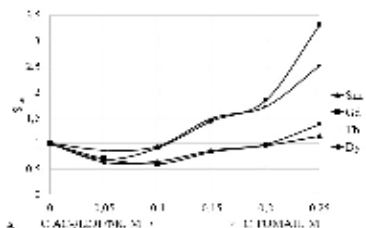


Рис. 5 А. Зависимость S_{Sm} , S_{Gd} , S_{Tb} , S_{Dy} от состава изомолярной смеси АС-Д2ЭГФК-ТОМАН при экстракции из растворов, содержащих 0,1 М $\Sigma Ln(NO_3)_3$ и 0,05 М HNO_3 в области до образования геля

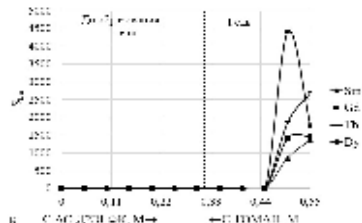


Рис. 5 Б. Зависимость S_{Sm} , S_{Gd} , S_{Tb} , S_{Dy} от состава изомолярной смеси АС-Д2ЭГФК-ТОМАН при экстракции из растворов, содержащих 0,1 М $\Sigma Ln(NO_3)_3$ и 0,05 М HNO_3 во всей области концентраций

На рис. 6 А и Б представлены зависимости $\beta_{Ln1/Ln2}$ от состава смесей АС-Д2ЭГФК – ТОМАН в толуоле при экстракции из смешанного раствора, содержащего все четыре редкоземельных элемента. Для основной пары разделяемых РЗЭ по линии Gd/Tb $\beta_{Tb/Gd}$ увеличился до 3,83, состав 0,25 М АС-Д2ЭГФК–0,75 ТОМАН, по сравнению с 1,11 для 0,75 М ТОМАН и 2,37 для 0,25 М АС-Д2ЭГФК, т.е. для состава, далекого от синергетного состава наиболее эффективно экстрагируемых комплексов.

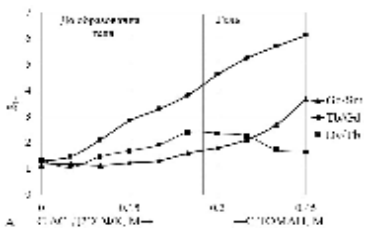


Рис. 6 А. Зависимость $\beta_{Gd/Sm}$, $\beta_{Tb/Gd}$, $\beta_{Dy/Tb}$ от состава изомолярной смеси АС-Д2ЭГФК-ТОМАН при экстракции из растворов, содержащих 0,1 М $\Sigma Ln(NO_3)_3$ и 0,05 М HNO_3 во всей области концентраций

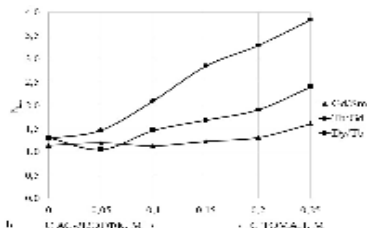


Рис. 6 Б. Зависимость $\beta_{Gd/Sm}$, $\beta_{Tb/Gd}$, $\beta_{Dy/Tb}$ от состава изомолярной смеси АС-Д2ЭГФК-ТОМАН при экстракции из растворов, содержащих 0,1 М $\Sigma Ln(NO_3)_3$ и 0,05 М HNO_3 в области до образования геля

С ростом синергетного эффекта наблюдается рост коэффициентов разделения ближайших пар РЗЭ. Это позволяет прогнозировать состав смесей экстрагентов для эффективного разделения РЗЭ.

Таким образом, проведенные исследования экстракционного разделения среднетяжелой группы на среднюю и тяжелую группы методом изомолярных серий из нитратных низкокислотных растворов, содержащих нитраты самария, гадолиния, тербия и диспрозия, показали высокую эффективность синергетных смесей АС-Д2ЭГФК – ТОМАН в толуоле для группового разделения по линии Tb/Gd.

Из полученных экспериментальных данных видно, что, как и в случае экстракции индивидуальной АС-Д2ЭГФК растворы экстрактов в толуоле не устойчивы (выделяется вторая органическая фаза) при повышении концентрации АС-Д2ЭГФК выше 0,3 М, что обусловлено низкой растворимостью образующихся комплексов РЗЭ с экстрагентами в толуоле. Однако и в области устойчивости растворов смесей АС-Д2ЭГФК – ТОМАН в толуоле наблюдаются высокие коэффициенты разделения по линии Gd/Tb. Область синергетной экстракции Sm, Gd, Tb, Dy простирается от состава 0,1 М АС-Д2ЭГФК – 0,9 М ТОМАН до 0,55 М АС-Д2ЭГФК – 0,45 ТОМАН. Максимальный $\beta_{Tb/Gd}=3,83$ для состава 0,25 М АС-Д2ЭГФК – 0,75 М ТОМАН.

Список литературы

1. Металлургия редкоземельных металлов / Поляков Е.Г., Нечаев А.В., Смирнов А.В. М.: Metallurgizdat, 2018. 732 с.
2. Егорова Н.С., Белова В.В., Вошкин А.А. и др. Экстракция хлоридных солей лантаноидов бинарными экстрагентами на основе производных фосфиновых кислот. Журнал неорганической химии. 2005. Т. 50, № 11. С. 1902-1905
3. Белова В.В. Тенденции развития экстракционных процессов извлечения и разделения редкоземельных металлов. Химическая технология. 2016. Т. 17, № 5. С. 228-240
4. Сальникова Е.В., Дошарова Д.Т. Экстракция редкоземельных элементов смесями экстрагентов // Евразийский союз ученых, 2014. №7. С. 61-64
5. Царева Ю.В., Белова В.В. Межфазное распределение нитратов РЗМ в системах со смесями солей аминов и органических кислот в одно- и двухкомпонентных системах // IX конференция молодых ученых по общей и неорганической химии. Тезисы докладов IX конференции молодых ученых по общей и неорганической химии. 2019. С. 323.
6. Разделение редкоземельных элементов: учеб. пособие. / Степанов С.И., Чекмарев А.М. М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2016. 136 с.
7. Экстракция редких металлов солями четвертичных аммониевых оснований / Степанов С.И., Чекмарев А.М. М.: ИздАТ, 2004. 347 с.

УДК 665.644.2

**ПРЕВРАЩЕНИЕ АТМОСФЕРНЫХ НЕФТЯНЫХ ОСТАТКОВ В
ПРИСУТСТВИИ РЕГЕНЕРИРОВАННОГО ОТРАБОТАННОГО
КАТАЛИЗАТОРА ГИДРООЧИСТКИ**

Докучаев И.С., Максимов Н.М.

Самарский государственный технический университет
e2.71@mail.ru

Исследовано влияние присутствия регенерированного отработанного катализатора гидроочистки на процесс термического крекинга мазута, определены и проанализированы физико-химические свойства полученных продуктов и сделаны выводы о перспективе применения исследованного образца катализатора в процессах переработки тяжелых нефтяных остатков.

Ключевые слова: тяжелые нефтяные остатки, крекинг, отработанный катализатор

**TRANSFORMATION OF ATMOSPHERIC OIL RESIDUES IN THE
PRESENCE OF REGENERATED SPENT HYDROTREATING
CATALYST**

Dokuchaev I.S., Maximov N.M.

Samara State Technical University

The influence of the presence of regenerated spent hydrotreating catalyst on the process of thermal cracking of fuel oil is investigated, the physico-chemical properties of the obtained products are determined and analyzed, and conclusions are drawn about the prospects of using the studied catalyst sample in the processing of heavy oil residues.

Keywords: heavy oil residues, cracking, spent catalyst

Согласно данным прогноза МЭА, мировое потребление энергии увеличится с 579,2 (2012 году) до 815,0 квадриллионов кДж в 2040 году [1].

Тяжелые нефтяные остатки с каждым годом составляют все большую часть мировых нефтяных запасов, поэтому нефтехимическая промышленность нуждается в разработке процессов переработки остаточного сырья в ценные продукты, такие как бензиновое, реактивное, дизельное топливо [2].

Наиболее эффективным процессом переработки тяжелого нефтяного сырья является крекинг с суспендированным слоем высокодисперсного катализатора. Данный процесс подразумевает повышенные тем-

пературы (400-470 °С) и высокое давление водорода в реакционной зоне (9-20 МПа), что приводит к термическому крекингу и гидрированию тяжелых молекул углеводородов, а также к удалению нежелательных гетероорганических соединений (металлов, азота, серы, кислорода) [3,4].

В данной работе выполнено исследование активности регенерированного алюмокобальтмолибденового катализатора гидроочистки в качестве суспендированного катализатора процесса крекинга мазута – остатка атмосферной перегонки нефти.

Исследуемый образец катализатора может способствовать процессу переноса водорода, что может приводить к образованию сырья усредненного углеводородного состава, которое более склонно к конверсии.

Проведена серия экспериментов по превращению мазута в режиме термического крекинга и крекинга в присутствии катализатора.

Исследуемый образец катализатора представлен отработанным алюмокобальтмолибденовым катализатором гидроочистки, регенерированным в муфельной печи при максимальной температуре 550 °С и измельченный до размера частиц 5-100 мкм. Содержание в образце MoO_3 составляет 24,95 % масс., а CoO 4,21 % масс.

В качестве сырья в экспериментах был использован мазут с физико-химическими свойствами, представленными на рис. 1.

Наименование	t, °С	Физико-химические свойства	
		Выход до 360 °С, % об.	Массовый доль серы, % масс. (ГОСТ Р 51947)
Мазут	280	3,9	2,78

Рис.1. Физико-химические свойства сырья

Методика экспериментов предполагает проведение процесса в автоклаве с последующим анализом газа реакций и катализата в жидкой фазе после его разгонки на узкие фракции.

Условия проведения экспериментов в автоклаве представлены на рис. 2.

Показатель	Значение
Температура процесса, °С	450, 460, 470
Исходное давление водорода, МПа	0,1
Время контакта, мин	30
Содержание катализатора, % масс.	0,01

Рис.2. Условия проведения экспериментов

Материальный баланс проведенных экспериментов представлен на рис. 3.

Статья баланса	Выход, % масс.					
	Термический крекинг, °С			Термический крекинг в присутствии катализатора, °С		
	450	460	470	450	460	470
Привход:						
Сырье	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
Расход:						
Газ	0,4	0,7	0,8	0,3	0,6	0,7
фр. пк-180 °С	8,5	11,2	16,6	10,2	13,0	17,1
фр. 180-350 °С	30,0	31,1	29,0	31,3	31,2	30,5
фр. 350-жк	40,3	33,9	17,6	45,0	30,2	14,5
Кокс + потери	11,7	23,1	35,9	13,1	25,0	37,2
Итого:	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0

Рис.

3. Материальный баланс серии экспериментов

При крекинге мазута в присутствии катализатора наблюдается тенденция к повышению коксообразования и снижению выхода газа (в т.ч. водорода). Можно предположить, что образующийся в процессе водород из тяжелой части реакционной смеси направляется на гидрирование средней части, создавая более склонное к крекингу сырье, также водород способен понижать выход газа, за счет гидрирования высокорекрекинноспособных олефинов.

Выход бензиновой и дизельной фракции больше в процессе крекинга в присутствии катализатора во всем диапазоне температур.

Как видно из сравнения выхода светлых фракций экспериментов (рис. 4), можно заключить, что добавка катализатора положительно сказалась на эффективности процесса крекинга, а прирост светлых составил 1,8 % масс. при сравнении результатов экспериментов, условия которых отличаются только наличием в системе катализатора.

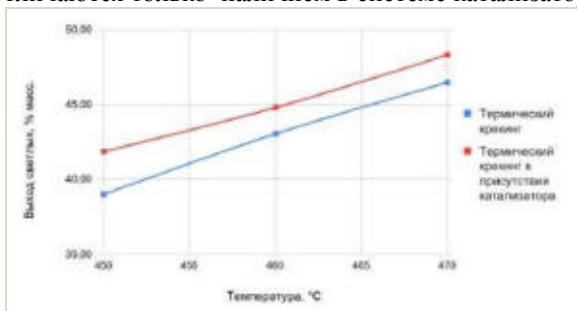


Рис.4. Сравнение выхода светлых фракций в процессах термического крекинга и термического крекинга в присутствии катализатора

Сравнение физико-химических свойств бензиновых и дизельных фракций с соответствующими показателями качества товарных нефтепродуктов приведено на рисунках 5 и 6.

Показатель	Образец бензина			Товарный бензин по ГОСТ 32513-2013
	Фракция 180-350 °С термического крекинга в присутствии катализатора, °С			
	450	460	470	
Плотность, ρ_{45}^{20}	0,762	0,755	0,756	0,725-0,780
Содержание серы, ррл	45,9	37,2	34,4	10
Йодное число, д.г./100 г	6169,5	4808,0	5252,5	-

Рис.5. Сравнение физико-химических свойств полученных бензиновых фракций в исследуемом процессе с показателями качества товарных автобензинов

Значения плотности бензиновых фракций полностью соответствует требованиям ГОСТ 32511-2013. Значения йодных чисел также сравнимо с аналогичными показателями бензинов термического крекинга вакуумных фракций, которые характеризуются йодным числом до 50 единиц [5].

Полученные бензиновые фракции целесообразно переработать в процессе каталитического риформинга с блоком предварительной гидроочистки сырья.

Показатель	Образец дизеля			Товарное дизельное топливо по ГОСТ 32511-2013 и ТУ 38.401-58-110-94*
	Фракция 180-350 °С термического крекинга в присутствии катализатора, °С			
	450	460	470	
Плотность, ρ_{45}^{20}	0,872	0,872	0,878	0,820-0,845
Кинематическая вязкость, мм ² /с	5,33	4,61	3,90	2,0-6,0
Содержание серы, % масс.	1,450	1,368	1,305	10
Йодное число, д.г./100 г	24,7	25,2	26,7	-
Цетановый индекс	44,1	40,8	37,6	По норме 53*

Рис.6. Сравнение физико-химических свойств полученных дизельных фракций в исследуемом процессе с показателями качества товарного дизельного топлива

Плотность дизельных фракций превышает допустимое значение, что свидетельствует о необходимости дальнейшего гидрооблагораживания и компаундирования в качестве компонента товарного дизельного топлива. Вязкость полученных дизельных фракций полностью соответствует нормам ГОСТ 32511-2013. Йодные числа также имеют допустимые значения. Значения рассчитанных цетановых индексов ди-

зельных фракций, позволяют сделать вывод о необходимости контроля цетанового числа при компаундировании или добавлении цетанповышающих присадок. Полученные дизельные фракции отличаются высоким содержанием серы, что требует обязательной гидроочистки.

Таким образом, все продукты процесса термического крекинга в присутствии катализатора, исходя из анализа физико-химических свойств отдельных фракций, могут быть вовлечены в переработку. Добавление исследуемого образца катализатора в сырье процесса в количестве 0,01 % масс., приводит к повышению выхода светлых фракций на 1,8 % масс. относительно процесса без катализатора, что позволяет сделать вывод о возможной перспективе использования регенерированного отработанного катализатора гидроочистки в промышленных термодеструктивных процессах переработки тяжелых нефтяных остатков.

Список литературы

1. International Energy Outlook 2016; Report N DOE/EIA-0484 (2016); U.S. Energy Information Administration: Washington, DC, 2016. [https://www.eia.gov/outlooks/ieo/pdf/0484\(2016\).pdf](https://www.eia.gov/outlooks/ieo/pdf/0484(2016).pdf)
2. Nguyen, T. S., Tayakout-Fayolle, M., Ropars, M., &Geantet, C. (2013). Hydroconversion of an atmospheric residue with a dispersed catalyst in a batch reactor: Kinetic modeling including vapor–liquid equilibrium. *Chemical Engineering Science*, 94, 214–223. doi:10.1016/j.ces.2013.02.036
3. Liu, Y., Gao, L., Wen, L., Zong, B., 2009. Recent advances in heavy oil hydroprocessing technologies. *Recent Patents Chem. Eng.* 2, 22–36
4. Verstraete, J., Guillaume, D., Roy Auberger, M., 2011. In *Heavy Crude Oils: From Geology to Upgrading. An Overview*, Huc A.Y. Ed., Technip, (chapter 18), pp. 299–331.
5. Vezirov R.R., Larionov S.L., Obukhova S.A., Telyashev E.G., Imashev U.B. Oxidative catalytic conversion of heavy petroleum raw materials. Ufa: State Publishing House of scientific and technical literature "Reactiv". 1999. 132 p.

УДК 668.6

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ЖЕЛЕЗОСОДЕРЖАЩИХ ОТХОДОВ МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДСТВ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ЖЕЛЕЗООКСИДНЫХ ПИГМЕНТОВ

Кудрявцев Я.В., Колосова А.Н., Терешко А.Е.

Ярославский государственный технический университет
yarr.kudr@yandex.ru

Проведена оценка возможности использования гранулированного оксида железа – отхода металлургического предприятия, в качестве сырья для синтеза железоксидных пигментов.

Ключевые слова: синтез железоксидных пигментов, диспергирование, пигментные свойства, спектры отражения, дифференциальные кривые.

USE OF IRON-CONTAINING WASTE OF METALLURGICAL PRODUCTIONS FOR OBTAINING IRON-OXIDE PIGMENTS

Kudryavtsev Y.V., Kolosova A.N., tereshko A.E.

Yaroslavl State Technical University

An assessment was made of the possibility of using granular iron oxide, a waste product of a metallurgical enterprise, as a raw material for the synthesis of iron oxide pigments.

Keywords: synthesis of iron oxide pigments, dispersion, pigment properties, reflection spectra, differential curves.

Соединения, окраска которых обусловлена наличием в их составе оксида железа (III), издавна применяются в качестве пигментов. Цвет этих пигментов и другие физико-технические показатели обусловлены степенью гидратированности оксида, кристаллической структурой, наличием тех или иных примесей. Невысокая стоимость железоксидных пигментов, их атмосферо- и светостойкость, химическая инертность и нетоксичность обуславливают в настоящее время их довольно широкое использование, не уступающее по использованию диоксида титана. [1]

По химическому составу железоксидные пигменты представляют собой окись железа, гидрат окиси железа или закись-окись железа. Эти соединения в чистом виде или в смеси между собой и в смеси с наполнителями образуют весь комплекс железоксидных пигментов. [2].

Железоксидные пигменты в производственных условиях получают окислением металлического железа. [2] Но в связи с дефицитом

последнего, актуальным становится поиск альтернативных источников сырья для получения железоксидных пигментов. В качестве источника для синтеза железоксидных пигментов можно рассматривать железосодержащие отходы металлургических производств, в частности гранулированный оксид железа (ГОЖ) производства ПАО «Северсталь».

В рамках работы проведена оценка возможности использования гранулированного оксида железа производства ПАО «Северсталь» в качестве сырья для производства железоксидных пигментов различных цветов.

С этой целью были проведен ряд синтезов железоксидных пигментов в различных условиях и исследованы пигментные свойства продуктов синтезов.

Синтез красного железоксидного пигмента красного цвета проводили двумя способами: в среде соляной кислоты и в среде аммиака.

Обозначения синтезов и их условия:

Синтез №1: сырье – ГОЖ, среда – HCl

Синтез №2: сырье – ГОЖ, предварительно обработанный 10% раствором соляной кислоты, среда – HCl,

Синтез №3: сырье – ГОЖ, среда – NH₃

В результате синтеза и в кислой, и в щелочной среде получены продукты вишневого цвета. Результаты исследований пигментных свойств полученных продуктов синтеза представлены на рисунке 1 и в таблице 1.

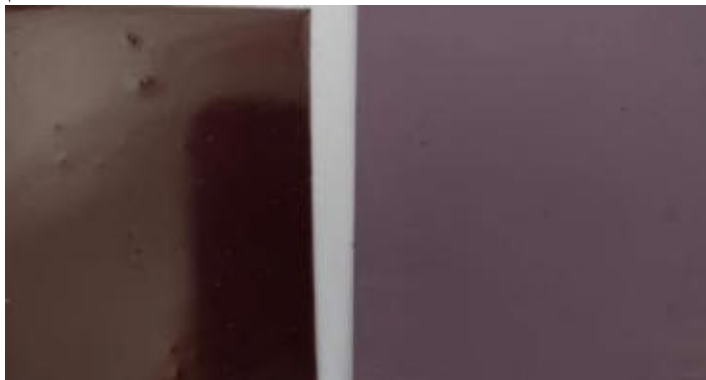


Рис. 1 - Накраски продукта синтеза №1 в полном тоне (слева) и в разбеле (справа).

Наиболее полный переход железоксидного сырья в состав пигмента наблюдается в синтезе №1. При условиях синтезов №2 и №3

наличие в реакционной системе гранулированного оксида железа не значительно влияет на выход продукта, т.е расход ГОЖ при синтезе незначителен.

Таблица 1 - Пигментные свойства железооксидных пигментов вишневого цвета, синтезированных на основе ГОЖ.

Показатель	Синтез №1	Синтез №2	Синтез №3
Средний размер частиц, мкм	3,8	1,7	1,9
Наивероятнейший размер частиц, мкм	1,91	0,86	0,96
Содержание железа, %	94,2	94,2	90,0
Маслоемкость, г/100г	14,88	8,61	9,24
Укрывистость, г/м ²	10,73	4,0	4,11
Содержание водорастворимых солей, %	0,976	0,873	0,624
pH водной суспензии	6,84	7,35	8,76
Сопrotивление диспергированию, мин.	0,50	0,01	0,32
Красящая способность, %	25,0	59,47	37,92
Цветовые характеристики (координаты цвета в системе CIEL*a*b*)	L□=17,04 a*=24,83 b*=-1,04 c=24,84 ΔE=29,37	L□=32,55 a*=15,13 b*=1,84 c=15,24 ΔE=22,64	L□=32,22 a*=9,94 b*=-1,29 c=10,02 ΔE=27,17
Выход продукта, %	19,7	3,3	11,2
Время синтеза, ч	20	20	20

Для повышения реакционной способности ГОЖ необходима его предварительная активация, например, обработка его поверхности сильной кислотой. Результаты синтеза №2 свидетельствуют, что в этом случае возможно получение пигмента с улучшенными значениями красящей способности, размера частиц, диспергируемости и цветовыми характеристиками.

Кроме того, в результате синтеза №3 в среде аммиака была получена тонкая фракция красного цвета. Но малое количество этой фракции достаточно только для визуальной оценки.

Использование зародышей как при обычном синтезе желтого железистооксидного пигмента, при использовании в качестве сырья ГОЖ, не требуется из-за наличия в реакционной среде дисперсной фазы.

Синтез желтого железистооксидного пигмента на основе ГОЖ проводили осадочным способом в среде железного купороса. Кроме того, для сравнения нами был проведен синтез желтого железистооксидного пигмента из металлического железа.

Обозначения синтезов и сырья для них:

Синтез №4: сырье – ГОЖ и металлическое железо

Синтез №5: сырье – ГОЖ

Синтез №6: сырье – ГОЖ после обработки 10 % соляной кислотой.

В результате синтеза №5 целевой продукт не получен.

Выход пигмента с синтеза №6 крайне мал (всего 0,7%), что свидетельствует о том, что данный пигмент наработан исключительно из железного купороса, находящегося в системе, а ГОЖ не расходовался в процессе синтеза. Это подтверждается тем, что в процессе синтеза не происходит убыли массы загруженного ГОЖ.



Рис. 2 - Накраски продукта синтеза №4 в полном тоне (слева) и в разбеле (справа).

Как следует из данных таблицы 2, при синтезе желтого железистооксидного пигмента в процессе, которого продукты гидролиза железа должны осаждаться на зародышах твердой фазы в данном случае этого явления не наблюдается. Образуется гидроксид железа, который не обладает свойствами укрупнительности, хотя и соответствует по цвету гетиту. Полученный продукт соответствует синтетической охре. Введение в состав реакционной массы металлического железа позволяет получить продукт, обладающий пигментными свойствами. Это говорит о том, что реакционная способность введенной дисперсной фазы (ГОЖ) слишком мала для генерирования ионов железа в реакционной массе.

Не обработанный предварительно соляной кислотой ГОЖ (синтез №5) вообще не обладает реакционной способностью в условиях синтеза.

Табл. 2 - Пигментные свойства железоксидных пигментов желтого цвета синтезированных на основе ГОЖ.

Показатель	Синтез №4	Синтез №6
Средний размер частиц, мкм	5,4	1,5
Наивероятнейший размер частиц, мкм	2,68	0,76
Содержание железа, %	76,1	-
Маслоемкость, г/100г	40,92	-
Укрывистость, г/м ²	17,32	-
Красящая способность, %	281,62	259,08
Цветовые характеристики (координаты цвета в системе CIEL*a*b*)	L [*] □=31,13 a [*] =17,30 b [*] =51,93 c=43,04 ΔE=21,50	L [*] □=76,76 a [*] =4,92 b [*] =45,21 c=45,49 ΔE=47,74
Выход продукта, %	4,3	0,7
Время синтеза, ч	48	32

Как следует из результатов исследований, возможно использования ГОЖ, предварительно обработанного соляной кислотой для синтеза в кислой среде или необработанного ГОЖ для синтеза в среде аммиака пигмента вишневого цвета, но выход продукта таких синтезов низкий (порядка 10%).

Продукты синтезов №№1,2,3 могут быть рекомендованы к апробации в качестве пигментов для окраски цемента, тротуарной плитки, водно-дисперсионных строительных лакокрасочных материалов, а также для окраски бумаги в массе.

Список литературы

1. Ермилов, П.И. Пигменты и пигментированные лакокрасочные материалы: учебное пособие для вузов / П.И. Ермилов, Е.А. Индейкин, И.А. Толмачев. – Л: Химия, 1987. – 198 с.
2. Беленький, Е.Ф. Рискин И.В. Химия и технология пигментов / Е.Ф. Беленький, И.В. Рискин, 3-е изд., перераб. и доп. - Ленинград, Госхимиздат, 1960. - 757 с.

УДК 542.06

**НЕПРЕРЫВНЫЙ РЕЖИМ ГАЗОГИДРАТНОЙ
КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ДЛЯ ВЫДЕЛЕНИЯ КСЕНОНА ИЗ
ГАЗОВОЙ СМЕСИ, ПРИБЛИЖЕННОЙ К ПРИРОДНОМУ ГАЗУ**

Степанова Е.А., Петухов А.Н., Кудрявцева М.С., Шаблыкин Д.Н.

Национальный исследовательский Нижегородский
государственный университет им. Н.И. Лобачевского
stepanova.k1999@mail.ru

Рассмотрен процесс непрерывной газогидратной кристаллизации для выделения ксенона из газовой смеси с составом, приближенным к составу природного газа. Были приведены данные по фактору разделения и степени извлечения ксенона при разных долях отбора газовой смеси в непрерывном режиме, которые были сравнены с характеристиками при направленном методе газогидратной кристаллизации.

Ключевые слова: газовый гидрат, фактор разделения, степень извлечения, природный газ, ксенон, выделение ксенона, газовая смесь.

**CONTINUOUS MODE OF GAS HYDRATE CRYSTALLIZATION
FOR XENON RELEASE FROM A NATURAL
GAS TYPE MIXTURE**

Stepanova E.A., Petukhov A.N., Kudryavtseva M.S., Shablykin D.N.

Lobachevsky State University of Nizhny Novgorod
stepanova.k1999@mail.ru

The process of continuous gas hydrate crystallization for the separation of xenon from a gas mixture with a composition close to that of natural gas is considered. Data were given on the separation factor and the degree of xenon extraction at different fractions of the gas mixture in a continuous mode, which were compared with the characteristics of the directional method of gas hydrate crystallization.

Keywords: gas hydrate, separation factor, recovery, natural gas, xenon, release of xenon, gas mixture

Получение ксенона является важной задачей современной газовой промышленности. В основном, ксенон получает как побочный продукт выделения кислорода из воздуха с помощью низкотемпературной ректификации, но из-за малой распространенности элемента (содержание его в воздухе примерно $9.00 \cdot 10^{-6}$ об.% [1], его стоимость выше, чем других более легких инертных газов. Так как предложение ксенона обусловлено спросом на кислород, несмотря на то, что спрос на него

увеличивается на 5 % в год [2], имеет смысл находить новые способы получения ксенона. Одним из таких решений может выступать выделение его из природного газа с помощью газогидратной кристаллизации. Данный метод заключается в том, что при растворении газа в воде и создании определенных термобарических условий, молекулы газа начинают заключаться в закристаллизовавшиеся полости, состоящие из воды [3]. Кристаллические полости можно представить в виде многогранников, в каждой вершине которых находится молекула водорода. Газовый компонент удерживается там за счет лондоновских дисперсионных сил притяжения.

В настоящее время в большинстве исследований процесса газогидратообразования, проводящихся в газогидратных кристаллизаторах, изучается только направленная газогидратная кристаллизация. Однако для приближения к промышленному масштабу необходимо рассматривать процесс газогидратообразования при непрерывном режиме.

Непрерывный режим процесса отличается от направленного тем, что смесь непрерывно подается в газогидратный кристаллизатор. В направленном режиме дополнительный поток газовой смеси отсутствует.

Методика эксперимента

В модуль из нержавеющей стали, куда была добавлена смесь воды и лаурилсульфата натрия, непрерывно подавалась газовая смесь, состав которой был приближен к составу природного газа: CH_4 (75.677 мол.%) / C_2H_6 (7.410 мол.%) / C_3H_8 (4.534 мол.%) / $n\text{-C}_4\text{H}_{10}$ (2.469 мол.%) / CO_2 (5.396 мол.%) / H_2S (1.389 мол.%) / N_2 (3.013 мол.%) / Xe (0.113 мол.%). Этот состав был выбран на основе анализа состава природного газа на месторождениях из открытых источников [4].

Начальная температура эксперимента составляла 293.15 К. При данной температуре перемешивание начиналось при 400 об/мин, раствор перемешивали 3 ч для растворения газа. Перемешивание продолжалось на протяжении всего эксперимента. После достижения равновесия (2 ч после растворения газа) температура снижалась до экспериментальной температуры. Начальное давление было выбрано на 30 бар выше математически смоделированного давления диссоциации газового гидрата при экспериментальной температуре.

Входящий поток газовой смеси разделяется на поток газогидратообразования и выходящий поток. В процессе непрерывной газогидратной кристаллизации использовалось разное соотношение потока, идущего на образование газовых гидратов к входящему потоку. Использовались следующие соотношения потока газогидратной кристаллизации

к входящему потоку θ : 0.1, 0.2, 0.5, 0.8 и 0.9 ($\theta = \frac{I_{gh}}{I_{feed}} = 1 - \frac{I_{out}}{I_{feed}}$), которые были выбраны на основании предыдущего исследования [5]. Входящий поток газовой смеси движется параллельно границе раздела фаз и разделяется на два потока. Один из них – поток I_{gh} направлен перпендикулярно границе раздела фаз и идет на образование газовых гидратов. Второй поток I_{out} выходит из кристаллизатора и движется вдоль границы раздела фаз газ-жидкость. Давление газовой смеси в реакторе падает с момента начальной стадии образования газового гидрата и снижается до момента достижения давления насыщения газового гидрата в реакторе. Таким образом, при разделении с понижением давления движущая сила образования газового гидрата (разница в летучести растворенного газа и трехфазной равновесной летучести при экспериментальной температуре) неуклонно уменьшается во время поглощения газа. ГХ анализы проводили каждые 30 мин. Каждый эксперимент проводился три раза и результаты усреднялись.

Сбор и запись экспериментальных данных (температуры и давления) производится с помощью программного обеспечения MasterSCADA (ООО «ИнСат», Россия) в онлайн-режиме. На основании полученных результатов рассчитывалась кинетика образования газовых гидратов. Принципиальная схема экспериментальной установки кристаллизации газовых гидратов представлена на рисунке 1.

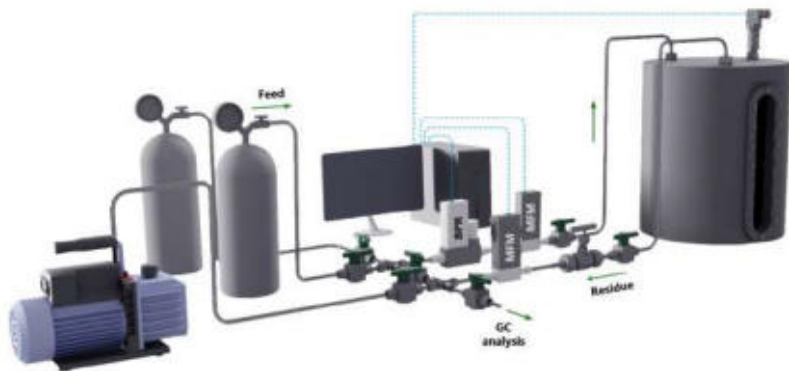


Рис. 1. Принципиальная схема установки для газогидратной кристаллизации.

На рисунке 2 представлен график зависимости скорости образования газовых гидратов от времени. Видно, что максимальная скорость газогидратообразования достигается в пределах от 16 до 42 минут.

При $\theta = 0,9$ максимальная скорость составляет 277 мл/мин при 16 минутах. С уменьшением доли отбора скорость газогидратообразования уменьшается, и при $\theta = 0,1$ скорость образования газовых гидратов составляет 43 мл/мин при 41 минуте. В процессе роста газовых гидратов газовые молекулы переходят из газовой фазы в жидкую, при этом они плотно упакованы в газогидратной ячейке. Несмотря на то, что присутствует постоянный подвод газа, скорость газогидратной кристаллизации постепенно снижается со временем и наконец выравнивается при окончании газогидратообразования. Скорость падения связана с тем, что в реакторе отсутствует отвод газогидратной фазы и подвод водной фазы. В связи с постоянным образованием газовых гидратов происходит нарос гидратной фазы в реакторе, и в конце концов скорость образования новых газовых гидратов становится минимальной из-за снижения количества воды и контакта границ газ-жидкость. Из рисунка видно, что скорость образования газовых гидратов становится стационарной после 250 минут. Достигнутое квазистационарное состояние, как говорилось выше, может быть связано с ограничениями массо- и теплопереноса, в результате малой движущей силы и низкой скорости газогидратообразования.

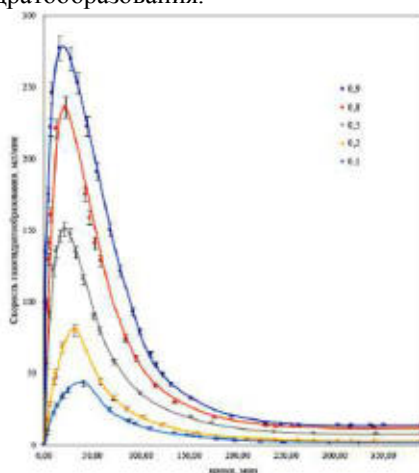


Рис. 2. График скоростей газогидратообразования газовой смеси при непрерывной газогидратной кристаллизации при разных долях отбора θ .

На рисунке 3 представлена зависимость фактора разделения ксенона от времени процесса при разных долях отбора. На графике также представлены изменения факторов разделения и коэффициентов распределения, полученные нами в ходе исследования направленной газо-гидратной кристаллизации.

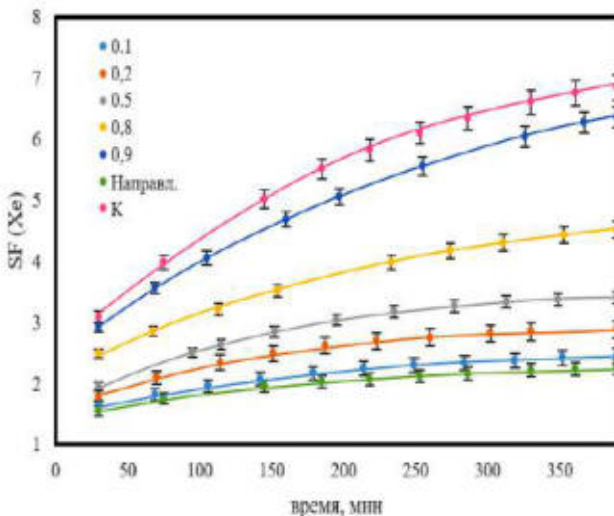


Рис. 3. Зависимости факторов разделения (0,1, 0,2, 0,5, 0,8, 0,9) при непрерывной газогидратной кристаллизации, фактора разделения (направленной) и коэффициента распределения (K) при направленном режиме для Xe от времени.

Из графика следует, что с увеличением времени процесса фактор разделения для ксенона возрастает. Максимальный фактор разделения ксенона достигается при доле отбора 0,9, так как всё меньшая часть потока газовой смеси выходит из кристаллизатора и движется вдоль границы раздела фаз жидкость-газ, поэтому поток, идущий на образования газового гидрата, увеличивается. Все показатели для непрерывного режима превосходят показатель для направленного метода, что показывает эффективность режима, приближенного к промышленной технологии.

На рисунке 4 изображено изменение степеней извлечения ксенона. Рисунок 4 подтверждает данные, полученные из рисунка 3 о том, что при большей доле отбора ксенон больше концентрируется в газогидратных полостях. Степень извлечения ксенона при такой θ составляет 84,98 %, что является хорошим показателем выделения с помощью непрерывной газогидратной кристаллизации, который превосходит степень извлечения ксенона при направленном режиме на 10,72 %.

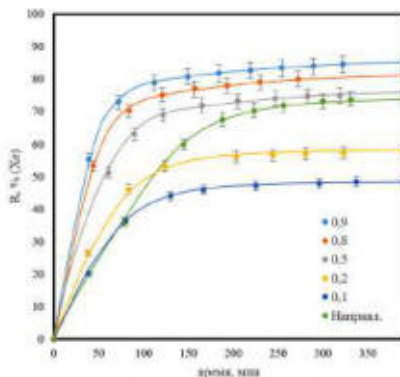


Рис. 4. Зависимость степени извлечения Xe при каждой доле отбора и степени извлечения при направленном режиме от времени.

Таким образом, метод непрерывной газогидратной кристаллизации, который более приближен к промышленности, показал себя эффективнее, чем направленный. Показатели фактора разделения и степени максимальны при максимальной доле отбора потока газовой смеси. Это значит, что ксенон эффективно концентрируется в газогидратных полостях, поэтому метод непрерывного газогидратообразования может претендовать на использование в промышленности.

Выполнено при поддержке Российского научного фонда, грант № 22-79-10222.

Список литературы

1. Кнунянц И.Л. Химическая энциклопедия: в 5 т. Т. 2. М.: Советская энциклопедия, 1990. 672 с.
2. ИА Regnum. Криптон и ксенон: Китай выбирает российские технологии получения газов [Электронный ресурс]. 2017. URL: <https://finance.rambler.ru/economics/36390866-kripton-i-ksenon-kitay-vybiraet-rossiyskie-tehnologii-polucheniya-gazov/>.
3. Sloan E.D., Koh C.A. Clathrate hydrates of natural gases. 3rd ed. Boca Raton: CRC Press, 2008. 752 p.
4. Мишин В.М. Переработка природного газа и конденсата. М.: Издательский центр «Академия», 1999. 448 с.
5. Petukhov A. CO₂ capture process through hybrid gas hydrate-membrane technology: Complex approach for the transition from theory to practice A. Petukhov, A. Atlaskin, M. Kudryavtseva, S. Kryuchkov, D. Shablykin, E. Stepanova, K. Smorodin, O. Kazarina, M. Trubyanov, M. Atlaskina, A. Petukhova, A. Markov, A. Vorotyntsev, L. Mochalov, I. Vorotyntsev. // Journal of Environmental Chemical Engineering, 2022. – V. 10, №58 (108104).

УДК 66.097.3-039.672

КАТАЛИТИЧЕСКАЯ КОНВЕРСИЯ МОНООКСИДА УГЛЕРОДА В ПРОИЗВОДСТВЕ АММИАКА И ВОДОРОДА

Борисова О.А., Кунин А.В., Ильин А.А., Куликов М.М.

Ивановский государственный химико-технологический университет
ob857291@gmail.com

Выполнены исследование влияния состава на каталитические и структурно-механические свойства медьцинкового катализатора. Методами газовой хроматографии определена удельная поверхность образцов и активная поверхность в зависимости от соотношения CuO:ZnO. Исследованием по удельной поверхности, проведенным нами методом газовой хроматографии показано, что величина площади удельной поверхности проходит через максимум. Минимальная величина удельной поверхности соответствует образцу с соотношением Cu:Zn=40:60 и составляет 70 м²/г, а максимальной обладает образец с соотношением Cu:Zn=50:50 и составляет 161 м²/г. Показано, что значение активной поверхности Cu⁰, измеренная методом титрования N₂O, изменяется не симбатно.

Ключевые слова: катализатор, удельная поверхность, конверсия, селективность, активность, аммиак, структурно-механические свойства, удельная поверхность, активная поверхность, адсорбционная способность, восстановление.

CATALYTIC CONVERSION OF CARBON MONOXIDE IN THE PRODUCTION OF AMMONIA AND HYDROGEN PRODUCTION

Borisova O.A., Kunin A.V., Ilyin A.A., Kulikov M.M.

Ivanovo State University of Chemistry and Technology

The influence of the composition on the catalytic and structural-mechanical properties of the copper zinc catalyst has been studied. The specific surface area of the samples and the active surface were determined by gas chromatography methods depending on the CuO:ZnO ratio. The specific surface area study conducted by us by gas chromatography showed that the value of the specific surface area passes through the maximum. The minimum value of the specific surface corresponds to the sample with the ratio Cu:Zn =40:60 and is 70 m² / g, and the maximum has a sample with a ratio of Cu:Zn =50:50 and is 161 m²/g. It is shown that the value of the active surface Cu⁰, measured by the N₂O titration method, does not change symbatically.

Keywords: catalyst, specific surface, conversion, selectivity, activity, ammonia, structural and mechanical properties, specific surface, active surface, adsorption capacity, reduction.

Благодаря потребности в чистом водороде как в традиционных промышленных схемах, например, синтеза аммиака, процессов гидрирования нефтепродуктов (гидроочистка, гидрокрекинг и т.д.), так и в качестве топлива для топливных элементов, используемых в транспортных средствах и стационарных энергетических установках, повышенное внимание уделяется реакции конверсии монооксида углерода. Конверсия оксида углерода функционально связана со структурой применяемых каталитических систем и свойствами входящих в их состав промоторов.

Для крупнотоннажных агрегатов синтеза аммиака особый интерес представляют катализаторы с высокой активностью и селективностью, обладающие заданными химическим и фазовым составом, величиной удельной поверхности и оптимальной пористой структурой. Этим требованиям соответствуют как катализаторы низкотемпературной конверсии (НТК) оксида углерода на основе цинка и меди (Cu-Zn-Al), дегидрирования циклогексана (Cu-Mg), так и среднетемпературной конверсии (СТК) на основе Fe_3O_4 и Cr_2O_3 .

Целью настоящей работы является влияние состава на каталитические и структурно-механические свойства медьсодержащих систем и катализаторов СТК.

Для повышения стабильности катализаторов образцы дополнительно промотировались 15% $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

В работе проведены следующие исследования:

1. Методом РФА установлено влияния соотношения CuO:ZnO на размер частиц оксидов меди и цинка.

2. Термопрограммированное восстановление в интервале температур 100-300⁰С и рассчитана степень восстановленности.

3. Определена удельную поверхность образцов и активная поверхность медьсодержащих систем.

Предварительно катализатор активировали в токе водорода при атмосферном давлении и температуре 250⁰С.

Методами газовой хроматографии определены удельная и активная поверхности образцов в зависимости от соотношения CuO:ZnO, которое варьировалось в пределах 30-70% для меди и цинка – 70-30%. Анализ результатов измерения величины удельной поверхности катализаторов после длительного восстановления показывает, что с увели-

чением содержания меди в образцах удельная поверхность монотонно уменьшается.

Значение площади удельной поверхности хорошо коррелирует с величиной активной поверхности меди в реакции конверсии СО (см. табл.).

Табл. Влияние соотношения CuO:ZnO на удельную поверхность

Соотношение CuO:ZnO, % мас.	Удельная поверхность до восстановления, м ² /г	Удельная поверхность после восстановления, м ² /г	Активная поверхность меди, м ² /г
40:60	70,54	58,2	4,6
30:70	166,90	73,3	27,8
50:50	161,31	24,9	18,0
70:30	86,55	19,5	13,21
60:40	132,75	25,5	10,4

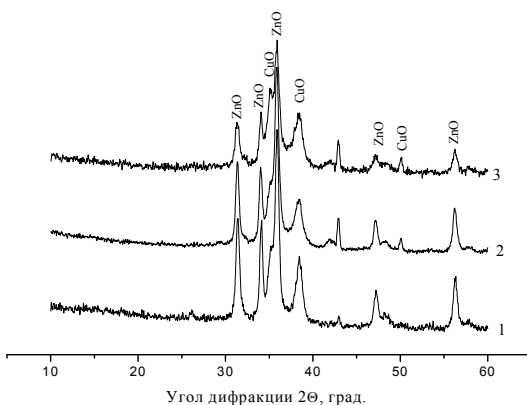
Так, минимальная величина удельной поверхности соответствует образцу с соотношением Cu:Zn=40:60 и составляет 70 м²/г, а максимальной обладает образец с соотношением Cu:Zn=50:50 и составляет 161 м²/г.

Медьсодержащий катализатор представляет собой сложную гетерогенную систему, состоящую из нескольких твердых фаз.

Механическая активация образцов изменяет тонкую кристаллическую структуру веществ и химический состав продуктов. Этот метод является весьма перспективным, так как в нем интенсивное измельчение совмещается с повышением реакционной способности поверхности веществ, за счет ее аморфизации и дефектообразования, что приводит к повышению удельной адсорбционной способности и способствует ускорению массообменных процессов.

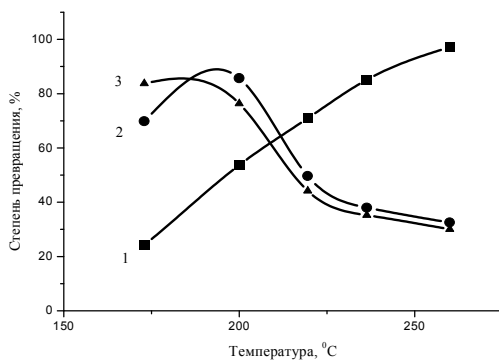
В соответствии с данными рентгенограммы рис. 1 прокаливание активированной смеси при 320 °С приводит к полному окислению металлов до оксидов. Пики на данной диаграмме образцов уширенные, что свидетельствует о незначительном размере первичных частиц. Это связано с присутствием в активируемой смеси частиц гидроксида алюминия, которые обладают высокой твердостью и способствуют диспергированию образующихся фаз оксидов металлов.

Использование катализаторов, устойчиво и эффективно работающих в широкой области температур, позволит улучшить показатели процесса. Синтезированные образцы в реакции паровой конверсии монооксида углерода испытывались в температурном интервале 180 – 250 °С (рис.2).



Соотношения Cu:Zn, % мас.: 1 – 50:50; 2 – 30:70; 3 – 70:30

Рис. 1. Рентгенограмма прокаленных образцов



Соотношения Cu:Zn: 1 – 50:50; 2 – 30:70; 3 – 70:30

Рис 2. Зависимость степени превращения CO от температуры

Установлено, что высокая каталитическая активность обеспечивается наличием высокой дисперсности (и площадью поверхности $166 \text{ м}^2/\text{г}$, а также развитой монодисперсной пористой структурой с эффективным размером пор до $8,5 \text{ нм}$ при массовом соотношении Cu:Zn=30:70.

Наряду с активностью катализаторов большое значение имеет и их селективность. При испытании синтезированного образца

катализатора содержание метанола в конденсате с повышением температуры изменяется незначительно и составляет сотые доли мг/л.

При испытании синтезированного образца катализатора содержание метанола в конденсате с повышением температуры изменяется незначительно и составляет сотые доли мг/л. Выход метилацетата на опытном образце также ниже, чем на промышленном. Обнаружена примесь этанола в количестве порядка 1-2 мг/л. Концентрация ацетальдегида в конденсате незначительна и находится примерно на одном уровне для обоих образцов. Образование этилацетата незначительно и наблюдается лишь при температуре 220°C.

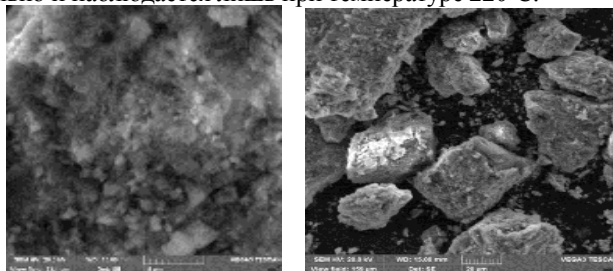


Рис. 3. Фотографическое изображение катализатора

В работе исследована пористая структура катализаторов низкотемпературной конверсии СО. Исследования образцов методом электронной микроскопии, показали, что катализатор состоит из частиц сферической формы размером 0,1-0,2 мкм, которые формируют более плотные хлопьеобразные агрегаты размером 20 - 50 мкм.

В целом синтезированный образец отвечает требованиям по активности и селективности, предъявляемым к катализаторам низкотемпературной конверсии.

Список литературы

1. А.с. 1323932 (СССР). Способ высокотемпературного количественного рентгенофазового анализа Л.М. Родин, Т.М. Водолазская. 1989.
2. А.с. 1516918 (СССР). Устройство для рентгенографии материалов / Л.М. Родин, И.А. Рыжак. 1989.
3. Родин Л.М. Исследование формирования фазовой структуры медьцинк-алюминиевого катализатора синтеза метанола: Дис. канд. хим. наук. Северодонецк: ГосНИИметанолпроект, 1990.
4. Комова З.В., Зрелова ИЛ. II Катализ в промышленности. 2004, №4. С. 40.

УДК 681.5.09

ТИПОВЫЕ АРХИТЕКТУРЫ СИСТЕМ ПАЗ И ИХ СРАВНИТЕЛЬНАЯ ОЦЕНКА

Ляшенко А.И., Лопатин А.Г.

Новомосковский институт РХТУ им. Д.И. Менделеева
alexlyashenko@live.ru

Проведен сравнительный анализ известных архитектур систем ПАЗ. Выделены их основные преимущества и недостатки. Даны рекомендации по применению.

Ключевые слова: системы ПАЗ, опасный и безопасный отказ, резервирование, интенсивность отказов

TYPICAL ARCHITECTURES OF ESD SYSTEMS AND THEIR COMPARATIVE ASSESSMENT

Lyashenko A., Lopatin A.

Novomoskovsk Institute of D. Mendeleev University
of Chemical Technology of Russia

A comparative analysis of the well-known architectures of the ESD systems is carried out. Their main advantages and disadvantages are highlighted. Recommendations for use are given.

Keywords: ESD systems, dangerous and safe failure, redundancy, failure intensity

Ранее нами была отмечена важная роль при построении систем противоаварийной защиты (ПАЗ) логической архитектуры взаимодействия резервированных датчиков КИП, которая обладает многообразием в сравнении с остальными подсистемами контура безопасности ПАЗ, а также правильный выбор в этой архитектуре подходящих принципов измерений [1].

Рассмотрим наиболее распространенные архитектуры блокировок и сравним их.

При анализе алгоритмов блокировок систем ПАЗ будем использовать следующие понятия [2, 3]:

- «ложный или безопасный отказ» – приводит к ошибочному, но «безопасному» останову процесса.

Может быть детектируемым, обнаруживаемым системой самодиагностики датчика (короткое замыкание на выходе 4...20 мА непрерывного уровнемера, когда при токе больше 20 мА срабатывает уставка) и недетектируемым, не обнаруживаемым системой самодиагностики

датчика (отказ сигнализатора уровня с выходным сигналом 8/16 мА, который приводит к появлению выходного сигнала 8 мА, инициализирующего ложное срабатывание системы ПАЗ).

- «опасный отказ» – приводит к потере функциональной безопасности системы, т.е. в случае реальной аварийной ситуации система ПАЗ не срабатывает в нужный момент.

Может быть детектируемым, обнаруживаемым системой самодиагностики датчика (выход из строя диафрагмы датчика давления, когда возможно получение правдоподобных результатов измерений, но система самодиагностики обнаруживает отказ и выдает аварийный сигнал) и недетектируемым или скрытым, не обнаруживаемым системой самодиагностики датчика (когда выходной сигнал непрерывного датчика «застывает» между 4 и 20 мА, в связи с чем система безопасности не отвечает и не выдает сообщения об ошибке, выявить такой тип отказа можно только после деблокировки и последующего тестирования).

Архитектура ПАЗ «1001».

Система является нерезервированной, т.к. задействован один канал измерения с одним датчиком и, как следствие, небезопасной. В этом случае любой опасный отказ датчика приводит к «несрабатыванию» системы ПАЗ в случае реальной аварии.

Обозначим интенсивность безопасных отказов в течении определенного периода как λ_s , а интенсивность опасных отказов в течении определенного периода как λ_d . Тогда для блокировки «1001» получим

$$\lambda_{1001}^{БП} = \lambda_s,$$

$$\lambda_{1001}^{ОП} = \lambda_d.$$

Архитектура ПАЗ «1002».

По сравнению с предыдущей архитектурой, каналы измерения дублированы. Система ПАЗ сработает при достижении уставки по одному из датчиков. Т.е. взаимодействие датчиков осуществляется по логике «ИЛИ» (рисунок 1).

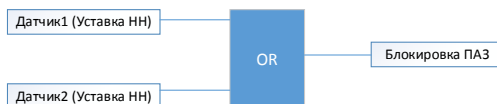


Рис. 1. Типовой алгоритм блокировки «1002»

Т.к. число каналов увеличивается в два раза, и каждый из них может остановить процесс, то и интенсивность ложных отказов при этом увеличивается вдвое

$$\lambda_{\text{Л}}^{\text{1001}} = 2 \cdot \lambda_{\text{Л}}$$

Но интенсивность опасных отказов будет мала, т.к. опасный отказ для такой системы произойдет в случае, когда в обоих каналах одновременно произойдут опасные отказы

$$\lambda_{\text{О}}^{\text{1001}} = \lambda_{\text{О}} \cdot \lambda_{\text{О}} = \lambda_{\text{О}}^2$$

Данная архитектура отличается высокой степенью безопасности процесса, но имеет в два раза большую интенсивность ложных срабатываний по сравнению с архитектурой «1001».

Архитектура ПАЗ «2002».

Каналы измерения также задублированы. Только система ПАЗ срабатывает при одновременном достижении уставки по обоим датчикам. Т.е. взаимодействие датчиков осуществляется по логике «И» (рисунок 2).



Рис. 2. Типовой алгоритм блокировки «2002»

Интенсивность ложных отказов будет мала, т.к. ложное срабатывание системы ПАЗ произойдет в случае, когда в обоих каналах одновременно произойдет безопасный отказ

$$\lambda_{\text{Л}}^{\text{2002}} = \lambda_{\text{Л}} \cdot \lambda_{\text{Л}} = \lambda_{\text{Л}}^2$$

Но интенсивность опасных отказов возрастает вдвое, т.к. число каналов увеличивается в два раза, и опасный отказ для такой системы произойдет в случае, когда произойдет опасный отказ в одном из каналов

$$\lambda_{\text{О}}^{\text{2002}} = 2 \cdot \lambda_{\text{О}}$$

Данная архитектура минимизирует число ложных срабатываний системы ПАЗ, но отличается низкой степенью безопасности процесса. По безопасности уступает даже нерезервированной системе с архитектурой «1001» в два раза.

Архитектура ПАЗ «1003».

Резервирование достигается троированием каналов измерения. Система ПАЗ сработает при достижении уставки по одному из датчи-

ков. Т.е. взаимодействие датчиков осуществляется по логике «ИЛИ» (рисунок 3).

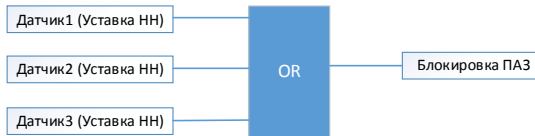


Рис. 3. Типовой алгоритм блокировки «1oo3»

Т.к. число каналов увеличивается в три раза, и каждый из них может остановить процесс, то и интенсивность ложных отказов при этом увеличивается втрое

$$\lambda_{\text{Л}}^{1oo3} = 3 \cdot \lambda_{\text{Л}}$$

Но интенсивность опасных отказов будет очень мала, т.к. опасный отказ для такой системы произойдет в случае, когда во всех трех каналах одновременно произойдут опасные отказы

$$\lambda_{\text{О}}^{1oo3} = \lambda_{\text{О}} \cdot \lambda_{\text{О}} \cdot \lambda_{\text{О}} = \lambda_{\text{О}}^3$$

Данная архитектура отличается сверхвысокой степенью безопасности процесса, но имеет в три раза большую интенсивность ложных срабатываний по сравнению с архитектурой «1oo1».

Архитектура ПАЗ «2oo3».

Резервирование достигается также троированием каналов измерения, за исключением того, что данная схема является мажоритарной. Т.е. логика срабатывания системы ПАЗ основана на «голосовании» датчиков по принципу большинства (рисунок 4).

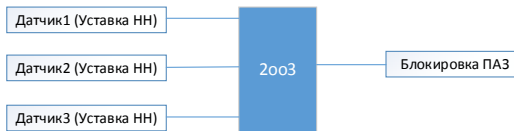


Рис. 4. Типовой алгоритм блокировки «2oo3»

Число каналов измерения увеличивается в три раза, но остановить процесс может не каждый из них, а в следующих сочетаниях (Датчик1 и Датчик2) или (Датчик1 и Датчик3) или (Датчик2 и Датчик3). Поэтому для оценки интенсивности ложных отказов логично ориентироваться на схему «2oo2», домножив ее на число возможных комбинаций при голосовании датчиков, т.е.

$$\lambda_{\text{Л}}^{2oo3} = 3 \cdot \lambda_{\text{Л}}^{2oo2} = 3 \cdot \lambda_{\text{Л}}^2$$

А для оценки интенсивности опасных отказов логично ориентироваться на схему «1002», также домножив ее на число возможных комбинаций при голосовании, т.е.

$$\lambda_{2}^{2 \cdot 3} = 3 \cdot \lambda_{2}^{1002} = 3 \cdot \lambda_{2}^{1}$$

Данная архитектура считается удовлетворительной для обоих видов отказов. По безопасности процесса уступает схеме «1002» в три раза, но при этом имеет меньшую интенсивность ложных срабатываний.

Сведем показатели надежности рассмотренных блокировок ПАЗ в таблицу 1.

Таблица 1. Сравнительная оценка интенсивности отказов типовых блокировок

Блокировка	Безопасный отказ	Опасный отказ
«1001»	λ_{Σ}	$\lambda_{\text{д}}$
«1002»	$2 \cdot \lambda_{\Sigma}$	$\lambda_{\text{д}}^2$
«2002»	λ_{Σ}^2	$2 \cdot \lambda_{\text{д}}$
«1003»	$3 \cdot \lambda_{\Sigma}$	$\lambda_{\text{д}}^3$
«2003»	$3 \cdot \lambda_{\Sigma}^2$	$3 \cdot \lambda_{\text{д}}^2$

Анализ табл.1 показывает, что самой безопасной выступает блокировка «1003», но по ложным отказам она самая ненадежная, а это вызывает простой оборудования. При этом система становится «дорогой», т.к. требует большее число врезок в процесс.

Блокировка «2002» выигрывает у всех по интенсивности ложных отказов. А так как большая часть ложных отказов на производстве приходится именно на датчики, то данная схема представляется актуальной. Но высокая интенсивность опасных отказов делает ее самой небезопасной.

Блокировка «1002» является сбалансированной в плане безопасности и дороговизны. Но достаточно высокая интенсивность ложных отказов и сопутствующий экономический простой оборудования вызывают вопросы.

Блокировка «2003» обеспечивает неплохие показатели для обоих типов отказов. По интенсивности опасных отказов уступает архитектуре «1002» в три раза, а по интенсивности ложных отказов уступает лишь схеме «2002». Считается дорогой из-за тройного резервирования каналов. Достоинством блокировки является способность «деградации» (перехода) исходной схемы резервирования к другой при отказе одного из датчиков и понижении уровня безопасности. Например, возможна схема деградации $2003 \rightarrow 1002 \rightarrow 1001$ или $2003 \rightarrow 2002 \rightarrow 1001$.

Выбор архитектур «1003» и «2003» оправдан при использовании «неинтеллектуальных» датчиков без систем самодиагностики, таких как термодары, термометры сопротивления, дискретные датчики. С позиции безопасности ведения технологического процесса на химически опасном производственном объекте приоритетом обладает архитектура «1002».

Список литературы

1. Ляшенко А.И., Лопатин А.Г. О роли систем ПАЗ в составе АСУ ТП на химически опасных производственных объектах // Всероссийская научно-техническая конференция Проблемы Науки. – Технические науки. – ФГБОУ ВО РХТУ им. Д.И. Менделеева, Новомосковский институт (филиал) Новомосковск, 2021. – С. 120–123.
2. ГОСТ Р МЭК 61508-2012. Функциональная безопасность систем электрических, электронных, программируемых электронных, связанных с безопасностью. Часть 6.
3. Громаков Е.И., Зебзеев А.Г. Проектирование автоматических систем управления технологической безопасностью: учебное пособие / Е.И. Громаков, А.Г. Зебзеев; Томский политехнический университет. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2019. – 173 с.

УДК 661.53

МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ РЕАКТОР СИНТЕЗА МЕТАНОЛА С ДВИЖУЩИМСЯ СЛОЕМ КАТАЛИЗАТОРА

Мещеряков Г.В.

Новомосковский институт РХТУ им. Д.И. Менделеева

k_fund@nirhtu.ru

В статье приведена схема реактора синтеза метанола с движущимся слоем катализатора, описан порядок работы такого реактора, представлена математическая модель

Ключевые слова: метанол, реактор, синтез-газ, лифт- эффект, математическая модель.

MATHEMATICAL MODEL METHANOL SYNTHESIS REACTOR WITH A MOVING CATALYST LAYER

Meshcheryakov G.V.

Novomoskovsk Institute of D. Mendeleev University of

Chemical Technology of Russia

The article presents a diagram of a methanol synthesis reactor with a moving catalyst layer, describes the operating procedure of such a reactor, and presents a mathematical model

Keywords: methanol, reactor, synthesis gas, elevator effect, mathematical model.

Упрощенная схема реактора синтеза метанола с движущимся слоем катализатора[1] приведена на рис. 1.

Синтез-газ и катализатор движутся по реактору сверху вниз. Температуры синтез-газа и катализатора в верхней части реактора одинаковы и равны 190–215 °С. Скорость движения катализатора выбирается такой, чтобы температура катализатора на выходе из реактора не превышала 260–270 °С. катализатор выводится из реактора через холодильник 3, где он охлаждается холодным синтез-газом до температуры 230–240 °С, синтез-газ при этом нагревается до температуры 150–180 °С.

Далее катализатор по транспортной трубе 4 доставляется за счет лифт-эффекта на вход реактора синтез-газом. При движении по транспортной трубе температура газа и катализатора выравнивается. Если синтез-газа для создания лифт-эффекта больше, чем требуется для синтеза метанола, то избыток синтез-газа выводится через штуцер 6 и подается в холодильник, где синтез-газ остывает до температуры ис-

ходного синтез-газа и подается на вход реактора. Если расход синтез-газа в транспортной трубе меньше, чем требуется для синтеза, то нехватку восполняют подачей синтез-газа через штуцер 7.

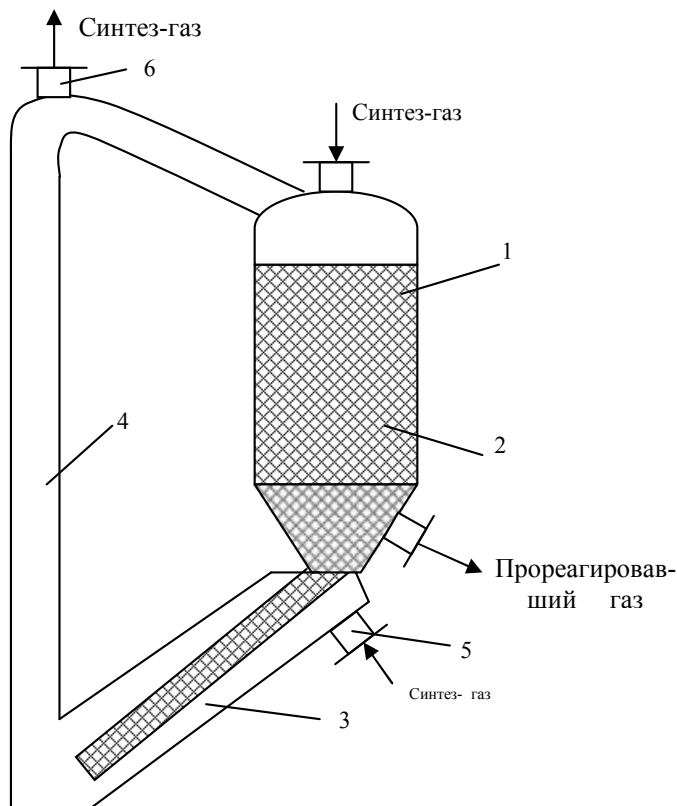


Рис. 1. Схема реактора синтеза метанола с движущимся слоем катализатора:
1 – реактор; 2 – катализатор; 3 – холодильник; 4 – транспортная труба; 5 – штуцер для подачи холодного синтез-газа; 6 – штуцер для отвода избыточного синтез-газа; 7 – штуцер для подачи недостающего синтез-газа.

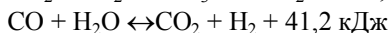
Математическая модель реактора синтеза метанола с движущимся слоем катализатора .

При составлении математического описания слоя катализатора принимаются следующие допущения:

1. Для описания гидродинамики потока синтез-газа принята модель идеального вытеснения.
2. Слой катализатора адиабатичен.

3. Слой катализатора рассматривается как квазигомогенная среда.
4. Давление в слое принимается постоянным.
5. Активность катализатора постоянна.

В слое катализатора протекают реакции



Выражение для скоростей реакций имеет вид:

$$r_1 = \frac{K_1 P_{\text{CO}_2} (1 - P_{\text{CH}_3\text{OH}} \cdot P_{\text{H}_2\text{O}} / K_{\text{R}} P_{\text{CO}_2} P_{\text{H}_2}^3)}{(1 + K_3 P_{\text{H}_2\text{O}} / P_{\text{H}_2} + \sqrt{K_4 P_{\text{H}_2} + K_5 P_{\text{H}_2\text{O}}})^3}$$

$$r_2 = \frac{K_2 P_{\text{CO}_2} P [1 - K_{\text{P}_2} \cdot (P_{\text{H}_2\text{O}} \cdot P_{\text{CO}} / P_{\text{CO}_2} P_{\text{H}_2})]}{(1 + K_3 P_{\text{H}_2\text{O}} / P_{\text{H}_2} + \sqrt{K_4 P_{\text{H}_2} + K_5 P_{\text{H}_2\text{O}}})^3},$$

где P_{CO_2} , P_{H_2} , $P_{\text{CH}_3\text{OH}}$, $P_{\text{H}_2\text{O}}$, P_{CO} – парциальные давления соответствующих компонентов.

Константы скоростей реакций имеют вид:

$$K_1 = 1,07 \exp(-36696/RT);$$

$$K_2 = 1,65 \exp(-94765/RT);$$

$$K_3 = 3453,38;$$

$$K_4 = (0,499 \exp(-17197/RT))^2;$$

$$K_5 = 6,62 \cdot 10^{-11} \exp(-124119/RT),$$

где R – универсальная газовая постоянная, T – температура газовой смеси.

Константы равновесия

$$\ln K_{p_1} = \frac{7051,8}{T} - 233661,6$$

$$\ln K_{p_2}^{-1} = -\frac{4768}{T} + 4,667$$

Система уравнений, описывающая процессы, протекающие в слое катализатора:

$$\frac{d(G_{c.e.} \cdot y_{\text{CH}_3\text{OH}})}{dl} = \frac{m_k}{L} r_1$$

$$\frac{d(G_{c.e.} \cdot y_{\text{CO}_2})}{dl} = -\frac{m_k}{L} r_2$$

$$\frac{d(G_{c.e.} \cdot y_{\text{CO}})}{dl} = -\frac{m_k}{L} r_1 + \frac{m_k}{L} r_2$$

$$\frac{d(G_{c.z.} \cdot y_{H_2})}{dl} = \frac{3m_k}{L} r_1 + \frac{m_k}{L} r_2$$

$$\frac{d(G_{c.z.} \cdot y_{H_2O})}{dl} = \frac{m_k}{L} r_1 - \frac{m_k}{L} r_2$$

$$\frac{d(G_{c.z.} \cdot \rho_{c.z.} \cdot c_{pc.z.} \cdot T + G_k \cdot c_{p.k} T)}{dl} = G_{c.z.} \left(q_1 \frac{m_k}{L} r_1 + q_2 \frac{m_k}{L} r_2 \right)$$

$$\frac{dG_{c.z.}}{dl} = -2 \frac{m_k}{L} r_1$$

С граничными условиями: $Y_{CH_3OH}(0) = Y_{CH_3OH}^0$; $Y_{CO}(0) = Y_{CO}^0$;

$Y_{CO_2}(0) = Y_{CO_2}^0$; $Y_{H_2}(0) = Y_{H_2}^0$; $Y_{H_2O}(0) = Y_{H_2O}^0$; $G_{c.z.}(0) = G_{c.z.}^0$;

$T(0) = T^0$,

где $G_{c.z.}$ – расход синтез-газа, м³/с; G_k – расход катализатора, кг/с; $\rho_{c.z.}$ – плотность синтез-газа, кг/м³; q_1 и q_2 – тепловой эффект реакций, кДж/моль; T – температура в слое катализатора, К, C_p – теплоемкость синтез-газа, кДж/моль·К, $C_{p.k}$ – теплоемкость катализатора, кДж/моль·К; y_i – концентрация i – го компонента, мольная доля; y_i^0 – концентрация i – го компонента на входе в слой катализатора, мольная доля; T_0 – температура синтез-газа и катализатора на входе в слой, К; $G_{c.z.}^0$ – расход синтез-газа на входе в слой, м³/с.

Для расчета систем уравнений математической модели реактора были использованы стандартные методы решения системы нелинейных дифференциальных уравнений [2,3].

Список литературы

1. Мещеряков Г.В., Комиссаров Ю.А. Реактор синтеза метанола с движущимся слоем катализатора: сб. труд. / МНПК. Астрахань. 2010. Т.1. С. 205 – 208.
2. Кук Д., Бейз Г. Компьютерная математика. М.: Наука, 1990. 394 с.
3. Пасконов В.И. Численное моделирование процессов тепло- и массообмена. М.: Наука, 1984. 288 с.

УДК 547

ПИРОЛИЗ, ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ТЕХНОЛОГИИ ПЕРЕРАБОТКИ НЕЛИКВИДНЫХ ПОЛИМЕРОВ

Корзиенко Н.И., Маклаков С.А., Лебедев К.С.

Новомосковский институт РХТУ им. Д.И. Менделеева

nikitakorzienko@yandex.ru

В работе рассмотрена история пиролиза на примере развития технологии переработки неликвидных полимерных материалов, применение данного метода в разных отраслях промышленности. Обращено внимание на современные достижения и перспективы развития работ в этом направлении научных исследований.

Ключевые слова: история развития пиролиза, технологии переработки неликвидных полимерных материалов.

PYROLYSIS, PROSPECTS FOR THE DEVELOPMENT OF ILLIQUID POLYMER PROCESSING TECHNOLOGY

Kozienko N.I., Maklakov S.A., Lebedev K.S.

Novomoskovsk Institute of D. Mendeleev University

of Chemical Technology of Russia

The paper considers the history of pyrolysis on the example of the development of technology for processing illiquid polymeric materials, the application of this method in various industries. Attention is drawn to modern achievements and prospects for the development of work in this direction of scientific research.

Keywords: history of pyrolysis development, technologies of processing of illiquid polymer materials.

Пиролиз – термическая деструкция органических и некоторых неорганических веществ без контакта с окружающей средой, т.е. с кислородом воздуха [1].

В свою очередь пиролиз делится на 3 вида:

Низкотемпературный – диапазон (450-5500С). Для данного вида характерны большой выход жидких и твердых соединений, низкое образование газа с высокой температурой сгорания.

Среднетемпературный – диапазон (600-8000С). Дает выход большого количества газа с меньшей температурой сгорания и меньшего жидкого и твердого остатка.

Высокотемпературный – диапазон (900-10500С). Минимальный выход жидких и твердых продуктов. Высокий выход газа с низкой температурой сгорания.

Технология пиролиза применяется в химической промышленности порядка 1000 лет. В 13 веке способом сухой перегонки сернокислого железа получали концентрированную серную кислоту [2], в 19 веке высокотемпературный пиролиз или коксование применялось для получения кокса. До начала 20 века при помощи пиролиза из ацетата кальция синтезировали ацетон [3], С развитием технологий глубокой переработки нефти методом пиролиза стали получать легкие углеводороды из тяжелых, например, получение этан-этиленовой фракции из прямогонного бензина.

В первой половине 20 века были заложены основы в технологии производств полимеров и пластических масс, уже к 60-м годам ситуация с полимерными отходами, а точнее с отходами неликвидных автомобильных покрышек стала обостряться, именно в это время впервые пиролиз был применен как способ переработки отслуживших свой срок полимеров [4].

На рубеже 20-21 веков увеличилось количество полимерных отходов в твердо-бытовых отходах и произошел так называемый бум по переработки бытового полимерного мусора. Именно в этот период были разработаны и внедрены перспективные технологии переработки полимеров.

В 2018 году разработан и запатентован [5] способ переработки отходов из резинотехнических и полимерных материалов. Техническим результатом является оптимизация процесса переработки отходов из резинотехнических и полимерных материалов, исключающая перерасход энергоресурсов и обеспечивающая полную переработку отходов. Способ переработки отходов включал загрузку отходов в реактор, нагрев реактора до температуры деструкции отходов, пиролиз отходов в свинец содержащем металлическом расплаве с отводом газообразных продуктов переработки и их конденсацией с разделением на несколько фракций и последующую выгрузку твердых продуктов переработки. Способ осуществляли с учетом соотношения масс загружаемых отходов и свинец содержащего металлического расплава, удельных теплоемкостей перерабатываемых отходов и свинец содержащего металлического расплава, температур переработки отходов и загружаемых отходов, минимальной температуры свинец содержащего металлического расплава. Переработку производят в течение времени с учетом массы загружаемых отходов, удельной теплоемкости перерабатываемых отходов, температур переработки отходов и загружаемых отходов, ко-

эффекта теплопередачи, площади теплообмена и минимальной температуры свинец содержащего металлического расплава.

В диссертации 2007 года [6] на степень бакалавра приводится способ переработки вторичного полиэтилена. В данной работе описан некаталитический пиролиз и каталитический крекинг пластмассовых отходов на полезные углеводороды бензинового ряда. В условиях пиролиза и крекинга пластмассовые отходы могут быть разложены на три фракции: газовую, жидкую и твердую. Здесь главным соображением является извлечение жидких продуктов, которые состоят из углеводородов с более высокой температурой кипения. В данном исследовании отходы пластмасс, состоящие из полиэтилена высокой плотности (ПНД), подвергались пиролизу. Пиролиз, по-видимому, является методом, который способен уменьшить объемные, высоко загрязняющие промышленные отходы при производстве энергии и/или ценных химических соединений. При пиролизе пластмассовых отходов образуется целый спектр углеводородов, включая парафины, олефины, нафталины и ароматические вещества. Каталитическим крекингом можно получить больше ароматических углеводородов и нафтенов в диапазоне C₆-C₈, которые являются ценными углеводородами бензинового ряда. Для каталитического крекинга использовались различные катализаторы, такие как оксид кремния, модерн и активированный уголь. Катализаторы использовали в различных соотношениях с сырьем, чтобы определить оптимальный диапазон, в котором происходит максимальный выход. Выход жидкого продукта во всех случаях составляет около 60%. При термическом пиролизе полученный продукт затвердевает, но при каталитическом крекинге можно получить хороший жидкий продукт, который можно использовать в качестве топлива. Это приложение далее комбинируется с технологиями сбора, классификации и предварительной обработки муниципальных пластмассовых отходов на переднем конце и очистки продукта и тестирования на заднем конце для определения свойств различных полученных продуктов.

В 2013 году разработан и запатентован [7] способ каталитического пиролиза отходов полиэтилентерефталата с получением бензойной кислоты. Сущность изобретения относится к способу каталитического пиролиза отходов полиэтилентерефталата с получением бензойной кислоты. Способ включал нагрев смеси измельченных отходов полиэтилентерефталата и катализатора, конденсацию образующейся бензойной кислоты и ее последующее выделение. Нагрев осуществляли при атмосферном давлении, без доступа кислорода воздуха, при температуре 250-350°C в течение 1 часа 20 минут. В качестве катализатора используют ацетилацетонатный комплекс железа(III). Технический

результат - утилизация отходов полиэтилентерефталата, позволяющая улучшить экологическую обстановку в регионе, получение бензойной кислоты, снижения энергетических затрат за счет снижения температуры пиролиза полиэтилентерефталата.

В 2013 году запатентован [8] способ переработки вторичного полиэтилена, основная цель которого заключалась в переработки отходов полимеров низкотемпературным пиролизом для производства смазочных материалов. Сущность изобретения: способ переработки включал измельчение вторичного полиэтилена. После измельчения полиэтилен подвергался фракционированию в кипящем растворителе на растворимую золь - и нерастворимую гель-фракции с разделением и промывкой продуктов фракционирования, после чего проводили низкотемпературный пиролиз в вакууме отдельно для каждой фракции.

В 2011 году разработан и запатентован [9] способ термической переработки отходов пластмасс на основе полиолефиновых углеводов. Основная цель стояла в получении химических веществ и моторных топлив из отходов пластмасс. Задачей изобретения являлась разработка экологически безопасного способа переработки отходов пластмасс на основе полиолефиновых углеводов в легкокипящие до 200°C углеводородные продукты методом их термического разложения без доступа кислорода. В способе переработки отходов синтетических полимеров, включающем приготовление смеси перерабатываемых полимеров и вещества - инициатора свободных радикалов - , нагревание полученной смеси без доступа кислорода с последующим выделением жидких продуктов, согласно изобретению в качестве инициатора свободных радикалов используют гидролизный лигнин, взятый в количестве большем, чем 10-15% к массе перерабатываемых полимеров и процесс проводили до максимального выхода фракции легкокипящих углеводов.

В 2016 году разработан и запатентован [10] способ переработки органических полимерных отходов, путем каталитической деструкции с получением топлив или компонентов топлива. Способ переработки органических полимерных отходов включает ожижение измельченных полимеров, смешение с катализатором и термокаталитическую деструкцию реакционной смеси при нормальном атмосферном давлении, при этом в качестве катализатора использовали 2-этилгексаноат никеля (II) в виде 40-45%-ного раствора в бензоле, взятого в массовом соотношении отход: катализатор 1:0,03-0,06, а ожижение отходов и термокаталитическую деструкцию осуществляют путем нагрева реакционной массы до температуры 300-400°C при рециркуляции легких углеводов в течение 0,5-1,5 часа с последующим отгоном жидких

углеводородов. Технический результат заключается в упрощении технологического процесса переработки отходов полимеров.

Наши работы в области использования пиролитических методов переработки полимерных отходов показали обнадеживающие результаты в плане получения полезных в практическом отношении органических веществ [11,12].

Что касается перспектив развития химической технологии переработки неликвидных полимеров, то они могут развиваться по таким направлениям, как исследование особенностей пиролиза различных смесей полимеров, изучение механизмов реакций, поиск катализаторов целевого назначения для получения полезных в практическом отношении смесей и индивидуальных органических соединений, которые могут использоваться в качестве сырья для получения топлива, растворителей, химических реактивов и т.п.

Список литературы

1. Мухина Т. Н., Барабанов Н. Л., Бабаш С. Е. и др. Пиролиз углеводородного сырья/ М.: Химия, 1987, 240 с.
2. Ю.Д. Третьяков Неорганическая химия: В 3 т. М.: 2004. — 240 с. ISBN 5-7695-1446-9.
3. Травень В. Ф. Органическая химия: учебник для вузов; в 2 т. / В. Ф. Травень. -М.: 2004. — ISBN 5-94628-068-6.
4. Whittlnton Wiliam H. Method and apparatus for pyrolyzing polymers US3087922A.
5. Гулевский В. А.Ульянов В. В. Мельников В. П. и др. Способ переработки отходов из резинотехнических и полимерных материалов. Патент RU № 2672295. 2011.
6. Sarthak Das. Pyrolysis and catalytic cracking of municзнакамipal plastic waste for recovery of gasoline range hydrocarbons. 2007. <https://core.ac.uk/reader/53188820>
7. Папынов Е. К. Павлюшкевич К. Е., Шапкин Н.П. Способ каталитического пиролиза отходов полиэтилентерефталата с получением бензойной кислоты. Патент RU № 2433115. 2013.
8. Карнаухова Л.И., Пивоваров А.В., Гузева Л.И. и др. Способ переработки вторичного полиэтилена. Патент RU № 2534128. 2013.
9. Шарьпов В.И. Береговцова Н.Г. и др. Способ термической переработки отходов пластмасс на основе полиолефиновых углеводородов. Патент RU № 2216554. 2013.
10. Галмахматов Р.Н. Судакова О.М. Мустафин А.Г. Способ переработки органических полимерных отходов. RU2589155C1.

11. Костылева Е.И., Корзиенко Н.И., Лебедев К.С. Пиролиз полимерных отходов как способ получения полезных органических веществ./ Всероссийская научно-техническая конференция «Проблемы науки» Материалы конференции. Химия и химическая технология /ФГБОУ ВО РХТУ им. Д.И. Менделеева, Новомосковский институт (филиал), Новомосковск, 2021.- С.90 -93.
12. Костылева Е.И., Корзиенко Н.И., Щукина И.А. Переработка вторичных полимеров методом пиролиза. ./ Всероссийская научно-техническая конференция «Проблемы науки» Материалы конференции. Часть 1. Химия и химическая технология /ФГБОУ ВО РХТУ им. Д.И. Менделеева, Новомосковский институт (филиал), Новомосковск, 2019.- С.176-178.

Секция 3. Перспективные композиционные и функциональные материалы, вопросы теории и практики

УДК 546.7 + 541.49

ПЕРСПЕКТИВНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ГЕТЕРОПОЛИОКСОМЕТАЛЛАТОВ С 3D-ЭЛЕМЕНТАМИ

Мороз Я.А., Лозинский Н.С.

Институт физико-органической химии и углехимии
им. Л.М. Литвиненко, г. Донецк
jaroslavchem@mail.ru

Систематизированы данные по методам исследования и основным направлениям в изучении свойств и применении полиоксометаллатов с 3d-элементами. Показана возможность получения перспективных материалов на их основе: катализаторов, гибридных материалов для разложения воды и производства водорода, фотоэлектрохимического производства электроэнергии, антиретровирусных препаратов и др. Результаты работы могут быть полезны при создании новых композиционных и функциональных материалов на основе полиоксометаллатов.

Ключевые слова: полиоксометаллаты, катализаторы, наноматериалы, гибридные материалы, медицина, биология.

PROMISING MATERIALS BASED ON HETEROPOLYOXOMETALLATES WITH 3D ELEMENTS

Moroz Y.A., Lozynskyy M.S.

L.M. Litvinenko Institute of Physical Organic
and Coal Chemistry, Donetsk

The data on research methods and the main directions in the study of the properties and application of polyoxometallates with 3d-elements are systematized. The possibility of obtaining promising materials based on them is shown: catalysts, hybrid materials for the decomposition of water and the production of hydrogen, photoelectrochemical production of electricity, antiretroviral drugs, etc. The results of the work will be useful in designing new composite and functional materials based on polyoxometallates.

Keywords: polyoxometallates, catalysts, nanomaterials, hybrid materials, medicine, biology.

Гетерополисоединения (или гетерополиоксометаллаты) с общей формулой $Kt_q[X_xM_mO_y] \cdot nH_2O$, М – вольфрам, молибден, ванадий,

ниобий, тантал или смесь этих элементов в самой высокой степени окисления (конфигурации d^1 , d^0), образуют отдельный класс комплексных соединений, имеющих характерные принципы их образования и строения, а также характерные им физико-химические свойства [1]. Гетерополиоксометаллаты привлекают внимание исследователей в области катализа, материаловедения, медицины и других разделов науки и техники, поскольку кислотные, окислительно-восстановительные, оптические, магнитные и другие свойства этих соединений могут целенаправленно конструироваться и контролироваться на молекулярном уровне [2–10].

Получение многих металлооксидных наноматериалов и органо-неорганических гибридных материалов с использованием различных неорганических систем, включая наночастицы, основано на первоначальном синтезе комплексов металлов с органическими лигандами как прекурсоров для последующей их термической обработки. Продукты их термолитиза представляют интерес в качестве катализаторов, сенсорных и магнитных материалов, керамики и т.д. [8]. Некоторые гетерополивольфрамометаллаты с 3d-элементами в координационной сфере являются прекурсорами для получения соединений со структурой пирохлора и гексагональной вольфрамовой бронзы [11]. На сегодня синтезировано несколько сотен гетерополиоксометаллатов, которые содержат в своем составе 3d-элементы и их количество постоянно увеличивается. Наличие 3d-элементов придает полиоксометаллатам дополнительные магнитные, оптические, каталитические и другие свойства. В данной работе представлены результаты по систематизации сведений по методам исследования и основным направлениям в изучении свойств и применении гетерополиоксометаллатов с 3d-элементами.

Методы исследования гетерополиоксометаллатов

Установление химического состава, строения и свойств соединений являются основными вопросами научных исследований полиоксометаллатных систем. Их сложность требует особых подходов к методам исследования и интерпретации полученных результатов. Использование рентгеноструктурного анализа для этого типа химических соединений безусловно сыграло главную роль в развитии их исследований и установлении структур изо- и гетерополианионов. Для получения достоверных результатов относительно химического состава и строения гетерополианионов необходимо использовать несколько независимых методов исследования. Проблема идентификации их структур осложняется еще и тем, что их строение в кристаллах и в растворах может

различаться, а в растворах может существовать равновесие между несколькими комплексами.

Основные методы, которые используют при исследовании гетерополисоединений:

- химический анализ кристаллических соединений;
- рентгенографические исследования;
- инфракрасная и электронная спектроскопия;
- ядерный магнитный и электронный парамагнитный резонанс;
- комплексный термический анализ;
- солевая криоскопия;
- полярография и вольтамперометрия;
- физико-химический анализ равновесий в растворах;
- высоковольтный электрофорез, ультрацентрифугирование и др.

Химический анализ

Химический анализ чистых перекристаллизованных гетерополисоединений является первым этапом установления их состава и позволяет определить соотношение основных химических элементов: Кт: X: M, то есть, внешних сферных катионов, комплексообразующих атомов и анионов. Однако существует достаточно много различных гетерополианионов, химический состав которых отличается незначительно, в пределах погрешности анализа. Например, содержание 3d-элемента в 11-вольфрамометаллатах и 12-вольфрамометаллатах отличается на 0,1% и не превышает погрешности объемных методов анализа 3d-элементов, что не позволяет по результатам только химического анализа установить соотношение X:M (1:11 или 1:12). Другими примерами таких проблемных ситуаций являются комплексы X:M = 1:6 и X:M = 2:11 или X:M = 1:9 и X:M = 2:18 или 2:17 и др.

Рентгенографические исследования

Дифракция рентгеновских лучей на кристаллических образцах гетерополисоединений дает возможность устанавливать строение гетерополианионов. Впервые для гетерополианионов это удалось сделать Кеггину в 1933 году, имея данные дифракции рентгеновских лучей на поликристаллических образцах $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Затем структура аниона Кеггина была многократно подтверждена и уточнена различными авторами путем исследования монокристаллов гетерополисоединений. Использование рентгеновской кристаллографии дает непосредственную информацию о расположении атомов, но получение и обработка такой информации требует наличия монокристаллов соединений, соответствующих инструментальных средств, методов расчетов и т.д. Часто используют метод рентгенофазового анализа поликристаллических образцов, который позволяет установить факт изострук-

турности гетерополисоединений, что вместе с аналогией других свойств и химического состава свидетельствует об аналогии их строения.

Инфракрасная спектроскопия

Инфракрасные (ИК) спектры поглощения содержат информацию о различных типах колебаний межатомных связей в гетерополианионах. Наиболее информативным интервалом инфракрасных спектров является диапазон $100\text{--}1100\text{ см}^{-1}$, в котором имеет место поглощение валентных колебаний связей металл–кислород. В целом, аналогия положения полос поглощения, их формы и относительной интенсивности ИК-спектров химических соединений является достаточно весомым аргументом идентичности их структур.

Для идентификации анионов синтезированных гетерополисоединений их ИК-спектры сравниваются с аналогичными спектрами известных гетерополианионов. Замена гетероатома или внешнесферных катионов может внести частичные изменения в положение некоторых полос поглощения или приведет к их расщеплению, но общий характер спектра при этом сохраняется. И наоборот, существенное изменение формы ИК-спектров гетерополисоединений свидетельствует об изменениях их строения или распаде гетерополианионов, что используется при изучении, например, их термической стабильности и т.д.

Электронная спектроскопия

Ионы 3d-элементов, имеющие частично заполненные d-оболочки, поглощают электромагнитные колебания в видимой части света и вследствие этого окрашены в различные цвета. Электронные спектры таких соединений дают информацию о координационном окружении лигандами 3d-элементов и степени их окисления. Так, например, по спектрам видимой части света и близкого ультрафиолета водных растворов гетерополивольфраматов со структурой аниона Кеггина, содержащих в своем составе кобальт(II), можно надежно определить место нахождения атомов кобальта (тетраэдр CoO_4 или октаэдр CoO_6): является он центральным комплексообразователем, входит в состав лигандной сферы вместо одного из атомов вольфрама или атомы кобальта находятся одновременно в двух позициях, т.е. $[\text{CoW}_{12}\text{O}_{40}]^{n-}$, $[\text{XW}_{11}\text{O}_{39}\text{Co}]^{m-}$, или $[\text{CoW}_{11}\text{O}_{39}\text{Co}]^{p-}$ и т.д.

Ядерный магнитный резонанс (ЯМР)

Атомные ядра химических элементов, входящих в состав гетерополисоединений, с нечетным общим числом протонов и нейтронов имеют квантовое число ядерного спина не равное нулю. Для таких элементов можно применять спектроскопию ядерного магнитного резонанса. В тех случаях, когда природное содержание этих изотопов низ-

кое, применяется обогащение гетерополисоединений необходимым изотопом, например, кислородом ^{17}O .

ЯМР высокого разрешения дает информацию о химических сдвигах атомов, входящих в структуру полиоксометаллатанионов, количество структурно неэквивалентных ядер в анионе, форме, интенсивности и ширине резонансных линий и т.д., что позволяет установить либо подтвердить структуру полианионов. В тоже время, наличие парамагнитных ионов 3d-элементов в составе комплексов ограничивает применение этого метода.

Другие методы исследования гетерополиоксометаллатов

Каждый из перечисленных ранее методов исследования гетерополиоксометаллатов дает свою, порой уникальную, информацию о строении и свойствах этих комплексов. Например, метод солевой криоскопии в расплаве $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ позволяет определить молекулярную массу и число частиц, образующихся в результате диссоциации соединений. При исследовании этим методом натриевых солей полиоксометаллатов, внешнесферные катионы натрия не вызывают понижение температуры кристаллизации растворителя $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$. Это позволяет надежно установить, является ли гетерополианион димерным или мономерным для таких вариантов, как X:M = 1:9 или 2:18; 1:6 или 2:11 т.д.

Для гетерополиоксометаллатов, содержащих парамагнитные центры (неспаренные электроны), применение электронного парамагнитного резонанса может дать информацию о симметрии и электронном строении парамагнитного атома металла в полиоксоанионе. Этот метод особо важен при изучении восстановленных форм полиоксометаллатов – гетерополисиней [1].

Использование комплексного термического анализа позволяет исследовать процессы дегидратации соединений, деструкции полиоксоанионов и кристаллизации продуктов их термоллиза. Эти сведения необходимы при изучении каталитических свойств гетерополисоединений в реакциях высокотемпературного гетерогенного катализа, электрофизических и других физико-химических свойств гетерополиоксометаллатов.

Анализ современных тенденций в исследовании свойств и применении полиоксометаллатов.

Современные тенденции в исследовании свойств и применении полиоксометаллатов приведены на рисунке 1. Традиционной областью применения полиоксометаллатов является химический анализ. Это обусловлено высокими коэффициентами поглощения в близкой ультрафиолетовой и видимой области спектра восстановленных форм ге-

терополиоксометаллатов, способностью Mo и W образовывать комплексы со многими элементами Периодической таблицы, быстрым достижением равновесных концентраций, хорошей экстракцией в органические растворители и т.д. Катализ – также классическая область использования этих соединений. Высокая активность и селективность катализаторов на основе полиоксометаллатов связана с их сильными кислотными свойствами ($pK < 0$) и высокими окислительно-восстановительными потенциалами, при этом они принимают, а затем отдают электроны без существенных изменений своей структуры. Эти свойства делают их привлекательными также в качестве ингибиторов окислительной и пленкообразующей коррозии металлов и сплавов [10].



Рис.1. Современные тенденции в исследовании свойств и применении полиоксометаллатов

Способность полиоксометаллатов образовывать осадки с катионными красителями привела к значительной патентной активности в отраслях промышленности, связанных с пигментами, красителями и тонерами для принтеров и т.д. По-прежнему существует необходимость в более эффективном контроле размера и распределения частиц по размерам, площади поверхности и качеству цвета, что достигается введением нерастворимых комплексов полиоксометаллатов с различными красителями [2].

Создано большое количество устройств и датчиков на основе мембран, которые используют высокую ионную проводимость полиоксометаллатов, их способность образовывать множество солей различными катионами и вступать в окислительно-восстановительные процессы в мягких условиях. Наиболее часто эти мембраны используются в се-

лективных электродах, в устройствах обнаружения газов, в твердотельных электрохромных устройствах, а также электрохимических ячейках и топливных элементах.

Каталитические свойства гетерополиоксометаллатов и продуктов их термолитза

Гетерополикислоты и их соли используются как катализаторы различных кислотно-основных, окислительно-восстановительных и других типов реакций. В присутствии ГПК в качестве гомо- или гетерогенных кислотных катализаторов протекают также и такие практически важные реакции, как алкилирование ароматических соединений олефинами, карбонилирование спиртов, синтез муравьиной кислоты из СО и воды, олигомеризация олефинов и т.д. (таблица). Число публикаций по этой теме быстро возрастает, увеличивается количество патентов по применению гетерополиоксисоединений в катализе [2–7].

Табл. Некоторые типы реакций, катализируемые гетерополиоксометаллатами и продуктами их термолитза

Состав катализаторов	Типы реакций, исходные соединения	Продукты реакции
1	2	3
$H_{3+n}[PMo_{12-n}V_nO_{40}]$	окисление H_2S , SO_2	S, H_2SO_4
$H_{3+n}[PMo_{12-n}V_nO_{40}]$	окисление меркаптанов	R_2SO , R_2SO_2 сульфоксиды, сульфоны
$H_{3+n}[PMo_{12-n}V_nO_{40}]$	бромирование ароматических соединений (ArH):	ArBr
$K_5[CoW_{12}O_{40}]$, $H_{3+n}[PMo_{12-n}V_nO_{40}]$	окисление метилбензолов	альдегиды, спирты, диарилметаны
$Na_3[PMo_{12}O_{40}]$	эпоксилирование олефинов гидроперекисями	эпокси соединения
$H_3[PM_{12-n}W_nO_{40}]$, $PdSO_4$	Окисление олефинов	кетоны, альдегиды
$H_4SiW_{12}O_{40}$, $NaH_3SiW_{12}O_{40}$	гидратация и этерификация олефинов	спирты, эфиры
$H_3[PMo_{12}O_{40}]$. $H_3[PW_{12}O_{40}]$	разложение гидроперекисей алкилбензолов	фенол, ацетон
$H_3[PMo_{12}O_{40}]$. $H_3[PW_{12}O_{40}]$, $H_4[SiW_{12}O_{40}]$	алкоголиз эпоксидов	оксиэфиры

1	2	3
$H_3[PMo_{12}O_{40}]$, $H_4[SiMo_{12}O_{40}]$ и их Cu- и Cs-соли	окисление метакро- леина	метакриловая кислота
$H_3[PW_{12}O_{40}]$	гидратация пропилен- на	ацетон
$H_3[PW_{12}O_{40}]$	конверсия метанола	смесь углеводородов C_1-C_7
$H_4[SiW_{12}O_{40}]$	алкилирование бен- зола пропиленом	изопропилбензол
$[X(OH)_6Mo_6O_{18}]^{n-}$ (X = Co, Ni, Mn, Zn), $[Co_2Mo_{10}O_{38}H_4]^{6-}$	гидрообессери- вание дизельных топлив	бифенил, циклогек- силбензил, дицикло- гексил
$H_{3+n}[PMo_{12-n}V_nO_{40}]$ $H_3[PMo_{12}O_{40}]$, $H_4[SiMo_{12}O_{40}]$	гидрообессерива- ние углеводородов	очищенное углево- дородное сырье
$Ni_{x+y/2}[PW_{11-y}O_{39-5/2y}]$ $Ni_{x+y/2}[SiW_{11-y}O_{39-5/2y}]$	гидрокрекинг	углеводороды
$K_m[X_2W_{11}O_{39}(H_2O)]$, X – Fe^{3+} , Co^{2+} , Zn^{2+}	изопропиловый спирт	ацетон
$H_3[PM_{12-n}W_nO_{40}]$, Pd(II)	сочетание этилена и ароматических со- единений	стирол и другие ари- лэтилены

Перспективным направлением применения гетерополисоединений в гетерогенном катализе является их использование для приготовления катализаторов заданного состава. При этом компоненты катализатора могут быть включены в состав гетерополикомплекса в виде лигандов, центральных атомов или внешнесферных катионов. Данный метод имеет существенные преимущества перед последовательным нанесением компонентов на основу катализатора – носитель с высокоразвитой поверхностью. Он уменьшает число стадий в процессе приготовления катализатора и обеспечивает смешение компонентов на уровне наноразмерных частиц (вплоть до смесей на молекулярном уровне), начиная с гетерополикомплекса, что сделать другими методами намного сложнее или вовсе невозможно [4, 5].

Дальнейшее развитие химии полиоксометаллатов связано с исследованиями в области фотокаталитических процессов с участием этого типа соединений. Полиоксометаллаты, как известно, светочувствительны в ближней ультрафиолетовой и видимой области спектра в

присутствии различных органических соединений, в результате чего происходит многоэлектронное их восстановление с сопутствующим окислением органических соединений. Эти свойства являются основой для использования этих соединений в процессах фотокаталитического окисления органических соединений, разложения воды и производства водорода, фотоэлектрохимического производства электроэнергии и др. Изучены процессы фотокаталитического разложения воды и фотохимического выделения водорода с участием вольфрамометаллатов с 3d-элементами в координационной сфере для полианионов типа Кеггина: $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})(\text{XW}_{11}\text{O}_{39})] \cdot n \text{H}_2\text{O}$ ($\text{X} = \text{Si}, \text{Ge}, \text{P}$). Многие гетерополианионы успешно были испытаны в качестве катализаторов фотокаталитического окисления воды, например, гетерополианионы типа Кеггина, содержащие ионы переходных металлов Co , Ni , Ru и Mn , в т.ч., $[\text{Co}_4(\text{H}_2\text{O})_2(\alpha\text{-PW}_9\text{O}_{34})_2]^{10-}$ и $[\text{Ru}_4\text{O}_5(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_4(\gamma\text{-PW}_{10}\text{O}_{36})_2]^{10-}$ и др. Полиоксометаллаты показали многообещающие результаты в качестве катализаторов в процессах искусственного фотосинтеза, которые являются основой для разработки новых альтернативных возобновляемых источников энергии [7].

Гетерополиоксометаллаты в медицине и фармакологии

Перспективным разделом химии полиоксометаллатов являются исследования по их применению в биологии, медицине и фармакологии, в том числе по противоопухолевой активности, анти-ВИЧ химиотерапии, антиретровирусной фармакологии и др. Установлено, что полиоксометаллаты являются новым типом ингибиторов специфического белка киназы, фермента, проявляющего высокую активность при ряде онкологических заболеваний. Эти соединения являются наиболее эффективными ингибиторами киназы из всех известных в настоящее время [3, 6, 9].

Перспективным интенсивно развивающимся направлением химии полиоксометаллатов, синтеза новых гетерополиосидиний, в том числе с 3d-элементами, является их использование как строительных блоков для получения наноразмерных молекулярных комплексов и координационных полимеров, химическое конструирование гомо- и гетероядерных полиоксометаллатных кластеров, содержащих органические и металлорганические соединения, создание новых технологий и прекурсоров для получения наноматериалов с участием полиоксометаллатов, исследование их свойств и возможностей применения в материаловедении, энергетике, биологии, медицине и фармакологии.

Список литературы

1. Pope M.T. Heteropoly and Isopoly Oxometallates. Berlin: Springer-Verlag, 1983. 180 p.

2. Katsoulis D.E. A Survey of Applications of Polyoxometalates // *Chemical Reviews*. 1998. Vol. 98. № 1. P. 359–387.
3. Roy S., Crans D.C., Parac-Vogt T.N., eds. *Polyoxometalates in Catalysis, Biology, Energy and Materials Science*. Lausanne: Frontiers Media SA, 2019. 224 p.
4. Kozhevnikov I.V. *Catalysis by Polyoxometalates*. Chichester: John Wiley, 2002. 202 p.
5. Чередниченко Л.А., Мороз Я.А. Исследование каталитических свойств гетерополивольфрамов с 3d-элементами и продуктов их термолитиза // *Кинетика и катализ*. 2018. Т. 59. № 5. С. 560–565. <https://doi.org/10.1134/S0453881118050039>
6. Pope M.T., Muller A., eds. *Polyoxometalates: from Platonic Solids to Anti-retroviral Activity*. Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, 1994. 412 p.
7. Allmen Kim D. *Synthetic and structural studies of polyoxometalates as versatile all-inorganic catalysts*. Dissertation Zur Erlangung der naturwissenschaftlichen Doktorwürde. University of Zurich, 2016. 278 p. <https://www.ZORA134914.pdf>.
8. Помогайло А.Д., Джардималиева Г.И. *Металлополимерные гибридные наноккомпозиты*. М.: Наука, 2015. 494 с.
9. Prudent R. Moudadel V., Laudet B. et al. Identification of Polyoxometalates as Nanomolar Noncompetitive Inhibitors of Protein Kinase CK2 // *Chemistry and Biology*. 2008. Vol. 15. N 7. P. 682–692.
10. Sruthi G., Shakeela K., Shanmugam R., Ranga Rao G. The corrosion inhibition of stainless steel by ferrocene-polyoxometalate hybrid molecular materials – experimental and first principles studies // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2020. Vol. 22. P. 3329–3344.
11. Мороз Я.А., Лозинский Н.С., Лопанов А.Н., Чебышев К.А. Низкотемпературный синтез соединений со структурой пирохлора и гексагональной вольфрамовой бронзы из гетерополиоксометаллатов // *Неорган. материалы*. 2021. Т. 57. № 8. С. 878–885. <https://doi.org/10.31857/S0002337X21080224>

УДК 541

**ВЛИЯНИЕ ФОРМЫ ВИБРОЭЛЕМЕНТА И ЯЧЕЙКИ НА
СМАЧИВАЕМОСТЬ МАТЕРИАЛА МЕЖФАЗНЫХ
ОБРАЗОВАНИЙ В СИСТЕМЕ ЖИДКОСТЬ - ЖИДКОСТЬ**

Голубина Е.Н., Кизим Н.Ф., Пряхина Н.А.

Новомосковский институт РХТУ им. Д.И. Менделеева
Elena-Golubina@mail.ru

Изучена смачивающая способность материала межфазных образований, перенесенного на стеклянную пластинку, полученного методом межфазного синтеза в системе 0,1 М водный раствор HoCl_3 / 0,05 М раствор Д2ЭГФК при локальном колебательном воздействии при синтезе на динамический межфазный слой. Установлено, что на смачиваемость материала оказывает влияние форма экспериментальной ячейки и виброэлемента, его положение в ячейке. Показано, что изменение краевого угла связано с изменением гидродинамической обстановки в динамическом межфазном слое системы и вызвано взаимодействием колебаний. Установлена зависимость между краевым углом и долей кристалличности формирующегося материала.

Ключевые слова: межфазный синтез, материал межфазных образований, кристалличность, краевой угол, смачиваемость, колебательное воздействие, резонансная частота, спонтанная поверхностная конвекция.

**INFLUENCE OF THE FORM OF THE VIBROELEMENT AND THE
CELL ON WETTABILITY OF THE MATERIAL INTERFACIAL
FORMATIONS IN THE SYSTEM LIQUID – LIQUID**

Golubina E.N., Kizim N.F., Pryakhina N.A.

Novomoskovsk Institute of D. Mendeleev University of
Chemical Technology of Russia

The wetting ability of the material of interfacial formations transferred to a glass plate, obtained by the method of interfacial synthesis in the system 0.1 M aqueous solution of HoCl_3 / 0.05 M solution of D2EHFA, was studied under local vibration at the dynamic interfacial layer during synthesis. It has been established that the wettability of the material is influenced by the shape of the experimental cell and vibroelement, its position in the cell. It is shown that a change in the contact angle is associated with a change in the hydrodynamic situation in the dynamic interfacial layer of the system and is caused by the interaction of oscillations. The relationship between the contact angle and the proportion of crystallinity of the formed material has been established.

Key words: interfacial synthesis, material of interfacial formations, crystallinity, contact angle, wettability, oscillatory action, resonant frequency, spontaneous surface convection.

Создание новых материалов, обладающих заданными свойствами, является одной из актуальных задач химической технологии и материаловедения. Известно, что влиять на свойства материала и процессы можно путем акустического воздействия.

Авторами работы [1] показано влияние частоты и амплитуды ультразвуковых колебаний (диапазон изменения 15 – 150 МГц) на процесс самосборки микрочастиц кремнезема при формировании структурированной пленки на твердой подложке при высыхании капель раствора. По мнению авторов [1], звуковое поле создает гидродинамические потоки в капле и эти потоки увлекают взвешенные частицы. Индуцируемые звуковым полем потоки в значительной степени определяют морфологию образующихся упорядоченных структур.

Эволюция дислокационной структуры в кристаллах, подвергнутых воздействию ультразвука частотой 99 кГц, изучена авторами работы [2] экспериментально на примере кристалла цинка и методом математического моделирования. Экспериментальные и имитационные данные показывают, что в ультразвуковом поле происходит перераспределение дислокаций, в результате чего образуются упорядоченные ансамбли дислокаций, влияющие на свойства реальных кристаллов [2].

Под воздействием ультразвука мощностью 150-600 Вт при времени воздействия 10-60 мин. микрочастицы целлюлозы, имеющие исходный размер 1100 нм, постепенно превращались в палочковидные частицы размером 300 нм. Целлюлоза после ультразвуковой обработки имеет большую гидрофобность, а частицы целлюлозы легче адсорбируются на границе раздела масло / вода [3].

При экстракции эрбия трибутилфосфатом в слабом акустическом поле при частоте 2000 кГц наблюдается увеличение скорости экстракции, которое авторы работы [4] связывают с образованием вихревых диссипативных структур.

Нами показано, что воздействие звуковых колебаний (диапазон 4 – 12 кГц) в процессе межфазного синтеза [5] оказывает влияние на свойства материала межфазных образований.

Целью данной работы является установление влияния формы виброэлемента и экспериментальной ячейки на некоторые свойства материала межфазных образований на основе ди-(2-этилгексил)-фосфатов лантаноидов при локальном колебательном воздействии на динамический межфазный слой.

В работе использовали хлориды редкоземельных элементов (РЗЭ) и разбавители (гептан, тетрахлорметан, толуол) квалификации хч. Ди-(2-

этилгексил)фосфорная кислота (Д2ЭГФК) очищена по обычной методике [6].

Получение материала осуществляли следующим образом. В стеклянную ячейку (конической, цилиндрической или прямоугольной формы) с площадью межфазной поверхности 6 см^2 наливали 8 мл раствора с большей плотностью – водный раствор соли РЗЭ (или Д2ЭГФК в тетра-хлорметане). На границу раздела водный раствор/воздух в 5 мм от стенки ячейки устанавливали виброэлемент, жестко соединенный с диффузором электродинамической головки с помощью куска толстого провода из нержавеющей стали. Электропитание головки осуществлялось от генератора низкочастотных сигналов синусоидальной формы. Напряжение на клеммах электродинамической головки во всех опытах, результаты которых представлены в данной работе, поддерживалось равным 0,43В. Затем осторожно по стенке ячейки приливали 2 мл раствора с меньшей плотностью – Д2ЭГФК в разбавителе (или водный раствор соли РЗЭ). В экспериментах, проводимых в отсутствие колебательного воздействия, виброэлемент не устанавливали.

Использовали виброэлементы разной формы. Виброэлемент №1 изготовлен из фторопласта в виде треугольной призмы, обращенной к межфазной поверхности ребром, виброэлемент №2 цилиндрической формы – обрезок иглы для шприца из нержавеющей стали, обращенной к межфазной поверхности торцом, виброэлемент №3 – изготовленная из фторопласта прямоугольная призма с размерами $1.1 \times 0.5 \times 0.3 \text{ см}$; большая стороны которой располагалась параллельно межфазной поверхности.

Для определения структуры материала межфазных образований регистрировали их рентгенограммы на дифрактометре ДРОН-3 с $\text{CuK}\alpha$ -излучением и графитовым монохроматором на отраженном пучке. Размер кристаллита рассчитывали по уравнению Селякова-Шеррера с поправками на монохроматичность и режим съемки; долю кристалличности (γ) – с помощью программы, входящей в комплектацию прибора.

Краевой угол (θ) определяли с помощью оптического анализатора контактного угла ОСА 25.

Статистическая обработка экспериментальных данных показала их воспроизводимость. Ошибка эксперимента не превышала 15 %.

При контакте двух несмешивающихся жидкостей в одной из которых содержатся катионы РЗЭ, а в другой молекулы Д2ЭГФК протекают химические реакции, образуется в основном средняя соль ди-(2-этилгексил)фосфата лантаноида, которая частично накапливается в межфазном слое. Молекулы соли образуют линейные полимеры, на что указывает наличие полос в ИК спектрах при 1180 и 1090 см^{-1} , относящихся к колебаниям асимметричных и симметричных мостиковых алкилфосфатных групп в линейных полимерах [7]. Наряду с образованием полимеров с невысокой степенью полимеризации, происходит об-

разование агрегатов и в результате коагуляции в динамическом межфазном слое системы формируется материал межфазных образований.

Однако, при контакте двух несмешивающихся выше указанных жидкостей в системе возникает и развивается спонтанная поверхностная конвекция (СПК), которая представляет собой сложное движение жидкости, способное проявляться в виде волнообразования на границе раздела. Спектральный состав СПК представлен нами ранее [8-11]. Если к системе на частоте, соответствующей одной из мод СПК подводить энергию с помощью колебаний виброэлемента, то проявляется резонансный режим, при котором формируется материал, имеющий свойства отличные от таковых для систем без внешнего колебательного воздействия. В частности, если материал межфазных образований извлечь из межфазного слоя с помощью стеклянной пластинки, и измерить краевой угол, то его величина окажется зависимой от частоты приложенных колебаний в процессе межфазного синтеза (рис.).

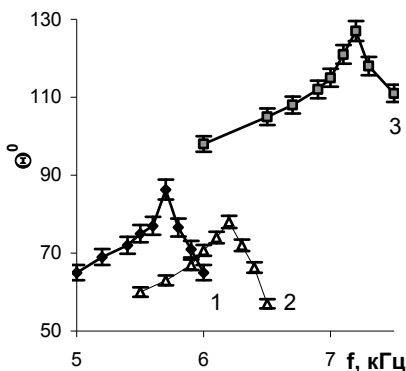


Рис. Зависимость краевого угла материала от частоты колебаний виброэлемента в период его межфазного синтеза на примере системы 0,1 М водный раствор NiCl_2 / 0,05 М раствор ДЭГФК в толуоле (1), тетрахлорметане (2), гептане (3).

Ранее нами было показано, что резонансная частота не зависит от формы экспериментальной ячейки, формы виброэлемента и его положения в ячейке, а зависит от природы системы [8-14].

Форма экспериментальной ячейки и виброэлемента, его положение в ячейке влияют на смачиваемость материала межфазных образований. Влияние обусловлено изменением интерференционной картины, возникающей при взаимодействии волн и приводящей к изменению гидродинамической обстановки в динамическом межфазном слое системы при межфазном синтезе. Волны, направленные в объем водной фазы,

быстро затухают и их влияние на смачиваемость получаемого материала незначительно.

Наименьший эффект изменения смачиваемости материала получен при использовании виброэлемента № 3 (табл. 1). Генерация волн осуществляется с двух противоположных сторон основания пластинки, т.е. можно считать, что в данной конструкции виброэлемента имеется два источника волн, разнесенных в пространстве. Волны, распространяясь навстречу друг другу и отражаясь от стенок ячейки, имея одинаковую частоту и близкую по величине амплитуду, при столкновении образуют стоячие волны, которые не переносят энергию. Основание вибратора генерирует и продольные волны, ввиду вытекания (втеkania) элементов жидкости при колебательном движении вибрирующего элемента. Эти продольные волны препятствуют процессу образования стоячих волн, т.к. при прохождении через фронт поперечных волн или через стоячую волну продольной, происходит или разрушение стоячей волны, или изменение характера распространения поперечных волн.

Табл. 1. Влияние формы виброэлемента на некоторые свойства материала межфазных образований, полученного в системе 0,1М раствор Но(III) рН 5.3 / 0.05 М раствор Д2ЭГФК в гептане при частоте колебаний виброэлемента 6.6 кГц и перенесенного на стеклянную пластинку

Форма ячейки	№ вибро-элемента	Расстояние от стенки ячейки до края виброэлемента, мм	γ , %	θ , ⁰
конусообразная	1	5	25,7	140
	2		24,4	97
	3		22,4	73

Наибольший эффект изменения смачиваемости материала наблюдался при использовании виброэлемента №1 в конусообразной ячейке при удалении виброэлемента на расстояние 5 мм от стенки ячейки (табл. 1, табл. 2). Его боковые грани, расположенные под углом 42⁰ к межфазной поверхности, возбуждают в основном продольные волны, которые переносят дополнительную энергию в динамическом межфазном слое. Возбуждение дополнительного тангенциального движения жидкости, происходит при наличии СПК. Если колебания совпадают по частоте и фазе, происходит их усиление. При малом расстоянии от виброэлемента до стенки ячейки велика вероятность отражения волн от стенки и образования стоячей волны.

Табл. 2. Влияние формы ячейки на некоторые свойства материала межфазных образований, полученного в системе 0,1М раствор Но(III) рН 5.3 /

0.05 М раствор Д2ЭГФК в гептане при частоте колебаний виброэлемента 6.6 кГц и перенесенного на стеклянную пластинку

Форма ячейки	№ виброэлемента	Расстояние от стенки ячейки до края виброэлемента, мм	γ , %	θ , ⁰
конусообразная	1	2	30,7	-
прямоугольная		5	25,3	-
цилиндрическая		5	24,2	115

Изменение смачиваемости материала обусловлено изменением доли кристалличности. Гидрофобность материала межфазных образований выше при большей доли кристалличности (табл. 1).

Таким образом, конструктивные особенности вибрирующего элемента и экспериментальной ячейки влияют на смачивание материала межфазных образований, перенесенного на стеклянную пластинку полученного в условиях, когда при его межфазном синтезе оказывается локальное колебательное воздействие в динамическом межфазном слое системы.

Микроскопическое изучение структуры выполнено при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках научного проекта "Лаборатория «умных» материалов и технологий", номер FSSM-2021-0013.

Работа поддержана грантом Правительства Тульской области в сфере науки и техники ДС/131 от 22.07.2022 г.

Список литературы

1. Rudenko O.V., Lebedev-Stepanov P. V., Gusev V. A. et.al Control of the self-assembly processes in a droplet of a colloidal solution by an acoustic field // Acoustical physics. 2010. V.56. № 11. P. 935-941.
2. Bushueva G.V., Zinenkova G.M., Tyapunina N.A., et.al Self-organization of dislocations in an ultrasound field // Crystallography Reports. 2008. V. 53. P. 474-479.
3. Ni Y., Li J., Fan L. Effects of ultrasonic conditions on the interfacial property and emulsifying property of cellulose nanoparticles from ginkgo seed shells. //Ultrasonics Sonochemistry. 2021. V.70. P. 105335.
4. Зарембо В.И., Афонин М.А., Зарембо Д.В. Экстракция эрбия три-н-бутилфосфатом в слабых акустических полях // Известия СПбГТИ(ТУ) 1. Химия и хим. технология. Неорганическая и физическая химия. 2016. № 36. С. 3-6

5. Голубина Е.Н., Кизим Н.Ф. Межфазный синтез: морфология, структура и свойства межфазных образований в системах жидкость-жидкость // Журнал физической химии. 2021. Т. 95. № 4. С. 508–528.
6. McDowell W. J., Perdue P.T., Case G.N. Purification D2EHPA // J. Inorg. and Nucl. Chem. 1976. V. 38. № 11. P. 2127-2129.
7. Трифонов Ю.И., Легин Е.К., Суглобов Д.Н. Сольватация ди-(2-этилгексил)фосфатов РЗЭ молекулами ди-(2-этилгексил)фосфорной кислоты // Радиохимия. 1992. № 3. С. 138 - 143.
8. Кизим Н.Ф., Голубина Е.Н. Интенсивность спонтанной поверхностной конвекции в системах с ди-(2-этилгексил)фосфорной кислотой // Журнал физической химии. 2009. Т. 83. № 7. С. 1384-1390.
9. Кизим И.Ф., Голубина Е.Н. Среднечастотное волновое движение жидкостей при спонтанной поверхностной конвекции // Журнал физической химии. 2003. Т. 77. № 12. С. 2286-2290.
10. Кизим Н.Ф., Голубина Е.Н. Спонтанная поверхностная конвекция и скорость экстракции (реэкстракции) в системах с трибутилфосфатом и ди-(2-этилгексил)фосфорной кислотой // Журнал прикладной химии. 2020. Т. 93. № 7. С. 1005.
11. Golubina E. N., Kizim N. F., Chekmarev A. M. State of the Dynamic Interfacial Layer of an Extraction System and the Attenuation Coefficient of Surface Waves // Doklady Physical Chemistry. 2013. V. 449. Part 2. P. 71-74
12. Голубина Е. Н., Кизим Н. Ф., Чекмарев А. М. Изменение свойств материала на основе ди-(2-этилгексил)фосфата лантаноида при колебательном воздействии на переходный слой // Доклады Академии Наук. 2015. Т. 465. № 3. С. 320–324.
13. Кизим Н.Ф., Голубина Е.Н. Гидрофобные материалы на основе солей ди-(2-этилгексил)фосфорной кислоты // Журнал физической химии. 2018. Т. 92. № 3. С. 457-461.
14. Кизим Н.Ф., Голубика Е.Н., Чекмарев А.М. Экстракция РЗЭ при колебательном воздействии на динамический межфазный слой в системах с Д2ЭГФК // Доклады Академии наук. 2006. Т. 411. № 5. С. 638-641.

УДК 66.086

СИНТЕЗ МАГНИТОРАЗДЕЛЯЕМЫХ КОМПОЗИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИАНИЛИНА

Шкерина К.Н., Никошвили Л.Ж.

Тверской государственный технический университет

kshkerina@mail.ru

В рамках данной работы исследована возможность синтеза полианилина (ПАНИ) путем анионной полимеризации в присутствии $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, а также получения на его основе магнитного композита ПАНИ- Fe_3O_4 . Было исследовано влияние кислотности на синтез ПАНИ и обнаружено, что оптимальным является применение HCl концентрацией 4 моль/л. Также было показано, что полимеризация анилина успешно проходит в присутствии Fe_3O_4 , что позволяет синтезировать композит ПАНИ- Fe_3O_4 , хорошо реагирующий на внешнее магнитное поле.

Ключевые слова: полианилин, магнитные наночастицы, эмеральдин, анионная полимеризация, сорбенты.

SYNTHESIS OF POLYANILINE BASED MAGNETICALLY SEPARABLE COMPOSITE MATERIALS

Shkerina K.N., Nikoshvili L.Zh.

Tver State Technical University

In the framework of this study, the possibility of polyaniline (PANI) synthesis by anionic polymerization in the presence of $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ was investigated along with the obtaining of magnetic composite PANI- Fe_3O_4 . The effect of acidity on the synthesis of PANI was investigated. It was found that the use of HCl with a concentration of 4 mol/L is optimal. Polymerization of aniline was shown to proceed successfully in the presence of Fe_3O_4 , which allowed synthesizing PANI- Fe_3O_4 composite that responds well to an external magnetic field.

Keywords: polyaniline, magnetic nanoparticles, emeraldine, anionic polymerization, sorbents.

ПАНИ – это органический высокомолекулярный полупроводниковый материал с сопряженной структурой цепей.

В настоящее время интенсивно исследуются магнитные свойства высокомолекулярных полисопряженных соединений – электропроводящих полимеров. ПАНИ обладает интенсивным спин-спиновым взаимодействием и перспективен для создания высокомолекулярных

органических магнетиков [1]. В последние десятилетия ПАНИ привлекает значительный научный интерес благодаря своим хорошим электрическим и окислительно-восстановительным свойствам. Кроме того, он обладает большим потенциалом и находит применение в составе химических сенсоров, электромеханических приборов, органической батареи и антикоррозионных добавок [2,3].

Среди проводящих полимеров ПАНИ обладает наибольшим количеством выявленных и охарактеризованных форм с различными свойствами. Каждое из трех возможных протонированных состояний имеет соответствующую депротонированную форму с низкой проводимостью. Таким образом, полимер может существовать как минимум в шести формах, различающихся как степенью окисления, так и состоянием протонирования (рисунок 1). ПАНИ – уникальный полимер, так как его проводящие формы (эмеральдин и пернигранилин) могут переходить в непроводящее состояние двумя разными способами. Первый подход заключается во введении электронов в ПАНИ и восстановлении атомов азота; второй метод – удаление полярон-стабилизирующей кислоты, что приводит к трансформации структуры полимерной цепи [4].

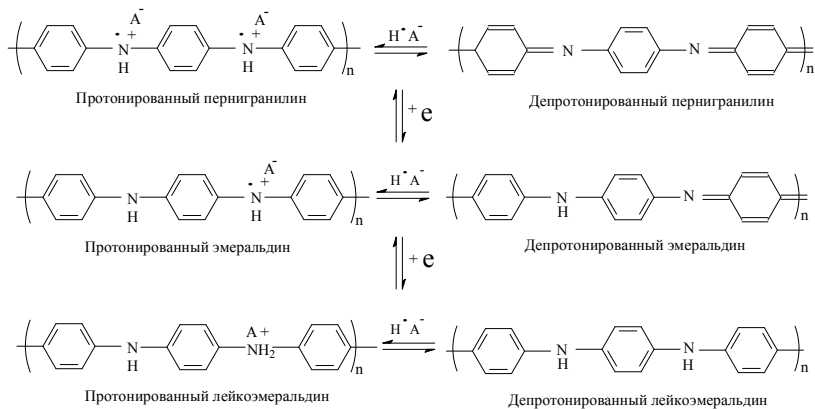


Рис. 1. Различные формы ПАНИ: пернигранилин, эмеральдин и лейкоэмеральдин

Наиболее распространенными методами синтеза ПАНИ являются электрохимический и химический методы. В случае электрохимической окислительной полимеризации анилина наблюдается образование ПАНИ на аноде, как правило, в виде пленки. Химическая окислительная полимеризация анилина – наиболее простой способ получения

ПАНИ и его производных в объемной фазе. В качестве окислителя для проведения полимеризации анилина наиболее широко используется $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$. Обычно процесс проводится в кислой среде ($\text{pH} < 3$) для облегчения растворения анилина в воде и предотвращения избыточного образования нежелательных разветвленных полимерных продуктов. Химическая окислительная полимеризация анилина в зависимости от условий проведения позволяет получать порошки, пленки и устойчивые дисперсии ПАНИ и обладает наибольшей гибкостью как в отношении условий проведения процесса, так и свойств образующегося полимерного продукта [5].

Трансформация формы ПАНИ (рис.1) – это не только изменение его электропроводности, но также способности ПАНИ сорбировать различные анионы и катионы. Кроме того, ПАНИ, как сорбент, характеризуется высокой термостойкостью, отсутствием растворимости и низкой токсичностью [6]. Способность связывания катионов металлов может использоваться для очистки сточных вод от металлов, а также находит свое применение в катализе.

К высокоперспективным направлениям использования ПАНИ можно отнести гетерогенный катализ. В сочетании с каталитически активными металлами полимер используется как сокатализатор и стабилизатор. В некоторых вариантах ПАНИ может целиком замещать катализаторы на основе благородных металлов, что позволяет упростить и удешевить синтез [7].

Важное место в классе гибридных материалов занимают магнитные нанокompозиты. Главные свойства таких нанокompозитов определяются как природой магнитных наночастиц (МНЧ), так и специфической электронной структурой полисопряженной системы, обеспечивая сочетание магнитных, электрических и других полезных свойств. Из-за сильного электронного взаимодействия между ПАНИ и наночастицами включение полупроводниковых наночастиц в ПАНИ вызывает большой интерес [8, 9].

В рамках данной работы был осуществлен синтез ПАНИ методом анионной полимеризацией анилина в водной среде при использовании HCl или CH_3COOH . Необходимо отметить, что методика синтеза ПАНИ была разработана на основе данных, полученных Sh. Tang с соавт. [10]. В случае использования HCl расчетное количество анилина растворяли в водном растворе HCl (4 моль/л), к которому затем прикапывали предварительно охлажденный ($< 5^\circ\text{C}$) водный раствор $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$. В случае CH_3COOH , расчетное количество анилина растворяли в воде, тогда как $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ – в водном растворе уксусной кислоты. Реакция полимеризации проводилась на холоде при температуре $0\text{-}10^\circ\text{C}$ в тече-

нии 24 часов. Молярное соотношение $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ /анилин в каждом эксперименте составляло 0,23.

Было выявлено, что оптимальным является растворение анилина в HCl (4 моль/л), тогда как $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ должен вводиться из нейтрального раствора. Использование CH_3COOH привело к низкому выходу ПАНИ, поэтому для дальнейших синтезов была выбрана HCl . На рис. 2 представлена фотография суспензии ПАНИ. Зеленый цвет характерен для соли эмеральдина – электропроводящей формы ПАНИ (рис. 1) [11, 12].

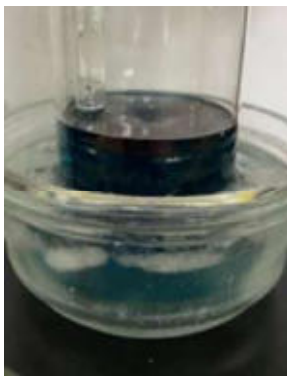


Рис. 2. Фотография суспензии ПАНИ

Для синтеза МНЧ $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, взятые в молярном соотношении 1:2, растворяли в 100 мл воды под аргоном. К полученному раствору прикапывали 100 мл 10% раствора NH_3 при температуре 80°C . Общее время синтеза составило 60 минут. После завершения синтеза МНЧ отделяли редкоземельным магнитом, а затем промывали водой и сушили при температуре 65°C в течение 24 часов.

Синтез композита ПАНИ- Fe_3O_4 проводился путем полимеризации анилина в присутствии МНЧ. Перед началом синтеза МНЧ диспергировались под действием ультразвука. К водной суспензии Fe_3O_4 добавляли анилин, а затем раствор $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ в HCl (4 моль/л) согласно методике, описанной выше. По окончании синтеза (24 ч) композит промывали HCl (4 моль/л), а затем метанолом и сушили при 40°C под вакуумом. При промывке ПАНИ- Fe_3O_4 каждый раз отделяли редкоземельным магнитом (рис. 3).



Рис.3. Фотография композита ПАНИ-Fe₃O₄

Примечательно, что данный композит не терял своих магнитных свойств при промывке раствором HCl. Это свидетельствует о том, что поверхность МНЧ покрылась слоем ПАНИ. Кроме того, синтезированный композит, имел зеленоватый оттенок, тогда как сами частицы Fe₃O₄ получались в виде черно-коричневого порошка. Необходимо также отметить, что в процессе нанесения ПАНИ на МНЧ способность композита к разделению под действием внешнего магнитного поля ухудшилась, по сравнению с исходными МНЧ.

Полученный композит ПАНИ-Fe₃O₄ в дальнейшем может быть использован в качестве сорбента, а также как носитель для создания гетерогенных катализаторов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 20-19-00386).

Список литературы

1. Салихов Т. Р. Электрофизические свойства многослойных пленочных структур на основе полимерных материалов. Дисс. канд. физ.-мат. наук. Уфа. 2016. с.10-11.
2. Harun M.H., Saion E., Kassim A. Conjugated conducting polymers: A brief overview. Journal for the Advancement of Science & Arts. 2007. – Vol. 2, pp. 63-68.
3. Xiaoyuan Zh., Jianning W., Guihua M., Xuhong G., Chang L., Zhiyong L. One-step synthesis of novel PANI-Fe₃O₄/ZnO core-shell microspheres: An efficient photocatalyst under visible light irradiation. Applied Surface Science. 2016. Vol. 366, pp. 486-493.

4. Sapurina I., Shishov M. Oxidative polymerization of aniline: Molecular synthesis of polyaniline and the formation of supramolecular structures. *New polymers for special applications*. 2012, pp. 251-312.
5. Manohar M., Khairnar S., Shrivastava V. Synthesis, characterisation of polyaniline-Fe₃O₄ magnetic nanocomposite and its application for removal of an acid violet 19 dye. *Applied Nanoscience*. 2016. Vol. 6, pp. 495-502.
6. Савин А.В. Орагномодифицированные сорбенты для удаления легких нефтяных углеводородов из водной и воздушной сред. Дисс... канд. тех. наук. Казань. 2014. с. 13-20.
7. Сапурина И.Ю. Наноструктурированный полианилин и композиционные материалы на его основе. Дисс... докт. хим. наук. Санкт-Петербург. 2015. с. 7-10.
8. Qizhao W., Juan H., Jiajia L., Yuxia C. Photodegradation of methyl orange with PANI-modified BiOCl photocatalyst under visible light irradiation. *Applied Surface Science*. 2013. Vol. 283, pp. 577-583.
9. Chen Q., Qinqin H., Mengmeng L., Xueting L., Jin W. The vital role of PANI for the enhanced photocatalytic activity of magnetically recyclable N-K₂Ti₄O₉/MnFe₂O₄/PANI composites. *Applied Surface Science*. 2014. Vol. 311, pp. 230-238.
10. Tang S., Wang A., Lin S., Huang K., Yang C. Polymerization of aniline under various concentrations of APS and HCl. *Polymer Journal*. 2011. Vol. 43 pp. 667-675.
11. Perrin F., Phan T., Nguyen D. Synthesis and characterization of polyaniline nanoparticles in phosphonic acid amphiphile aqueous micellar solutions for waterborne corrosion protection coatings. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*. 2015. Vol. 53, pp. 1606-1616.
12. Mahnoush B., Suraya A., Suhaidi Sh., Hong N. Preparations, Properties, and Applications of Polyaniline and Polyaniline Thin Films—A Review. *Journal of Polymers*. 2021. Vol. 13, pp. 2-13.

УДК 661.666.232;54-732

**ИССЛЕДОВАНИЕ АКТИВНОСТИ НЕКОТОРЫХ
УГЛЕРОДНЫХ РЕЦЕПТОРОВ В МИКРОВОЛНОВОМ
СИНТЕЗЕ УГЛЕРОДНЫХ НАНОСТРУКТУР**

Заритовский А.Н., Котенко Е.Н.

«Институт физико-органической химии и углехимии
им. Л.М. Литвиненко», Донецк
zaritovski@gmail.com

Представлены данные по микроволновому (МВ) синтезу углеродных наноструктур с использованием твердых углеродных преобразователей МВ энергии (рецепторов). Исследовано влияние активированного угля марки АГ-3, кокса, а также их смеси на эффективность процесса МВ синтеза и на морфологию образующихся продуктов. Приведены результаты электронной микроскопии (ПЭМ) и рентгенофазового анализа полученных продуктов.

Ключевые слова: микроволновой синтез, преобразователи, активированный уголь, кокс, углеродные наноструктуры.

**THE INVESTIGATION OF ACTIVITY OF SOME CARBON
RECEPTORS IN MICROWAVE SYNTHESIS OF CARBON
NANOSTRUCTURES**

Zaritovsky A.N., Kotenko E.N.

L.M. Litvinenko Institute of Physical Organic and Coal Chemistry, Donetsk

The data of microwave (MW) synthesis of carbon nanostructures using solid carbon MW energy converters (receptors) are presented. The influence of AG-3 grade activated carbon, coke, and their mixture on the efficiency of the process of MW synthesis as well as on the morphology of the formed products has been investigated. The results of electron microscopy (TEM) and X-ray phase analysis of the obtained products are given.

Keywords: microwave synthesis, converters, activated carbon, coke, carbon nanostructures.

Разработка современных технологий получения углеродных наноматериалов с использованием энергии сверхвысокочастотного электромагнитного поля является одним из эффективных, экологически чистых, устойчивых маршрутов переработки твердого углеродного сырья.

Для успешного протекания процесса микроволнового синтеза углеродных нанотрубок, в большинстве случаев, необходимо использова-

ние, как одного из компонентов реакционной смеси, вещества, активно поглощающего энергию МВ поля, при этом эффективность материала преобразовывать электромагнитную энергию в тепловую определяется диэлектрическими свойствами вещества - поглотителя микроволн (рецептора). Микроволновые рецепторы определяют температурные параметры процесса и являются одним из факторов, обуславливающих направление протекания процесса МВ синтеза и морфологию образующихся продуктов.

В обзорах [1-3] представлены результаты исследований твердых углеродных материалов в качестве микроволновых поглотителей, способных косвенно нагревать сырье, относительно прозрачное для микроволн, при добавлении их в реакционную массу. При этом в литературе недостаточно информации о параметрах микроволновых углеродных поглотителей, определяющей возможность их использования в направленном синтезе УНТ.

С целью поиска высокоэффективных материалов-поглотителей МВ энергии в настоящей работе было исследовано поведение ряда углеродных соединений в процессе микроволнового синтеза углеродных наноструктур (УНС). В качестве твердых углеродных веществ-рецепторов, аккумулирующих и преобразующих микроволновую энергию в тепловую, т.е. являющихся своеобразными термическим инструментом процесса, были исследованы активированный уголь АГ-3, кокс, а также их смесь. В роли металлического катализатора и донора углерода, активно участвующего в процессе синтеза УНС, применялся ферроцен – распространенный реагент из группы металлоорганических соединений сэндвичевого типа (металлоценов).

Процесс проводился путем непродолжительной обработки смеси компонентов микроволновым излучением (мощность 1 кВт, частота 2450 МГц). Полученные продукты МВ синтеза исследованы методами просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) и рентгенофазового анализа (РФА).

По данным ПЭМ кратковременная микроволновая обработка смеси активированного угля марки АГ-3 с ферроценом, приводит к образованию углеродных наноструктур, состоящих, в основном, из многостенных углеродных трубок (МУНТ) различного диаметра и морфологии. Также обнаружены МУНТ диаметром около 80-90 нм оригинальной спиральной морфологии (рис. 1а).

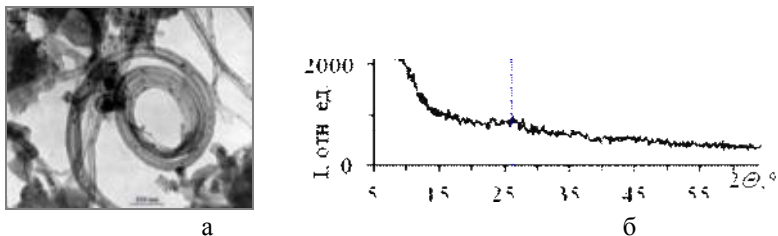


Рис. 1. ПЭМ-микрофотография (а) и рентгенограмма (б) продукта МВ обработки смеси активированного угля АГ-3 с ферроценом

Поскольку активированные угли характеризуются невысокой степенью упорядоченности, на их рентгенограммах отсутствуют рефлексы, характерные для трехмерно упорядоченного графита. Микроволновая обработка смеси активированного угля АГ-3 с ферроценом приводит к изменению морфологии угольного материала. На дифрактограмме синтезированных УНС (рис.1б), помимо широких полос при $2\theta = 23^\circ$ и 43° , характеризующих неупорядоченную аморфную структуру исходного материала, наблюдается появление слабых линий от плоскостей (002) и (101) при $2\theta, ^\circ$: 26,4 и 44,6, что свидетельствует об образовании упорядоченных графитизированных структур. ПЭМ-микрофотографии подтверждают наличие в образце углеродных нанотрубок, наблюдаемых на рис.1а.

Выход синтезированных УНС составляет $\sim 20\%$.

Анализ физико-химических и структурных параметров углеродных материалов термотрансформаторов МВ энергии показал, что перспективным, на наш взгляд, веществом для использования в качестве микроволнового рецептора в СВЧ-синтезе может также оказаться каменноугольный кокс. Структура каменноугольного кокса, определяющая его физико-химические свойства, характеризуется достаточно высокой межмолекулярной организацией ароматических слоев, близкой к гексагональной слоистой структуре графита, однако отличается неполной упорядоченностью и наличием в периферийной части пространственной решетки кокса гетероатомов.

До настоящего времени микроволновая активность каменноугольного кокса в процессах МВ синтеза УНС в литературе описана недостаточно полно.

Авторы исследовали указанный процесс, используя кокс в качестве поглотителя / преобразователя МВ энергии. Как показали опыты, процесс протекает энергично, сопровождается интенсивным свечением и приводит к выходу продуктов реакции, близкому к процессам с использованием графитовых рецепторов, находящемуся в пределах 33-

39 %. Основную массу продуктов, по данным ПЭМ на рис. 2а, составляют многостенные углеродные нанотрубки с диаметрами от 20 до 100 нм. Присутствуют также закапсулированные в углеродные оболочки наночастицы железного катализатора.

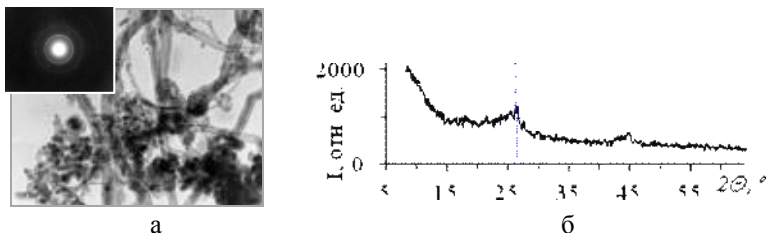


Рис. 2. ПЭМ-микрофотография (а) и рентгенограмма (б) продукта МВ обработки смеси кокса с ферроценом

На рентгенограмме (рис. 2б) продукта МВ обработки смеси кокса с ферроценом наблюдаются линии графитизированной фазы от плоскостей (002) и (101) при $26,44^\circ$ и $44,53^\circ$ по 2θ , которые подтверждают присутствие в образце на ПЭМ-микрофотографиях многослойных углеродных нанотрубок (рис. 2а).

Дальнейшие исследования по изучению микроволновой активности углеродных компонентов, участвующих в процессе, позволили высказать предположение о возможности создания углеродных рецепторов с заданными термопреобразующими свойствами путем использования смеси компонентов с различной микроволновой активностью.

Проведенные эксперименты показали, что микроволновая обработка с мощностью 1000 Вт смеси активного угля АГ-3 с коксом в массовом соотношении 1:1 и ферроцена в течение нескольких минут также приводит к образованию углеродных наноструктур, преобладающими среди которых являются многостенные углеродные нанотрубки. Данные рентгенофазового анализа и электронной микроскопии полученных продуктов представлены на рис. 3.

Дифрактограмма продукта МВ-обработки смеси [АГ-3 + кокс (1:1)] и ферроцена типична для углеродных материалов с невысокой степенью упорядоченности (рис. 3б). Линии, соответствующие графитовой структуре значительно ослаблены. Обнаруженные на рентгенограмме рефлексы от плоскостей при $2\theta, ^\circ$: $26,551$ и $44,552$, определены нами как 002 и 101 отражения. Пик линии 002 сильно размыт, видно диффузное уширение в сторону малых углов. Рассчитанное межплоскостное расстояние d_{002} основной фазы синтезированного углеродного ма-

териала составляет $3,3650 \text{ \AA}$, и может соответствовать многослойным углеродным нанотрубкам.

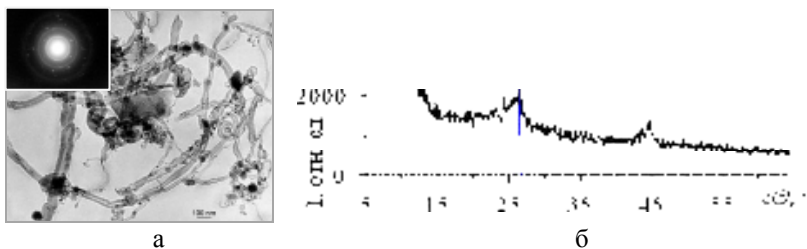


Рис. 3. ПЭМ-микрофотография (а) и рентгенограмма (б) продукта МВ-обработки смеси [АГ-3 + кокс (1:1)] и ферроцена

По данным ПЭМ (рис. 3а) многочисленные МУНТ, наблюдаемые на микрофотографиях, имеют диаметры в диапазоне 15-100 нм и длину, достигающую нескольких десятков микрометров. На электронограмме МУНТ, благодаря упорядоченной периодической упаковке атомов углерода, формируют кольца, характерные для поликристаллических образцов. Также установлено образование малослойных разориентированных графеновых частиц, дифракционная картина которых демонстрирует дублированные рефлексы гексагональной структуры.

Таким образом, проведенные исследования показали, что изученные твердые углеродные материалы – активированный уголь АГ-3, кокс, а также их смесь \square могут быть использованы в качестве микроволновых рецепторов в процессах синтеза углеродных наноструктур, при этом МВ активность кокса \sim в 2 раза превышает таковую для активированного угля.

Список литературы

1. Kim T., Lee J., Lee K.-H. Microwave heating of carbon-based solid materials // *Carbon Letters*. 2014. V. 15. № 1. P. 15–24.
2. Menéndez J.A., Arenillas A., Fidalgo B. Microwave heating processes involving carbon materials // *Fuel Process. Technol.* 2010. V. 91. № 1. P. 1–8.
3. Schwenke A.M., Hoepfener S., Schubert U.S. Synthesis and Modification of Carbon Nanomaterials utilizing Microwave Heating // *Adv. Mater.* 2015. V. 27. P. 4113–4141.

УДК 547.791.1

**СИНТЕЗ БЕНЗОТРИАЗОЛОВ С ПОВЫШЕННЫМИ
КИСЛОТНЫМИ СВОЙСТВАМИ – МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ
АНТИКОРРОЗИОННЫХ ПОКРЫТИЙ**

Лобанова Л.В.

Ярославский государственный университет им. П.Г. Демидова
ly.a.lobanova@mail.ru

Разработан эффективный способ синтеза полифункциональных бензотриазолов, содержащих электроноакцепторные заместители. Изучены кислотные свойства полученных производных бензотриазола. Установлено, что данные соединения являются значительно более сильными кислотами по сравнению с незамещенным бензотриазолом. Растворы электронодефицитных бензотриазолов были использованы для получения устойчивых покрытий, предотвращающих коррозию медных изделий.

Ключевые слова: галогенирование, восстановительная внутримолекулярная циклизация, ароматическое электрофильное замещение, бензотриазолы, координационные полимеры, ингибитор коррозии.

**SYNTHESIS OF BENZOTHRIAZOLE WITH ELEVATED
ACID PROPERTIES - MATERIALS FOR
ANTI-CORROSION COATINGS**

Lobanova L. V.

P.G. Demidov Yaroslavl State University

An efficient method for the synthesis of polyfunctional benzotriazoles containing electron-withdrawing substituents has been developed. The acidic properties of the obtained benzotriazole derivatives were studied. These compounds have been found to be significantly stronger acids than unsubstituted benzotriazole. Solutions of electron-deficient benzotriazoles were used to obtain stable coatings preventing corrosion of copper products. **Keywords:** halogenation, reductive intramolecular cyclization, aromatic electrophilic substitution, benzotriazoles, coordination polymers, corrosion inhibitor.

Бензотриазолы относятся к классу соединений с большим объемом производства (HPVC) и находят широкое применение в промышленности. Бензотриазол представляет собой соединение с высокой полярностью ($\log K_{\text{ow}}$ 1.23) [1], что прогнозирует его подвижность в водной среде. Эта подвижность дополнительно усиливается тем фактором, что

1H-бензотриазолы, в отличие от многих других ароматических аминов, являются NH-кислотными гетероциклами (pKa 8.2 – 8.5) [1]. Таким образом, бензотриазолы могут диссоциировать и встречаться в виде анионов в условиях слабой щелочной среды или в контакте с катионами металлов.

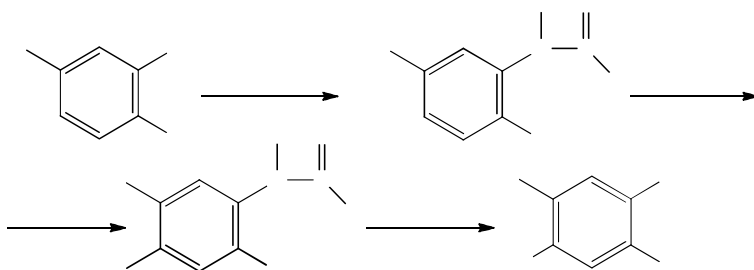
Из-за своей NH-кислотности бензотриазолы проявляют металлические комплексообразующие свойства [2]. По этой причине их используют в качестве добавок к жидкостям, контактирующим с металлами: противообледенительная жидкость и противообледенительная обработка самолетов [3], антифризы [4], смазочно-охлаждающие [5] и гидравлические тормозные жидкости [6]. Данные добавки способны предотвращать попадание в технологические жидкости ионов металлов, ускоряющих их распад и разложение.

Введение в бензотриазольный цикл акцепторных заместителей увеличивает кислотные свойства гетероциклического соединения. Соответственно улучшаются комплексообразующие свойства и способность улавливать ионы металлов.

Поэтому в данном исследовании был отработан удобный способ синтеза полифункциональных производных бензотриазола, содержащих электроноакцепторные заместители.

Введение данных заместителей осуществляли как на стадии формирования субстрата, из которого в дальнейшем получали бензотриазол (схема 1), так и в сам бензотриазольный цикл (схема 3).

В качестве субстрата использовали 5-хлор-2-нитроанилин, из которого синтезировали дигалогенпроизводные в ходе реакции ароматического электрофильного замещения с бром- и хлорсукцинимидом:



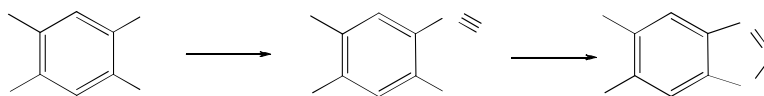
где Hal = Cl, Br

Схема 1

Далее 5-хлор-2-нитроанилин, а также его хлор- и бромпроизводные были использованы для синтеза бензотриазолов.

Известно несколько способов формирования триазольного цикла в бензотриазоле: окислительная циклизация о-аминоазосоединений [7-8] и восстановительная циклизация о-нитроазосоединений. Последний метод синтеза более удобен по сравнению с традиционно применяемым [9], основанном на получении сначала диамина, а затем его диазотировании.

Аннелирование триазольного цикла проводили в ходе реакций диазотирования и восстановительной внутримолекулярной циклизацией порошкообразным цинком в водно-щелочной среде (схема 2).



где R = H, Cl, Br

Схема 2

Реакция гетероциклизации протекала в течение 2 часов при температуре 40 °С. Для выделения продукта реакционную смесь подкисляли до pH 2-3, после чего отфильтровывали 1H-бензотриазол и перекристаллизовывали в изопропанол.

Дополнительные электроноакцепторные группы были введены в бензотриазол в ходе реакции нитрования (схема 3). Как было установлено, реакционным центром для электрофильной атаки являлось положение 6 для 5-хлорбензотриазола (R=H) и положение 4 для дигалогенпроизводных (R = Cl, Br). При использовании избытка нитрующей смеси (KNO₃/H₂SO₄) из 5-хлорбензотриазола был получен продукт дивалентации – 4,6-динитро-5-хлорбензотриазол.

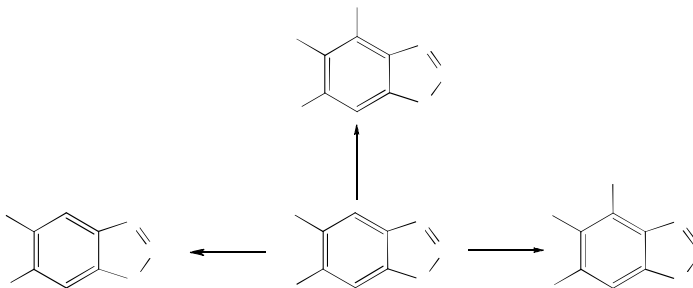


Схема 3

Для определения степени кислотности полученных бензотриазолов использовали pH-метр HM Digital HM-100 pH/EC/Temp мониторинг-контроллер. Были приготовлены растворы полученных соединений, а

затем измерен электрический потенциал погруженного в раствор электрода. В результате установлено, что соединения имели рКа в диапазоне 7.6 - 8.2, а значит обладали более кислотными свойствами по сравнению с бензотриазолом (рКа 8.4).

Таким образом, полученные полифункциональные бензотриазолы, содержащие электроноакцепторные заместители, обладали более сильными кислотными свойствами по сравнению с незамещенным бензотриазолом. Поэтому они могут более эффективно улавливать ионы металлов, что обуславливает перспективность их применения в качестве добавок в технологические жидкости.

В дальнейшем были приготовлены растворы азагетероциклов, в которые были погружены медные пластины. В результате были получены соединения, предположительно имеющие структуру координационных полимеров (рис.1):

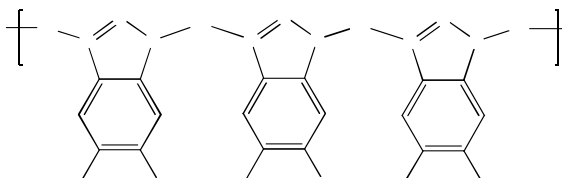


Рис. 1. Структура предполагаемого координационного полимера

Испытания на определение антикоррозионной устойчивости проводили в искусственно созданных средах, описанных в ГОСТ 30630.2.5 [10]. Эксперимент проводили в камере соляного тумана – концентрированном растворе хлорида натрия, который распылялся на образцы для осаждения на них солей. Целью испытаний в соляном тумане являлся контроль качества защитных составов и сравнение их свойств, проверка коррозионной стойкости конструкционных материалов и изделий из них.

Тестирования проводили согласно методу непрерывного воздействия в нейтральном солевом тумане (215-1.2.1) в течение 96 часов при температуре 35°C по ГОСТ Р 51801 [11].

В конце испытания, после снятия покрытия, удаляли продукты коррозии, погрузив образцы на 2 минуты при температуре (25 ± 2) °С в раствор соляной кислоты, приготовленный из одного объема кислоты и четырех объемов дистиллированной воды. Далее прополоскали каждый образец в проточной воде при температуре (40 ± 5) °С, высушили в сушильном шкафу при температуре 105 °С. Затем охладили до нор-

мальной температуры испытаний и взвесили с точностью до 1 мг. В результате взвешивания потеря массы образцов не наблюдалась.

Список литературы

1. Hart D.S. Sorption and partitioning parameters of benzotriazole compounds / D.S. Hart, L.C. Davis, L.E. Erickson, T.M. Callender // *Microchemical Journal*. – 2004. – V. 77. – №. 1. – P. 9-17.
2. Loukopoulos E. Structural diversity and catalytic properties in a family of Ag (I)-benzotriazole based coordination compounds // *Crystal Growth & Design*. – 2018. – V. 18. – №. 9. – P. 5638-5651.
3. Gruden C.L. Fate and toxicity of aircraft deicing fluid additives through anaerobic digestion / C.L. Gruden, S.M. Dow, M.T. Hernandez // *Water Environment Research*. – 2001. – V. 73. – №. 1. – P. 72-79.
4. Sease C. Benzotriazole: A review for conservators // *Studies in Conservation*. – 1978. – V. 23. – №. 2. – P. 76-85.
5. Weiss S. Discharge of three benzotriazole corrosion inhibitors with municipal wastewater and improvements by membrane bioreactor treatment and ozonation / S. Weiss, J. Jakobs, T. Reemtsma // *Environmental science & technology*. – 2006. – V. 40. – №. 23. – P. 7193-7199.
6. Zhe Z. Comparison of Lubricities of Two Novel Benzotriazole Derivatives Used as Additives in Water-Glycol Hydraulic Fluid // *收藏*. – 2018. – V. 3.
7. Terpugova M.P. Synthesis of benzotriazoles / M.P. Terpugova, Yu.I. Amosov, I.L. Kotlyarevskii // *Bulletin of the Academy of Sciences of the USSR, Division of chemical science*. – 1982. – V. 31. – № 5. – P. 1040-1042.
8. Dyall L.K. Oxidative Cyclizations. The Oxidation of ortho-Substituted Benzenamines with Lead (IV) Tetraacetate // *Aust. J. Chem.* -1979. – V. 32. – P. 643- 651.
9. Chan M.S., Hunter W.E. Preparation of benzotriazole // *Patent USA № 4299965*. 10.11.1981.
10. ГОСТ 30630.2.5. Методы испытаний на стойкость к климатическим внешним воздействующим факторам машин, приборов и других технических изделий. Испытания на воздействие соляного тумана.
11. ГОСТ Р 51801. Общие требования к машинам, приборам и другим техническим изделиям в части стойкости к воздействию агрессивных и других специальных сред.

СОЗДАНИЕ ГЕМОСТАТИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ И ОЦЕНКА ИХ СОРБЦИОННЫХ СВОЙСТВ

*Ванина А.С.¹, Грехнева Е.В.¹, Кудрявцева Т.Н.¹,
Липатов В.А.², Денисов А.А.²*

¹Курский государственный университет;

²Курский государственный медицинский университет
vanina.nast.05@gmail.com

С целью получения новых материалов для остановки кровотечений из паренхиматозных органов разработаны композитные полимерные материалы на основе морского коллагена и карбоксиметилцеллюлозы, обладающие гемостатическими свойствами. Для полученных образцов проведена оценка сорбционных свойств и пористости, а также изучена морфология поверхностей с помощью электронной микроскопии.

Ключевые слова: гемостаз, гемостатические импланты, коллаген, композитный материал, лиофильная сушка, сорбция, пористость, влагопоглощение.

CREATION OF HEMOSTATIC POLYMER MATERIALS AND EVALUATION OF THEIR SORPTION PROPERTIES

*Vanina A.S.¹, Grekhnyova E.V.¹, Kudryavtseva T.N.¹,
Lipatov V.A.², Denisov A.A.²*

¹Kursk State University; ²Kursk State Medical University

One of the important problems in medicine is stopping bleeding from parenchymal organs. Composite polymer materials based on marine collagen and carboxymethylcellulose with hemostatic properties were created. Sorption properties and porosity were evaluated for the obtained samples, and the morphology of the surfaces was studied using electron microscopy.

Keywords: hemostasis, hemostatic implants, collagen, composite material, freeze drying, sorption, porosity, moisture absorption.

Одной из важных проблем в медицине является остановка кровотечений из паренхиматозных органов. В последнее время решением данной задачи стали местные гемостатические средства, так как они действуют направленно и могут быть использованы как при повреждении крупных сосудов, так и при диффузном кровотечении [1].

Наиболее распространенной основой для гемостатических имплантов является коллаген. Благодаря капиллярно-пористой структуре коллагеновые препараты ускоряют естественный путь коагуляции и за-

пускают каскад тромбообразования. Сформированный коллагеновой губкой матрикс служит для улавливания форменных элементов крови, тем самым образуя кровяной сгусток. Однако, из-за длительного периода формирования кровяного сгустка, использование коллагеновых препаратов ограничено. Также к отрицательным последствиям применения можно отнести образование рубцов. Время остановки кровотечения может быть сокращено за счет усовершенствования химического состава кровоостанавливающих имплантов [2].

Еще одним популярным гемостатическим средством являются препараты на основе натрий-карбоксиметилцеллюлозы (Na-КМЦ). Такие импланты имеют высокую степень адгезии к окружающим тканям, что обеспечивает надежное закупоривание кровоточащих сосудов. За счет контакта с жидкостным компонентом крови твердое вещество губки превращается в коллоидную массу, КМЦ проникает в капилляры, и кровотечение останавливается. Имеются предположения о механизме гемостаза с участием КМЦ [3].

Сочетание в одном материале свойств коллагеновых препаратов и набухающей способности натрий-карбоксиметилцеллюлозы позволит получить новый функциональный материал медицинского назначения с улучшенными характеристиками.

Для усовершенствования локальных гемостатических средств были разработаны функциональные полимерные материалы на основе коллагена морских моллюсков и Na-КМЦ. Одни композиции в своем составе полностью содержали коллаген, другие – соль КМЦ, третьи имели смешанный состав. Образцы были получены путем смешивания растворов полимеров с добавлением сшивающего вещества и пластификатора. Полученные смеси подвергали сублимационной сушке в специальных контейнерах.

Целью данной работы является изучение сорбционных свойств, а также структурных особенностей полимерных гемостатических композиций, обуславливающих поглотительную способность полученных имплантов [4]. Гемостатические губки всех разработанных составов сравнили по ряду показателей: водопоглощение, набухание, открытая и общая пористости. Также провели оценку скорости биодеградирования в модельных условиях.

Общую пористость определяли по разнице в массе воздушно-сухого образца и после смачивания в ксилоле. Открытая пористость определялась по разнице в массе воздушно-сухого образца и после намокания в воде. Результаты, полученные для оценки сорбционных свойств образцов, представлены в таблице.

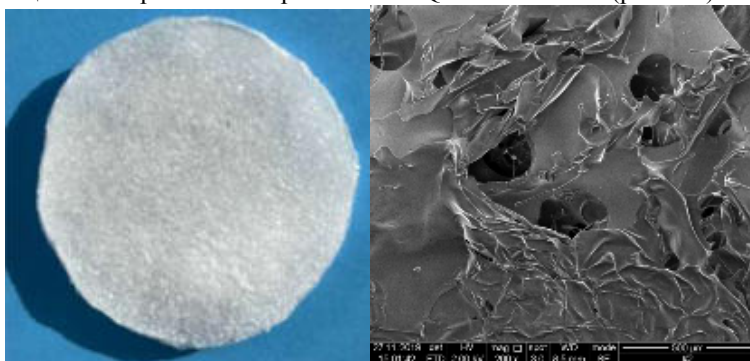
Табл. Сорбционные свойства полученных материалов

Состав материала	Характеристики образцов			
	Водопоглощение, $W_{30}, \%$	Набухание, $H_{30}, \%$	Пористость	
			$V_{общ}, \text{см}^3$	$V_{откр}, \text{см}^3$
КМЦ	1687,9	18,2	0,17	2,54
КМЦ:коллаген (3:1)	1819,8	18,2	0,19	4,59
КМЦ:коллаген (1:1)	2801,3	36,4	0,27	6,79
Коллаген	694,4	0,0	0,23	1,02

Таким образом, показана четкая зависимость водопоглощения губки от соотношения компонентов. При увеличении количества коллагена губки набухают с дальнейшим растворением менее чем за 30 минут. Можно предположить, что при более низком содержании коллагена он полностью внедряется в матрицу КМЦ, и полученный композитный материал будет обладать большей стабильностью и иметь более длительный период биодеградации.

Предварительно установлено, что объединение двух полимеров положительно влияет на открытую пористость образца и высокую связность пор, что должно обеспечить возможность прорастания новых тканей в месте кровотечения и надежную фиксацию имплантата на ране.

Структурные особенности образцов материалов, полученных из индивидуальных полимеров и их композиции, изучали с помощью сканирующего электронного микроскопа FEI Quanta 600 FEG. (рис. 1-4).

**Рис. 1. Материал на основе КМЦ**

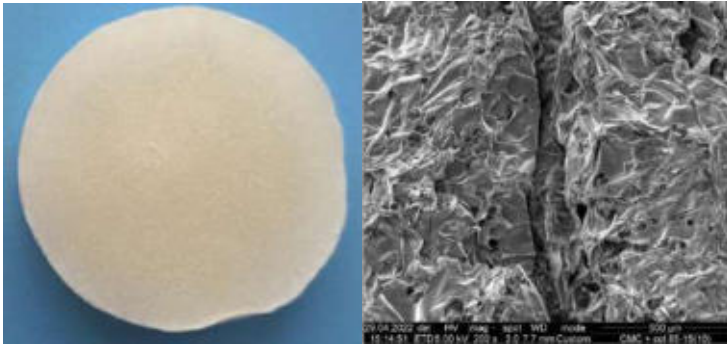


Рис.2. Композитный материал на основе КМЦ и коллагена (в соотношении 3:1)

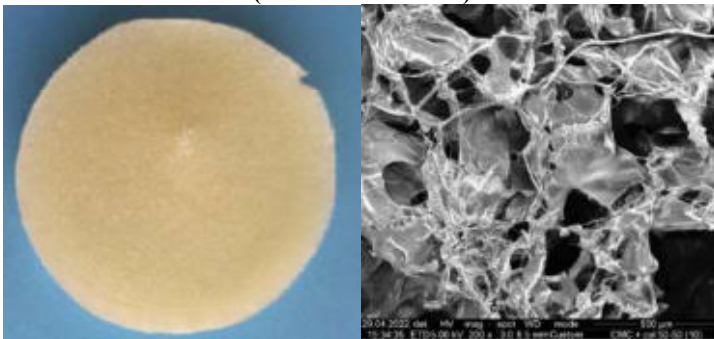


Рис. 3. Композитный материал на основе КМЦ и коллагена (1:1)

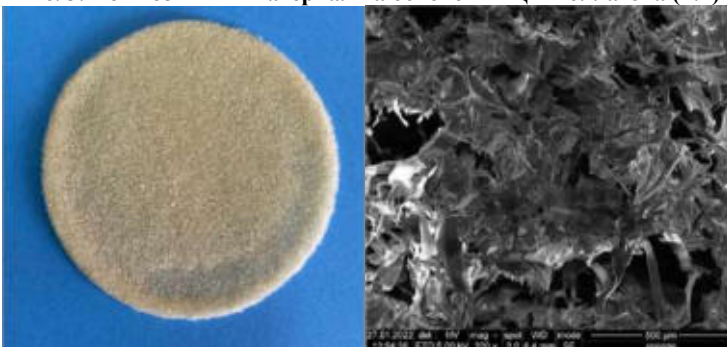


Рис.4 Материал на основе коллагена

На представленных рисунках хорошо заметно увеличение пористости структуры с увеличением содержания коллагена в смеси.

Выявлено, что введение коллагена в композицию увеличивает пористость структуры и затрудняет самопроизвольное растворение, характерное для имплантатов на основе КМЦ. Эта особенность полученного нами функционального материала в перспективе дает возможность контролировать скорость и степень его биодegradации в модельных условиях и позволяет считать его перспективным в качестве прикладного гемостатического имплантата с высокоэффективными адсорбционными свойствами.

Список литературы

1. Zheng, C.Y., Zeng, Q.Y., Pimpi, S., Wu, W.D., Han, K., Dong, K., et al. Research Status and Development Potential of Composite Hemostatic Materials. *Journal of Materials Chemistry B* - 2020 - No. 8, 5395-5410.
2. Сопромадзе С.Ш., Липатов В.А. Перспективы разработки и применения гемостатических губок на основе рыбного коллагена [Текст]// С.Ш. Сопромадзе, В.А. Липатов – научный электронный журнал INNOVA – No 3(20)- 2020 – С.42-47
3. Kheirabadi B. S., Sieber J., Bukhari T. High-pressure fibrin sealant foam: an effective hemostatic agent for treating severe parenchymal hemorrhage / B. S. Kheirabadi, J. Sieber, T. Bukhari [et al.] // *Journal of surgical research*. – 2008. – Vol. 144, Iss. 1. – С. 145–150
4. В.А. Липатов, С.В. Лазаренко, Д.А. Северинов, А.А. Ушанов Исследование особенностей поверхности аппликационных гемостатических имплантов [Текст]// *Journal of experimental and clinical surgery* - 2019 - 45 (4) – P. 261-265

УДК 677.027.65:666.322.4:661.882.222

ПОЛУЧЕНИЕ КОМПОЗИТОВ ШЕРСТЯНОЕ ВОЛОКНО – TiO₂-ПИЛЛАРНЫЙ МОНТМОРИЛЛОНИТ С САМООЧИЩАЮЩИМИСЯ И УФ-ПРОТЕКТНЫМИ СВОЙСТВАМИ

Овчинников Н.Л., Изюмова О.С., Владимирцева Е.Л., Бутман М.Ф.
Ивановский государственный химико-технологический университет
ovchinnikovnl_1972@mail.ru

Получены композиты волокон шерсти с TiO₂-пилларным монтмориллонитом, обладающие свойством самоочищения от органических веществ благодаря фотокаталитическому эффекту. Материалы охарактеризованы методами РФА, ИК- и УФ-ВИД-спектроскопии, СЭМ, низкотемпературной адсорбции-десорбции азота, ТГ, фотометрии и динамометрии. Свойства самоочищения исследованы на примере модельных красителей метиленового голубого и родамина Б. Обесцвечивание окрашенных композитов достигало 95% после 24-часового облучения мягким ультрафиолетом при сохранении у волокон более высокой прочности на разрыв.

Ключевые слова: волокна шерсти, TiO₂-пилларный монтмориллонит, композиты, самоочищение

PRODUCTION OF COMPOSITES WOOL FIBER - TiO₂-PILLARED MONTMORILLONITE WITH SELF-CLEANING AND UV-PROTECTIVE PROPERTIES

Ovchinnikov N.L., Izyumova O.S., Vladimirtseva E.L., Butman M.F.
Ivanovo State University of Chemistry and Technology

Composites of wool fibers with TiO₂-pillared montmorillonite have been obtained, which have the property of self-cleaning from organic substances due to the photocatalytic effect. The materials were characterized by XRD, IR and UV-VIS spectroscopy, SEM, low-temperature nitrogen adsorption-desorption, TG, photometry, and dynamometry. The self-cleaning properties were studied using the model dyes methylene blue and rhodamine B. Discoloration of the dyed composites reached 95% after 24 hours of soft ultraviolet irradiation, while maintaining higher tensile strength of the fibers.

Keywords: wool fibers, TiO₂-pillared montmorillonite, composites, self-cleaning

В последнее время наночастицы оксидов металлов широко применяются для функциональной отделки текстильных материалов, в частности, шерсти для повышения огнестойкости и прочности, улучшения

фотозащитных, водоотталкивающих и антимикробных свойств. Для придания поверхности свойств самоочистки ее, как правило, покрывают наноразмерными частицами оксида титана, который под действием УФ-облучения способствует разрушению молекул органических загрязнений в фотокаталитическом процессе.

Для получения наночастиц с преобладающей фазой анатаза на поверхности шерстяных волокон использовались методы: золь-гель, гидротермальной обработки и сонохимии. В большинстве случаев наночастицы TiO_2 формировались и прививались непосредственно на поверхности шерстяных волокон. С практической точки зрения это имеет существенный недостаток: фотоактивные частицы могут быть в непосредственном контакте с кожей человека, что создает потенциальные риски для здоровья. Решением этой проблемы может являться тот или иной способ инкапсулирования наночастиц оксида титана на поверхности волокон шерсти; причем, сама капсула должна быть биологически безвредна (инертна) и, в то же время, иметь высокое сродство к поверхности волокна. В данной работе в качестве такой «капсулы» нами впервые предлагаются частицы глинистого минерала – монтмориллонита (ММ) в его TiO_2 -пилларной форме (TiO_2 -РММН) [1].

Во-первых, несмотря на отрицательные величины дзета-потенциала в рН нейтральной среде как у волокон шерсти, так и у бентонита, глинистые частицы, как известно, достаточно прочно связываются с волокнами шерсти [2] при сорбции из водной дисперсии благодаря эффективному образованию связей между гидроксильными группами тактоидов глины и концевыми аминокислотными группами шерсти. Во-вторых, получение TiO_2 -РММН как фотокатализатора является отдельной технологической операцией, в которой термально активируются фотоактивные пиллары (наночастицы) оксида титана с максимальным содержанием в их составе анатаза. В-третьих, в TiO_2 -РММН равномерно распределенные фотоактивные наночастицы располагаются преимущественно в его межслоевом пространстве и прочно сшиты с силикатными слоями [1]; причем эти частицы могут служить дополнительными реакционными центрами связывания самой матрицы - монтмориллонита - на поверхности шерсти.

В настоящем исследовании в качестве исходного использовался монтмориллонит (ММ) Даш-Салахлинского месторождения (Азербайджан). TiO_2 -РММН был получен по гидротермальной методике, подробно описанной нами ранее [2].

Образцы исходного и пилларного ММ охарактеризованы методами РФА и низкотемпературной адсорбции-десорбции азота.

Результаты рентгенофазового анализа показали (рис.1), что

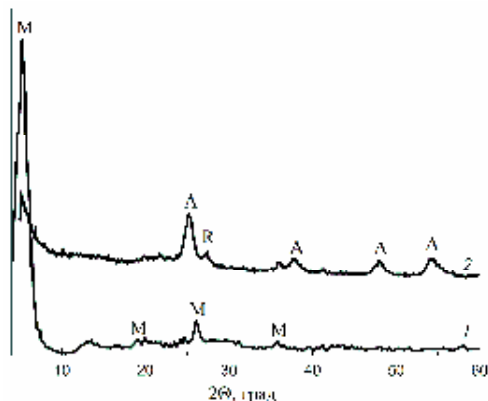


Рис.1. Дифрактограммы: MM (1); TiO₂-PMNH (2). Характеристические пики обозначены: М – монтмориллонит, А и R – соответственно, анатаз и рутил

образец исходного MM характеризуется наличием серии типичных рефлексов в области углов 2θ : 6.4° , 19.2° , 26.8° и 35.9° . Для TiO₂-PMNH идентифицируются пики анатаза при 2θ : 25.3° , 37.7° , 47.8° и 54.4° и рутила при 2θ , равном 27.7° , что согласуется с нашими более ранними данными [2], установившими совместное присутствие фаз анатаза и рутила. Средний размер кристаллитов анатаза, рассчитанный по формуле Шерера, составил 7.3 нм. Массовая доля кристаллитов анатаза и рутила в образцах TiO₂-PMNH составила соответственно 80% и 20%.

Изотермы низкотемпературной адсорбции-десорбции азота (рис.2) характеризуются наличием петли капиллярно-конденсационного

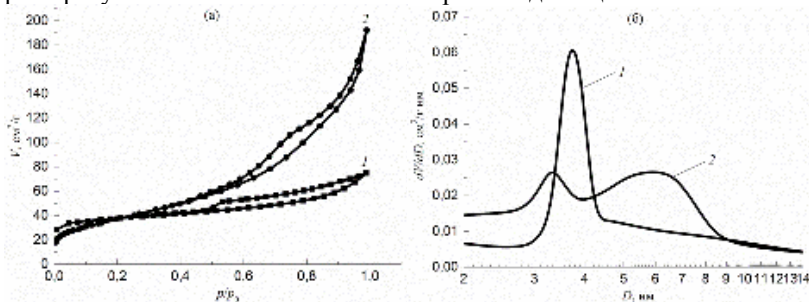


Рис.2. Изотермы адсорбции/десорбции азота (а) и распределение пор по размерам (б): MM (1); TiO₂-PMNH (2)

гистерезиса и относится к IV типу по классификации IUPAC, что типично для материалов с мезопористой структурой. Кроме того, форма петли гистерезиса этих изотерм относится к типу H3 по классификации IUPAC, что свидетельствует о наличии щелевидных и плоскопараллельных пор в полученных пилларных материалах. Значения площади удельной поверхности по БЭТ ($S_{\text{БЭТ}}$), суммарного объема пор ($\sum V_{\text{пор}}$) (метод ВН) приведены в табл. 1, из которой видно, что процесс пилларирования приводит к существенному увеличению площади удельной поверхности и суммарного объема пор по сравнению с исходным ММ. Кроме того, из кривых распределения пор по размерам (рис. 2б) видно, что по сравнению с острым унимодальным распределением у ММ в случае TiO_2 -РММН наблюдается сдвиг в область больших размеров пор, уширение формы кривой и появление двух пиков, что связано с процессами агрегации пилларов в межслоевом пространстве монтмориллонита [2].

Таблица 1. Результаты порометрических измерений

Образцы	$S_{\text{БЭТ}}, \text{ м}^2/\text{г}$	$\sum V_{\text{пор}}, \text{ см}^3/\text{г}$	$D_{\text{ср}}, \text{ нм}$
ММ	96.0	0.170	7.00
TiO_2 -РММН	135.5	0.306	8.38

Композиты шерсти (промытая неотбеленная шерстяная ровница с коэффициентом отражения 65%) с ММ и TiO_2 -РММН получали посредством нанесения глинистых частиц на волокна шерсти в водной дисперсии с последующими операциями отжима и высушивания на воздухе при комнатной температуре.

В данной работе установлено, что частицы TiO_2 -РММН, наносимые на волокна, закрепляются не только на их гладкой поверхности, но преимущественно вдоль границ чешуек (рис. 3).

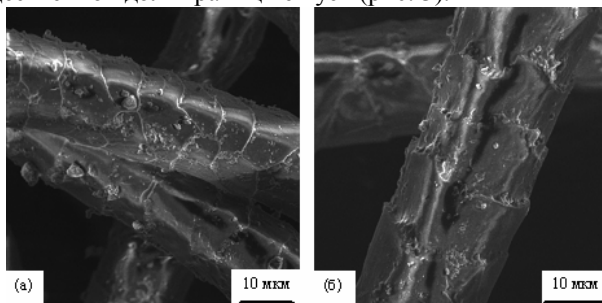


Рис.3. СЭМ изображения композитов шерсть – ММ (а) и шерсть – TiO_2 -РММН (б)

и

При этом размер закрепленных частиц, в среднем, существенно больше в случае композита шерсть – ММ (рис. 3а) по сравнению с композитом шерсть – TiO_2 -РММН (рис. 3б). С одной стороны, это может быть связано с процессами агрегирования частиц на поверхности, а с другой стороны, объясняется меньшим размером частиц в суспензии TiO_2 -РММН в сравнении с ММ: 0.20 мкм и 0.75 мкм, соответственно.

Свойства самоочистки изучены по изменению окраски исходного шерстяного волокна и композитов, пропитанных модельными красителями катионного типа \square метиленового голубого (МВ) и родамина Б (RhB) \square с исходной концентрацией 0,025 г/л (рис. 4). Как видно из рисунка, интенсивность окраски исходных волокон шерсти за сутки

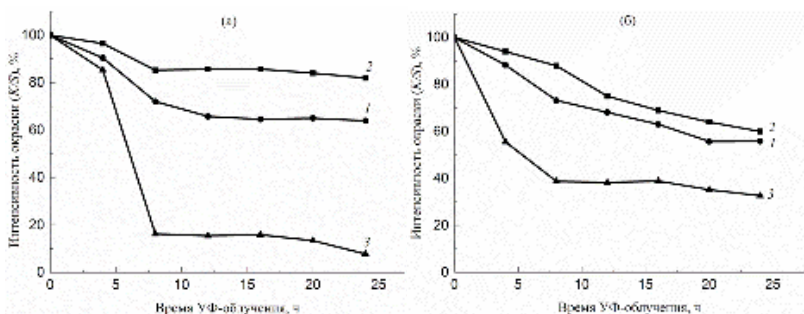


Рис. 4. Изменение интенсивности окраски красителями МВ (а) и RhB (б) исходного волокна шерсти (1) и композитов: шерсть – ММ (2), шерсть – TiO_2 -РММН (3) при УФ-облучении.

уменьшается только за счет УФ-фотолиза красителя примерно на 35-40%. В композиции с ММ у волокон наблюдается снижение сенсбилизации фотохимических процессов. Это говорит о том, что ММ придает композиту УФ-протектные свойства по сохранности окраски волокна, прежде всего, благодаря поглощению УФ-излучения. Из УФ-ВИД спектров поглощения (рис.5) следует, что ММ активно поглощает излучение в УФ области спектра. Однако, TiO_2 -РММН имеет существенно большую поглощательную способность в УФ области в сравнении с ММ. При этом для композита шерсть – TiO_2 -РММН (рис. 4) наблюдается высокая сенсбилизация деструкции красителя за счет фотокаталитических процессов: до 95% в случае МВ и до 65% в случае RhB.

УФ-протектные свойства композитов оценены по прочности волокна на разрыв. С этой целью измеряли разрывную нагрузку пучка волокон на динамометре типа ДШ – 3М по ГОСТ 20269-93. Степень

повреждения волокна DD (*damage degree*) была рассчитана по формуле:

$$DD = \frac{P_b - P_{bUV}}{P_b} 100\%.$$

где P_b, P_{bUV} – разрывная нагрузка исходного волокна шерсти и композита до и после УФ-обработки под лампой UVB-313, соответственно.

Проведенные измерения потери прочности исходных волокон в сравнении с композитами после УФ облучения продемонстрировали (рис. 6) наименьшую степень повреждения у композита шерсть – TiO_2 -

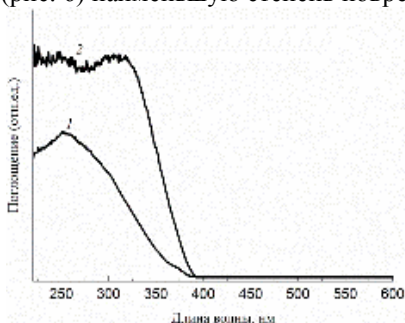


Рис.5. УФ-ВИД спектры поглощения глинистых частиц: ММ (1); TiO_2 -РММН (2).

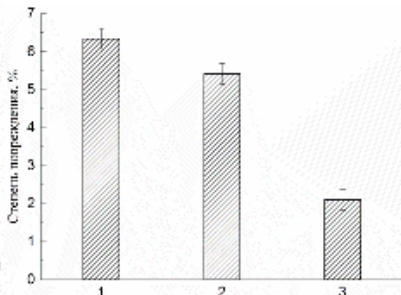


Рис.6. Изменение прочности шерстяного волокна под действием УФ-облучения: исходная шерсть (1), композит шерсть – ММ (2), композит шерсть – TiO_2 -РММН (3).

РММН, что связано, по всей вероятности, с наибольшей поглощающей способностью ультрафиолета данным композитом.

Работа выполнена в рамках государственного задания на выполнение НИР (Тема № FZZW-2020-0010) и с использованием ресурсов Центра коллективного пользования научным оборудованием ИГХТУ (при поддержке Минобрнауки России, соглашение № 075-15-2021-671).

Список литературы

1. Butman M. F., Ovchinnikov N. L., Karasev N. S., et al., // Beilstein J. Nanotech., 2018, V. 9, p. 364-375.
2. Владимирцева Е.Л., Шарнина Л.В., Блиничева И.Б., и др. // Технология текстильной промышленности, 2010, Т. 329., № 8. С. 55-59.

УДК 664.22:691.175

КОМПОЗИЦИЯ НА ОСНОВЕ СОПОЛИМЕРА КРАХМАЛА КАК ШЛИХТУЮЩИЙ АГЕНТ ДЛЯ БУМАГИ

Монина А.П., Апрятина К.В., Смирнова Л.А.

Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского
mon.alina99@mail.ru

Бумага является одним из самых универсальных материалов при использовании в промышленности и быту. Для поддержания ценности бумаги как материала её свойства улучшают путём поверхностной обработки химическими веществами. В свете экологических проблем разработана безопасная альтернатива существующим синтетическим продуктам для покрытия бумаги. Для получения биodeградируемой композиции была проведена модификация крахмала привитой полимеризацией винилацетата. Применение этой композиции для пропитки газетной бумаги позволило повысить её механическую прочность на 65% по сравнению с первоначальными характеристиками. Полученный результат говорит о перспективности данного материала в качестве шлихтующего агента для обработки бумаги.

Ключевые слова: крахмал, композиция, обработка бумаги, повышение прочности

COMPOSITION BASED ON STARCH COPOLYMER AS A DRESSING AGENT FOR PAPER

Monina A.P., Apyratina K.V., Smirnova L.A.

Lobachevsky State University of Nizhni Novgorod
mon.alina99@mail.ru

Paper is one of the most versatile materials when used in industry and everyday life. To maintain the value of paper as a material, its properties are improved by surface treatment with chemicals. Due to environmental concerns there has been developed a safe alternative to existing synthetic products for paper coating. Starch was modified by graft polymerization of vinyl acetate to obtain biodegradable composition. The use of the composition for newsprint impregnating has increased its mechanical strength by 65% compared to original characteristics. The obtained result shows prospects of this material as a dressing agent for paper processing.

Key words: starch, composition, paper processing, strength enhancement

Введение

Ещё с давних времен люди используют бумагу в качестве универсального материала для изготовления предметов и вещей. И даже по сей день бумага не потеряла своей былой популярности. Благодаря таким преиму-

ществам как лёгкость, способность к биоразложению и возможность вторичной переработки бумага широко применяется во многих сферах: письмо и печать (тетради, газеты, журналы), производство денег, изготовление упаковочных (коробки, пакеты), чистящих (салфетки) и отделочных (обои) материалов и др. Выпуск бумаги и различных её видов осуществляется на предприятиях целлюлозно-бумажной промышленности. Стремительное развитие отрасли создаёт спрос на натуральные материалы высокого качества, в связи с чем требуется улучшить свойства бумаги для повышения её ценности.

Поверхностное покрытие [1] считается одним из самых лучших методов усовершенствования свойств бумаги, придания ей новых функциональных возможностей, а также избавления от дефектов и загрязнения. Данный метод используется в промышленности уже несколько десятков лет [2,3]. В качестве поверхностных агентов для обработки бумаги применяют вещества на нефтяной основе [4]. Однако, в свете существующих экологических проблем возникает необходимость в разработке достойной биоразлагаемой альтернативы синтетическим продуктам. Основой для создания подобного рода материалов могут стать биополимеры [5], в частности, крахмал, который мы обычно используем в быту. Его источником служит возобновляемое природное сырьё (картофель, рис, кукуруза, маниока и др.).

Крахмал представляет собой полисахарид, состоящий из двух фракций, включающих линейную кристаллическую амилозу (соединение α -1,4-гликозидной связью) и разветвленный аморфный амилопектин (α -1,4 и α -1,6) [6]. Содержание амилозы и амилопектина варьируется в разных типах сырья и в среднем составляет 20 и 80%, соответственно. Крахмал применяют как загуститель и стабилизатор в пищевой промышленности и связующий агент таблеток и капсул в фармацевтической промышленности. В настоящее время крахмал широко используется в бумажной промышленности в качестве упрочняющего агента [7] благодаря его высокой производительности, распространенности и дешевизны.

Крахмал можно назвать универсальным сырьем по нескольким простым причинам. Во-первых, это гидрофильный полимер, содержащий большое количество гидроксильных групп, замещение которых путем химических реакций позволяет модифицировать свойства полисахарида таким образом, чтобы придать материалу необходимые свойства. Кроме того, гидроксигруппы обладают способностью к образованию водородных связей, в том числе, с целлюлозным волокном [8], что повышает прочностные характеристики бумаги в результате обработки крахмалом. Наконец, крахмал представляет собой природный

полимер с высокой молекулярной массой, которая для определенных целей может быть снижена путем окисления или ферментативной обработки [9].

По сравнению с другими синтетическими продуктами крахмал является распространённым, доступным и дешёвым реагентом. Однако его применение ограничено вследствие ряда недостатков, к которым относятся нерастворимость в холодной воде, потеря вязкости и загущающей способности при хранении и последующая ретроградация [10]. Для устранения этих минусов крахмал модифицируют физическими и химическими методами [11,12]. Наиболее простым и эффективным способом улучшения свойств нативного крахмала является привитая полимеризация [13] ненасыщенных соединений. Особое место среди них занимает винилацетат – мономер, продуктом радикальной полимеризации которого является поливинилацетат. Достоинством этого полимера перед другими синтетическими продуктами заключается в его способности к биоразложению [14], что является чрезвычайно важным аспектом в свете решения экологических проблем.

Дисперсии и растворы сополимеров крахмала, получаемые методом привитой полимеризации, находят широкое применение в производстве и переработке бумаги благодаря таким уникальным свойствам продукта синтеза как влагоудерживание, плёнообразование и клеящая способность [15]. Включение модифицированного крахмала в состав покрытий для обработки бумаги позволяет увеличить предел прочности при растяжении и уменьшить относительное удлинение при разрыве [16].

Таким образом, возникает интерес к разработке биоразлагаемой композиции на основе природного полимера с потенциальной возможностью использования в качестве экологически безопасного химического агента для шлихтования бумаги. Целью настоящей работы является получение полимерной композиции на основе модифицированного крахмала и её применение для поверхностной обработки бумаги.

Экспериментальная часть

Исходные вещества

В работе использовали: картофельный крахмал производства «Верховический крахмальный завод», Белоруссия; винилацетат производителя «Sigma-Aldrich Chemical Company»; гидроксид натрия производства ОАО «Башкирская содовая компания» (ГОСТ 4328-77); ацетон ООО «ХлоренХима» (ГОСТ 2603-79). Все остальные вещества были использованы в том виде, в котором были получены.

Модификация крахмала. ИК-анализ

Химическую модификацию картофельного крахмала произвели путём привитой полимеризации винилацетата. В трёхгорлую колбу поместили крахмал и винилацетат в соотношении 2:1 (одна часть составляет 3 г исходного вещества). Смесь довели до объёма 1/10 л разбавленным раствором щелочи с pH 10. Реакционную систему изолировали от воздуха и перенесли в термостат с температурой 70°C. В течение 1 часа осуществляли активное перемешивание реагентов механической мешалкой. После этого в систему внесли навеску пересульфата аммония ($C=1,1 \cdot 10^{-2}$ моль/л). Синтез проводили последовательно: 3 ч при 70°C, 1 ч - 80°C при постоянном перемешивании со скоростью 180 оборотов/мин.

Дисперсию привитого сополимера охладили и отобрали аликвоту. Пробу перенесли в ацетон с целью извлечения продукта синтеза. Образец сушили при 50°C до постоянной массы.

Спектры исходного крахмала и привитого сополимера крахмал-поли-винилацетат были получены на ИК-Фурье-спектрометре Infracum FT-801. Образцы приготовили в форме таблеток с использованием бромида калия.

Обработка бумаги

При проведении эксперимента была использована газетная бумага формата 210×297 мм производителя ОАО «Кондопога» плотностью 43 г/м².

Подготовленные бумажные листы предварительно взвесили. После этого приступили к приготовлению шликтующих композиций для обработки бумаги. Для этого отмеряли определенные количества аликвоты раствора сополимера и дистиллированной воды, которые впоследствии смешивали до однородности. Таким образом были приготовлены несколько композиций с концентрацией дисперсии модифицированного крахмала от 0,5 до 2,0%. Полученные растворы наносили на бумагу путем равномерного распыления по одной стороне листа. Обработанную бумагу поместили на открытый воздух до полного высыхания. Через некоторое время листы взвесили и определили массу сухого вещества, нанесённого на бумагу. Рассчитали плотность покрытия (Табл.1).

Для оценки эффективности покрытия на основе композиции из модифицированного крахмала был проведён эксперимент по испытанию прочности обработанной бумаги на машине Zwick/Roell Z005. Образцы размером 1×5 см² подвергли растяжению при скорости 50 мм/мин с последующим разрывом.

Таблица 1. Количественные данные по обработке бумаги

Массовая доля раствора сополимера (крахмал-поливинилацетат), %	Вес покрытия, г	Площадь бумажного листа, м ²	Плотность покрытия, г/м ²
0,5	0,080	0,0624	1,282
1,0	0,106		1,699
1,5	0,068		1,090
2,0	0,120		1,923

Результаты и их обсуждение

Модифицированный крахмал. ИК-спектр

В связи с имеющимися недостатками нативного крахмала была произведена его модификация путем привитой полимеризации винилацетата. Выбор природы мономера был сделан на основании того, что конечный продукт его полимеризации – поливинилацетат – обладает свойством биоразложения в отличие от других синтетических полимеров. Таким образом, его совмещение с крахмалом может позволить нам получить достаточно экологичный продукт с высокой плёнкообразующей способностью, что является существенным плюсом при выборе эффективного агента для обработки бумаги.

Наряду с процессом привитой полимеризации происходит образование гомополимера поливинилацетата. Протекание побочной реакции возможно за счёт наличия в системе свободных радикалов и избытка молекул мономера. Предполагаемая схема инициирования и роста цепи, основанная на литературных данных [17, 18], представлена на Рис.1.

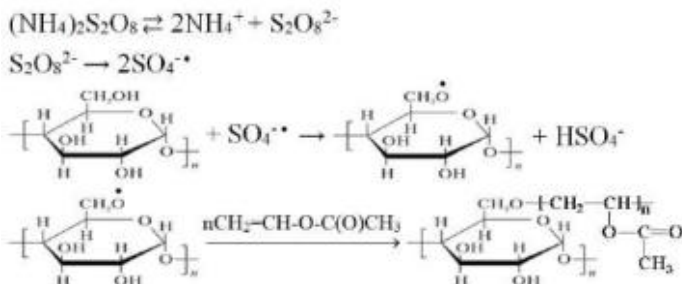


Рис.1. Схема реакции привитой полимеризации винилацетата на крахмал

В конечном итоге, продукт синтеза представляет собой смесь привитого сополимера (крахмал-поливинилацетат) и гомополимера. От-

деление продукта осуществили многократным переосаждением в ацетоне, являющимся растворителем для поливинилацетата. Полученный образец сополимера высушили, измельчили и сняли ИК-спектр.

Спектры исходного картофельного крахмала и привитого сополимера (Рис.2) сравнили для обнаружения новых полос поглощения.

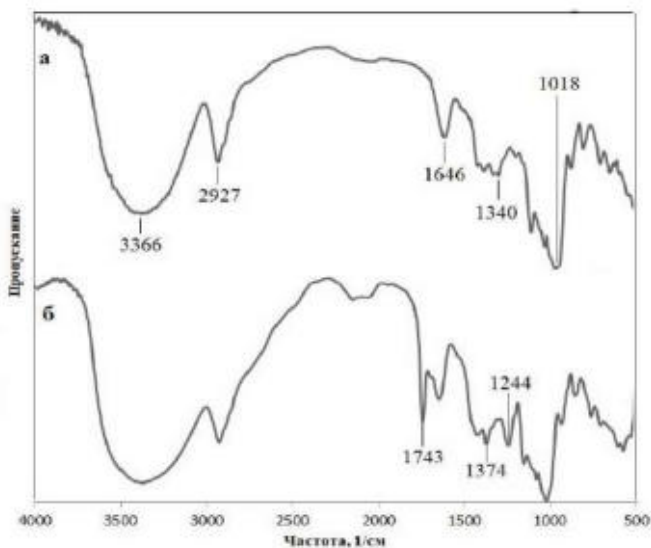


Рис.2. ИК-спектры крахмала (а) и привитого сополимера (б)

Эксперимент продемонстрировал появление чёткой полосы поглощения 1743 см^{-1} . Это значение соответствует валентным колебаниям карбонильной группы $\text{C}=\text{O}$, характерной для поливинилацетата. Кроме того, обнаружены две полосы 1244 и 1375 см^{-1} . Данные значения относятся, соответственно, к колебаниям связи $\text{C}-\text{O}$ и метильной группы CH_3 , которые являются частью ацетатного фрагмента поливинилацетата. Таким образом, методом ИК-спектроскопии было подтверждено образование привитого сополимера крахмал-поли-винилацетат.

Прочностные характеристики бумаги

Известно, что модифицированный крахмал является более предпочтительным реагентом для обработки бумаги нежели нативный, поскольку первый позволяет лучшим образом улучшить её поверхностные и механические свойства, в том числе, повысить прочность на разрыв. В связи с этим была изучена способность композиции на основе модифицированного крахмала к улучшению механических характе-

ристик обычной газетной бумаги. Для эксперимента приготовили разбавленные растворы дисперсии привитого сополимера крахмал-поливинилацетат с концентрацией шлихтующего составляющего от 0,5 до 2,0%. Провели одностороннюю обработку бумажных листов, распылив на них действующее вещество. Образцы обработанной сухой бумаги подвергли испытанию на растяжение и последующий разрыв. Результаты эксперимента представлены в Табл.2.

Таблица 2. Механические характеристики бумаги

Концентрация раствора шлихтующего вещества, %	Прочность на разрыв $\sigma \pm \Delta\sigma$, МПа	Деформация $\varepsilon \pm \Delta\varepsilon$, %
0	23,1 \pm 0,3	0,99 \pm 0,04
0,5	21,4 \pm 0,2	1,44 \pm 0,09
1,0	26,8 \pm 0,9	1,68 \pm 0,04
1,5	38,0\pm0,1	1,70\pm0,12
2,0	29,2 \pm 1,0	1,57 \pm 0,07

Из данных таблицы видно, что обработка бумаги шлихтующей композицией с концентрацией дисперсии сополимера от 0,5 до 1,5% действительно повышает прочность материала на разрыв. Это происходит за счёт образования водородной связи между гидроксигруппами крахмала и целлюлозного волокна, которое, в свою очередь, также является полисахаридом. Важно отметить, что обработка бумаги композицией с концентрацией дисперсии модифицированного крахмала 1,5% повышает её прочность с 23 до 38 МПа (увеличилась на 65%). Кроме того, по сравнению с первоначальным значением деформация увеличивается в 1,5 раза. Интересно, что при дальнейшем повышении содержания шлихтующего вещества прочностные показатели бумаги резко снижаются. Такой эффект может быть обоснован чрезмерным избытком крахмала в составе покрытия, что приводит к появлению микротрещин в материале, и, следовательно, уменьшению стойкости к разрыву. По сравнению с нативным крахмалом, который растворим исключительно в щелочных средах, полученная композиция (привитой сополимер крахмал-поли-винилацетат + поливинилацетат) представляет собой дисперсию с рН среды 7, что безопасно в применении.

Дополнительно, была исследована способность полученной полимерной композиции к биологическому разложению под действием плесневого гриба *Aspergillus niger*. В результате эксперимента установлено, что композиция на основе модифицированного крахмала претерпевает разложение на 95% за 28 дней.

Заклучение

Нативный картофельный крахмал был модифицирован химическим методом привитой полимеризации винилацетата. Выбор соответствующего мономера сделан на основании способности поливинилацетата (продукта полимеризации винилацетата) к разложению в природе, что отличает его от других синтетических полимеров. Образование привитого сополимера крахмал-поли-винилацетат подтверждено методом ИК-спектроскопии, по результатам которого на спектре продукта синтеза обнаружена новая полоса поглощения при 1743 см^{-1} , соответствующая карбонильной группе поливинилацетата. Произведена поверхностная обработка газетной бумаги шлихтующей композицией на основе дисперсии модифицированного крахмала. Шлихтовка бумаги водным раствором дисперсии крахмала с концентрацией 1,5% повысило прочность материала на 65%, деформацию – в 1,5 раза.

Совокупность результатов работы позволяет говорить о том, что полимерная композиция на основе модифицированного крахмала перспективна для использования в качестве шлихтующего агента бумаги (в том числе и упаковочной) с целью повышения её прочностных свойств.

Список литературы

1. Bozhkova, T., Ganchev, A. Effects on the surface treatment on a paper and print materials. *Journal of Chemical Technology and Metallurgy*. 2013. 48 (4). 347-350.
2. Ghule, K., Ghule, A. V., Chen, B.-J., Ling, Y.-C. Preparation and characterization of ZnO nanoparticles coated paper and its antibacterial activity study. *Green Chemistry*. 2006. 8 (12), 1034-1041.
3. Rastogi, V., Samyn, P. Bio-Based Coatings for Paper Applications. *Coatings*. 2015. 5 (4). 887–930.
4. Li, H., Qi, Y., Zhao, Y., Chi, J., Cheng, S. Starch and its derivatives for paper coatings: A review. *Progress in Organic Coatings*. 2019. 135. 213–227.
5. Shen, J., Fatehi, P., Ni, Y. Biopolymers for surface engineering of paper-based products. *Cellulose*. 2014. 21 (5). 3145–3160.
6. Bertoft, E. Understanding Starch Structure: Recent Progress. *Agronomy*. 2017. 7 (3). 56.
7. Maurer, H. W., Kearney, R. L. Opportunities and Challenges for Starch in the Paper Industry. *Starch/ Stärke*. 1998. 50 (9). 396–402.
8. Song, D., Zhao, Y., Dong, C., Deng, Y. Surface modification of cellulose fibers by starch grafting with crosslinkers. *Journal of Applied Polymer Science*. 2009. 113 (5). 3019–3026.

9. Thirumdas, R., Kadam, D., Annapure, U. S. Cold Plasma: an Alternative Technology for the Starch Modification. *Food Biophysics*. 2017. 12 (1). 129–139.
10. Tharanathan, R. N. Starch — Value Addition by Modification. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*. 2005. 45 (5). 371–384.
11. Maniglia, B.C., Castanha, N., Le-Bail, P., Le-Bail, A., Augusto, P.E.D. Starch modification through environmentally friendly alternatives: a review. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*. 2021. 61 (15). 2482-2505.
12. Masina, N., Choonara, Y. E., Kumar, P., du Toit, L. C., Govender, M., Indermun, S., Pillay, V. A review of the chemical modification techniques of starch. *Carbohydrate Polymers*. 2017. 157. 1226–1236.
13. Athawale, V. D., Rathi, S. C. Graft Polymerization: Starch as a Model Substrate. *Journal of Macromolecular Science, Part C: Polymer Reviews*. 1999. 39 (3). 445–480.
14. Amann, M., Minge, O. Biodegradability of Poly(vinyl acetate) and Related Polymers. *Advances in Polymer Science*. 2011. 245. 137–172.
15. Khwaldia, K., Arab-Tehrany, E., Desobry, S. Biopolymer Coatings on Paper Packaging Materials. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*. 2010. 9 (1). 82–91.
16. Shah, U., Naqash, F., Gani, A., Masoodi, F. A. Art and Science behind Modified Starch Edible Films and Coatings: A Review. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*. 2016. 15 (3). 568–580.
17. Gadhave, R. V., Mahanwar, P. A., Gadekar, P. T. Starch Stabilized Polyvinyl Acetate Emulsion: Review. 2018. *Polymers from Renewable Resources*. 9 (2). 75–84.
18. Jyothi, A. N., Carvalho, A. J. F. Starch-g-Copolymers: Synthesis, Properties and Applications. *Polysaccharide Based Graft Copolymers*. 2013. 59–109.

УДК 547

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ АЗОМЕТИНОВЫХ ИЛИДОВ С УГЛЕРОДНЫМИ НАНОТРУБКАМИ КАК СПОСОБ ИХ ФУНКЦИОНАЛИЗАЦИИ

Калашян А.Р., Орлов В.А.

Ярославский государственный университет им. П.Г. Демидова
rimake76@gmail.com

Приведены данные по функционализации углеродных нанотрубок посредством реакции 1,3-диполярного присоединения азометиновых илидов. Проведено квантово-химическое моделирование реакции, исследована геометрия и параметры системы, построены профили поверхностей потенциальной энергии.

Ключевые слова: углеродные нанотрубки, функционализация, 1,3-диполярное присоединение, азометиновые илиды, квантово-химическое моделирование.

INTERACTION OF AZOMETHINE YLIDES WITH CARBON NANOTUBES AS A WAY OF THEIR FUNCTIONALIZATION

Kalashyan A.R., Orlov V.A

Yaroslavl state university named after P.G. Demidov

Data on the functionalization of carbon nanotubes via the 1,3-dipolar addition reaction of azomethine ylides are presented. Quantum-chemical modeling of the reaction was carried out, the geometry and its parameters of the system was studied, and the profiles of potential energy surfaces were constructed.

Keywords: carbon nanotubes, functionalization, 1,3-dipolar addition, azomethine ylides, quantum-chemical modeling.

Весьма перспективным подходом к функционализации [1,2,3] углеродных нанотрубок (УНТ) является циклоприсоединение [4,5], поскольку позволяет сформировать достаточно разветвленные и разнообразные функциональные группы при высокой степени функционализации. Этот процесс получил название реакции 1,3-диполярного присоединения азометиновых илидов [6,7]. Последние формируются взаимодействием α -аминокислот с альдегидами.

При взаимодействии аминокислот с альдегидами через стадию образования карбиноламинов образуются замещенные имины (основания Шиффа) (Рис. 1).



Рис. 1. Образование оснований Шиффа.

Нами исследовано взаимодействие азометиновых илидов, формируемых из взаимодействием α -аминокислот (глицина и L-гистидина) и альдегидов (ацетальдегида и ванилина) с УНТ (Рис. 3).

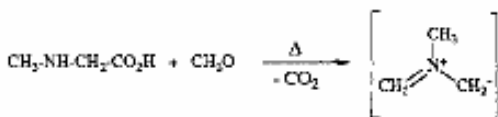
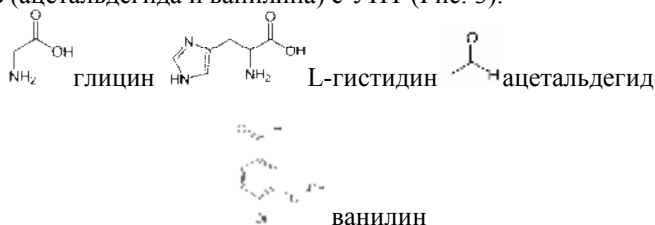


Рис. 2. Образование илидов

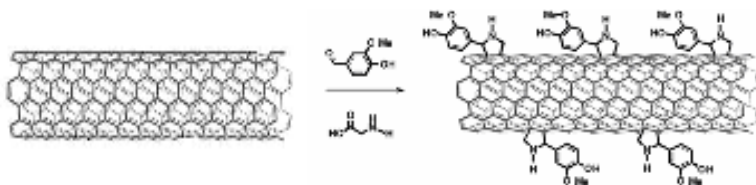


Рис. 3. Взаимодействие азометиновых илидов (из α -аминокислот и ванилина)

Смесь из 0,04 г трубок, 0,4 г глицина (L-гистидина), 0,4 мл ацетальдегида, 100 мл ДМФ в круглодонной колбе, помещалась в УЗ ванну и диспергировалась в течение 1,5 часа. Затем осуществлялся нагрев до 120 °С. Данный синтез протекает в течение 20 часов. Затем смесь снимается, остывает до 60 °С – 70 °С и фильтруется под вакуумом, промывается дистиллированной водой. Сушка в сушильном шкафу

при 60 °С, для полного испарения влаги. Данный синтез проводили также с ванилином.

Условия проведения процессов описаны в экспериментальной части. Результаты представлены в таблице.

Табл. Полученные результаты синтезов

Вещества	Загрузка	t °С	Время	Конечный продукт	Выход УНТ
УНТ Глицин Ванилин	0,05г 0,5г 0,5 г	125	22		0,068
УНТ Глицин ацетальдегид	0,04г 0,4г 0,4мл	120	20ч.		0,09
Унт L-гистидин ацетальдегид	0,04г 0,4г 0,4мл	120	20ч.		0,19

Изменение массы образцов (её увеличение) и их спектральные характеристики (колебательные спектры) указывают на успешное протекание процесса.

При выполнении работы было проведено квантово-химическое моделирование процесса протекания данной реакции, рассчитаны геометрические параметры точек присоединения, свободного состояния и переходного состояния системы «молекула илида - нанотрубка», построены профили поверхностей потенциальной энергии указанного процесса [6].

В данном разделе проведено исследование реакции циклоприсоединения различных структур к фрагменту нанотрубки модификации «кресло» (хиральность 8-8) диаметром 10,80 Å и длиной в 8 углеродных колец (21,4 Å). В качестве присоединяемых структур были рассмотрены молекула озона O₃, азотетин-илиды CH₂-NH-CH₂ и CH₂-NCH₃-CH₂.

Пространственная конфигурация системы «УНТ – присоединяемая структура», соответствующая переходному состоянию процесса циклоприсоединения (максимальное значение энергии системы) на примере с илидом $\text{CH}_2\text{-NCH}_3\text{-CH}_2$ представлена на рис. 4. Расстояние между молекулой илида и поверхностью УНТ составляет 2,42 Å.

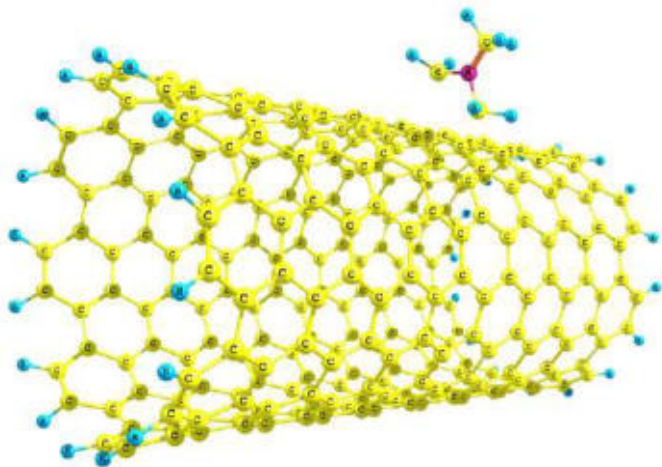


Рис. 4. Пространственное строение системы «УНТ- азометин-илид»

В ходе работы было проведено квантово-химическое исследование зависимости энергии системы «углеродная нанотрубка – присоединяемая структура» от расстояния между молекулой и УНТ. Квантово-химическое моделирование проводилось в программе МОРАС2012, с использованием полуэмпирического метода PM7.

При этом были установлены значения энергии исходного состояния системы ($L = 3,15\text{-}3,30$ Å), соответствующего отсутствию взаимодействия между УНТ и молекулой, переходного состояния процесса ($L = 2,20\text{-}2,40$ Å), соответствующего максимуму энергии, и окончательного формирования цикла на поверхности УНТ ($L = 1,50\text{-}1,60$ Å).

Для каждой из рассмотренных систем были построены энергетические профили процесса циклоприсоединения, представленные на рисунках 5-6.

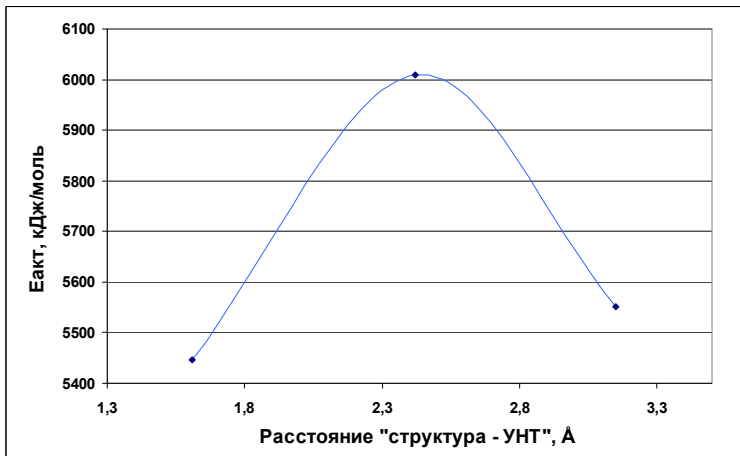


Рис. 5. Энергетический профиль для системы «УНТ (8,8) – илид $\text{CH}_2\text{-NH-CH}_2$ »

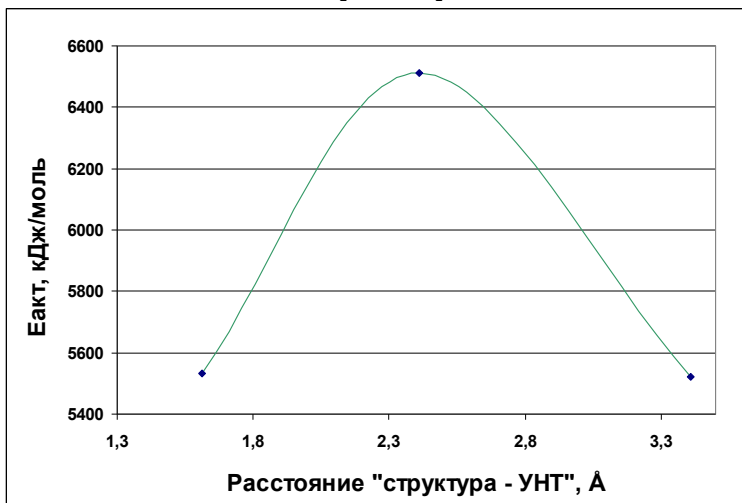


Рис. 6 Энергетический профиль для системы «УНТ (8,8) – илид $\text{CH}_2\text{-NCH}_3\text{-CH}_2$ »

Также получены данные по энергетическим барьерам: для присоединяемой структуры $\text{CH}_2\text{-NH-CH}_2$ это 457,998 кДж/моль, а для $\text{CH}_2\text{-NCH}_3\text{-CH}_2$ составляет 988,712 кДж/моль.

Анализ построенных профилей и полученных значений энергетических барьеров процесса циклоприсоединения для системы «структу-

ра - УНТ 8-8» позволяет сделать вывод о том, что при постоянном диаметре нанотрубки величина барьера возрастает от $\text{CH}_2\text{-NH-CH}_2$ к $\text{CH}_2\text{-NCH}_3\text{-CH}_2$.

Список литературы

1. Nikos T. Functionalization of carbon nanotubes via 1,3-dipolar cycloadditions // *J. of Mat. Chem.* 2004. V. 14(4). P. 437–439.
2. Alzaitoun M. Exohedral Functionalization of Carbon Nanotubes (CNT's) with Cytostatica for Biomedical Applications as Advanced Nano Drug Delivery Systems (DDS) for Cancer Therapy // *Thes. For MSc. Phys. Chem.* 2015
3. Дьячкова Т.П., Ткачев А.Г., Горский С.Ю., Мележик А.В., Аносова И.В. Исследование закономерностей процессов функционализации и модифицирования углеродных нанотрубок // *Углерод: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, технология: тезисы докладов VIII Межд. Конф.* 2012. С. 157–164.
4. Раков Э.Г. Химия и применение углеродных нанотрубок // *Российский химико – технологический университет им. Менделеева.* 2001. С. 37.
5. Maggini M., Scorrano G. Addition of Azomethine Ylides to CM: Synthesis, Characterization, and Functionalization of Fullerene Pyrrolidines // *J. Am. Chem. Soc.* 1993. V. 115. P. 9798–9799.
6. Lu X., Tian F., Xu X., Wang N., Zhang Q. A Theoretical Exploration of the 1,3-Dipolar Cycloadditions onto the Sidewalls of (n,n) Armchair Single-Wall Carbon Nanotubes // *J. Am. Chem. Soc.* 2003. V.125. N.34. P. 10459–10464.
7. Tasis D., Tagmatarchis N., Bianco A., Prato M. Chemistry of carbon nanotubes. // *Chem. Rev.* 2006. V. 106. P. 1105.
8. Molecular Orbital PACKage (MOPAC). – <http://www.openmopac.net/>

УДК 66.095.26

РАЗЛИЧНЫЕ ПОДХОДЫ К ИНИЦИИРОВАНИЮ В ПРОЦЕССАХ ФОРМИРОВАНИЯ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ АЛКОКСИАМИНОВ ПУТЕМ СОЧЕТАНИЯ НА ОСНОВЕ ДИНИТРОНОВ

Шоипова Ф.Х., Колякина Е.В., Алыева А.Б., Гришин Д.Ф.

Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского
fatimahs@mail.ru

На примере полимеризации и полимераналогичных превращений полистирола изучен процесс формирования высокомолекулярных алкоксиаминов (ВАА) с помощью двух различных технологий контролируемой радикальной полимеризации (КРП) в присутствии акцепторов свободных радикалов – сопряженных динитронов (N,N-диметилглиоксальдинитрона, N,N-ди-трет.-бутилглиоксальдинитрона и N,N-дифенилглиоксальдинитрона). Установлено, что технологии Nitroxide Mediated Radical Polymerization (NMP) и Radical Trap-Assisted Atom Transfer Radical Coupling (RTA-ATRC) позволяют получать ВАА заданной молекулярной массы с низкими значениями полидисперсности. Показано, что предложенные методы позволяют синтезировать полистирол, содержащий в цепи алкоксиаминовую группу с лабильной связью $>C-ON<$, способную к дальнейшей функционализации.

Ключевые слова: радикальная полимеризация, реакция сочетания, спиновые ловушки.

DIFFERENT APPROACHES TO INITIATION IN THE FORMATION OF HIGH MOLECULAR ALKOXYAMINES BY DINITRON-BASED COUPLING

Shoipova F.H., Kolyakina E.V., Alyeva A.B., Grishin D.F.

National Research Lobachevsky State University of Nizhny Novgorod

Using the example of polymerization and polymer-analogous transformations of polystyrene, the process of formation of high molecular weight alkoxyamines (HAA) was studied using two different technologies of controlled radical polymerization (CRP) in the presence of free radical scavengers, conjugated dinitrones (N,N-dimethylglyoxaldinitron, N,N-di-tert.-butylglyoxaldinitron and N,N-diphenylglyoxaldinitron). It has been shown that Nitroxide Mediated Radical Polymerization (NMP) and Radical Trap-Assisted Atom Transfer Radical Coupling (RTA-ATRC) technologies make it possible to obtain HAA of a given molecular weight with low polydisper-

sity values. It is shown that the proposed methods make it possible to synthesize polystyrene containing an alkoxyamine group in the chain with a labile $>C-ON<$ bond capable of further functionalization.

Keywords: radical polymerization, coupling reaction, spin traps.

Контролируемая радикальная полимеризация (КРП) занимает ведущую роль в рамках современной синтетической химии полимерных материалов, так как позволяет синтезировать гомополимеры/сополимеры определенной топологии с низкими значениями полидисперсности и заданными молекулярно-массовыми характеристиками [1]. В КРП существует три основных направления: Stable Free-Radical Polymerization (SFRP) - полимеризация с участием стабильных радикалов, в том числе нитроксильных (данный метод в иностранной литературе носит название Nitroxide Mediated Radical Polymerization - NMP); Atom Transfer Radical Polymerization (ATRP) - полимеризация с переносом атома; Degenerative Transfer Processes (DTP) - полимеризация с вырожденной передачей цепи. Среди представленных методов КРП синтез полимеров с участием стабильных нитроксильных радикалов в режиме обратимого ингибирования (NMP) [2] и синтез полимерных материалов путем реакций сочетания с участием спиновых ловушек (так называемая Radical Trap-Assisted Atom Transfer Radical Coupling (RTA-ATRC) [3]) на основе продуктов полимеризации с переносом атома (ATRP) позволяют получать высокомолекулярные алкоксиамины (ВАА), способные при определенных условиях в дальнейшем участвовать в различных функциональных превращениях.

Таким образом, сочетание макрорадикалов с участием спиновых ловушек можно реализовать двумя путями: *in situ* (одностадийно) по технологии NMP и *ex situ* (двустадийно) по технологии RTA-ATRC. Процесс *in situ*, заключающийся в одностадийном образовании ВАА непосредственно в среде мономеров, позволяет реализовать полимеризацию широкого круга мономеров в удобных с практической точки зрения температурных условиях (70-90°C) [4]. В данной технологии не требуется дополнительная очистка, кроме классического пересаживания в целях удаления непрореагировавшего мономера. По этой причине NMP достаточно повсеместно применяется для синтеза биоматериалов, сенсоров, материалов электроники, наноразмерных полимерных соединений и ряда других полимеров [5].

Двустадийный синтез полимерных материалов с участием акцепторов макрорадикалов, заключающийся в предварительном синтезе бром-концевого гомополимера, на основе которого осуществляется сочетание с участием спиновых ловушек, является одним из ориги-

нальных способов получения высокомолекулярных алкоксиаминов. Процессы сочетания в зависимости от строения источника нитроксильных радикалов наиболее успешно протекают при температурах 50 и 80°C. В RTA-ATRC в силу использования каталитической системы на основе меди необходима предварительная очистка полимера. Наиболее часто используемыми радикальными ловушками являются 2-метил-2-нитрозопропан (МНП), С-фенил-N-трет.-бутилнитрон (ФБН), нитрозобензол (НБ) [6].

В данной работе проведено сравнение двух подходов, позволяющих получать ВАА на основе полистирола и сопряженных динитронов (ДН) глиоксалевого ряда различного строения (схема 1).

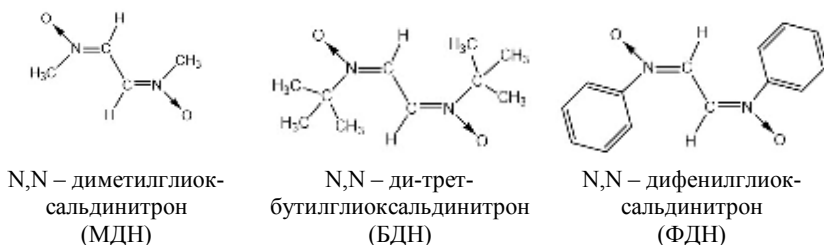


Схема 1. Структуры динитронов.

Первый подход заключается в синтез ВАА *in situ* в присутствии представленных на схеме 1 динитронов и классического инициатора радикальной полимеризации – динитрила азоизомасляной кислоты (ДАК). В ампулу помещали 0.85 мл раствора стирола с соответствующим ДН (0.5 мол.%) и инициатором (1 мол.%). При пониженном давлении ампулу трижды дегазировали путем повторения циклов замораживания – размораживания до остаточного давления 1.6 Па и перепайвали. Полистирол (ПС) высаживали в изопропиловый спирт, с целью очистки полимера от остатков мономера образцы вторично пересадили из раствора CH_2Cl_2 , затем при 50°C и пониженном давлении сушили до постоянного веса. Основные молекулярно-массовые характеристики ВАА, полученных с применением данного метода, представлены в табл. 1.

Для осуществления процессов сочетания с применением двухстадийного подхода предварительно путем полимеризации с переносом атома (ATRP) синтезировали низкомолекулярный полимер, содержащий бром на конце цепи (схема 2). Навески полученного ПС (0.0345 г; 0.015 ммоль), CuBr (0.0108 г; 0.075 ммоль), активированной Cu (0) (0.0048 г; 0.075 ммоль) и α -динитрона (0.075 ммоль) загружали в ам-

пулу с магнитной мешалкой. В отдельной колбе готовили раствор, содержащий 16 мкл ПМДЭТА (0.075 ммоль) в 2 мл ТГФ. Раствор объемом 2 мл приливали в ампулу с навесками вышеперечисленных реагентов. Соотношение компонентов: [ПС]:[ПМДЭТА]:[CuBr]:[Cu]:[α-динитрон] = 1:5:5:5. Приготовление ампул и синтез ВАА вели аналогичным образом, как и в случае синтеза алкоксиаминов по *in situ* технологии.

Степень присоединения (сочетания) в RTA-ATRC вычисляли по формуле:

$$\chi_c = 2 \times \left(1 - \frac{M_{n,0}}{M_n} \right),$$

где $M_{n,0}$ – среднечисленная молекулярная масса исходного гомополимера; M_n – среднечисленная молекулярная масса полимера, полученного по реакции сочетания методом.

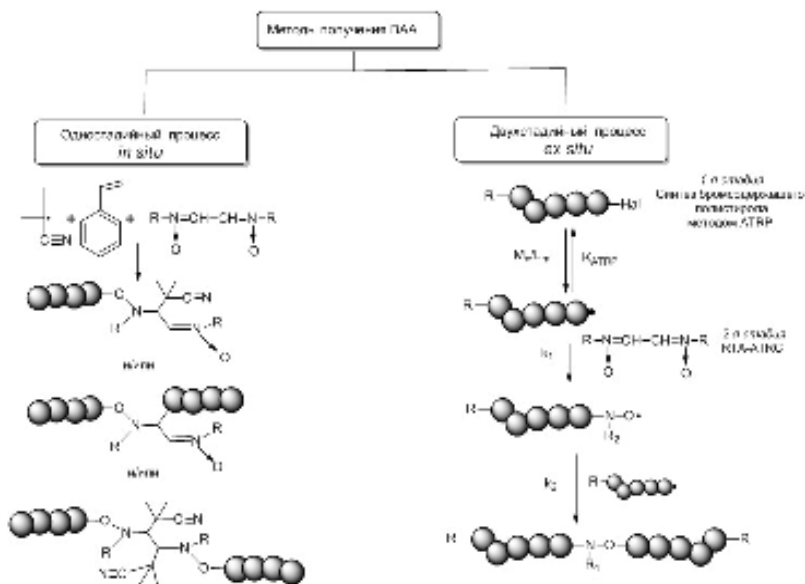


Схема 2. Способы синтеза высокомолекулярных алкоксиаминов.

Как известно [4], нитроны являются эффективными акцепторами свободных радикалов. На первом этапе они могут присоединять реакционноспособные радикальные центры, в том числе радикалы роста и инициатора, с образованием достаточно стабильных спин-аддуктов – нитроксильных радикалов. На втором этапе при взаимодействии нит-

роксильных радикалов с макрорадикалами возможно формирование *in situ* ВАА (схема 2). Действительно, данная технология позволяет получать ВАА и на базе сопряженных динитронов. Молекулярно-массовые характеристики синтезированных ВАА по методу *in situ* представлены табл. 1. Как видно из таблицы, ВАА характеризуются достаточно высокими значениями полидисперсности исходных ВАА (на основе МДН – ВАА 1, БДН – ВАА 2 и ФДН – ВАА 3) и незначительным изменением молекулярных масс после деструкции, что свидетельствует об образовании различных несимметричных ВАА, представленных на схеме 2. Полученные полимеры по указанной технологии способны к дальнейшим превращениям при определенных условиях. Так в работах [7, 8] с участием ВАА, получаемых на базе α -динитронов по методу *in situ*, показана возможность осуществления NMP гомополимеризации стирола и образование трех- и четырех лучевых звездообразных структур.

Таблица 1. Молекулярно-массовые характеристики синтезированных полимеров по методике *in situ* в присутствии 0.5 мол. % динитронов и 1 мол. % ДАК при 90 °С

Синтез и деструкция ВАА	Динитрон	M_n	M_w	D
Исходный ВАА 1	МДН	3800	9300	2.45
*Деструкция ВАА 1	–	3300	7200	2.18
Исходный ВАА 2	БДН	8600	14800	1.72
*Деструкция ВАА 2	–	7800	13000	1.67
Исходный ВАА 3	ФДН	16000	39400	2.46

*Деструкцию проводили в среде диметилсульфоксида в присутствии кислорода воздуха при 130 °С в течение 20 часов.

Роль структуры динитронов на реакцию сочетания полистирола в технологии RTA-ATRC в процессах *ex situ* оценивали при следующих условиях: T=80°C, V(ТГФ)=2 мл, время реакции – 2 ч. Основные характеристики продуктов сочетания для таких нитронов, как МДН, БДН и ФДН приведены в табл. 2 (на основе МДН – ВАА 1, БДН – ВАА 2 и ФДН – ВАА 3), из которой видно, что предложенные динитроны независимо от структуры проявляют высокую эффективность в исследуемых реакциях. В частности, установлено, что их активность в реакциях сочетания пропорциональна стерическим затруднениям, создаваемым

заместителями при нитронной группе. Так, по активности в реакциях сочетания нитроны можно расположить в ряд: МДН >БДН >ФДН, который однозначно коррелирует с увеличением объема заместителей. Результаты деструкции, заключающиеся в уменьшении молекулярных масс продуктов сочетания до значений, сопоставимых с молекулярными массами исходного полимера, свидетельствуют о формировании симметричных ВАА (схема 2).

Таблица 2. Влияние структуры динитронов на реакцию сочетания и молекулярно-массовые характеристики синтезируемых полимеров при 80 °С

RTA-ATRC метод получения и деструкции ВАА	Динитрон	M_n	M_w	\bar{D}	χ_c
Исходный бромсодержащий полимер	–	2090	2540	1.22	–
ВАА 1	МДН	4300	5100	1.19	1.00
*Деструкция ВАА 1	–	2660	3230	1.21	–
ВАА 2	БДН	3480	4190	1.20	0.80
*Деструкция ВАА 2	–	2400	2890	1.20	–
ВАА 3	ФДН	3270	4020	1.23	0.72
*Деструкция ВАА 3	–	2400	2900	1.21	–

*Деструкцию проводили в среде диметилсульфоксида в присутствии кислорода воздуха при 130 °С в течение 10 часов.

Таким образом, предложенные *in/ex situ* методы получения ВАА в присутствии α -динитронов глиоксалевого ряда, выступающих в качестве акцепторов свободных радикалов и источников нитроксидов, являются весьма простыми и эффективными для стирола. Однако отметим, что одностадийный способ позволяет получать ВАА без проведения дополнительной стадии очистки полимеров, в отличие от технологии RTA-ATRC, в случае которой необходимо обязательное удаление катализатора. С другой стороны, преимущество RTA-ATRC по сравнению с *in situ* технологией является возможность синтеза симметричных ВАА с низкими значениями коэффициентов полидисперсности.

Список литературы

1. Moad G. The Chemistry of Radical Polymerization. 3rd Edition // Elsevier Science: Amsterdam. 2018.
2. Gignes D. Nitroxide Mediated Polymerization: From Fundamentals to Applications in Materials Science // The Royal Society of Chemistry. 2016.

3. Andrew F. Voter, Eric S. Tillman, Peter M. Findeis, and Scott C. Radzinski. Synthesis of Macrocyclic Polymers Formed via Intramolecular Radical Trap-Assisted Atom Transfer Radical Coupling // *ACS Macro Lett.* 2012. V. 1. P. 1066–1070.
4. Kolyakina E.V., Grishin D.F. Nitroxide radicals formed in situ as the regulators of polymer chain propagation // *Russ. Chem. Rev. (Engl. Transl.)*. 2009. V. 78. № 6. P. 535–568.
5. Destarac M. // *Polym. Chem.* 2018. V. 9. № 40. P. 4947
6. Tillman Eric S., Elizabeth M. Carnicom, Jessica A. Abruzzese, Yacouba Sidibe, Kenneth D. Myers. Effect of Trapping Agent and Polystyrene Chain End Functionality on Radical Trap-Assisted Atom Transfer Radical Coupling // *Polymers*. 2014. V. 6. P. 2737–2751.
7. Колякина Е.В., Алыева А.Б., Сазонова Е.В., Захарычев Е.А., Гришин Д.Ф. Радикальная полимеризация стирола в присутствии динитронов различного строения // *Высокомолекулярные соединения*. 2020. Т. 62. № 4. С. 253–268.
8. Колякина Е.В., Алыева А.Б., Захарычев Е.А., Гришин Д.Ф. Структурные и гидродинамические характеристики полистирола, синтезированного в присутствии сопряженных динитронов // *Известия Академии наук. Серия химическая*. 2021. Т. 70. № 10. С. 1997–2013.

УДК 677.01:677.016

ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ АНТИМИКРОБНОЙ ОБРАБОТКИ ПОЛИПРОПИЛЕНОВОГО НЕТКАНОГО МАТЕРИАЛА

Одинцова О.И., Ильичева М.Д., Липина А.А., Петрова Л.С.

Ивановский государственный химико-технологический университет
odolga@yandex.ru

Определены температурно-временные параметры проведения антибактериальной отделки полипропиленового нетканого материала – спандбонд с поверхностной плотностью от 15-30 г/м². Показано, что для образца плотностью 25 г/м² наблюдаются высокие биоцидные свойства по отношению к *Staphylococcus aureus* и *Escherichia coli*. Зона задержки роста бактерий в среднем для образцов составляет 9 мм. Проведены испытания антибактериальной технологии на примере полипропиленового нетканого материала в условиях опытно-производственного участка ООО «Объединение «Специальный текстиль»», подтвердившие эффективность разработанного способа.

Ключевые слова: антибактериальная отделка, полипропиленовый нетканый материал, спандбонд, наночастицы серебра.

TECHNOLOGICAL FEATURES OF ANTIMICROBIAL TREATMENT OF POLYPROPYLENE NONWOVEN MATERIAL

Odintsova O.I., Ilyicheva M.D., Lipina A.A., Petrova L.S

Ivanovo State University of Chemical Technology

The temperature-time parameters of the antibacterial finishing of polypropylene non-woven material - spandbond with a surface density of 15-30 g/m² were determined. It is shown that for a sample with a density of 25 g/m², high biocidal properties are observed in relation to *Staphylococcus aureus* and *Escherichia coli*. The bacterial growth inhibition zone is 9 mm on average for the samples. The antibacterial technology on the example of a polypropylene nonwoven material in the conditions of the pilot production site of LLC "Association" Special Textile ", which confirmed the effectiveness of the developed method was tested.

Key words: antibacterial finish, polypropylene nonwoven material, spunbond, silver nanoparticles.

С развитием науки и техники и повышением уровня жизни люди постоянно повышали свою осведомленность о здоровье и защите от вредного воздействия окружающей среды. Современные ткани с высо-

кими эксплуатационными характеристиками требуются во многих специализированных областях, например, в медицине и спорте. Они должны демонстрировать высокие характеристики с точки зрения долговечности, а также за счет придания ткани антимикробных свойств. Эти свойства можно улучшить, а также повысить фактор комфорта и гигиены, сделав их более приятными при ношении. Запах может быть нейтрализован, а проблемы с кожей, вызванные ростом микробов, уменьшены, что подчеркнет гигиеническую природу обработанного продукта [1].

Тысячи существующих видов микроорганизмов встречаются повсюду в окружающей среде и на наших телах. Эти организмы воздействуют на производителей, розничных продавцов и потребителей всех видов продукции. В сферу этого входят целые здания, строительные материалы, люди, оборудование, процессы, производство текстиля, хранение и транспортировка текстиля, а непосредственные также пользователи текстиля. Понимание микроорганизмов, что они собой представляют, откуда они происходят и почему они растут на определенных материалах, дает нам основу для контроля над ними и их негативными последствиями [2].

Текстильные материалы, особенно природного происхождения, являются прекрасным источником для роста микробов, поскольку они обеспечивают такие условия, как влажность, температура, кислород. Решением данной проблемы могут стать текстильные волокна со встроенными антимикробными свойствами как сами по себе, так и в смесях с другими волокнами. Данные волокна используются не только в медицине и оздоровительных целях, но и для производства текстильных изделий повседневного использования и технического текстиля. Их область применения включает в себя санитарно-гигиенические материалы, перевязочные материалы, хирургические нити, материалы для фильтрации газов и жидкостей, кондиционирования и вентиляции, конструкционные материалы, специальные материалы для пищевой, фармацевтической, обувной, швейной, автомобильной промышленности и т. д. [3].

Помимо целлюлозных тканей, в текстильной промышленности используются синтетические материалы, такие как спандбонд, капрон, а также полиэфирные ткани. В последнее время ряд текстильных изделий с антимикробной пропиткой был признан клинически пригодным для предотвращения передачи патогенов. Эти продукты состоят из противомикробных агентов, таких как серебро, проявляющие антибактериальную активность в отношении широкого спектра микроорганизмов [4].

В период пандемии COVID-19 значительно выросла потребность в легких комбинезонах с антибактериальной отделкой, выполненных из полипропиленового нетканого материала. В связи с этим цель работы заключалась в разработке технологии антимикробной обработки полипропиленового нетканого материала.

В качестве объекта исследования был выбран нетканый полипропиленовый материал – спандбонд с поверхностной плотностью от 15-30 г/м².

При обработке полипропиленовых нетканых материалов образцы на начальной стадии промывали в растворе ПАВ концентрацией 2 г/л при температуре 40°C с целью удаления сопутствующих веществ и загрязнений, высушивали в термошкафу при температуре 50°C в течение 10 минут, после чего пропитывали раствором наночастиц серебра при 20°C и сушили при 50°C до полного высыхания. Анализ влияния поверхностной плотности спандбонда на эффективность и равномерность нанесения наночастиц серебра, отображенный в табл. 1, показал, что образец плотностью 25 г/м² имеет более яркую и равномерную окраску, что свидетельствует о большей степени равномерности распределения наночастиц на поверхности текстильного материала.

Для текстильных материалов, таких как спандбонд, который будет использоваться для пошива масок, халатов для работников медицинских учреждений, можно не проводить стадию закрепления, потому что в данном случае изделие используется однократно. Определена антибактериальная активность образцов полипропиленового нетканого материала по отношению к *Staphylococcus aureus* и *Escherichia coli*, результаты приведены в табл. 2. Показано, что для образца плотностью 25 г/м² наблюдаются высокие биоцидные свойства. Зона задержки роста бактерий в среднем для образцов составляет 9 мм.

В условиях опытно-производственного участка «Общество с ограниченной ответственностью «Объединение «Специальный текстиль»» проведены испытания опытных образцов текстильных материалов обработанных оптимизированным составом препарата «Silver» для придания им антимикробных свойств.

В качестве текстильного материала для обработки препаратом «Silver» был выбран нетканый материал, спандбонд белый (100% полипропилен), поверхностной плотностью 15 г/м², предназначенный для пошива масок и комбинезонов.

Технология периодического способа обработки спандбонда препаратом «Silver» включала пропитку питающим раствором наночастиц при температуре до 40 °C с последующей конвективной и контактной сушкой.

Таблица 1. Технология нанесения наночастиц серебра на полипропиленовые нетканые материалы



Образец	Плотность материала, г/см ²	Технология обработки образца
	15	Промывка раствором неонола (2г/л), сушка при 20°C. Пропитка раствором 15 при 20°C и сушка при 55°C до полного высыхания (5 минут).
	25	Промывка раствором неонола (2г/л), сушка при 20°C. Пропитка раствором 15 при 20°C и сушка при 55°C до полного высыхания (5 минут).
	30	Промывка раствором неонола (2г/л), сушка при 20°C. Пропитка раствором 15 при 20°C и сушка при 55°C до полного высыхания (5 минут).

Табл. 2. Исследование антибактериальной активности модифицированного синтетического текстильного материала против грамположительных и грамотрицательных бактерий


Фотографии чашек Петри	Характеристика образца	Подавление роста бактерий	
		№ обр.	Зона задержки роста, мм
	Образец синтетической ткани (спанбонд) с поверхностной плотностью 15, 25, 30 г/м ² , обработанный разработанным препаратом	15	7
		25	9
		30	10
	Образец синтетической ткани (спанбонд) с поверхностной плотностью 15, 25, 30 г/м ² , обработанный разработанным препаратом	15	12
		25	10
		30	9

Табл. 3. Технология периодического способа отделки текстильных материалов препаратом «Silver»

Операция	Оборудование	Режим
Прогнетка композицией «Silver»	Стирально-отжимная машина FX2-40	Отжимы –120%, t до 40 °
Сушка	Сушильный автомат Askо DC7583 S	Конвективная сушка
Гладение	Гладильный ваток ОП 02-102-210	Контактная сушка

Проведенные испытания антибактериальной технологии на примере полипропиленового нетканого материала в условиях опытно-производственного участка ООО «Объединение «Специальный текстиль»», подтвердили эффективность разработанного способа.

Список литературы

1. Iyigundogdu, Z. U. Developing novel antimicrobial and antiviral textile products/ Z.U. Iyigundogdu, O. Demir, A.B Asutay[et. all]//ApplBiochemBiotechnol. – 2017. – V.181. – P. 1155-1166.
2. Ren, T. N-halamine incorporated antimicrobial nonwoven fabrics for use against avian influenza virus/ T. Ren, T.V Dormitorio, M. Qiao [et. all] // Vet Microbiol. – 2018. – V.218. – P.78-83.
3. Otto, D.P. Layer-by-layer nanocoating of antiviral polysaccharides on surfaces to prevent coronavirus infections/ D.P. Otto, M.M. Villiers // Molecules. – 2020. – V.25. – 3415 p.
4. Jeremiah, S.S. Potent antiviral effect of silver nanoparticles on SARS-CoV-2/ S.S Jeremiah, K. Miyakawa, T. Morita [et. all] // BiochemBiophys Res Commun. – 2020. – V.533. – P. 195-200.

УДК: 661.183.6:54.056

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ МЕХАНОХИМИЧЕСКОГО СИНТЕЗА НА СТРУКТУРУ КАТАЛИЗАТОРА СИНТЕЗА МЕТАНОЛА

Цымбалист И.Н., Румянцев Р.Н., Подольская Д.С.

Ивановский государственный
химико-технологический университет
tsymbalist.iria@yandex.ru

Получен $\text{CuO-ZnO-Al}_2\text{O}_3$ катализатор синтеза метанола с использованием метода механохимического синтеза (МХС). С помощью метода рентгенофазового анализа проведено исследование влияния активирующих добавок на степень гомогенизации и накопления микродеформаций полученных образцов и сравнение их с промышленным катализатором. Установлена зависимость количества подводимой энергии и значения накопленных микродеформаций и области когерентного рассеивания.

Ключевые слова: метанол, Cu-Zn-Al катализатор, катализатор синтеза метанола, механохимический синтез, микродеформации, область когерентного рассеивания.

INFLUENCE OF MECHANOCHEMICAL SYNTHESIS CONDITIONS ON THE STRUCTURE OF THE METHANOL SYNTHESIS CATALYST

Tsymbalist I.N., Rumyantsev R.N., Podolskaya D.S.
Ivanovo State University of Chemical Technology

A $\text{CuO-ZnO-Al}_2\text{O}_3$ catalyst for the synthesis of methanol was obtained using the method of mechanochemical synthesis (MCS). Using the method of X-ray phase analysis, the effect of activating additives on the degree of homogenization and accumulation of micro-deformations of the obtained samples was studied and compared with an industrial catalyst. The dependence of the amount of energy supply and the value of accumulated micro deformation and the coherent scattering region is established.

Keywords: methanol, Cu-Zn-Al catalyst, methanol synthesis catalyst, mechanochemical synthesis, microdeformations, coherent scattering region.

Метанол или метиловый спирт занимает второе место в мире по объемам производства из синтез-газа после аммиака [1]. Метанол широко применяют в современном производстве продуктов органического синтеза, в частности уксусной и муравьиной кислот, формальдегидных смол, диметилового эфира [2-3]. В настоящее время метиловый

спирт получают методом низкотемпературного синтеза из синтез-газа (смесь $H_2/CO/CO_2$) на Cu-Zn-Al катализаторе [3].

Основным методом получения Cu-Zn-Al катализатора является осаждение. Метод осаждения запатентован в 1960-х годах компанией ICI, соответствует технологическим требованиям производства, однако обладает рядом существенных недостатков: многостадийность производства, жесткий контроль параметров производства, большое количество сточных вод. Полученный катализатор необходимо подвергнуть нескольким стадиям очистки от осадителя – гидроксида натрия, который также является и каталитическим ядом, снижающим производительность катализатора.

Совместно с другими традиционными методами получения катализаторов широко применяют метод механохимической обработки (МХС), главным образом для стадий измельчения и смешения. Однако метод МХС имеет перспективу в качестве индивидуального метода приготовления катализаторов [4]. Данным методом можно синтезировать оксидные твердые растворы из основных карбонатов и гидроксидов или оксидов при использовании активных газовых сред и без них [5].

В качестве сырья было предложено использовать смесь из кристаллогидратов нитратов меди, цинка и алюминия с введением активирующих добавок карбоната аммония и щавелевой кислоты. Для получения катализатора применяли метод МХС. Синтез осуществляли в роliko-кольцевой вибрационной мельнице в течение 60 минут, снимая образцы по истечении 10, 15, 30 и 60 минут. Полученные образцы подвергали сушке при температуре $160^\circ C$ в течение 6 часов, после чего прокачивали при температуре $350^\circ C$ в течение 4 часов.

Полученные образцы состоят из трех фаз: CuO, ZnO, Al_2O_3 . В результате МХС на всех синтезированных образцах наблюдается снижение интенсивности и уширение пиков практически до полного их исчезновения, что является фактом протекания таких процессов, как измельчение, растворение, и накопление микродеформаций. После термической обработки при $350^\circ C$ всех полученных образцов сохраняется заданная степень гомогенности раствора, область когерентного рассеивания сохраняется, а количество накопленных микродеформаций не снижается. Полученные данные могут косвенно подтверждать образование в системе твердого раствора оксидов (рис.1).

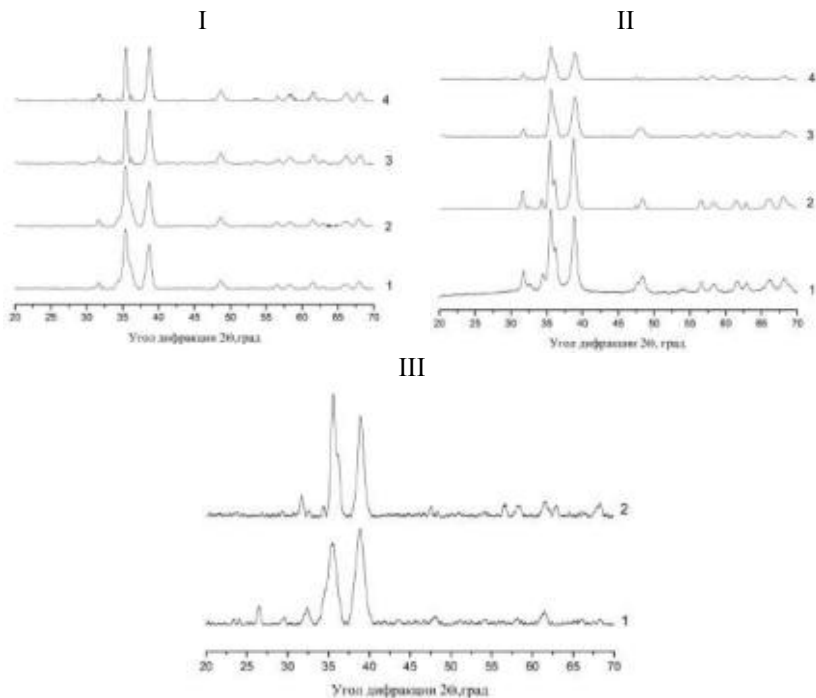


Рис. 1. Рентгенограммы. I– $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 + \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ МХС 10 мин (1), 15 мин (2), 30 мин (3), 60 мин (4); II– $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 + (\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ МХС 10 мин (1), 15 мин (2), 30 мин (3), 60 мин (4); III– Katalco (1), $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 + (\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 60 мин (2).

Механохимические взаимодействия определяются исходными реагентами, так выявлено, что, чем выше степень гидратации сырьевых реактивов, тем больше степень проявления эффекта после механохимического синтеза, проявляющегося в высокой степени гомогенизации полученного твердого раствора и сохраняющимся после термообработки каталитической системы. В результате МХС получают образцы с более высокой реакционной способностью, нежели соосажденные (рис.2 Katalco (2)).

При индивидуальной механохимической активации образца $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 + \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ после термообработки наблюдается незначительное снижение интенсивности и уширение дифракционных линий на рентгенограмме, что свидетельствует об отсутствии химического воздействия соединений. Совместная обработка соединений в мельнице приводит к выраженному взаимодействию фаз, а

именно присутствие одного из компонентов в твердом растворе способствует образованию более дисперсной и дефектной структуры у другого и наоборот. При этом влияние компонентов различно, так как степень кристалличности меняется.

Анализ интегральной интенсивности образцов, полученных методом МХА из $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 + (\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ свидетельствует о том, что получаемый катализатор является более рентгеноаморфным, чем промышленный Katalco, что свидетельствует о глубокой степени взаимодействия исходных реагентов в процессе синтезируемой каталитической системы.

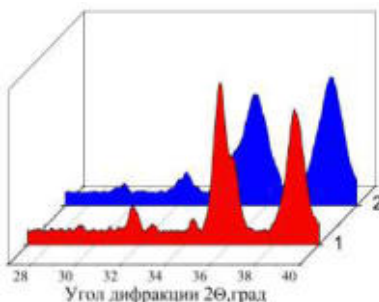


Рис. 2. Рентгенограммы 27-42°: 1– $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 + (\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ МХС 60 мин, 2 – Katalco.

Таким образом, данные РФА показывают, что наиболее однородным по своей структуре является катализатор, полученный из $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 + (\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ методом МХС на протяжении 60 минут.

В табл.1 приведены расчетные значения зависимости изменения области когерентного рассеивания и микродеформаций в зависимости от условий синтеза образцов. Из полученных данных выявлено, что размеры области когерентного рассеивания снижаются при увеличении времени МХС, а микродеформации накапливаются интенсивнее. Зафиксировано, что образец, полученный из $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 + (\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ методом МХС на протяжении 60 минут обладает самыми низкими значениями облучим когерентного рассеивания и высокими значениями микродеформаций, что свидетельствует о количестве ассоциированной (запасенной) в кристаллической решетке энергии. Представленная таким способом оксидная система обладает «избыточной», по сравнению с другими синтезированными системами энергией, причем на характер ее состава влияют вещества, используемые в качестве исходных реагентов. При неизменном фазовом составе

активируемых образцов разность энтальпий обработанных методом МХС образцов, по сравнению с исходными реагентами, должна быть положительной величиной, так как в процессе МХС подводимая к компонентам энергия запасается в получаемой каталитической системе за счет накопления дефектов, и разрушения межатомных связей. При МХС исходных реагентов происходит аккумулялирование подводимой энергии не только в структуре исходных фаз, но и в образовании химических соединений. Количество непосредственно накопленной энергии образцом, полученным из $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ $\text{Al}(\text{NO}_3)_3+(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ методом МХА на протяжении 60 минут, не уступает промышленному Katalco.

Таблица 1. Расчетные значения микродеформаций и области когерентного рассеивания

№	Образец	ОКР ¹ , нм	МД ² , %
1.	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ $\text{Al}(\text{NO}_3)_3+$ $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ МСА 10 мин	51,2±0,5	0.184±0.05
2.	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ $\text{Al}(\text{NO}_3)_3+ \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ МСА 15 мин	49,7±0,5	0.181±0.05
4.	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ $\text{Al}(\text{NO}_3)_3+ \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ МСА 30 мин	45,3±0,5	0.173±0.05
6.	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ $\text{Al}(\text{NO}_3)_3+ \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ МСА 60 мин	41,1±0,5	0.171±0.05
7.	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ $\text{Al}(\text{NO}_3)_3+(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ МСА 10 мин	52,4±0,5	0.185±0.05
8.	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ $\text{Al}(\text{NO}_3)_3+(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ МСА 15 мин	48,3±0,5	0.176±0.05
9.	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ $\text{Al}(\text{NO}_3)_3+(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ МСА 30 мин	39,1±0,5	0.162±0.05
10.	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ $\text{Al}(\text{NO}_3)_3+(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ МСА 60 min	31,3±0,5	0.152±0.05
11.	Katalco	35,3±0,5	0.169±0.05

¹ОКР – область когерентного рассеивания, нм;

²МД – микродеформации, %.

Исходя из данных, полученных при проведении рентгенофазового анализа, можно сделать вывод о влиянии используемых при МХС активирующих добавок и времени проводимого синтеза. С увеличением времени МХС, а именно с увеличением количества подводимой энергии, происходит интенсивное диспергирование системы, как следст-

вие, накопление микродеформаций и снижение значения области когерентного рассеивания.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда №21-73-10210.

Исследование проведено с использованием ресурсов Центра коллективного пользования научным оборудованием ИГХТУ (при поддержке Минобрнауки России, соглашение № 075-15-2021-671).

Список литературы

1. Centi, G., Perathoner, S. Opportunities and prospects in the chemical recycling of carbon dioxide to fuels // *Catal. Today*. – 2009. - V. 148. – P. 191–205.
2. Milani D, Khalilpour R, Zahedi G, Abbas A. A model-based analysis of CO₂ utilization in methanol synthesis plant // *Journal of CO₂ Utilization*. – 2015. – V. 10. – P. 12–22.
3. Balthes, C., Vukojevic, S., Schuth, F. Correlations between synthesis, precursor, and catalyst structure and activity of a large set of CuO/ZnO/Al₂O₃ catalysts for methanol synthesis // *J. Catal.* - 2008. - V. 258. – P. 334–344.
4. Механохимия создания материалов с заданными свойствами / О.В. Андриюшкова, В.А. Полубояров, И.А. Паули, З.А. Коротаева. – Новосибирск: изд. НГТУ, 2007. –352 с.
5. Комаров, Ю.М., Смирнов, Н.Н., Ильин, А.П. Термодинамические параметры механохимического синтеза медьсодержащих катализаторов // *Известия высших учебных заведений. Химия и химическая технология*. 2006. Т. 49. № 7. С. 48-51.

УДК 631.87:632.12

**ОРГАНОГЛИНЫ – ПЕРСПЕКТИВНЫЕ СОРБЕНТЫ
ОРГАНИЧЕСКИХ И НЕОРГАНИЧЕСКИХ ЗАГРЯЗНИТЕЛЕЙ
ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ**

Бурачевская М.В., Переломов Л.В., Никишина М.Б.,

Симонов Р.В., Атрощенко Ю.М.

Тульский государственный педагогический
университет им. Л.Н. Толстого
perelomov@rambler.ru

Важнейшей областью экологических исследований в индустриальных условиях является поиск и создания эффективных сорбентов химических загрязнителей, доступных и недорогих, не наносящих вред окружающей среде, обладающих требующейся селективностью поглощения. Модифицированные органическими веществами глинистые минералы в полной мере отвечают данным требованиям. В обзоре описываются свойства глинистых минералов и органических веществ, определяющие особенности их взаимодействий при получении органоглин.

Ключевые слова: глинистые минералы, модификация, адсорбция, загрязнение

**ORGANOCLAYS - PROMISING SORBENTS OF ORGANIC AND
NON-ORGANIC ENVIRONMENTAL POLLUTANTS**

Burachevskaya M.V., Perelomov L.V., Nikishina M.B.,

Simonov R.V., Atroshchenko Y.M.

Tula State Lev Tolstoy Pedagogical University

The most important area of environmental researches in industrial conditions is the search and synthesis of effective sorbents for chemical pollutants, which are available and inexpensive, not harmful to the environment, with the required absorption selectivity. The clay minerals modified by organic matter fully comply with these requirements. The review describes the properties of clay minerals and organic substances which determine the features of their interaction during preparation of organoclays.

Keywords: clay minerals, modification, adsorption, contamination

Сорбционные свойства природных филлосиликатов

Слоистая структура, большая удельная поверхность, химическая и механическая стабильность, способность многих минералов к набуханию, наличие реактивных функциональных групп, заряд поверхностей

делают глинистые минералы эффективными адсорбирующими материалами [1]. Преимущества глин как адсорбентов также обусловлены тем, что это материалы естественного происхождения, широко распространенные, обычно нетоксичные, легко добываются и являются относительно недорогими. К примеру, в настоящее время ежегодно добывается более 16 млн. тонн бентонитовых глин и 44 млн. тон каолиновых [2]. Цена глин составляет 0,005–0,46 \$ за кг, при этом цена монтмориллонита около 0.04–0.12 \$ за кг, что в 20 раз дешевле активированного угля [3].

Сорбционные свойства глин на протяжении длительного времени активно используются для иммобилизации различных загрязнителей в почвах, очистки природных и сточных вод, в промышленности. Поскольку глинистые минералы в целом заряжены отрицательно, способность поглощать анионные вещества у них невелика и составляет менее 5 смоль/кг для смектитов [4] и не более 2 смоль/кг для каолинитов [5]. Несмотря на то, что поверхность глинистых минералов гидрофильна, её значительная площадь и объем мелких пор позволяют глинам адсорбировать неионогенные вещества, например масла и жиры [6].

Модификация глинистых минералов

Модифицирование природных глин различными способами позволяет улучшить пористую структуру глины, изменить ее состав и свойства. Способность глинистых минералов к модификации органическими веществами обусловлена тем, что их внешняя и внутренняя поверхность гидрофильная и полярная. Это облегчает смачивание и проникновение в межплоскостное пространство как низко-, так и высокомолекулярных органических веществ, главным образом, катионной природы, но также и других молекул с разнообразными полярными группами. Среди таких соединений - ацетон и его производные, метилметакрилат, аминокислоты, белки и другие соединения с гидроксильными и аминогруппами. Так же эффективно осуществляется интеркаляция минералов группы смектита веществами, в состав которых входят сложноэфирные группы за счет их специфического взаимодействия с катионами и гидроксильными группами на поверхности силикатных пластин [7].

Идея использования интеркаляции для преобразования глинистого минерала в пористый аналог возникла в середине 50-х годов 20 века. Barrer and MacLeod изучали адсорбцию монтмориллонитом и интеркалирование минерала различными газами и парами [8], а в статье 1955 года, описали, что замена обменных неорганических катионов в монтмориллоните катионами $N(CH_3)_4^+$ и $N(C_2H_5)_4^+$ увеличивает межслоевое расстояние и вызывает глубокие изменения в сорбции органиче-

ских молекул. В статье была также продемонстрирована сорбционная селективность на основе молекулярных диаметров поперечного сечения адсорбатов [9]. Несмотря на перспективность использования молекулярных просеивающих свойств алкиламмонийных форм смектиновых глин в связи с практически одновременным открытием синтетических цеолитов, интерес к этим объектам был вновь проявлен только через двадцать лет. Синтетические цеолиты как неорганические молекулярные сита имели площадь поверхности и объем пор, сравнимые с интеркалированными глинами, но были гораздо более термически стабильными по сравнению с алкиламмониевыми формами смектитов.

Определение органоглин и факторы, влияющие на их свойства

Модификация глинистых минералов неорганическими и органическими веществами, при которой упорядоченные слои алюмосиликатов продолжают располагаться параллельно друг другу, разделенные колоннами из оксидов переходных металлов или органическими молекулами определенного типа, ведет к образованию интеркалированных нанокмполитов [10]. При интеркаливании слоистых силикатов органическими веществами, которое не приводит к их эксфолиированию, речь идет о получении органоглин. Органоглины - это модифицированные адсорбцией молекул органического поверхностно-активного вещества и/или иного органического вещества глинистые минералы (филлосиликаты, реже – ленточные минералы) сохраняющие структуру исходного минерала [11]. Ряд исследователей называет органически-модифицированные смектиты, синтезированные путем замены неорганических противоионов короткоцепочечными компактными катионными соединениями, такими как тетраметиламмоний, тетраэтиламмоний и триметилфениламмоний адсорбирующими органоглинами [11]. Органически модифицированные минералы, полученные интеркаливированием длинноцепочечных ионов алкиламмония ($[H_3N]R^+$) или четвертичного аммония ($[CH_3]_3NR^+$), где R представляет собой алкильную цепь (например, гексадецил) относят к органофильным органоглинам [12]. При замене исходных межслоевых катионов на органические катионы образуется поверхность, состоящая из ковалентно связанных органических фрагментов. При этом может сохраняться как гидрофильный характер поверхности, так и формироваться гидрофобная или амфифильная поверхность, что значительно расширяет спектр потенциальных сорбатов. В последние годы использованию органоглин для иммобилизации различных загрязнителей в почвах и грунтах, очистке природных и сточных вод уделяется большое внимание [11,13].

Основными свойствами, определяющими адсорбционную эффективность органоглин, являются: наличие или отсутствие дефектов кристаллической решетки, катионный состав межpacketных плоскостей и емкость катионного обмена минерала, на основе которого она была синтезирована, а также свойства интеркалируемого органического вещества (молекулярная масса, длина и наличие функциональных групп в молекуле, свойства сурфактанта) и его количество. Если в исходном минерале имеются дефекты кристаллической решетки, такие как изгибы и разрывы октаэдрических и тетраэдрических слоев, микросбросы, образование выпуклых и вогнутых поверхностей, то нарушается плотная упаковка и соответственно, это может отрицательно влиять на качество органоглин, изменяя однородность распределения слоёв органического вещества [14]. С другой стороны, плоские дефекты кристаллических структур, точечные и линейные дефекты кристаллов (дислокации) во многом определяют способность исходных глинистых минералов к адсорбции ионов. Lagaly [15] указывает, что неоднородность заряда является характерным свойством 2:1 глинистых минералов, в частности смектита. Он отмечает, что плотность заряда может изменяться от слоя к слою или внутри отдельных слоев, и заряды, по видимому, более равномерно распределены в центре глинистых частиц по сравнению с краевыми участками [16]. Дефекты структуры минералов и, соответственно, неоднородность распределения зарядов ведут к локальной агрегации органических веществ на этих участках и способствуют набуханию и эксфолиированию минералов при нагрузке большими количествами интеркалируемого вещества.

Значение и распределение заряда является характеристикой природного минерала. Так среди трехслойных слоистых силикатов вермикулит имеет более высокий заряд на своей поверхности по сравнению со смектитом и показывает более однородное и регулярное расширение при обработке органическими катионами [16]. Различные замещения катионов в слоях пакета трехслойных филлосиликатов вызывают постоянный структурный заряд около базальной плоскости. Даже идеальная структура пиррофиллита без какого-либо постоянного структурного заряда сохраняет электрическое поле вблизи базальной плоскости [17].

Наиболее заметными ионами, обнаруженными на поверхности глины, являются Ca^{2+} , Mg^{2+} , H^+ , Na^+ , K^+ , NH_4^+ , Li^+ , SO_4^{2-} , Cl^- , PO_4^{3-} и NO_3^- . Эти ионы могут относительно легко обмениваться с другими ионами, не влияя на структуру глинистого минерала [18]. Присутствие катионов в межpacketном пространстве не компенсирует отрицательный заряд кристаллической решетки минерала полностью, поскольку отрицательный потенциал октаэдрических слоев в значительной сте-

пени экранируется наружным тетраэдрическими слоями. Таким образом, базальные поверхности смектитов заряжены отрицательно. Помимо обменных ионов, в межслоевом пространстве всегда присутствуют молекулы связанной воды [14].

Катионный состав смектитов различен в зависимости от месторождения минерала. Образование Na- и Ca-монтмориллонитов определяется палеогеографическими условиями седиментации. В талассогенных бассейнах с солёными и рассольными водами Na-Cl состава на глинистых частицах закрепляются натрий и калий, а в континентальных пресноводных на них осаждаются щёлочноземельные элементы - кальций и магний [19]. Двухвалентные катионы обеспечивают более сильное притяжение между пакетами по сравнению с одновалентными, в связи с чем бентонит с преобладанием в составе обменных катионов кальция (кальциевый бентонит) хуже диспергируется и обладает низкой степенью набухания (увеличивает объем в 8 раз) в отличие от натриевого бентонита (набухает в 15 раз). При этом межпакетное расстояние составляет от 1–5 нм (для Ca-монтмориллонита) до 15–20 нм (для Na-монтмориллонита) [19]. Заряд иона также влияет на кинетику ионного обмена. Как правило, скорость обмена снижается с увеличением заряда обменивающихся видов [20].

При образовании органоглин в зависимости от свойств минерала и интеркалируемого вещества могут быть задействованы электростатические и ион-дипольные взаимодействия, водородные связи и силы Ван-дер-Ваальса [11]. Заряд базальной поверхности пакета отвечает за набухание и сорбцию ионов по катионообменному механизму. Напротив, рН-зависимое поглощение катионов контролируется реакциями протонирования/депротонирования на краевых участках слоев.

Ориентация интеркалированных органических молекул с короткими алкильными цепями в основном определяется электростатическими взаимодействиями их полярных групп со слоями силиката, тогда как соединения с более длинной цепью взаимодействуют с поверхностью минерала при помощи Ван-дер-Ваальсовых сил. Удерживание адсорбированных молекул зависит от поляризующей способности межслоевых катионов. Многовалентные катионы с их сильным электростатическим полем удерживают большее количество органических соединений, чем ионы щелочных металлов и аммония [21]. Мягкость или жесткость обменных катионов, расположенных в межпакетном пространстве, определяет тип координационного связывания алифатических и ароматических аминов. Мягкие катионы, такие как Zn^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} и Ag^+ и другие напрямую связывают амины, в то время как между аминами и жесткими катионами (ионами щелочных и щелочноземель-

ных металлов) образуются водные мостики [22]. Например, пиридин напрямую координируется с ионами меди, но связан водными мостиками с межслоевыми катионами магния и кальция [23]. На эффективность адсорбции органоглинами влияет и наличие сопутствующих ионов. Так в присутствии электролита (NaCl) как неионные (суммарно нейтральные), так и катионные органоглины демонстрируют снижение своей эффективности в поглощении ряда фармпрепаратов (за исключением катионных), в то время как в водной среде поглощение шло успешно [24].

Химическое сродство между органическим соединением и минеральной поверхностью зависит от структуры (молекулярной массы, длины цепи и т. д.) органической молекулы, функциональных групп и фрагментов, присутствующих в органической молекуле, таких как гидрофобные группы (-C-C-C-C-), положительно заряженные группы (-NH₃⁺), отрицательно заряженные группы (-COO⁻, фенолят, -SO₃⁻), электроотрицательные группы, (-C=O, -C-O-C-, -OH), π -связи (-C-C-, ароматические кольца), конфигурации присутствующей органической молекулы, наличия и свойств водной фазы [25].

Органические вещества, имеющие одну алифатическую цепь или плоское строение молекулы, формируют в межпакетном пространстве один или два слоя, параллельные поверхности минерала [7]. Примером могут служить плоско лежащие интеркалированные жирные кислоты [26]. Стабильная монослойная структура получается при концентрации катиона алкиламмония близкой к ёмкости катионного обмена минерала, когда площадь катиона меньше площади, приходящейся на один обменный сайт [27]. При увеличении концентрации органического вещества [13] или в случае, когда площадь, занимаемая органическим катионом, превышает площадь обменного сайта [27], возможно двухслойное и трёхслойное расположение алифатических цепей. На длину алифатической цепи, при которой происходит переход от монослоя к бислою влияет также величина и равномерность распределения заряда силикатной поверхности. Если филлосиликат имеет однородный заряд, то переход происходит резко и характеризуется одинаковой длиной цепи. Однако обычно заряд между слоями изменяется, так что переходы происходят при разном количестве атомов углерода в цепи - от 6 до 13 [13,16,27].

Длинноцепочечные ионы алкиламмония и четвертичного аммония могут иметь псевдотрёхслойное расположение, где положительные поверхностно-активные группы присоединены к силикатным слоям, в то время как алкильные цепи принимают тримолекулярное расположение с перегибами. В случае смектитов и вермикулитов с высоким

рядом межслоевые органические катионы могут принимать расположение парафинового типа под определенным углом к поверхности минерала [13]. Также этому способствует наличие нескольких длинных алифатических цепей в молекуле [27]. Интеркаляция длинноцепочечных катионов алкиламмония облегчает проникновение других мономеров (и полимеров) в межслоевое пространство [27].

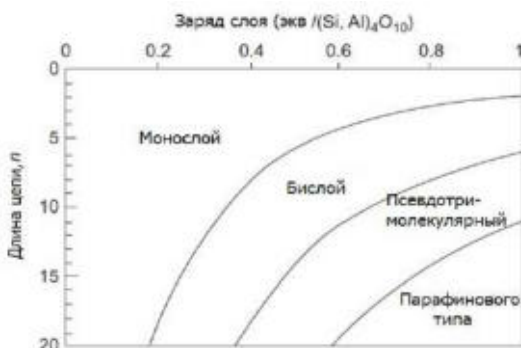


Рис. 1. Влияние заряда слоя и длины алкильной цепи на расположение алкиламмониевых ионов в межслоевом пространстве [29]

Ряд линейных неионных полимеров может проникать в межслоевое пространство только когда глинистый минерал диспергирован в водных или органических растворителях полимеров. Некоторые типы макромолекул, имеющих техническое значение, интеркалируются из водных растворов. Многие полимеры интеркалируются в более вытянутой и плоской конформациях и находятся в прочном контакте с одним или двумя слоями силиката. Разворачивание полилизина и полиглутаминовой кислоты во время интеркаляции в монтмориллонит описано Gougeon et al. [28]. Причиной предпочтения цепочек перед петлями является Ван-дер-Ваальсово взаимодействие между сегментами полимера и поверхностными атомами кислорода. В отличие от адсорбции полимера на внешней поверхности, в межслоевой адсорбции активнее участвуют молекулы с меньшей молекулярной массой) [27]. Общая зависимость пространственного расположения органических молекул в ходе интеркаляции от заряда минерала и длины углеродной цепи показаны на Рис.1. [по 29].

Таким образом, органоглины на основе глинистых минералов и органических модификаторов являются перспективными сорбентами для широкого спектра химических загрязнителей окружающей среды. Знание особенностей химических и физико-химических взаимодействий

между глинистым минералом и органическим веществом, влияния свойств исходных компонентов на свойства конечного адсорбента, оптимальных условий синтеза позволяет получить органоглины с заданными свойствами. Сырьем для получения органоглин могут служить не только слоистые силикаты группы смектита, но и слоистые минералы других групп и ленточные минералы.

Исследование выполнено в молодежной лаборатории химии и экологии почв, созданной по программе «Приоритет 2030» в 2022 г. в ТГПУ им. Л.Н. Толстого.

Список литературы

1. Sarkar B., Rusmin R., Ugochukwu U.C., Mukhopadhyay R., Manjaiah K.M. Modified clay minerals for environmental applications // Modified clay and zeolite nanocomposite materials: environmental and pharmaceutical applications / Eds.: Mercurio M., Sarkar B., Langella A. Elsevier, 2019. P. 113–127.
2. United States Geological Survey. National Minerals Information Center. Clays Statistics and Information. Annual Publications. Mineral Commodity Summaries. 2021: <https://pubs.usgs.gov/periodicals/mcs2021/mcs2021-clays.pdf>.
3. Bailey S.E., Olin T.J., Bricka R.M., Adrian D.D. A review of potentially low-cost sorbents for heavy metals // Water Research. 1999. V. 33, № 11, P. 2469–2479.
4. Borchardt G. Smectites // Minerals in Soil Environments. 2nd Edition /Eds.: Dixon J., Weed S. SSSA Book Series. № I. 1989. P. 675-727.

УДК 533.583.2: 543.544: 547.97;
66.022.5: 544. 463

АДСОРБЦИЯ БРИЛЛИАНТОВОГО ЗЕЛЕНОВОГО ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ НА КРЕМНИЙОКСИУГЛЕРОДНОМ АДСОРБЕНТЕ

Смирнова Д.Н.¹, Смирнов Н.Н.²

¹Институт химии растворов им. Г.А. Крестова Российской академии наук (ИХР РАН)

²ФГБОУ ВО «Ивановский государственный химико-технологический университет»

dasha.nicolaevna@mail.ru

Кремнийоксиуглеродный адсорбент синтезирован методом механохимической активации активированного угля БАУ и по золь-гель технологии осаждением метасиликата натрия и тетраэтоксисилана на поверхности угля с последующей сушкой и прокаливанием образцов для удаления растворителя. Для исследования морфологии частиц адсорбента применен метод сканирующей электронной микроскопии, по данным которой судили о характере взаимодействия активированного угля с метасиликатом натрия и тетраэтоксисилоном. С использованием полученного композита в качестве адсорбента были проведены исследования эффективности извлечения анилинового красителя бриллиантового зеленого из водных растворов.

Ключевые слова: адсорбент, краситель, антисептик, сорбция, золь-гель метод, механоактивация.

ADSORPTION OF BRILLIANT GREEN FROM AQUEOUS SOLUTIONS ON SILICON-OXY-CARBON ADSORBENT

Smirnova D.N.¹, Smirnov N.N.²

¹G.A. Krestov Institute of Solution Chemistry of the Russian Academy of Sciences

²The Ivanovo State University of Chemistry and Technology (ISUCT).

The silicon oxycarbon adsorbent was synthesized by mechanochemical activation of BAU activated carbon and by sol-gel technology by deposition of sodium metasilicate and tetraethoxysilane on the surface of coal, followed by drying and calcination of the samples to remove the solvent. To study the morphology of adsorbent particles, the method of scanning electron microscopy was used, according to which the nature of the interaction of activated carbon with sodium metasilicate and tetraethoxysilane was judged. Using the resulting composite as an adsorbent, studies were carried

out on the efficiency of extracting brilliant green aniline dye from aqueous solutions.

Key words: adsorbent, dye, antiseptic, sorption, sol-gel method, mechanical activation.

Подбор и приготовление адсорбента с оптимальными свойствами - сложная задача. Для этого необходимо развивать пористость, удельную поверхность и формировать химию поверхности. Перспективным направлением модифицирования углеродных материалов является подход, связанный с закреплением на поверхности функциональных групп, содержащих оксикарбид кремния. Уникальная структура оксикаридов кремния определяет все их свойства, в частности, высокую прочность, химическую и термическую устойчивость.

Техническое применение сырья на основе SiO_2 основано на высокой пористости, большой площади внутренней поверхности и высоких адсорбционных свойствах доступных материалов. Путем механохимической активации в измельчающем оборудовании активированного угля БАУ с белой сажей был получен кремнийоксиуглеродный адсорбент, содержащий в своем составе оксикарбид кремния, что подтверждено как рентгеноструктурным анализом, так и ИК-спектроскопией образцов (рис. 1) [1,2].

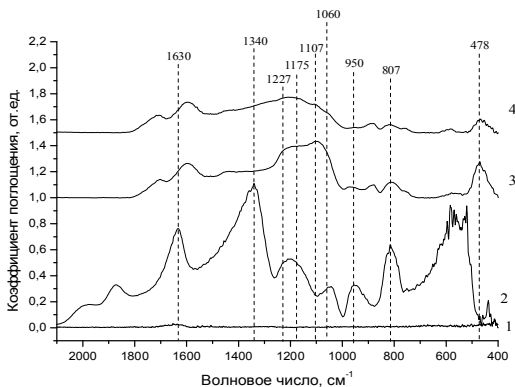


Рис. 1. ИК-спектроскопия кремнийоксиуглеродных адсорбентов.

- 1 - молотый уголь БАУ; 2 - уголь механоактивированный с белой сажей;
- 3 – осаждение на активированный уголь SiO_2 из метасиликата натрия;
- 4 - осаждение на активированный уголь SiO_2 из тетрагидроксисилана

Новым технологическим решением получения кремнийоксиуглеродного адсорбента является золь-гель метод. Золь-гель технология имеет преимущества: высокая химическая однородность многокомпонентных систем, высокая поверхностная энергия гелей или порошков; высокая химическая чистота реагента; возможность осуществления непосредственного перехода из аморфных в кристаллическое состояние; возможность синтеза принципиально новых материалов, существенное снижение температуры их синтеза [3].

Адсорбционная активность полученных углеродных адсорбентов была оценена по отношению к бриллиантовому зеленому (БЗ). Бриллиантовый зелёный (тетраэтил-4,4-диаминотрифенилметана оксалат)-синтетический анилиновый краситель трифенилметанового ряда. Является антисептическим средством, которое применяют в виде водных или спиртовых растворов для смазывания кожи при её заболеваниях и повреждениях. [4].

Органические красители как яркие представители таких загрязнителей широко используются в различных областях промышленности, таких как текстильная, кожевенная, пищевая, целлюлозно-бумажная, фармацевтическая и т.д. Поэтому исследования процессов извлечения красителей имеет большое прикладное значения. Тем более, что эти соединения в воде, даже в низких концентрациях, могут быть токсичными и вредными для здоровья человека.

Сорбционные свойства синтезированных материалов были исследованы по отношению к бриллиантовому зеленому при комнатной температуре и рН 6,5. Для этого навеску адсорбента (m) 0.05 г помещали в колбу с раствором красителя объемом (V) 5 мл с начальной концентрацией $C_0 = 0,69 \times 10^{-5}$ моль/л., и выдерживали в статических условиях определенное количество времени. Через определенные промежутки времени (t , мин) фазы разделяли декантацией и в водной фазе определяли остаточную концентрацию красителя (C_t , моль/л) методом спектрофотометрии при $\lambda = 665$ нм (спектрофотометр U-2001, USA).

Количество красителя (A_t , моль/г), перешедшего в фазу адсорбента, рассчитывали по формуле (1):

$$A_t = \frac{(C_0 - C_t)V}{m} \quad (1)$$

где - C_0 и C_t – концентрация индикатора в растворе до и после сорбции соответственно. Относительная погрешность при определении величины A_t не превышала 7 %.

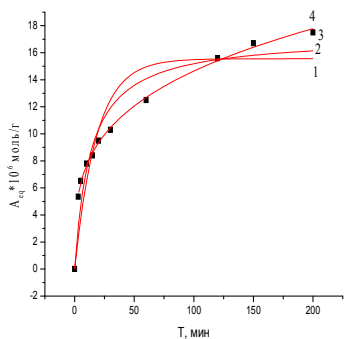


Рис.2. Кинетика сорбции БЗ на молотом угле БАУ: 1 - фитирование по реакции 1-го порядка, 2 - фитирование по реакции 2-го порядка, 3 - расчетный график, 4 - фитирование по диффузионной модели

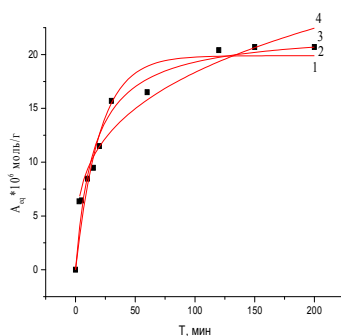


Рис.3. Кинетика сорбции БЗ на механоактивированном угле БАУ с белой сажой: 1 - фитирование по реакции 1-го порядка, 2 - фитирование по реакции 2-го порядка, 3 - расчетный график, 4 - фитирование по диффузионной модели

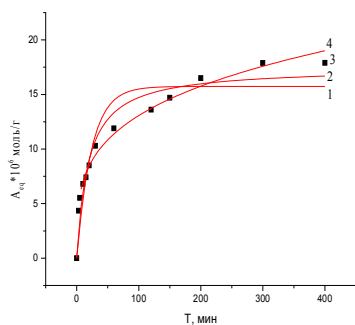


Рис.4. Кинетика сорбции БЗ на адсорбенте, полученном осаждением SiO_2 на активированный уголь из метасиликата натрия: 1 - фитирование по реакции 1-го порядка, 2 - фитирование по реакции 2-го порядка, 3 - расчетный график, 4 - фитирование по диффузионной модели

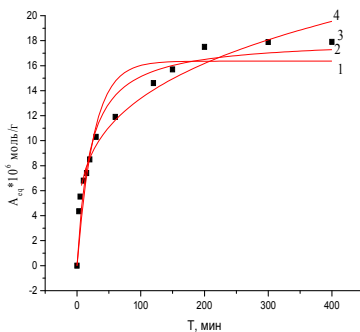


Рис.5. Кинетика сорбции БЗ на адсорбенте, полученном осаждением SiO_2 на активированный уголь из ТЭОС: 1 - фитирование по реакции 1-го порядка, 2 - фитирование по реакции 2-го порядка, 3 - расчетный график, 4 - фитирование по диффузионной модели

Таким образом, получены кремнийоксиуглеродные адсорбенты механохимической активацией угля БАУ с белой сажей и золь-гель методом путем осаждения SiO_2 на активированный уголь из метасиликата натрия и ТЭОС. Установлено, что образец, полученный механоактивацией угля с белой сажей, обладает высокой сорбционной емкостью и характеризуется более высокой скоростью адсорбции.

Практическая часть работы выполнена в рамках плана работ лаборатории синтеза, исследований и испытания каталитических и адсорбционных систем для процессов переработки углеводородного сырья (созданной при поддержке Минобрнауки РФ на 2012-2022) тема № FZZW-2020-0010). Исследование проведено с использованием ресурсов Центра коллективного пользования научным оборудованием ИГХТУ (при поддержке Минобрнауки России, соглашение № 075-15-2021-671).

Список литературы

1. Кинле Х., Бадер Э. и др. Активные угли и их промышленное применение. Л.: Химия. 1984. 216 с.
2. Смирнова Д.Н., Ильин А.П., Смирнов Н.Н. Механохимический синтез кремнийоксиуглеродных адсорбентов для очистки экстракционной фосфорной кислоты. Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2014. Т.57, Вып. 2. С. 81-86.
3. Turner C.W. Sol-gel process – principles and applications. Amer. Ceram. Soc. Bull. 1991. V.70. N 9. P. 1487-1490.
4. Падейская Е.И. Бриллиантовый зелёный // Большая медицинская энциклопедия: / гл. ред. Б. В. Петровский. - 3-е изд. - М.: Советская энциклопедия, 1976. Т.3, 584 с.

УДК 661.882.222:661.183.6:54.056

**ПОЛУЧЕНИЕ КОМПОЗИТОВ TiO₂/ЦЕОЛИТ LTA
С ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКИМИ СВОЙСТВАМИ
ПО РАСТВОРНОЙ ТЕХНОЛОГИИ**

Овчинников Н.Л., Виноградов Н.М., Попова Е.Д., Бутман М.Ф.

Ивановский государственный химико-технологический университет
ovchinnikovnl_1972@mail.ru

Впервые с использованием растворной технологии получены композиты оксида титана и цеолита LTA, содержащие в своем составе 50, 70 и 80% TiO₂. Материалы охарактеризованы методами РФА, ИК-спектроскопии, СЭМ, энергодисперсионного микроанализа, низкотемпературной адсорбции-десорбции азота. Адсорбционные и фотокаталитические свойства композитов исследованы на примере модельного красителя родамина Б. Морфология поверхности, текстурные, адсорбционные и фотокаталитические свойства полученных композитов, а также фазовый состав TiO₂ в значительной степени зависят от степени покрытия поверхности цеолита. Для композитов 80%TiO₂/LTA наблюдалась близкая к 100% степень покрытия и именно для этого состава с размером TiO₂ кристаллитов около 11 нм и соотношением фаз анатаз/рутил около 0.54 установлена наиболее высокая фотокаталитическая активность.

Ключевые слова: цеолит LTA, TiO₂, удаление красителя, фотокатализ

**THE OBTAINING OF TiO₂/LTA ZEOLITE COMPOSITES WITH
PHOTOCATALYTIC PROPERTIES USING SOLUTION
TECHNOLOGY**

Ovchinnikov N.L., Vinogradov N.M., Popova E.D., Butman M.F.

Ivanovo State University of Chemistry and Technology

For the first time, composites of titanium oxide and LTA zeolite containing 50, 70, and 80% TiO₂ were obtained with the use of solution technology. The materials were characterized by XRD, IR spectroscopy, SEM, energy-dispersive X-ray microanalysis, low-temperature nitrogen adsorption-desorption. The adsorption and photocatalytic properties of the composites were studied using the rhodamine B dye as an example. The surface morphology, textural, adsorption, and photocatalytic properties of the resulting composites, as well as the phase composition of TiO₂, largely depend on the degree of coverage of the zeolite surface. For the 80%TiO₂/LTA composite a degree of coverage close to 100% was observed. Namely for this composite with a TiO₂ crystallite size of about 11

nm and an anatase/rutile phase ratio of about 0.54 the highest photocatalytic activity was established.

Keywords: LTA zeolite, TiO₂, dye removal, photocatalysis

Среди полупроводниковых материалов диоксид титана является наиболее привлекательным и перспективным фотокатализатором благодаря, прежде всего, сильной окислительной способности, экологичности, химической и биологической инертности, простоте методики синтеза и низкой стоимости [1]. Однако, некоторые недостатки, такие как: низкая адсорбционная способность, высокая склонность к агрегации и трудности утилизации, - накладывают ограничения на его широкое использование [2]. В связи с этим многие исследования были направлены на использование тех или иных матриц для нанесения на них наночастиц TiO₂ [3]. В благоприятном случае носитель выступает в ролях, во-первых, эффективного сорбента поллютантов, во-вторых, промотора фотокаталитического процесса и, в-третьих, ингибитора агрегации кристаллитов TiO₂.

Для иммобилизации TiO₂ на твердый носитель были разработаны разнообразные методы, среди которых наиболее популярным и действенным является золь-гель метод, позволяющий получать нанесенный фотокатализатор в виде диспергированных наночастиц (до 50 нм) с преобладанием в кристаллитах фазы анатаза [4].

В качестве альтернативы золь-гель методу нами в данной работе впервые предлагается использовать растворную методику при использовании в качестве носителя фотокатализатора цеолита. Такая методика предполагает использование растворов с высокой концентрацией полигидроксикомплексов титана с гидролизным отношением Ti^{4+}/OH^- , близким к границе состояний раствор-золь, и позволяющая получать высокоэффективные фотокатализаторы на основе TiO₂. К преимуществам цеолитов как носителей катализаторов обычно относят химическую и термическую стабильность, гидрофобность/органофильность, обеспечивающую высокое сродство к углеводородам и ингибирование адсорбции молекул воды (что важно при решении экологических проблем), а также широкий диапазон значений удельной площади поверхности. При этом после нанесения оксида титана на цеолит на микроскопическом уровне наблюдаются покрытия фрактального вида, образуются связи Ti-O-Si, изменяется удельная площадь поверхности гибридного материала по сравнению с исходным цеолитом, а высокая адсорбционная способность при удалении ароматических соединений сохраняется в течение длительного времени. Происходит благоприятствующий фотодеструкции органических молекул перенос радикалов

ОН⁻ с поверхности TiO₂ на активные центры цеолита. Кроме того, пористая поверхность цеолита предотвращает процессы агломерации частиц оксида титана. Электрон-дырочные пары, образующиеся во время фотовозбуждения TiO₂, могут эффективно разделяться в сильном электрическом поле, существующем в цеолитовом каркасе, происходит замедление скорости рекомбинации электрон-дырочных пар и, соответственно, повышается фотокаталитический эффект.

Целью данной работы является получение композитов TiO₂/цеолит LTA с различным количественным соотношением фотоактивного материала и носителя, а также исследование их текстурных, сорбционных и фотокаталитических свойств с использованием в качестве модельного вещества органического красителя Родамин Б (RhB).

В качестве носителя в данном исследовании использовали синтетический низкомолекулярный цеолит LTA (Linde Type A, [Na₁₂][Al₁₂Si₁₂O₄₈]), полученный из предварительно механоактивированной смеси метакаолина и твердого гидроксида натрия, в соответствии с методикой [5]. Растворы, содержащие поликатионы титана, готовили при комнатной температуре гидролизом хлорида титана по методике [6].

Результаты рентгенофазового анализа для цеолита LTA и композитов xTiO₂/LTA (рис. 1) показали, что дифрактограмма LTA по

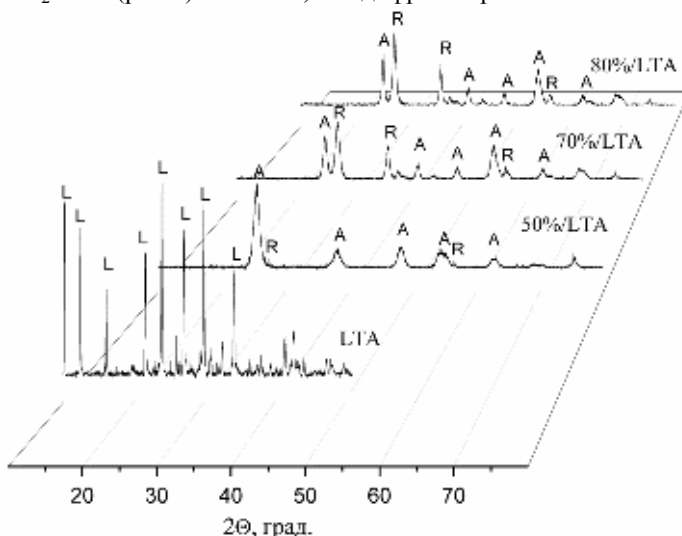


Рис. 1. Рентгенограммы цеолита LTA и композитов xTiO₂/LTA: L – LTA; A – анатаз; R – рутил.

набору и соотношению пиков является характерной для данной топологии цеолитов [7]. На рентгенограммах композитов имеются только пики, соответствующие двум фазам оксида титана – анатазу и рутилу. То обстоятельство, что пики LTA на рентгенограммах композитов отсутствуют, говорит о полном покрытии поверхности LTA оксидом титана. Соотношение фаз и размер кристаллитов TiO_2 представлены в табл. 1. Из таблицы видно, что доля анатаза

Табл. 1. Фазовый состав и средний размер TiO_2 кристаллитов в композитах

Образец	Средний размер кристаллитов, нм		Фазовый состав, %	
	Анализ	Рутил	Анализ	Рутил
50% TiO_2/LTA	51.0	51.3	87.2	12.8
70% TiO_2/LTA	5.3	5.2	37.3	62.7
80% TiO_2/LTA	11.8	11.9	35.2	64.8

уменьшается при увеличении доли TiO_2 в композите. Исходя из анализа размера кристаллитов TiO_2 , можно сделать вывод о влиянии подложки на процесс фазообразования. В частности, размер кристаллитов в композите 50% TiO_2/LTA (около 50 нм) оказался на порядок больше, чем в 70% TiO_2/LTA , а для 80% TiO_2/LTA , с увеличением доли TiO_2 , вновь наблюдается увеличение размеров кристаллитов по сравнению с 70% TiO_2/LTA более, чем в два раза.

Результаты порометрических измерений (удельная площадь поверхности ($S_{уд}$) по ВЕТ и суммарный объем пор ($V_{общ}$) по ВН) представлены в табл. 2. Величина $S_{уд}$ цеолита LTA является типично

Табл. 2. Результаты порометрических измерений

Образец	$S_{уд}, м^2/г$	$V_{общ}, см^3/г$
LTA	11.6 ± 1.3	0.025
50% TiO_2/LTA	112.9 ± 6.1	0.163
70% TiO_2/LTA	64.8 ± 3.0	0.104
80% TiO_2/LTA	47.5 ± 1.6	0.058

низкой для натриевой формы и соответствует диапазону, приводимому в литературе: $7 - 15 \text{ м}^2/\text{г}$. Из таблицы видно, что и $S_{\text{уд}}$ и $V_{\text{общ}}$ у композитов существенно выше, чем у исходного LTA; причем, эти величины максимальны для композита 50%TiO₂/LTA и последовательно снижаются с увеличением массовой доли TiO₂ в композите, приближаясь к типичным величинам для коммерческих фотокатализаторов на основе TiO₂.

Исходя из изображений СЭМ (рис. 2) видно существенное различие

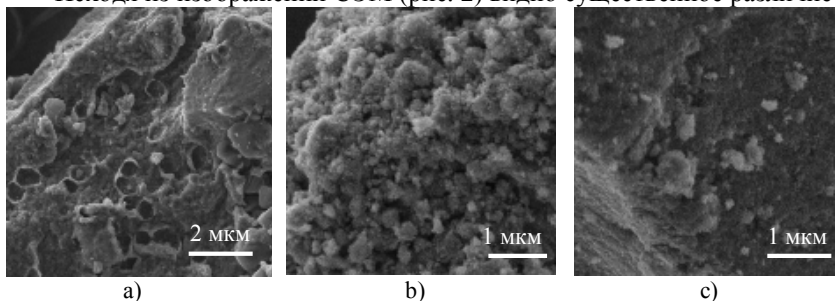


Рис. 2. СЭМ изображения композитов: 50%TiO₂/LTA (a), 70%TiO₂/LTA(b), 80%TiO₂/LTA (c).

в морфологии поверхности композитов. На поверхности композита 50%TiO₂/LTA (рис. 2a) наблюдаются одиночные и сочлененные гексагоны. Можно предположить, что каркас цеолита LTA, как нуклеационный темплат, состоящий из содалитовых ячеек, задает форму растущих кристаллитов оксида титана. При увеличении доли TiO₂ в композите рельеф поверхности изменяется от рыхлой агломерации кристаллитов (70%TiO₂/LTA, рис. 2b) к их более плотной упаковке (80%TiO₂/LTA, рис. 2c).

Результаты измерений адсорбции красителя RhB (рис. 3) находятся в согласии с результатами порометрических измерений исследуемых образцов (табл. 2). Максимальная адсорбция наблюдается у композита 50%TiO₂/LTA и последовательно снижается в ряду 70%TiO₂/LTA, 80%TiO₂/LTA, LTA. Адсорбция очень хорошо описывается кинетической моделью адсорбции псевдопервого порядка:

$$Q_t = Q_e (1 - \exp^{-k_1 t}) \quad (1)$$

Параметры уравнения (1) Q_e и k_1 вместе с R^2 -фактором приведены в табл. 3.

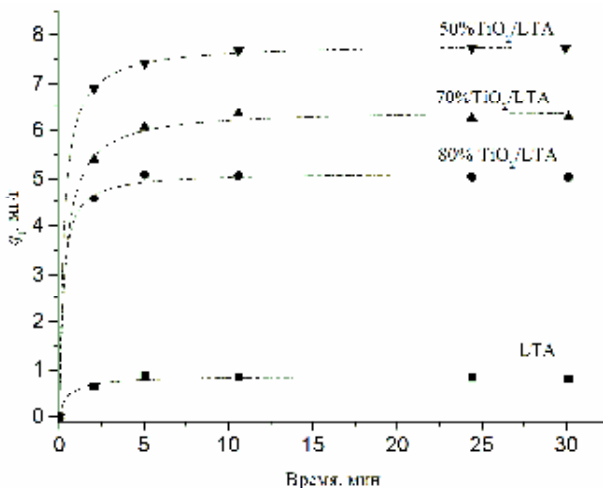


Рис.3. Кинетические кривые адсорбции красителя RhB образцами цеолита и композитов $x\text{TiO}_2/\text{LTA}$.

Табл. 3. Параметры уравнений кинетических моделей адсорбции и фотодеструкции RhB

	LTA	50%TiO ₂ /LTA	70%TiO ₂ /LTA	80%TiO ₂ /LTA
Уравнение (1)				
Q_e (мг г ⁻¹)	0.850	7.650	6.264	5.061
k_1 (мин ⁻¹)	0.755	1.122	0.956	1.154
R^2	0.993	0.999	0.999	1.000
Уравнение (2)				
k		0.1010	0.0602	0.0145*
R^2		0.9568	0.9800	0.9555*
k				0.1506**
R^2				0.9552**

Примечание: * концентрация RhB 10 мг/л; ** 5 мг/л.

Кинетические кривые фотодеструкции RhB полученными компози-
тами представлены на рис. 4. Аппроксимация результатов

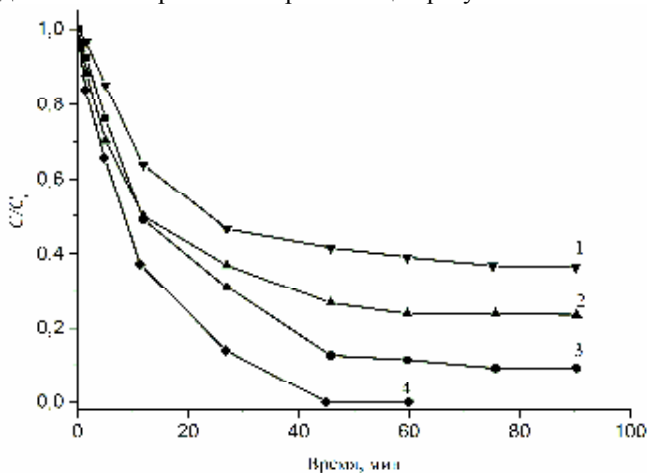


Рис. 4. Фотокаталитическая деструкция красителя RhB: 1 - 50%TiO₂/LTA, 2 - 70%TiO₂/LTA, 3 - 80%TiO₂/LTA (C_{RhB} = 10 мг/л), 4 - 80%TiO₂/LTA (C_{RhB} = 5 мг/л).

известными кинетическими моделями (первого, второго и псевдвто-
рого порядков, а также параболической диффузии) показала, что по
величине R²-фактора наиболее адекватной является модель псевдвто-
рого порядка:

$$\frac{t}{C_i} = \frac{t}{C_0} - \frac{1}{kC_0^2} \quad (2).$$

Параметры уравнения (2) которого приведены в табл. 3.

Как видно из рис. 4, скорость обесцвечивания существенно нара-
стает по мере увеличения доли оксида титана в составе композита. Од-
нако, при исходной концентрации красителя 10 мг/л полного обесцвечивания
раствора не происходит ни в одном из случаев. Максимальное
разложение RhB для композита 80%TiO₂/LTA составляет 93%. Для
данного композита нами дополнительно был выполнен эксперимент с
вдвое меньшей концентрацией – 5 мг/л (рис. 4), что обеспечило 100%-
ую фотодеструкцию красителя в течение 45 минут.

Анализируя данные фотокаталитического разложения красителя
RhB, следует отметить, что фотоактивность полученных нами компо-
зитов определяется конкуренцией совокупности факторов. Ни наи-
большая удельная площадь поверхности, ни значительная доля анатаза
не позволили композиту 50%TiO₂/LTA продемонстрировать высокую

фотоактивность. С другой стороны, очень важную роль в фотокатализе и, в частности, для скорости рекомбинации электрон-дырочных пар играет размер кристаллитов. По-видимому, с этой точки зрения размер кристаллитов у наиболее эффективного фотокатализатора 80%TiO₂/LTA является благоприятствующим фактором в дополнение к почти 100%-му покрытию поверхности цеолита оксидом титана.

Работа выполнена в рамках государственного задания на выполнение НИР. Тема № FZZW-2020-0010 и с использованием ресурсов Центра коллективного пользования научным оборудованием ИГХТУ (при поддержке Минобрнауки России, соглашение № 075-15-2021-671).

Список литературы

1. Nakata K., Fujishima A. TiO₂ photocatalysis: design and applications // J. Photochem. Photobiol., C. 2012. V. 13. P. 169–189.
2. Dong H., Zeng G., Tang L. et al. An overview on limitations of TiO₂-based particles for photocatalytic degradation of organic pollutants and the corresponding countermeasures // Water Res. 2015. V. 79. P. 128–146.
3. Shan A.Y., Ghazi T.I.M., Rashid S.A. Immobilisation of Titanium Dioxide onto Supporting Materials in Heterogeneous Photocatalysis: A Review // Appl. Catal., A. 2010. V. 389. P. 1–8.
4. Liu X., Liu Y., Lu S. et al. Performance and mechanism into TiO₂/Zeolite composites for sulfadiazine adsorption and photodegradation // Chem. Eng. J. 2018. V. 350. P. 131–147.
5. Гордина Н.Е., Прокофьев В.Ю., Борисова Т.Н., Елизарова А.М. Синтез гранулированных низкомолекулярных цеолитов из метакаолина с использованием механохимической активации и ультразвуковой обработки // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2019. Т. 62. Вып. 7. С. 99–106.
6. Bernier A.; Admaiai L.F., Grange P. Synthesis and characterization of titanium pillared clays Influence of the temperature of preparation // Appl. Catal. 1991. V. 77. P. 269–281.
7. García-Soto A.R., Rodríguez-Niño G., Trujillo C.A. Zeolite LTA synthesis: Optimising synthesis conditions by using the modified sequential simplex method // Ing. e Investig. 2013. V. 33. P. 22–27.

УДК 678

СВОЙСТВА КОМПОЗИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА И ПОЛИСАХАРИДОВ

Студеникина Л.Н., Домарева С.Ю.

Воронежский государственный университет инженерных технологий
lubov-churkina@yandex.ru

Приведены данные по свойствам композитных материалов на основе поливинилового спирта (ПВС) различных торговых марок, отличающихся содержанием остаточных винил-ацетатных (ВА) групп, и полисахаридов (ПС) различной природы (целлюлоза, крахмал, пектин, декстрин), полученных с помощью жидкофазного совмещения раствора ПВС и дисперсии ПС с последующим обезвоживанием. Показано влияние природы полисахарида на органолептические и физико-химические свойства материалов. Установлено влияние содержания ВА-групп в ПВС на водостойкость опытных образцов.

Ключевые слова: компостируемые материалы, композиты, поливиниловый спирт, полисахариды, водостойкость, прочность

PROPERTIES OF COMPOSITE MATERIALS BASED ON POLYVINYL ALCOHOL AND POLYSACCHARIDES

Studenikina L.N., Domareva S.Y.

Voronezh State University of Engineering Technologies

Data on the properties of composite materials based on polyvinyl alcohols (PVA) of various brands, characterized by the content of residual vinyl acetate (VA) groups, and polysaccharides (PS) of various nature (cellulose, starch, pectin, dextrin) obtained by liquid-phase combination of PVA solution and dispersion are presented PS with subsequent dehydration. The influence of the nature of the polysaccharide on the organoleptic and strength properties of materials is shown. The influence of the content of VA-groups in PVS on the water resistance and biodegradability of experimental samples has been established.

Key words: compostable materials, composites, polyvinyl alcohol, polysaccharides, water resistance, strength

Поливиниловый спирт (ПВС) – перспективный полимер для производства материалов с заданными свойствами, в первую очередь - регулируемым водопоглощением / водорастворимостью и биоразлагаемостью, кроме того, ПВС стабилен в отношении масел, жиров и большинства органических растворителей, прозрачен, безопасен для чело-

века и обладает высокими прочностными показателями (которые, однако, зависят от влажности). Это один из немногих синтетических полимеров, способных к гидролитической и ферментативной деструкции. Преимуществом ПВС перед прочими биоразлагаемыми пластиками является также то, что он производится в РФ из отечественного сырья. Область применения водорастворимых пленок ПВС включает упаковки для самых различных товаров в сельском хозяйстве, химической и косметической промышленности, в медицинских учреждениях, строительстве, пищевой промышленности и др. [1, 2].

Биовозобновляемые полисахариды (ПС) – ресурсы, которые в последнее время привлекают все большее внимание для получения биопластика и других функциональных материалов, т.к. позволяют заменить исчерпаемые нефтепродукты и сбалансировать углеродный след. Совмещение ПВС и ПС позволит создать материалы с заданными свойствами, обладающие преимуществами перед биопластиками-аналогами, в первую очередь – низкой себестоимостью.

Однако, следует учитывать, что ПВС выпускаются промышленностью различных марок, отличающихся молекулярной массой (ММ) и остаточным содержанием винилацетатных групп (ВА-групп), и как следствие – степенью гидролиза. Поливиниловый спирт, содержащий до 5% ВА-групп, набухает в холодной и растворяется в нагретой до 90-100°C воде, ПВС с 5-10% ВА-групп растворяется в воде при 65-85 °C (как следствие – ПВС с содержанием ВА-групп менее 10% не способен к гидролизу в естественных природных условиях). ПВС с 10-15% ВА-групп растворяется при нагревании и частично - при комнатной температуре, с 15-25% ВА-групп - при 20 °C (и соответственно может подвергаться гидролитической деструкции в условиях окружающей среды) [3].

Целью работы является оценка влияния природы полисахаридов на физико-химические свойства композитов на основе ПВС различных торговых марок, отличающихся остаточным содержанием винилацетатных групп (ВА-групп).

Объекты исследования:

1) пленки ПВС трех торговых марок: Kuraray 20-98, ПВС 098-15, ПВС-1799, пластифицированные глицерином, полученные методом полива из 5%-го раствора с последующим обезвоживанием на воздухе;

2) пластины композитов "ПВС : ПС" (50:50, мас.%), полученные жидкофазным совмещением пластифицированного р-ра ПВС и дисперсии полисахарида с последующим обезвоживанием на воздухе.

В качестве ПС применяли: микроцеллюлозу древесную (Мц), крахмал кукурузный (Кр), пектин (Пек), декстрин (Дек).

Методы исследования: водорастворимость пленок оценивали визуально при экспозиции в воде, степень водопоглощения (набухаемость по массе) определяли по ГОСТ 4650-2014, прочностные показатели - по ГОСТ 11262-2017 (разрывная машина РМ-50 с программным обеспечением StretchTest).

На рис. 1 показан внешний вид композитов на основе ПВХ различных торговых марок и ПС различной природы (50:50 мас.%). Отмечено, что при использовании крахмала, пектина и декстрина композиты на основе ПВХ обладают прозрачностью (либо полупрозрачностью, в зависимости от степени наполнения), что дает дополнительное преимущество при использовании их в качестве упаковочных биоразлагаемых материалов.

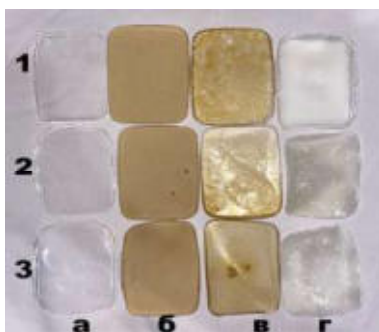


Рис. 1. Образцы на основе ПВХ различных марок и ПС различной природы (50:50 мас.%): ряд 1 – ПВХ 098-15, ряд 2 – ПВХ Kuraray 20-98, ряд 3 – ПВХ1799; а) чистый ПВХ, б) ПВХ:Мц, в) ПВХ:Пек, г) ПВХ:Кр

Структурообразование композита при обезвоживании очень сильно зависит от природы ПС [4]. Так, тиксотропические свойства пектина (и подобных ПС) приводят к сгусткообразованию при совмещении р-ра ПВХ и ПС, что требует решений для устранения дефектообразования при обезвоживании. Волокнистые ПС (целлюлоза) обеспечивают эффект армирующего наполнителя до определенной степени наполнения. Декстрины и прочие низкомолекулярные ПС охрупчивают композит. Крахмал при совмещении с ПВХ за счет химического сродства, а также за счет размера и формы частиц, способствует уплотнению макромолекулярных образований, что проявляется в «скручивании» пленочных образцов и повышении прочности.

В табл. 1 приведены показатели прочности при разрыве исследуемых образцов.

Табл. 1. Прочность при разрыве (ρ , МПа) пленок ПВХ и композитов «ПВС:ПС» (50:50 мас.%)

Марка ПВС образец	Kuraray 20-98	ПВС 098-15	ПВС-1799
ПВС чистый	23	22	18
ПВС : Мц	10	9	11
ПВС : Кр	15	16	9
ПВС : Пек	6	7	5
ПВС : Дек	7	8	5

Эффективность диффузии жидкостей и паров в объем композитного материала обусловлена многими факторами: природой полимерной матрицы и наполнителя, эффектом ламинирования поверхности, плотностью упаковки молекулярных структур, взаимодействием между компонентами композита и т.д. [5,6].

В табл. 2 приведены данные по влагопоглощению водяного пара ($t = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$) при экспозиции в течении 60 мин. пленок ПВХ и композитов ПВХ:ПС. Отмечено, что по сравнению с чистыми ПВХ композиты ПВХ:ПС в 1.5 - 4 раза эффективнее сорбируют водяной пар.

Табл. 2. Влагопоглощение (Δm , %, в водяном паре за 60 мин.) пленок ПВХ и композитов «ПВС:ПС» (50:50 мас.%)

Марка ПВС образец	Kuraray 20-98	ПВС 098-15	ПВС-1799
ПВС чистый	25	10	5
ПВС : Мц	50	25	15
ПВС : Кр	55	30	20
ПВС : Пек	40	20	10
ПВС : Дек	35	15	10

В табл. 3 представлены результаты оценки растворимости в воде с температурой 20, 40 и 60 $^{\circ}\text{C}$ (что приближено к естественным природным условиям, условиям городской канализации и условиям компостирования) пленок выбранных для исследования марок ПВХ и композитов на их основе (время экспозиции для образцов, не подвергаемых гидродеструкции, составляло 2 мес.)

Из таблицы видно, что в естественных условиях окружающей среды (водная среда с $t=20\text{ }^{\circ}\text{C}$) подвергаются гидролитической деструкции только ПВХ с высоким содержанием ВА-групп (более 10-15%) и композиты на его основе. Таким образом, содержание ВА-групп является определяющим фактором гидродеструкции композитов, независимо от природы наполнителя.

Табл. 3. Растворимость образцов чистых ПВС и композитов «ПВС:ПС» (50:50 мас.%) в воде с различной температурой

Марка ПВС образец	Курарай 20-98	ПВС 098-15	ПВС-1799
	вода с температурой 20 °С		
ПВС чистый	Раств. <input type="checkbox"/> за 1 ч.	Раств. <input type="checkbox"/> за 24 ч.	не раств.
ПВС : Мц	Раств. <input type="checkbox"/> за 2 ч.	Раств. <input type="checkbox"/> за 24 ч.	не раств.
ПВС : Кр	Раств. <input type="checkbox"/> за 2 ч.	Раств. <input type="checkbox"/> за 24 ч.	не раств.
ПВС : Пек	Раств. <input type="checkbox"/> за 1 ч.	Раств. <input type="checkbox"/> за 24 ч.	не раств.
ПВС : Дек	Раств. <input type="checkbox"/> за 1 ч.	Раств. <input type="checkbox"/> за 24 ч.	не раств.
вода с температурой 40 °С			
ПВС чистый	Раств. <input type="checkbox"/> за 30 мин	Раств. <input type="checkbox"/> за 1 ч.	не раств.
ПВС : Мц	Раств. <input type="checkbox"/> за 40 мин	Раств. <input type="checkbox"/> за 2 ч.	не раств.
ПВС : Кр	Раств. <input type="checkbox"/> за 40 мин	Раств. <input type="checkbox"/> за 2 ч.	не раств.
ПВС : Пек	Раств. <input type="checkbox"/> за 30 мин	Раств. <input type="checkbox"/> за 1 ч.	не раств.
ПВС : Дек	Раств. <input type="checkbox"/> за 30 мин	Раств. <input type="checkbox"/> за 1 ч.	не раств.
вода с температурой 60 °С			
ПВС чистый	Раств. <input type="checkbox"/> за 1 мин	Раств. <input type="checkbox"/> за 2 мин	Раств. <input type="checkbox"/> за 10 мин
ПВС : Мц	Раств. <input type="checkbox"/> за 1 мин	Раств. <input type="checkbox"/> за 2 мин	Раств. <input type="checkbox"/> за 5 мин
ПВС : Кр	Раств. <input type="checkbox"/> за 1 мин	Раств. <input type="checkbox"/> за 2 мин	Раств. <input type="checkbox"/> за 5 мин
ПВС : Пек	Раств. <input type="checkbox"/> за 1 мин	Раств. <input type="checkbox"/> за 2 мин	Раств. <input type="checkbox"/> за 3 мин
ПВС : Дек	Раств. <input type="checkbox"/> за 1 мин	Раств. <input type="checkbox"/> за 2 мин	Раств. <input type="checkbox"/> за 3 мин

Работа поддержана грантом Фонда содействия инновациям, договор № 16624ГУ/2021 от 03.06.2021г.

Список литературы

1. Byrne D., Boeije G., Croft I., Hüttman G., Luijckx G., Meier F., Parulekar Y., Stijntjes G. Biodegradability of Polyvinyl Alcohol Based Film Used for Liquid Detergent Capsules // Biologische Abbaubarkeit der für Flüssigwaschmittelkapseln verwendeten Folie auf Polyvinylalkoholbasis. Tenside Surfactants Detergents. vol. 58. no. 2. 2021. pp. 88-96.
2. Студеникина Л.Н., Домарева С.Ю., Голенских Ю.Е., Матвеева А.В. Особенности высоконаполненных композитов на основе различных марок поливинилового спирта // Вестник Воронежского государственного университета инженерных технологий. 2021. Т. 83. № 1 (87). С. 316-322
3. Катаева В.М., Попова В.А., Елисева В.И. Справочник по пластиче-

- ским массам. Изд.2-е. Т1. «Химия», 1975, 448с.
4. Студеникина Л.Н., Корчагин В.И., Иушин В.О., Мельников А.А. Влияние природы наполнителя на свойства композита «поливиниловый спирт : полисахарид» // Сорбционные и хроматографические процессы. 2021. Т. 21. № 1. С. 111-118.
 5. Studenikina L.N., Korchagin V. I., Popova L. V., Savvin P. N Biodegradation of polyvinyl alcohol-Based binary composites // J. Sib. Fed. Univ. Chem., 2021, 14(1), 111-119.
 6. Julinová M., Vaňharová L., Jurca M. Water-soluble polymeric xenobiotics – Polyvinyl alcohol and polyvinylpyrrolidon – And potential solutions to environmental issues // A brief review. Journal of Environmental Management. 228 (2018). pp. 213–222.

УДК 546.26-162

УГЛЕРОДНЫЕ НАНОЧАСТИЦЫ НА ОСНОВЕ ТЕРМОРАСШИРЕННОГО СОИНТЕРКАЛАТА НИТРАТА ГРАФИТА С УКСУСНОЙ КИСЛОТОЙ И БУТИЛАЦЕТАТОМ

Ракша Е.В.¹, Берестнева Ю.В.², Давыдова А.А.¹, Глазунова В.А.³, Волкова Г.К.³, Бурховецкий В.В.³, Сухов П.В.¹, Осолкова О.Н.¹, Гнатовская В.В.¹, Ересько А.Б.¹, Савоськин М.В.¹

¹Институт физико-органической химии и углехимии
им. Л.М. Литвиненко

²Федеральный научный центр агроэкологии, комплексных мелиораций
и защитного лесоразведения РАН

³Физико-технический институт им. А.А. Галкина
elenaraksha411@gmail.com

В работе представлены результаты исследования морфологии углеродных наночастиц, полученных в результате жидкофазного расслоения терморасширенного соинтеркалата нитрата графита с уксусной кислотой и бутилацетатом. Показано, что в результате расслоения терморасширенного графита на основе исследуемого соинтеркалата могут быть получены дисперсии, содержащие в основном малослойные графены.

Ключевые слова: соединения интеркалирования графита, терморасширенный графит, жидкофазное расслоение, просвечивающая электронная микроскопия, малослойные графены.

CARBON NANOPARTICLES BASED ON THERMALLY EXPANDED COINTERCALAE OF GRAPHITE NITRATE WITH ACETIC ACID AND BUTYL ACETATE

Raksha E.V.¹, Berestneva Yu.V.², Davydova A.A.¹, Glazunova V.A.³, Volkova G.K.³, Burkhovetskij V.V.³, Sukhov P.V.¹, Oskolkova O.N.¹, Gnatovskaja V.V.¹, Eresko A.B.¹, Savoskin M.V.¹

¹L.M. Litvinenko Institute of Physical Organic and Coal Chemistry

²Federal Scientific Centre of Agroecology, Complex Melioration and Protective Afforestation of the Russian Academy of Sciences

³Donetsk Institute for Physics and Engineering named after A.A. Galkin

The paper presents the results of the morphology investigation of carbon nanoparticles obtained by liquid-phase exfoliation of thermally expanded cointercalate of graphite nitrate with acetic acid and butyl acetate. It was shown that, exfoliation of thermally expanded graphite based on the studied

cointercalate may result in formation of dispersions containing mainly few-layer graphenes.

Keywords: graphite intercalation compounds, thermally expanded graphite, liquid-phase exfoliation, transmission electron microscopy, few-layer graphenes.

Введение

Широкий спектр практического применения терморасширенного графита (ТРГ) обуславливает его активное использование в лабораторной практике для получения и исследования свойств новых материалов [1 - 4]. Наличие графитовых слоев в структуре ТРГ открывает перспективы его использования в качестве источника углерода при получении дисперсий малослойных графенов. Структура ТРГ определяется структурной реорганизацией графитовой матрицы на микро- и макроуровнях на каждом этапе получения ТРГ [5]. Для получения на основе ТРГ наночастиц используют жидкофазное расслоение под действием ультразвука [6 - 10], механическое расслоение [11], сольватотермический метод [12], микроволновой метод [13] и их различные комбинации. В продолжение систематических исследований по синтезу и изучению свойств соединений соинтеркалирования нитрата графита [14], а также терморасширенного графита (ТРГ) на их основе [15], осуществлен синтез соинтеркалата нитрата графита с уксусной кислотой и бутилацетатом (ССНГ), получены образцы ТРГ на его основе, выполнено исследование морфологии углеродных наночастиц, образующихся в результате жидкофазного расслоения ТРГ в *трет*-бутаноле при содействии ультразвука.

Экспериментальная часть

Тройной соинтеркалат нитрата графита с уксусной кислотой и бутилацетатом получен по методике [14] путем модификации органическими соинтеркалантами (ледяная уксусная кислота и бутилацетат в соотношении 1 : 1 по объему) свежеприготовленного нитрата графита, образующегося при взаимодействии графита с концентрированной азотной кислотой. В работе использовали предварительно обеззоленный природный чешуйчатый графит марки ГТ-1 (Завалье, Украина).

Терморасширенный графит получали в режиме ударного нагрева при 900 °С [15].

Дисперсии углеродных наночастиц получали жидкофазным расслоением ТРГ в *трет*-бутаноле при содействии ультразвука (ультразвуковая установка И100-6 фирмы "Ультразвуковая техника – Инлаб", Россия, рабочие параметры: 22 кГц, 470 Вт, 1 час).

Для характеристики структурных особенностей полученного соинтеркалата и ТРГ использовали метод рентгенофазового анализа (РФА). Для анализа использовали свежеприготовленный образец ССНГ. Дифрактограммы записаны на дифрактометре ДРОН-3 (излучение $\text{CuK}\alpha$, $\lambda = 1,54181 \text{ \AA}$). На основе угловых положений пиков на дифрактограммах исходного графита и ССНГ рассчитывали периоды идентичности (I_c , Å) в соответствии с уравнением (1).

$$I_c = l \cdot \frac{\lambda}{2 \sin \theta_i}, \quad (1)$$

где λ – длина волны излучения, Å ; θ_i – угол скольжения, $^\circ$; l – порядок отражения под углом θ_i .

Порядок отражения l максимальной интенсивности связан с номером стадии интеркалирования ССНГ n соотношением $l = n + 1$. Высоту заполненного межслоевого пространства (d_i , Å) для ССНГ определяли из соотношения (2).

$$d_i = I_c - (n - 1) \cdot 3,360, \quad (2)$$

где I_c – период идентичности, Å ; n – номер стадии интеркалирования (число графитовых плоскостей между соседними слоями интеркаланта); $3,360 \text{ Å}$ – межплоскостное расстояние в исходном графите.

Морфологию поверхности исходного графита, ССНГ и ТРГ исследовали методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) с помощью микроскопа JSM – 6490LV (Япония).

Изучение микроструктуры и морфологии наночастиц на основе ТРГ, проводили методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) с помощью микроскопа JEM-200A фирмы «JEOL». Образцы для микроскопии формировали на покрытых углеродом медных сетках путем помещения капли дисперсии наночастиц на сетку.

Обсуждение результатов

Ранее нами установлено, что модификация нитрата графита органическими соединениями приводит как к его дополнительной стабилизации, так и к значительному увеличению способности к термическому расширению [16, 17]. Причем для тройных соединений соинтеркалирования в большей степени наблюдается структурная реорганизация графитовой матрицы [14]. Тройное соединение соинтеркалирования нитрата графита с уксусной кислотой и бутилацетатом получали в два этапа последовательной обработкой графита дымящей азотной кислотой и органическими соинтеркалантами (рис. 1). СЭМ-микрофотографии образцов иллюстрируют слоистую структуру, полученного ССНГ (рис. 1)

Структурные характеристики полученного ССНГ определяли методом РФА. Установлено, что свежеприготовленный образец ССНГ представляет собой смесь соединений II-й (β -форма) и IV-й (α -форма) стадий интеркалирования. Использование уксусной кислоты и бутилацетата в качестве соинтеркалантов в большей степени ведет к структурной реорганизации графитовой матрицы по сравнению с нитратом графита [14]. Расстояние между соседними углеродными слоями в ССНГ (высота заполненного интеркалантами слоя d_i составляет 7,956 Å (соединение IV-й стадии интеркалирования) и 6,605 Å (соединение II-й стадии интеркалирования), и значительно увеличено по сравнению с исходным графитом (3,34 Å).

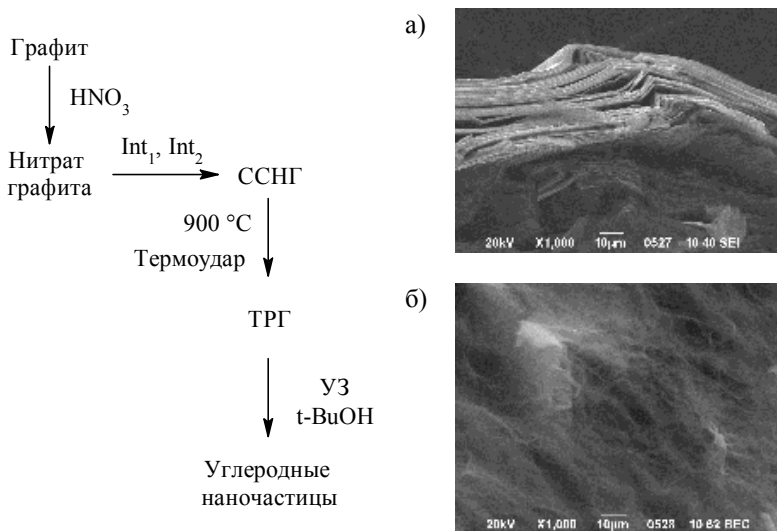


Рис. 1. Обобщенная схема получения ССНГ, ТРГ и дисперсии углеродных наночастиц; СЭМ-изображения частиц ССНГ (а) и ТРГ (б)

Образование ТРГ в режиме термоудара (900 °C) сопровождается дальнейшим изменением микроструктуры графита и образованием ячеистой структуры (рис. 1 – б). Размер видимых пор в структуре ТРГ составляет 1 – 20 мкм. Таким образом, полученный ТРГ демонстрирует предорганизованную структуру для генерирования малослойных графеновых частиц.

Расслоение нитрата графита [18] и его соединений соинтеркалирования с органическими веществами [19, 20] в спиртах при содействии ультразвука различной мощности позволяет получить углеродные на-

ночастицы различной морфологии: мало- и мультислойные графены, наноскроллы, мелкие графеноподобные частицы. В данной работе в качестве предшественника углеродных наночастиц использовали терморасширенный графит на основе тройного соинтеркалата нитрата графита с уксусной кислотой и бутилацетатом. Обобщенная схема получения дисперсий наночастиц приведена на рис. 1.

Путем расслоения исследуемого ТРГ в *трет*-бутаноле при содействии ультразвука (1 ч, 22 кГц, 470 Вт) получена дисперсия углеродных наночастиц, содержащая по данным ПЭМ (рис. 2) преимущественно малослойные графены (плоскостные размеры частиц достигают 5 – 30 мкм).

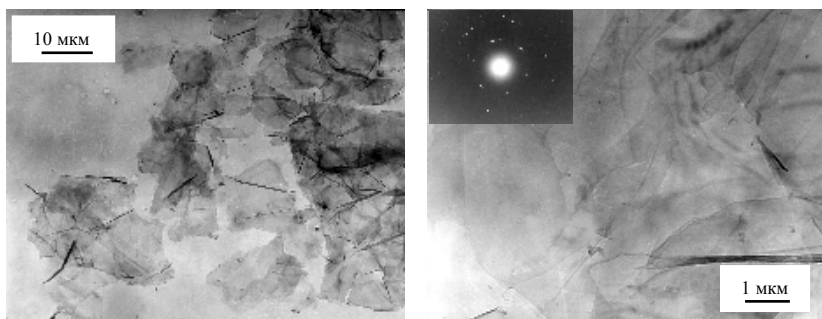


Рис. 2. Типичные ПЭМ-микрофотографии малослойных графеновых частиц, полученных расслоением терморасширенного соинтеркалата нитрата графита с уксусной кислотой и бутилацетатом в *трет*-бутаноле, а также соответствующие картины электронной дифракции выбранной области

На рис. 2 приведены типичные микрофотографии графеноподобных частиц, для которых на картине электронной дифракции выбранной области присутствуют несколько наборов четких гексагональных рефлексов, повернутых друг относительно друга. Интенсивности рефлексов внутреннего (I_1) и внешнего круга (I_2) микроэлектронограммы совпадают, что характерно для малослойных графенов. Таким образом, наблюдаемые частицы представляют собой малослойные графены, плоскости которых разориентированы друг относительно друга.

Выводы

Таким образом, получено тройное соединение соинтеркалирования нитрата графита с уксусной кислотой и бутилацетатом, характеризующееся большим по сравнению с нитратом графита значением вы-

соты заполненного интеркалантом слоя. Ячеистая структура ТРГ является предорганизованной для образования малослойных графеновых частиц. Использование полученного на основе тройного соинтеркалата ТРГ в качестве предшественника ведет к генерированию малослойных графенов в *трет-*бутаноле.

Список литературы

1. Adsorption characteristics of nanographite oxide obtained from thermally expanded graphite / E. Yu. Obratsova, M. N. Barshutina, E. S. Bakunin [et. al]. // *Mendelevov Communications*. – 2020. – V. 30. – P. 174-176.
2. Cement composites with expanded graphite/paraffin as storage heater / M. Fraç, W. Pichór, P. Szoldra [et. al]. // *Construction and Building Materials*. – 2021. – V. 275. – Art. № 122126.
3. Exfoliated graphite as a heat-conductive frame for a new pelletized Fischer-Tropsch synthesis catalyst / E. Asalieva, L. Sineva, S. Sinichkina [et. al]. // *Applied Catalysis A: General*. – 2020. – V. 601. – Art. № 117639.
4. The performances of expanded graphite on the phase change materials composites for thermal energy storage / I. Chriaa, M. Karkri, A. Trigui [et. al]. // *Polymer*. – 2021. – V. 212. – Art. № 123128.
5. Graphite structural transformations during intercalation by HNO₃ and exfoliation / I. M. Afanasova, O. N. Shornikova, D. A. Kirilenko [et. al]. // *Carbon*. – 2010. – V. 48. – P. 1862-1865.
6. Кулакова, И. И. Химическое модифицирование графена / И. И. Кулакова, Г. В. Лисичкина. // *ЖОХ*. – 2020. – Т. 90, № 10. – С. 1601-1626.
7. Preparation and characterization of graphite nanosheets from ultrasonic powdering technique / G. Chen, W. Weng, D. Du, [et al.]. // *Carbon*. – 2004. – Vol. 42, No 4. – P. 753-759.
8. Chemically Derived, Ultrasoother Graphene Nanoribbon Semiconductors / X. Li, X. Wang, L. Zhang [et. al]. // *Science*. – 2008. – Vol. 319. – Art. No. 5867. – P. 1229-1232.
9. Кульметьева, В. Б. Получение керамического композиционного материала на основе ZrO₂-Y₂O₃ с частицами многослойного графена искровым плазменным спеканием // В. Б. Кульметьева, Т. Ю. Поздеева. // *Конструкции из композиционных материалов*. – 2018. – № 4. – С. 5-10.
10. Graphene sheets from worm-like exfoliated graphite / W. Gu, W. Zhang, X. Li // *J. Mater. Chem*. – 2009. – Vol. 19. – P. 3367-3369.
11. Rapid production of few layer graphene for energy storage via dry exfoliation of expansible graphite / F. Ma, L. Liu, X. Wang [et. al]. –//

- Composites Science and Technology. – 2020. – Vol. 187. – Art. No. 107895.
12. Qian, W. Solvothermal-assisted exfoliation process to produce graphene with high yield and high quality/ W. Qian, R. Hao, Y. Hou. –// Nano Res. – 2009. – Vol. 2. – P. 706-712.
 13. Janowska, I. Microwave synthesis of large few-layer graphene sheets in aqueous solution of ammonia / I. Janowska, K. Chizari, O. Ersen. –// Nano Res. – 2010. – Vol. 3. – P. 126-137.
 14. Давыдова А.А., Ракша Е.В., Глазунова В.А. [и др.] Синтез и свойства соединений соинтеркалирования нитрата графита со сложными эфирами карбоновых кислот // Журн. неорг. химии. 2021. Т. 66, № 3. С. 336 – 343
 15. Berestneva Yu.V., Raksha E.V., Voitash A.A. [et al.] Thermally expanded graphite from graphite nitrate intercalated with ethyl formate and acetic acid: morphology and physicochemical properties // J. Phys.: Conf. Ser. 2020. Vol. 1658. P. 012004.
 16. Savoskin M.V., Yaroshenko A.P., Whyman G.E., Mysyk R.D. New graphite nitrate derived intercalation compounds of higher thermal stability // J. Phys. Chem. Sol. 2006. Vol. 67. P. 1127 – 1131.
 17. Тройные соединения соинтеркалирования нитрата графита / Е.В. Ракша, Ю.В. Берестнева, В.Ю. Вишневский [и др.] // Вестн. Луганского национального университета им. Владимира Даля. – 2018. – Т. 11, № 5. – С. 191 – 197.
 18. Carbon nanoscrolls produced from acceptor–type graphite intercalation compounds / M.V. Savoskin, V.N. Mochalin, A.P. Yaroshenko [et al.] // Carbon. – 2007. – Vol. 45, Iss. 14. – P. 2797 – 2800.
 19. Ракша Е.В., Давыдова А.А., Осколкова О.Н. [и др.] Углеродные наночастицы на основе соединения соинтеркалирования нитрата графита с муравьиной кислотой // Вестник ДонНУ. Сер. А: Естественные науки. 2021. № 1 – С. 148-153.
 20. Давыдова А.А., Ракша Е.В., Осколкова О.Н. [и др.] Малослойные графеновые частицы на основе терморасширенного соинтеркалата нитрата графита с уксусной и муравьиной кислотами // Межвузовский сб. научн. тр. «Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов». 2020. Вып. 12. С. 580 – 590.

УДК 54.057:547.022:66.094.524.5

СИНТЕЗ ЗАМЕЩЕННЫХ АКРИЛАМИДОЭТАНСУЛЬФОКИСЛОТ

Савинова М.В., Арифиллин И.Р.

Нижегородский государственный технический университет
им. Р.Е. Алексеева, г. Нижний Новгород
mash91@mail.ru

Синтезированы три новых сульфосодержащих амфифильных мономера акрилового ряда (акриламидоэтансульфокислоты общей формулы $\text{CH}_2=\text{CHCONH}-\text{CH}(\text{R})-\text{CH}_2\text{SO}_3\text{H}$) путем взаимодействия алкена (или стирола) с акрилонитрилом и олеумом. Структура полученных сульфокислот подтверждена методами ИК и ^1H -ЯМР спектроскопии.

Ключевые слова: синтез, акриламид, олеум, мономер, акриламидоэтансульфокислота

SYNTHESIS OF SUBSTITUTED ACRYLAMIDOETHANESULPHIC ACIDS

Savinova M.V., Arifullin I.R.

Nizhny Novgorod State Technical University n.a. R.E. Alekseev,
Nizhny Novgorod

Three new sulfonic amphiphilic acrylic monomers (acrylamidoethanesulfonic acids of the general formula $\text{CH}_2=\text{CHCONH}-\text{CH}(\text{R})-\text{CH}_2\text{SO}_3\text{H}$) were synthesized by reacting an alkene (or styrene) with acrylonitrile and oleum. The structure of the resulting sulfonic acids was confirmed by IR and ^1H -NMR spectroscopy.

Keywords: synthesis, acrylamide, oleum, monomer, acrylamidoethanesulfonic acid

В последние десятилетия возрос интерес исследователей в области полимеров, обладающих амфифильным характером. Указанные полимеры могут быть получены как сополимеризацией гидрофильного и гидрофобного сомономеров, так и с использованием амфифильных мономеров. В данной работе предлагается синтез новых сульфосодержащих амфифильных мономеров акрилового ряда (акриламидоэтансульфокислот общей формулы $\text{CH}_2=\text{CHCONH}-\text{CH}(\text{R})-\text{CH}_2\text{SO}_3\text{H}$) путем взаимодействия алкена (или стирола) с акрилонитрилом и олеумом: 2-(акриламидо)октансульфокислота (АА-С8-СК), 2-(акриламидо)додекансульфокислота (АА-С12-СК) и 2-акриламидо-2-фенилэтансульфокислота (АФЭСК). Уравнения целевой (1) и возможных побоч-

ных (2-4) реакций при получении акриламидных сульфокислот (СК) представлены на рис. 1. Реакция образования замещенных акриламидоэтансульфоукислот может сопровождаться образованием следующих побочных продуктов – несурьфированных алкилакриламидов (2), акриламида (3) и олигомеров алкена (4).

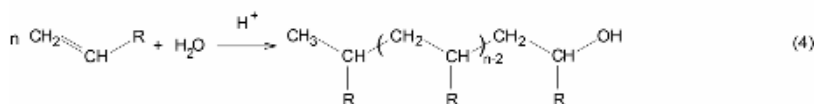
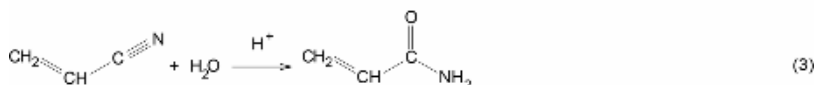
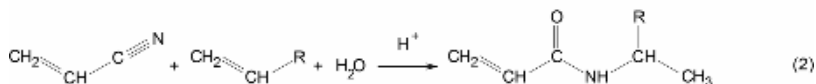
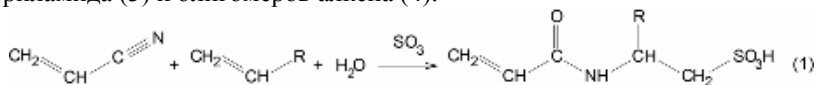


Рис. 1. Уравнения целевой и побочных реакций при синтезе акриламидных сульфокислот

Процесс осуществлялся следующим образом: к смеси соответствующего алкена (или стирола) и акрилонитрила (в мольном соотношении 1:10) прикапывали необходимое количество 22 %-ного олеума при температуре минус 10 °С. Реакционную массу перемешивали в течение 30 минут при указанной температуре и затем несколько часов при комнатной. При охлаждении реакционной смеси целевой продукт выпадал осадок, который затем отфильтровывался, промывался ацетоном и сушился. Чистота выделенных продуктов составила не менее 95 %. Полученные продукты во всех случаях представляли собой кристаллические порошки белого цвета, хорошо растворимые в воде, диметилформамиде, диметилсульфоксиде и нерастворимые в ацетонитриле, толуоле. Обозначения полученных сульфокислот и их характеристики представлены в табл. 1.

Для анализа синтезированных сульфомономеров был использован комплекс методов, включающих жидкостную хроматографию, ИК- и ¹Н ЯМР-спектроскопию, а также химические методы.

Таблица 1. Обозначения и характеристики сульфокислот CH₂=CHCONH-

CH(R)-CH₂SO₃H

Обозначение СК	R	Выход, %	Содержание кислотных групп ¹ , %	C _{дв} ² , ммоль/г
AA-C8-СК	C ₆ H ₁₃	22,5	31,0	3,70
AA-C12-СК	C ₁₀ H ₂₁ -C ₁₂ H ₂₅	15,0	25,6	2,98
AAФЭСК	C ₆ H ₅	12,0	34,0	3,74

¹ в пересчете на -SO₃H,

² концентрация двойных связей, определенная бромированием

На рис. 2 представлены примеры ВЭЖХ-хроматограмм сульфокислот, полученных с помощью прибора «Хромос ЖХ-301» (Россия), оснащенного спектрофотометрическим детектором и колонкой «Cosmosil 5C18-MS-II» (4.6×250 мм). В качестве элюента использовалась смесь фосфатного буфера (pH 3), воды и ацетонитрила (расход 0,6 мл/мин), температура колонки 30 °С.

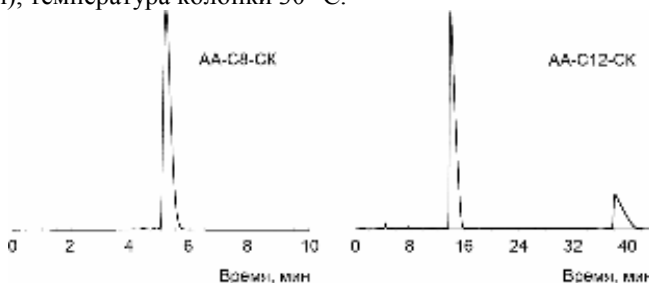


Рис.2. ВЭЖХ-хроматограммы синтезированных акриламидных сульфокислот

На рисунках 3 и 4 представлены примеры ИК- и ¹H ЯМР-спектров синтезированных сульфокислот.

На ИК-спектрах AA-C8-СК и AA-C12-СК идентифицированы следующие характерные сигналы: 3100-3500, 2859-2957 (O-H, N-H), 2900-2880 (C_{трет}), 1669 (C=O), 1621 (C=C), 1559 (N-H), 1377 (C_{трет}), 1102, 1016 (-SO₃H), 725 (-(CH₂)_n) см⁻¹. В случае AAФЭСК наблюдались сигналы, характерные для фенильной группы – в области 1625-1440, 1180-1000, 780-700 см⁻¹.

На ¹H-ЯМР спектрах AA-C8-СК и AA-C12-СК в D₂O наблюдаются следующие сигналы: H₂C= (6,1-5,96 м.д. – сигнал а), =CH- (5,58-5,55 м.д. – сигнал б), протон при третичном атоме углерода (4,15 м.д. – сигнал в), -CH₂-S- (2,95-2,84 м.д. – сигнал д), -CH-CH₂-CH₂- (1,52 м.д. – сигнал е), метиленовые протоны алкильной группы – сигнал ж (1,08-1,02 м.д.), -CH₂-CH₂-CH₃ (1,37 м.д. – сигнал з) и -CH₃ (0,63-0,60 м.д. –

сигнал *u*). На ^1H -ЯМР спектре ААФЭСК в D_2O наблюдаются сигналы протонов бензольного кольца (7,26-7,19 м.д.), $\text{H}_2\text{C}=\text{}$ (6,2-6,0 м.д.), $=\text{CH}-$ (5,63-5,60 м.д.), протона при третичном атоме углерода (5,27-5,23 м.д.), $-\text{CH}_2-\text{S}-$ (3,33-3,17 м.д.).

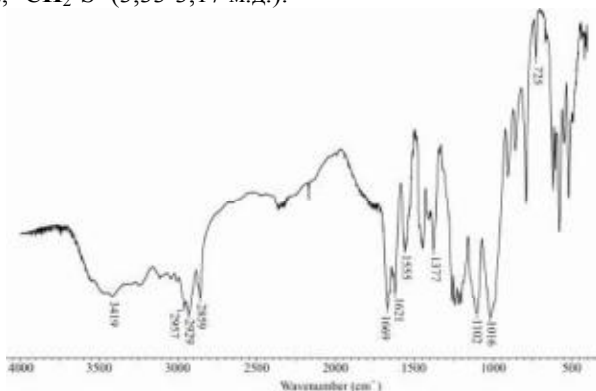


Рис. 3. ИК-спектр АА-С8-СК

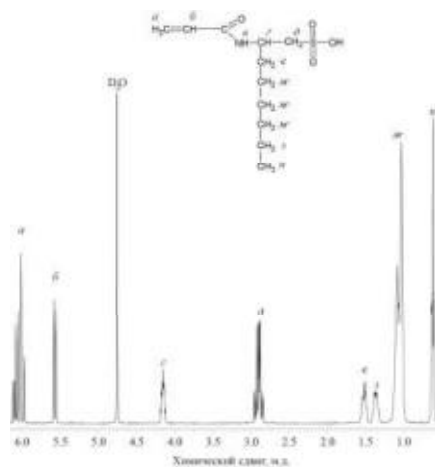


Рис. 4. ^1H -ЯМР спектр АА-С8-СК в D_2O

Таким образом, данные ИК и ^1H -ЯМР спектров подтверждают структуру полученных сульфокислот.

Представленные результаты получены при финансовой поддержке Российского научного фонда в рамках выполнения проекта № 21-73-00271.

УДК 546.04, 546.05

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ТРЕХКОМПОНЕНТНЫХ ИОНОПРОВОДЯЩИХ НАНОКОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ 1-БУТИЛ-3-МЕТИЛИМИДАЗОЛИЯ АЦЕТАТА, ГАЛЛУАЗИТА И МИКРОКРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

Шибяева В.Д., Агафонов А.В., Алексеева О.В., Носков А.В.

Институт химии растворов им. Г. А. Крестова

vds@isc-ras.ru

В данной работе для приготовления ионогелей с микрокристаллической целлюлозой (МКЦ) и галлуазитом (Гал) использовали ионную жидкость (ИЖ) 1-бутил-3-метилимидазолия ацетат. Для изучения морфологии, структуры, физико-химических и электрофизических характеристик, синтезированных ионогелей были использованы СЭМ, РФА, ТГ, ДСК и т.д. Выявлено изменение проводимости и температуры стеклования ионной жидкости за счет интеркаляции катионов и анионов ионной жидкости в межслоевое пространство галлуазита (эффект конфинмента) и модификации целлюлозой. Для тройных ионогелей ИЖ/Гал/МКЦ характерные температуры термодеструкции были выше, чем соответствующие значения для композитов ИЖ/Гал. Это свидетельствует о том, что синтезированные ионогели ИЖ/Гал/МКЦ характеризуются большей термостабильностью, чем системы ИЖ/Гал. **Ключевые слова:** ионная жидкость; галлуазит; микрокристаллическая целлюлоза; температура стеклования; термическая стабильность; проводимость

SYNTHESIS AND PROPERTIES OF THREE-COMPONENT ION-CONDUCTING NANOCOMPOSITES BASED ON 1-BUTYL-3-METHYLIMIDAZOLIUM ACETATE, HALLOYSITE, AND MICROCRYSTALLINE CELLULOSE

Shibaeva V.D., Agafonov A.V., Alekseeva O.V., Noskov A.V.

G.A. Krestov Institute of Solution Chemistry of the

Russian Academy of Sciences

In this work, ionic liquid (IL) 1-butyl-3-methylimidazolium acetate was used to prepare ionogels with microcrystalline cellulose (MCC) and halloysite (Hal). SEM, XRF, TG, DSC, etc. were used to study the morphology, structure, physicochemical and electrophysical characteristics of the synthesized ionogels. Changes in the conductivity and glass transition temperature of the ionic liquid due to the intercalation of cations and anions of the ionic liquid into the interlayer space of halloysite (confinement effect) and modi-

fication by cellulose are revealed. For the IL/Gal/MCC ternary ionogels, the characteristic thermal degradation temperatures were higher than the corresponding values for the IL/Gal composites. This indicates that the synthesized IL/Gal/MCC ionogels are characterized by higher thermal stability than the IL/Gal systems.

Keywords: ionic liquid; halloysite; microcrystalline cellulose; glass transition temperature; thermal stability; conductivity

В последние годы наблюдается быстрое развитие новой области исследований, посвященных созданию функциональных нанокомпозитов из возобновляемых источников, в связи с растущими экологическими проблемами и уменьшением ископаемых ресурсов.

В тоже время увеличивается необходимость получения твердотельных электрохимических, электролитических устройств с улучшенными функциональными характеристиками, которые были бы безопасны в использовании, особенно при повышенных температурах.

Ионогели на основе ионной жидкости (ИЖ), представляющих из себя расплавы солей, находящихся в жидком состоянии даже при комнатной температуре, и глинистых минералов могут использоваться в качестве квазитвердых электролитов для получения новых видов электрохимических устройств из-за своей высокой ионной проводимости, отсутствия текучести, огнестойкости и экологичности [1]. Алюмосиликаты стабилизируют гелеобразное состояние ионных жидкостей за счет формирования контактных каркасов из наночастиц глины в жидкой матрице. Уплотнение ионных жидкостей глинами, позволяет не только существенно снизить их текучесть в широком диапазоне температур, но и изменить точки замерзания и разложения, сохраняя при этом высокую электропроводность. К тому же дорогой компонент (ИЖ) разбавляется намного более дешевым и распространенным, без ухудшения уникальных свойств, что позволит снизить его себестоимость при увеличивающейся эффективности [2].

Но подобные композиционные материалы при большем количестве внедряемой в них глины приобретают существенный недостаток – они становятся хрупкими. Одним из перспективных приёмов повышения пластичности и эластичности подобных ионогелей является внедрение в их структуру полимеров, таких как, например, микрокристаллическая целлюлоза.

Целью настоящей работы было получение экологически чистых ионогелей ИЖ/Гал/МКЦ с использованием ионной жидкости в качестве растворителя. А так же, изучение морфологии, структуры и физико-

химических свойств полученных материалов. Особое внимание было уделено установлению влияния введения целлюлозы на тепловые характеристики и электропроводность ионогеля, состоящего из ионных жидкостей, захваченных галлуазитом.

Для приготовления ионогелей использовали без дополнительной очистки следующие реагенты: нанотрубки галлуазита (Sigma-Aldrich, Нью-Йорк, США) длиной 1–3 мкм и толщиной 30–70 нм в диаметре; микрокристаллическая целлюлоза, типа Avicel, со средним размером 20 мкм (Sigma-Aldrich, Бетесда, Мэриленд, США); ионная жидкость ацетат 1-бутил-3-метилимидазолия, BMImAc (Sigma-Aldrich, Дармштадт, Германия, чистота $\geq 95\%$, содержание воды $\leq 2,0\%$). BMImAc был выбран в качестве компонента ионогеля, так как он считается эффективным растворителем целлюлозы.

Тройные ионогели ИЖ/глина/МКЦ готовили в соответствии со следующей двухэтапной схемой:

1. Сначала целлюлозу сушили в течение 3 ч при 60°C. Затем она была растворена в ионной жидкости (5 г) при температуре равной 85°C в течение 2 ч с использованием магнитной мешалки. Концентрация МКЦ в ионогеле 1, 2, 3 и 4 мас. %. На втором этапе галлуазит или Набентонит (2,5 г) диспергировали в растворе ИЖ/целлюлоза с помощью вибростолы IKA VORTEX 4 (IKA-Werke GmbH and Co. KG, Штайфен, Германия).

2. Затем смесь обрабатывали ультразвуком в ультразвуковой ванне СТ-431D2 (STbrand Wahlun Electronic Tool Co. Ltd., Шаньтоу, Китай) в течение 2 ч, а затем сушили в вакуумном сушильном шкафу (LT-VO/20 Лабтекс, Москва, Россия) при 80 °C в течение 24 часов. Полученные ионогели центрифугировали 45 мин при 6000 об/мин и удаляли избыток ионной жидкости.

1.1. Сканирующая электронная микроскопия ионогелей

По данным СЭМ представленным на рисунке 1, ионогель представляет из себя ионную жидкостью плотно заполненную частицами глины, но в случае, где микрокристаллическая целлюлоза отсутствует ионная жидкость не полностью окружает наночастицы глины из чего можно сделать вывод, что введение микрокристаллической целлюлозы способствует более равномерному распределению частиц глины в растворе.

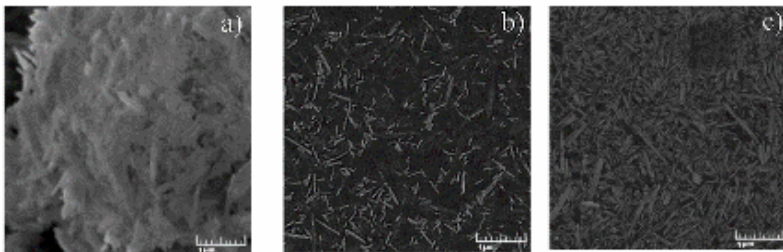


Рис.1. СЭМ-изображение галлуазита (а), ионогеля ИЖ/Галлуазит/МКЦ-1% (b) и ионогеля и ИЖ/Галлуазит/МКЦ-4% (c)

1.2. Кристаллическая структура глины и ионогеля ИЖ/глина/МКЦ

Рентгенофазовый анализ дает ценную информацию о структурных изменениях, происходящих во время образование ионогеля. Данные анализа для ионогелей: чистые Галлуазит, МКР и ИЖ/Галлуазит/МКР представлены на рисунке 2.

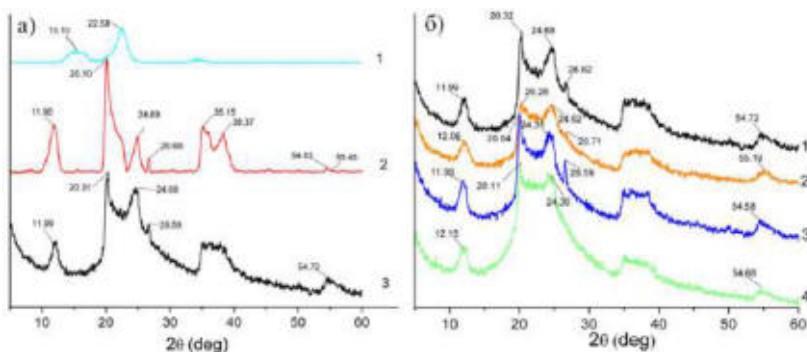


Рис. 2. Рентгенограммы ионогеля а) МКЦ-(1), Галлуазит-(2) и ИЖ/Галлуазит/МКЦ -1%-(3); б) ИЖ/Галлуазит/МКЦ -1%-(1), ИЖ/Галлуазит/МКЦ -2%-(2), ИЖ/Галлуазит/МКЦ -3%-(3), ИЖ/Галлуазит/МКЦ -4%-(4)

На дифрактограмме исходного порошка галлуазита наблюдаются пики отражение при $2\theta=11,90^\circ$, соответствующее базальному расстоянию (d_{001}) 0,743 нм. Это значение близко к тому, о котором сообщается в литературных источниках [3] (0,734 нм) для галлуазита в обезвоженной форме, $Al_2Si_2O_5(OH)_4$. Другие характерные положения пиков при $2\theta=20,10^\circ$, $24,89^\circ$, $35,15^\circ$, $38,37^\circ$ и $54,53^\circ$ соответствовали кристаллографическим плоскостям (020), (002), (130), (131) и (114). Пики при

углах $2\theta=20,10^\circ$ и $24,89^\circ$ указывают на присутствие кварца, а два дифракционных пика при $2\theta=35,15^\circ$, $38,37^\circ$ относятся к примеси кальцита [4]. Заметное уширение рефлексов галлуазита может объясняться малым размером кристаллитов.

Пики, приписываемые галлуазиту, также наблюдаются на картине ИЖ/Гал/МКЦ ионогели (рис. 2.а., схема 3). Однако в районе $20\text{--}25^\circ$ дифрактограмма изменена за счет интенсивного пика МКЦ. Это изменение рентгенограммы более выражено в ионогелях с более высокой концентрацией МКЦ (рис. 2.б.).

1.3. Фазовые переходы в ионогелях

Кривые ДСК вторых циклов нагревания ионогелей ИЖ и ИЖ/Галлуазит/МКЦ представлены на рис. 3. Фазовые превращения, вызванные процессами стеклования, можно наблюдать в низкотемпературной области (от -60 до -80°C). На основании анализа термограмм, были найдены следующие характерные температуры: температуры стеклования (T_g) соответствующие точкам перегиба; температуры начала и окончания фазового перехода (значения T_{onset} и T_{end} соответственно), которые определялись методом касательных пересечений.

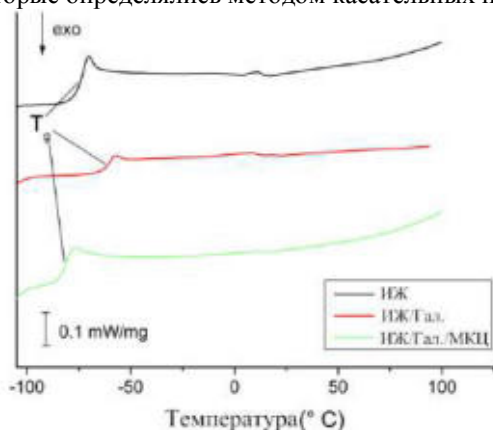


Рис.3. Данные ДСК для ионной жидкости и ионогелей ИЖ/Галлуазит, ИЖ/Галлуазит/МКЦ

Значения T_{onset} , T_g и T_{end} для ионогеля ИЖ/Галлуазит которые были прекурсорами для синтезированных композитов ИЖ/Галлуазит/МКЦ перечислены в таблице 1. Анализ этих данных показывает, что для всех характеристических температур существовала немонотонная зависимость от концентрации МКЦ с максимумом при содержании 2 мас. % полимера в композите.

Таблица 1. Влияние содержания целлюлозы на характерные температуры фазовых переходов для ионогелей ИЖ/Галлуазит/МКЦ

Наименование образца	Tonset (□С)	Tg (□С)	Tend (□С)
ИЖ/Галлуазит	-63,8	-60,0	-59,3
ИЖ/Галлуазит/МКЦ-1%	-77,9	-75,6	-74,3
ИЖ/Галлуазит/МКЦ-2%	-80,0	-76,8	-75,6
ИЖ/Галлуазит/МКЦ-3%	-74,2	-70,8	-70,3
ИЖ/Галлуазит/МКЦ-4%	-84,7	-80,4	-78,0

1.4. Термическая деградация ионогелей и их компонентов

На рис. 4. Представлены данные ТГ и ДТГ отдельных компонентов композитов ИЖ/Галлуазит/МКЦ. Термическая деструкция каждого из исходных материалов проходила в две стадии. Первый этап был связан с удалением воды из образцов ($\Delta m_1 = 2-6\%$). Температуры начала (T_1) и конца (T_2) этой стадии определяли методом тангенциального пересечения.

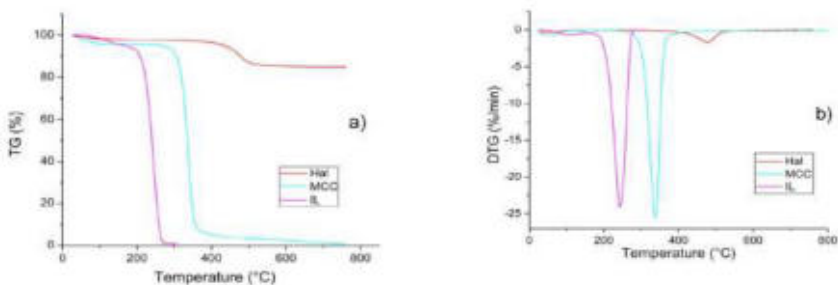


Рис. 4. Данные ТГ (а) и ДТГ (б)

Для ионогеля ИЖ/Гал (без МКЦ) температура стеклования была на 12 °С выше, чем для чистой ИЖ [2]. Это свидетельствует об эффекте конфинмента, т. е. об изменении свойств ИЖ при внедрении в глину. Однако при введении МКЦ в ионгель ИЖ/Гал разница температур стеклования уменьшалась. Кроме того, для композита ИЖ/Гал/МКЦ-4 наблюдались более низкие характерные температуры фазовых переходов по сравнению с таковыми для композитов без полимера (табл.1). Следует отметить, что эффект конфинмента обусловлен сильным взаимодействием ионной жидкости с внутренней поверхностью галлуазитовых нанотрубок [5].

На втором этапе наблюдалось резкое уменьшение массы образца, что было вызвано термоллизом материала. На рис.4. показано, что на этом этапе термическое поведение ИЖ, Галлуазита и МКЦ существен-

но различалось. Ионная жидкость и целлюлоза практически полностью разложились, в то время как для глинистый минерал теряет массу при нагревании до 800 °С что составило всего 13 %.

Графики ТГ и ДТГ, полученные для ионогелей ИЖ/Галлуазит/МКЦ при различных концентрациях МКЦ, представлены на рис.5. А в таблице 2. показаны три стадии термического разложения композитов. В интервале температур 63–153 °С (первый этап) из образцов удаляли воду. Этот диапазон температур значительно шире, чем у отдельных компонентов композитов.

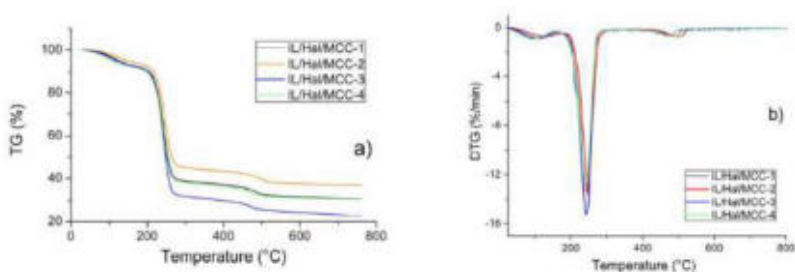


Рис. 5. Данные ТГ (а) и ДТГ (б)

Недавно было показано [6], что имидазолиевые ИЖ (такие как ВМImDCA, ВМImOf и ВМImTFSI), заключенные в галлузитовую матрицу, разлагаются легче, чем объемные ИЖ. Данные, представленные в табл.2 свидетельствуют о том, что этот вывод справедлив и для исследуемого в настоящей работе ВМImAc. В частности, с точки зрения термического разложения композита ИЖ/Галлуазит (табл. 2.) характеристические температуры второй стадии (T_1 , T_d и T_2) были ниже, чем для чистого ВМImAc (табл. 2).

Таблица 2. Детали трехстадийного процесса для чистой ИЖ, галлуазита, МКЦ и ионогелей

Наименование образца	I			
	Т пика, °С			Убыль массы, %
	Нач.	Пик	Кон.	
Чистая ИЖ (1-Butyl-3-methylimidazolium acetate)	73,4	102,1	137,2	5,08
Чистый галлуазит	42,9	55,9	83,7	2,12
Чистая мкц	40,6	53,2	80,8	4,12
ИЖ+1%цел+галлуазит	74,8	115,9	143,9	7,9
ИЖ+2%цел+галлуазит	77,4	118,8	152,6	6,56
ИЖ+3%цел+галлуазит	67,3	133,7	97,2	7,46
ИЖ+4%цел+галлуазит	63,0	93,9	126,4	7,83

	II			
Чистая ИЖ (1-Butyl-3-methylimidazolium acetate)	220,6	242,5	259,6	94,03
Чистый галлуазит	-	-	-	-
Чистая мкц	316,3	337,2	352,0	95,36
ИЖ+1%цел+галлуазит	221,8	243,2	260,1	54,45
ИЖ+2%цел+галлуазит	227,2	247,6	262,3	49,65
ИЖ+3%цел+галлуазит	220,5	242,6	258,8	61,71
ИЖ+4%цел+галлуазит	217,9	242,1	259,0	54,96
	III			
Чистая ИЖ (1-Butyl-3-methylimidazolium acetate)	-	-	-	-
Чистый галлуазит	432,3	478,1	507,9	12,88
Чистая мкц	-	-	-	-
ИЖ+1%цел+галлуазит	453,2	484,8	508,5	7,14
ИЖ+2%цел+галлуазит	461,4	499,7	523,7	6,78
ИЖ+3%цел+галлуазит	439,8	467,1	498,2	8,38
ИЖ+4%цел+галлуазит	437,3	470,5	495,8	7,10

Однако эта тенденция меняется при переходе на композиты ИЖ/Галлуазит/МКЦ. В табл. 2 приведены характеристические температуры, определенные для первой, второй и третьей стадий термического разложения ионогелей ИЖ/Гал/МКЦ. Наличие целлюлозы в композитах повлияло на характерные температуры всех стадий термической деструкции. Для ионогелей ИЖ/Гал/МКЦ значения T_1 , T_d и T_2 были выше, чем соответствующие значения для композитов ИЖ/Гал. Это имеет большое практическое значение: Замена ионогелей на аналогичные с целлюлозой может привести к повышению термостойкости оборудования, в котором используются такие материалы [2].

1.5. Ионная проводимость исследуемых материалов.

На рис.6. представлены температурные зависимости удельной электропроводности $VMmAc$ и ионогелей на его основе (ИЖ/Гал, ИЖ/Гал/МКЦ). Электропроводность всех исследованных материалов монотонно возрастала с температурой, что характерно для материалов с ионной проводимостью. Величина возрастала на три-четыре повышения порядка температуры при от -30 до 80 °С.

Все ионогели демонстрировали результат превосходящий электропроводность чистой ИЖ, но в случае с галлуазитом, лучшие значения демонстрирует образец без МКР.

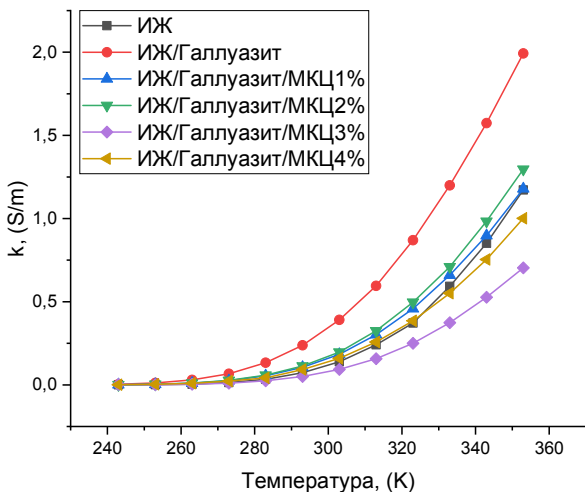


Рис. 6. Графики ионной проводимости (κ) как функции графика проводимости

Выводы

Впервые методом двухстадийного синтеза получены трехкомпонентные ионгели ионная жидкость/ глина/микрокристаллическая целлюлоза, содержащая 1-бутил-3-метилимидазолия ацетат,

Исследованы их физико-химические свойства. Получены новые данные по изменению свойств ионной жидкости при внедрении в глину (конфайнмент-эффект) в присутствии полимера. Установлено, что электропроводность, а также характерные температуры фазовых переходов и термического разложения ионгелей ИЖ/глина/ МКЦ зависят от процентного содержания компонентов. Автор считает, что глина и целлюлоза в соответствующих пропорциях могут быть использованы в качестве перспективных наполнителей для разработки высокоэффективных ионгелей, а результаты исследования станут важным шагом на пути к новым ион-проводящим устройствам.

Список литературы

1. Shamsuri, A.A.; Abdan, K.; Tatsuo, K.A. Concise review on the physicochemical properties of biopolymer blends prepared in ionic liquids // *Molecules*. 2021. 26, 216. doi.org/10.3390/molecules26010216.

- Alekseeva O. V, Shibaeva V. D., Noskov A. V., Ivanov V. K., Agafonov A. V. Enhancing the Thermal Stability of Ionogels: Synthesis and Properties of Triple Ionic Liquid/Halloysite/MCC Ionogels // *Molecules*. 26(20). 6198
- Alekseeva, O.; Noskov, A.; Grishina, E.; Ramenskaya, L.; Kudryakova, N.; Ivanov, V.; Agafonov, A. Structure and thermal properties of the montmorillonite/ionic liquid composites. *Materials* 2019, 12, 2578, doi:10.3390/ma12162578.
- Noskov, A.V.; Alekseeva, O.V.; Shibaeva, V.D.; Agafonov, A.V. Synthesis, structure and thermal properties of montmorillonite/ionic liquid ionogels. *RSC Adv.* 2020, 10, 34885–34894, doi:10.1039/d0ra06443b.
- Krauter, M.; Tazreiter, M.; Perrotta, A.; Coclite, A.M. Deposition of ion-conductive membranes from ionic liquids via initiated chemical vapor deposition. *Macromolecules* 2020, 53, 7962–7969.
- Alvarez-Guerra, M.; Albo, J.; Alvarez-Guerra, E.; Irabien, A. Ionic liquids in the electrochemical valorisation of CO₂. *Energy Environ Sci.* 2015, 8, 2574–2599, doi:10.1039/c5ee01486g.

УДК 546.561-31

БЫСТРЫЙ И ПРОСТОЙ СПОСОБ СИНТЕЗА ГИБРИДНЫХ ПЛЕНОК С АНТИБАКТЕРИАЛЬНЫМИ СВОЙСТВАМИ НА ОСНОВЕ НАНОЦЕЛЛЮЛОЗЫ / ОКСИДА МЕДИ

Евдокимова А.В., Евдокимова О.Л.

Институт химии растворов им. Г.А. Крестова
Российской академии наук
anastasia.eudokimova@mail.ru

В этой работе был разработан новый, простой, экономичный и экологически чистый подход для производства гибридных пленок из антибактериальной наноцеллюлозы / оксида меди (I). Наночастицы оксида меди были получены с помощью микроволнового синтеза полиола с использованием глицерина в качестве восстановителя. Полученные образцы были охарактеризованы с помощью сканирующей электронной микроскопии (SEM) вместе с анализом EDX и составлением элементного картирования, УФ/видимой спектроскопии, инфракрасной спектроскопии с преобразованием Фурье, рентгеноструктурного анализа, динамического рассеяния света. Антибактериальную активность образцов исследовали в отношении двух грамположительных видов бактерий: *Bacillus cereus* и *B. thuringiensis*, - и грамотрицательной *E. coli* с помощью дисковой диффузии и жидких бульонных тестов. Гибридные пленки из наноцеллюлозы / Cu_2O , изготовленные из нетоксичных биоразлагаемых реагентов, имеют потенциальное применение в области лечения ран и кожных инфекций.

Ключевые слова: Наноцеллюлоза, оксид меди, глицерин, микроволновая печь, антибактериальная активность, пленка, цитотоксичность.

A QUICK AND SIMPLE METHOD FOR THE SYNTHESIS OF HYBRID FILMS WITH ANTIBACTERIAL PROPERTIES BASED ON NANOCELLULOSE / COPPER OXIDE

Evdokimova A.V., Evdokimova O.L.

Institute of Chemistry of Solutions. G.A. Krestov
Russian Academy of Sciences

In this work, a new, simple, economical and environmentally friendly water-based approach was developed for the production of antibacterial nanocellulose/copper oxide hybrid films. Copper oxide nanoparticles were obtained by microwave synthesis of a polyol using glycerol as a reducing agent. The resulting samples were characterized by scanning electron microscopy (SEM) along with EDX analysis and elemental mapping,

UV/visible spectroscopy, Fourier transform infrared spectroscopy, X-ray diffraction analysis, dynamic light scattering. The antibacterial activity of the samples was tested against two Gram-positive bacterial species, *Bacillus cereus* and *B. thuringiensis*, and Gram-negative *E. coli* using disc diffusion and liquid broth tests. Nanocellulose/Cu₂O hybrid films made from non-toxic, biodegradable reagents have potential applications in the field of wound healing and skin infections.

Keywords: Nanocellulose, copper oxide, glycerin, microwave oven, antibacterial activity, film, cytotoxicity.

Появление бактерий с множественной лекарственной устойчивостью считается одной из самых сложных проблем, с которыми сталкивается человечество сегодня. Многочисленные исследования показывают, что открытия новых антибиотиков или химической модификации существующих лекарств недостаточно для решения этой проблемы. В результате быстрого и широкого распространения мультирезистентных штаммов раневые и кожные инфекции становится все труднее лечить без эффективных антибиотиков. В настоящее время поиск эффективных антибактериальных средств и терапевтических подходов для борьбы с устойчивостью к антибиотикам и ограничения нерационального использования антибиотических препаратов стал главным приоритетом во всем мире.

Для решения этой проблемы в качестве мощной альтернативы обычным антибиотикам было предложено применение самих неорганических наночастиц (НЧ), а также их комбинации с органическими полимерами для производства гибридных антибактериальных материалов. Преимущества НЧ включают их исключительную антимикробную активность в отношении ряда патогенов, отсутствие эффекта резистентности, терапевтическую эффективность в более низких дозах, низкие побочные эффекты, мультиспецифичность, нетоксичность, высокую стабильность, биосовместимость. Наночастицы оксида меди (I) являются привлекательными из-за их сильной зависящей от морфологии антибактериальной активности, высокого природного содержания меди, превосходных физических, химических и каталитических свойств, нетоксичности, а также низкой стоимости по сравнению с наночастицами серебра и золота.

В этом исследовании гибридные пленки CNC / Cu₂O были успешно изготовлены с использованием простого метода литья растворителем. Стабильный гидрозоль Cu₂O НЧ был получен с помощью экологически чистого подхода, основанного на синтезе в микроволновой печи в

одном реакторе в водном растворе без применения каких-либо вредных реагентов или удаления кислорода.

Результаты, полученные методом динамического рассеяния света (DLS), показали, что средний размер гидрозоля Cu_2O НЧ составлял около 32 нм (рис. 1а). Средний размер полученной наноцеллюлозы составлял около 122 нм, с участием воды в первичных гидратационных слоях (рис. 1б).

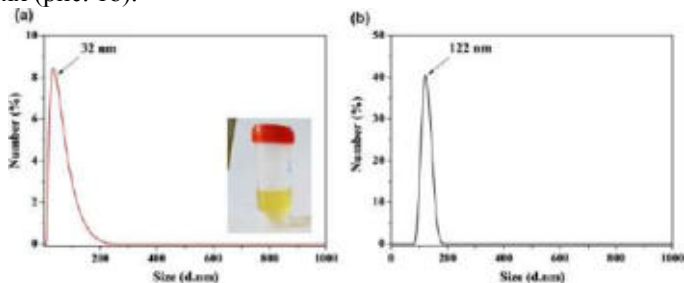


Рис. 1. Распределение по размерам (нм) образцов, полученных методом DLS со средним числом (выраженным в процентах, %): а Cu_2O НЧ, б CNC. На вставке (а) показано фото стабильного гидрозоля наночастиц Cu_2O

Морфология полученных гибридных пленок CNC/ Cu_2O была исследована методом SEM вместе с анализом EDX и составлением элементного картирования (рис. 2). Как видно из рис. 2 а, б, полученная пленка имела пористую структуру с хорошо распределенными наночастицами меди в наноцеллюлозной матрице. Результаты EDX-анализа пленки подтвердили наличие элементов С, О, S и Cu без каких-либо других примесей. Наличие S-элемента объясняется количественным анализом химического состава наноцеллюлозы.

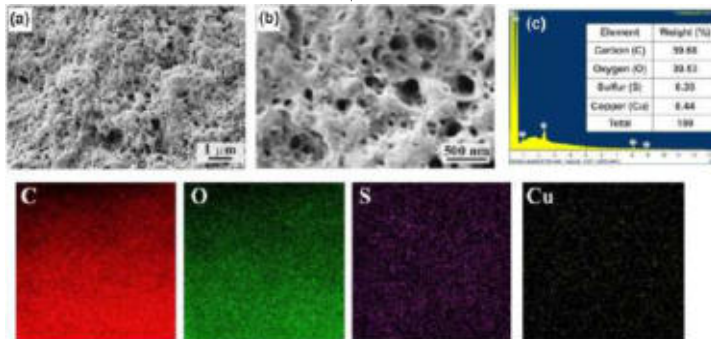


Рис. 2. а, б SEM-изображения пленок CNC / Cu_2O вместе с (с) анализом EDX и изображениями элементного картирования.

Рентгенограммы дифрактограмм CNC, Cu_2O НЧ и $\text{CNC}/\text{Cu}_2\text{O}$ показаны на рис. 3 (левый график). Для CNC была получена дифракционная картина, типичная для кристаллической целлюлозы II, показывающая характерные дифракционные пики при $2\theta=12,7^\circ$ и $20,9^\circ$ и соответствующая (110) и (110) отражения, соответственно. Рентгенофазовый анализ наночастиц Cu_2O проводили в жидком состоянии, поскольку наночастицы Cu_2O стабильны в “синтезированном” состоянии, и их невозможно отмыть центрифугированием или высушить. Как видно из рис. 3, характерные пики, наблюдаемые при $2\theta=27,6, 42,3$ и $62,6^\circ$, представляют фазы (110), (200) и (220) кристаллического Cu_2O соответственно.

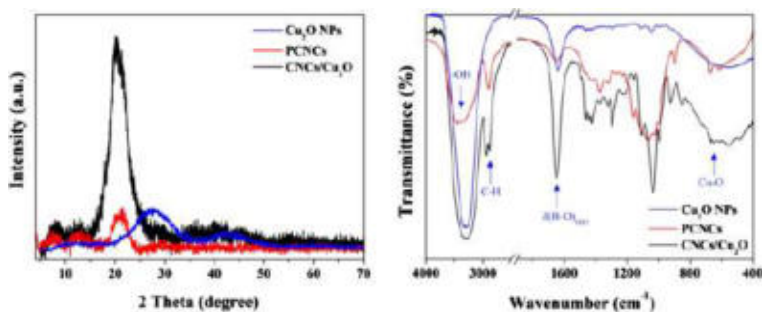


Рис.3. Рентгеновские (слева) и инфракрасные спектры (справа) CNC, Cu_2O NPs и $\text{CNC} / \text{Cu}_2\text{O}$

Спектры ИК-спектров CNC, Cu_2O НЧ и $\text{CNC} / \text{Cu}_2\text{O}$ для изучения взаимодействия между Cu_2O НЧ и наноцеллюлозой представлены на рис. 4 (правый график). Чистые пленки с НЧ демонстрируют широкие полосы поглощения около 3385 cm^{-1} и 2896 cm^{-1} , соответствующие колебаниям растяжения гидроксильных (O–H) и метильных (C–H) групп соответственно. $\text{CNC}/\text{Cu}_2\text{O}$ представляют полосы, которые наблюдаются как в чистых наночастицах Cu_2O , так и в CNC. Появление новых полос в гибридной пленке было обнаружено из-за присутствия производных окисления глицерина. Наличие полосы, связанной с изгибом поглощенной воды, расположенной на 1648 cm^{-1} , видно для всех образцов. Пики примерно при 1373 cm^{-1} , 1322 cm^{-1} , 1155 cm^{-1} соответствуют изгибным вибрациям C–H и –O–H и асимметричным мостовым вибрациям растяжения C–O–C в целлюлозе соответственно. Пики, появляющиеся при 517 и 598 cm^{-1} , приписываются режимам растяжения (Cu–O).

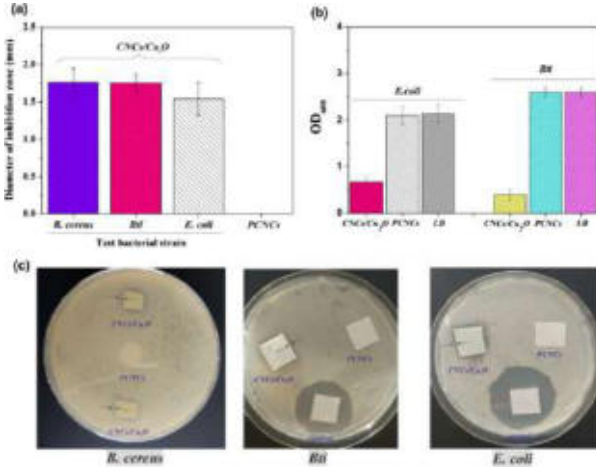


Рис.4. Антибактериальная активность полученных гибридных пленок CNC/Cu₂O в отношении различных видов бактерий. гистограмма, представляющая зону ингибирования образцов против тестируемых штаммов бактерий в тесте с дисковой диффузией. b Антибактериальная активность образцов в жидком бульоне. Результаты a и b представлены как среднее значение ± стандартное отклонение.

Наночастицы оксида меди демонстрируют превосходную антибактериальную активность в отношении различных грамположительных и грамотрицательных штаммов бактерий, которая выше, чем у других НЧ оксидов металлов (CuO, ZnO, WO₃, TiO₂ и др.). В настоящем исследовании антибактериальная эффективность гибридных пленок CNC / Cu₂O была исследована с помощью дисковой диффузии и жидкого бульона в отношении следующих штаммов бактерий: *Vacillus cereus*, *B. thuringiensis* subsp *israelensis* и *Escherichia coli* (*E. coli*). Виды *Vc* и *E. coli* были выбраны на основе особого интереса к их способности вызывать различные инфекции ран, кожи и мягких тканей. *E. coli* является грамотрицательной бактерией и одной из наиболее распространенных причин заболеваний кожи и мягких тканей.

Антибактериальная активность Cu₂O НЧ, загруженных в наноцеллюлозную пленку в условиях темноты, показана на рис. 4. Антибактериальные эффекты пленки были изучены для концентрации Cu₂O НЧ в диапазоне 100-300 мкг. Было обнаружено, что самая низкая концентрация для зоны ингибирования для тестируемых бактериальных штаммов составила 145 мкг / диск после 24 ч инкубации.

Список литературы

1. Amaniampong P. N. et al. Unraveling the mechanism of the oxidation of glycerol to dicarboxylic acids over a sonochemically synthesized copper oxide catalyst //Green Chemistry. – 2018. – Т. 20. – №. 12. – С. 2730-2741.
2. Kalishwaralal K. et al. Extracellular biosynthesis of silver nanoparticles by the culture supernatant of *Bacillus licheniformis* //Materials letters. – 2008. – Т. 62. – №. 29. – С. 4411-4413.
3. Bhosale M. A., Bhanage B. M. A simple approach for sonochemical synthesis of Cu₂O nanoparticles with high catalytic properties //Advanced Powder Technology. – 2016. – Т. 27. – №. 1. – С. 238-244.
4. Bhutiya P. L. et al. Nested seaweed cellulose fiber deposited with cuprous oxide nanorods for antimicrobial activity //International journal of biological macromolecules. – 2018. – Т. 117. – С. 435-444.
5. Bondarenko O. et al. Sub-toxic effects of CuO nanoparticles on bacteria: Kinetics, role of Cu ions and possible mechanisms of action //Environmental pollution. – 2012. – Т. 169. – С. 81-89.
6. Chahdoura F., Pradel C., Gómez M. Copper (I) Oxide Nanoparticles in Glycerol: A Convenient Catalyst for Cross-Coupling and Azide–Alkyne Cycloaddition Processes //ChemCatChem. – 2014. – Т. 6. – №. 10. – С. 2929-2936.
7. Chen L. Q., Kang B., Ling J. Cytotoxicity of cuprous oxide nanoparticles to fish blood cells: hemolysis and internalization //Journal of nanoparticle research. – 2013. – Т. 15. – №. 3. – С. 1-9.
8. Evdokimova O. L. et al. Hybrid drug delivery patches based on spherical cellulose nanocrystals and colloid titania—synthesis and antibacterial properties //Nanomaterials. – 2018. – Т. 8. – №. 4. – С. 228.
9. Giannousi K. et al. Selective synthesis of Cu₂O and Cu/Cu₂O NPs: antifungal activity to yeast *Saccharomyces cerevisiae* and DNA interaction //Inorganic Chemistry. – 2014. – Т. 53. – №. 18. – С. 9657-9666.

УДК 677.077.4; 676.1.022.1:541.12

**ФЕРМЕНТАТИВНАЯ МОДИФИКАЦИЯ
ПРИРОДНООКРАШЕННОЙ ЛИГНОЦЕЛЛЮЛОЗЫ КОМПЛЕКСНОГО ЛЬНОВОЛОКНА**

Топорищева Н.А., Чешкова А.В., Логинова В.А., Ильин А.А.

ФГБОУ ВО Ивановский государственный химико-технологический университет
a_cheshkova@mail.ru

В работе приведены результаты оценки качества льняного волокна в виде котонина, сравнительной характеристики технических свойств, химического состава льна после ферментативной обработки, щелочной отварки и пероксидного беления. Выявлены преимущества ферментативной модификации комплексного льноволокна перед химическими воздействиями, состоящие в возможности получения хлопкоподобного волокна с высокореакционной лигноцеллюлозой и сохраненным лигнином. Показано, что такое волокно перспективно с целью получения котонинных природноокрашенных тканей и композитов.

Ключевые слова: льняное волокно, котонин, ферменты, лигноцеллюлоза, целлюлоза льна

ENZYMATIC MODIFICATION OF NATURAL STAINED LIGNOCELLULOSE OF COMPLEX FLAX FIBER

Toporishcheva N.A., Cheshkova A.V., Loginova V.A., A.A. Ilyin.

Ivanovo State University of Chemical Technology

The results of assessment of quality of linen fiber in the form of cottonin are given in the work, comparative characteristics of technical properties, chemical composition of linen after enzymatic treatment, alkaline pretreatment and peroxide whitening were carried out. The advantages of enzymatic modification of complex flax fiber over chemical effects have been revealed in the possibility of obtaining cotton- flax fiber with highly reactive lignocellulose and preserved lignin. It has been shown that such a fiber is promising for the production of cottonin naturally colored fabrics and composites.

Keywords: flax fiber, cottonin, enzymes, lignocellulose, flax cellulose

С целью повышения конкурентоспособности легкой промышленности переход на сырье, производимое в стране, в частности лен, позволяет не только реализовать стратегию на импортозамещение, но и производить уникальные по качеству текстильные и композиционные

материалы [1]. Лен — это многоцелевое волокно, применяемое на мировом рынке для производства текстиля для одежды (60%); текстиля бытового назначения (30%) и композитов (10%) [2,3]. Леносодержащие композиты в основном применяются в качестве утеплителей в строительной индустрии и автомобилестроении. В 2017 году наблюдался значительный рост их в качестве мебельной продукции.

Производство волокон льна сосредоточено в трех странах: Франция, Бельгия и Нидерланды и составляет 218 300 тонн или 76% мирового производства (данные CELC 217/2018). Значительные успехи в росте объемов его производства в Белоруссии. Потенциал для России составляет 200000 тонн в год. Из-за многостадийности технологий получение материалов на основе длиноволокнистого льна сокращается. Возрастает интерес к текстильным материалам на основе котонина, то есть хлопкоподобного льна. Особый интерес представляет льняное волокно, не подвергающееся химической обработке, так как эти стадии (гипохлоритное беление, щелочно-пероксидное беление, окислительная или щелочная отварка в растворах гидроксида натрия) являются энерго- и ресурсо- затратными, приводят к высокому расходу технологической воды и образованию сточных вод, требуют процессов промывки. Более того при химических обработках волокно теряет ценные свойства присущие биокомпозиту, происходит глубокое нарушение структуры лигноцеллюлозы и удаление лигнина – ценного биополимера ароматической природы.

Целлюлозные волокна, как продукт биосинтеза, представляют собой систему взаимно соединенных веществ: целлюлозы - волокнообразующего полимера, пектина и гемицеллюлоз, и лигнина. Содержание лигнина в льносырье может составлять от 4% до 30%. Степень удаления лигнина и химические свойства остаточного лигнина во многом определяют свойства сырья, полуфабрикатов и текстильных и композиционных материалов на их основе. Альтернативным химическим воздействиям, может стать ферментная обработка. Нами выбраны ферменты способные катализировать реакции деградации нецеллюлозных полисахаридов (комплекс полигалактоураназ, маннаназы, ксиланаз, арабиназ_ при температуре 35-50° С и pH близко к нейтральной. Целью модификации целлюлозы является частичное разволокнение комплексного волокна, очищение от паренхимных тканей за счет нарушения целостности структуры межклеточного вещества и клеточных стенок, основу которых составляет комплекс целлюлозы, гемицеллюлоз и пектиновых веществ. Многоатаковый ферментный гидролиз полисахаридов рассматривается как способ разволокнения комплексной структуры льна и повышения сорбционной и реакционной

способности ее при условии сохранения высокомолекулярной целлюлозы и лигнинного компонента.

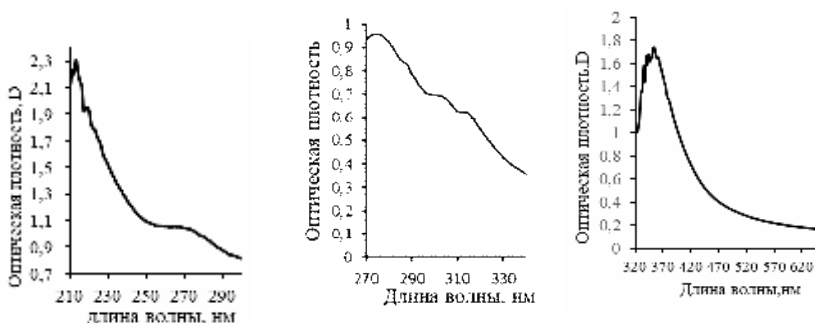


Рис. 1. Спектральные зависимости растворов экстрактивных веществ льняного волокна при ферментной маломодульной модификации с композицией пектиназы (длительность ферментации комплексного льноволокна 60 минут).

Нарушение структуры лигноуглеводного комплекса высокомолекулярных веществ льна под действием ферментов способствует более легкой экстракции несвязанных с полисахаридами ароматических веществ, анализируемого по УФ-спектрам диоксановых экстрактов. В ультрафиолетовой области спектра наблюдаются максимумы $\lambda = 217-227$ нм, плато при $\lambda = 275$ нм, соответствующего разрешенным $\pi-\pi^*$ -электронным переходам бензоидных форм. В видимой части спектра происходит экстракция красящих веществ в раствор с максимумом поглощения при $\lambda = 354, 368-386$ нм.

О сохранении лигнина в аморфной матрице котонина льна после ферментативной обработки свидетельствуют данные спектроскопии видимой области (рис 2), ИК спектроскопии (рис 3 а) и химического анализа (табл. 1, 2). Вероятно, ферментный гидролиз высокомолекулярных пектиновых веществ и гемицеллюлоз, ковалентно не связанных с лигнином, способствуют частичному разволокнению комплексного льноволокна, но в то же время обеспечивает сохранность «сетевых» структур, созданных полифенолами. Использование такого подхода сохраняет поперечную трехмерную «сшивку» фибрилл целлюлозы и как следствие сам высокомолекулярный лигнин и цвет волокна.

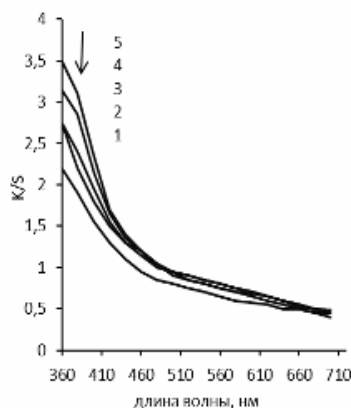


Рис. 2. Спектральные зависимости K/S ферментативно обработанного кочошша, где длительность ферментной обработки: 1- 180 мин, 2- 120 мин, 3- 90 мин, 4-60 мин, 5 - 30 мин.

Таблица 1

Физико-химические показатели льняной целлюлозы

Целлюлоза	Уд. вязкость отн ед.	Целлюлоза, %	Лигнин, %	Степень полимеризации
Кочошш	2,01	73,4-75,0	12,8-13,6	2702
Щелочная варка	0,97	80,2-82,9	1,5-2,1	1514
Фермент. обработка	2,11	77,1-80,7	5,3-6,1	2619
Окислительная варка	0,67	87,4-89,1	0,9-1,1	1121





б



в

Рис. 3. ИК - спектр ферментативно модифицированного льна (а), экстрагированного диоксаном лигнина (б), препарата пектина срединных пластинок (гемицеллюлозы, полигалактоуриды) (в).

Таблица 2

Наименование образцов/ технологии	Пектин мг %	Гемицеллюлозы (кислоторастворим ые), %	Гемицеллюлозы (щелочорастворим ые), %
котоши	2,6	14,1	7,9
Ферментная жидкостная котошадля	1,1	4,1	3,5
Щелочная отварка	0,6	3,8	4,5
Окислительная варка	0,19	3,2	0,5

В отличие от химических методов делигнификации волокон (щелочной гидролиз, окислительное воздействие) льна, при воздействии выбранных ферментов лигнин не модифицируется и не разрушается. Удаляется только его часть за счет нарушения пектин-лигнин-гемицеллюлозного каркаса срединных пластинок сетки, образованной межмолекулярными водородными связями и силами физического взаимодействия лигнина с нецеллюлозными полисахаридами и между самими полисахаридами. Эти явления приводят к высокому выходу волокнистой лигницеллюлозы

Остаточный лигнин проявляет высокую реакционную способность по сравнению с нативным необработанным льняным волокном (табл.3). Сравнение интенсивности окраски проводили по показателю R (количество красного в % по системе RGB), ΔE (цветовое различие по CIE Lab в сравнении в хлопковое волокно, не содержащим лигнина) и Z (цветовой системы XYZ). Для анализа нами использована известная зависимость показателя Z со степенью одревеснения срединных пластинок (реакция Мейле): чем выше Z, тем ниже степень одревеснения. Все цветные реакции подтверждают высокую сохранность лигнина в структуре ферментативно модифицированной лигноцеллюлозы льна. Отмечено слабое окрашивание нативного короткого льноволокна, где активные функциональные группы для взаимодействия с реагентами и проявления окраски блокированы пектинами и гемицеллюлозами присушистой костры и паренхимными структурами.

Таблица 3

Качественные показатели «цветных» реакций лигнина в структуре лигноцеллюлозы льна.

Способ модификации	Реакция Мейле			Реакция с железосинеродистым калием, (λ, шаг 540 нм)		
	R%	ΔE	Z	R %	ΔE	Z
Нативное короткое льноволокно	18	22,7	0,8	33	7,0	3,7
Механическое разволокнение	18	23,5	2,8	30	20,8	9,7
Ферментативная модификация	22	28,2	1,1	36	19,6	4,7
Окислительное бленение	6	18,2	7,0	18	14,4	18,6

Таблица 4

Физические свойства волокон льна

Обработка	Толщина комплекс ов. мкм	Диаметр моноволокон, мкм		Набуха- ние, %	Суд Микро/ Суд Макро м ² /г
		сухое	в воде 20 °С		
Нативное льняное волокно	78,3	35	37	5,5	1,1/10,1
Ферментная модификация	41,9	27	31	13,0	10,9/70,9
Щелочно- перекисное беление	40,7	16	19	10,6	13,0/75,0

В табл. 4 представлены свойства волокон льна после ферментативной модификации в сравнении с химической модификацией производимой путем высокотемпературного (98-100 °С щелочно-перекисного беления). Можно отметить, что набухание волокон приближается к показателям отбеленного льна. Предполагаем, что эта специфическая модификация и изменение свойств комплексного льноволокна в процессе ферментативной котонизации обусловлены деэкранизацией реакционных центров целлюлозы (-ОН групп) от нецеллюлозных полисахаридов, в частности ороговетших гидрофобных гемицеллюлоз, имеющих с лигнином ковалентные связи. В отличие от химических методов модификации волокон (щелочной гидролиз, окислительное воздействие) льна, при воздействии выбранных ферментов лигнин не модифицируется и не разрушается. Удаляется только его часть за счет нарушения пектин-лигнин-гемицеллюлозного каркаса срединных пластинок сетки, образованной межмолекулярными водородными связями и силами физического взаимодействия лигнина с нецеллюлозными полисахаридами и между самими полисахаридами.

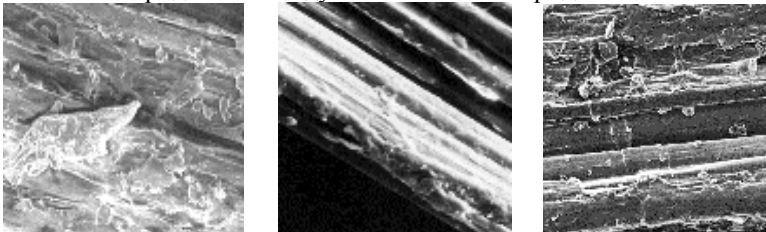


Рис. 4. Нативное короткое комплексное льноволокно с элементами паренхимных структур (электронный микроскоп Tescan VEGA 3 SBH, Центр «Качество» ИГХТУ)



Рис. 5. Микрофотографии ферментативно-модифицированного льна при различном увеличении (электронный микроскоп Tescan VEGA 3 SBH)

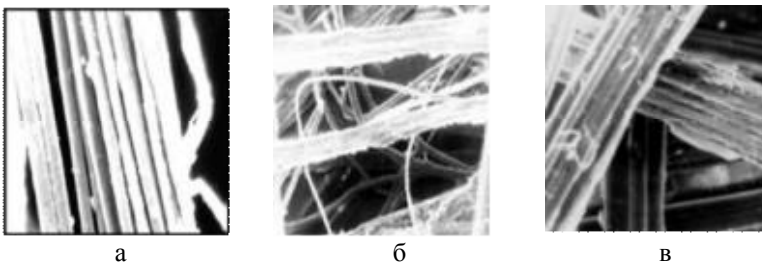


Рис. 6. Электронные растровые микрофотографии поверхности льняных волокон после окислительного (а) и гипохлоритно-перекисного беления (б, в).

Проведено микроскопическое исследование льняной целлюлозы. Нативное (не модифицированное) льняное волокно состоит из комплексов 20-25 волокон, имеет на поверхности многочисленные образования от остаточных паренхимных тканей (рис. 4). В условиях ферментного гидролиза наблюдается существенное очищение поверхности волокон от примесей и некоторое расщепление комплексных волокон (рис.5). При перексидном белении по технологии окислительной варки хлопкового волокна наблюдаем высокоочищенную поверхность и характерные для очищенных волокон льна поперечные утолщения (рис.6а). На микрофотографиях волокон гипохлоритно-перекисного беления (традиционного для льняных тканей) отмечается скручивание элементарных волокон, образующих «лист», частичное отделение моноволокон (фибрилляция, рис.6 в,г).

На микрофотографиях рис.7 льняное ферментативно модифицированное льноволокно представлено в структуре полученного нами волокнисто-полимерного материала с различным содержанием связующего на основе ПВА.

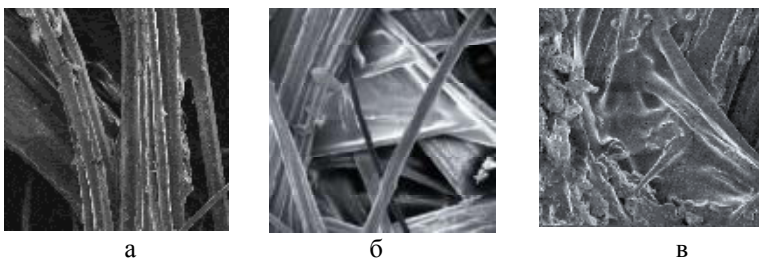


Рис. 7 Микрофотографии ВПМ на основе котонина льна при различной концентрации связующего ПВА: а - 5 % от массы материала, б- 10 %, в - 30 % связующего от массы ВПМ

Полученные результаты послужили основой для создания сокращенных экотехнологий ферментативной подготовки природноокрашенных тканей на основе и с включением котонина льна, выработанного по механической технологии котонизации, а также технологий создания биоразлагаемых волокнисто-полимерных лигноцеллюлозных композиционных материалов [4,5].

Список литературы:

1. ИТС 39-2017. Производство текстильных изделий (промывка, отбеливание, мерсеризация, крашение текстильных волокон, отбеливание, крашение текстильной продукции). Информационно-технический справочник. – М.: Бюро НТД .2017. 376 с.
2. Bos H. The potential of flax fibres as reinforcement for composite materials /In: Technische Universiteit Eindhoven. Eindhoven: 2004. P. 192.
3. Роговина, С.З. Композиционные материалы на основе синтетических полимеров, армированных волокнами природного происхождения/ С. З. Роговина, Э. В. Прут, А.А. Берлин// Высокомол. соединения. – 2019. – Т. 61. – № 4. – С. 291–315.
4. Топорищева Н.А., Мухина Е.Н., Чешкова А.В. Актуальный дизайн и цветовые характеристики тканей на основе природноокрашенного котонина льна// В сб. мат. Всерос. научн.-практ. конф.: Дизайн и искусство – стратегия проектной культуры XXI века (ДИСК – 2019). Ч.4. – М.: РГУ имени А.Н. Косыгина. С.29-32
5. Чешкова, А.В. Теория и практика создания композиционных материалов на основе высоколигнифицированного льноволокна / А.В. Чешкова, В.А. Логинова, Е.Л. Владимирцева, А.В. Буров // Моделирование и оптимизация химико-технологических процессов и систем, Сб. статей, 23-25 мая, Казань, Издательство КНИТУ. – 2016. – С. 73 – 78.

УДК 543.544

**ЗАВИСИМОСТЬ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ПОКАЗАТЕЛЕЙ
ОЛИГОМЕРОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИМЕТИЛЕННАФТАЛИН-
СУЛЬФОНАТОВ ОТ ИХ МОЛЕКУЛЯРНО-МАССОВОГО
РАСПРЕДЕЛЕНИЯ**

Лазогреев А.В., Замуруев О.В., Мельникова М.А.

Научно-исследовательский институт
современных материалов и технологий
Zamuruev_OV@niismit.ru

Приведены данные измерений основных физико-химических показателей продуктов на основе полиметиленафталинсульфонатов, имеющих различный молекулярный состав. Показана возможность регулирования свойств добавок путем изменения начального соотношения компонентов. Установлена зависимость между молекулярно-массовым распределением вещества и его показателями.

Ключевые слова: молекулярно-массовое распределение, полиметиленафталинсульфонаты, вязкость, поверхностное натяжение, длина волны.

**DEPENDENCE OF PHYSICO-CHEMICAL PARAMETERS OF
OLIGOMERS BASED ON POLYMETHYLENE NAPHTHALENE
SULFONATES ON THEIR MOLECULAR WEIGHT
DISTRIBUTION**

Lazogreev A.V., Zamuruev O.V., Melnikova M.A.

Research Institute of Modern Materials and Technologies

The data of measurements of the main physico-chemical parameters of products based on polymethylene naphthalene sulfonates with different molecular composition are presented. The possibility of regulating the properties of additives by changing the initial ratio of components is shown. The dependence between the molecular mass distribution of the substance and its parameters is established.

Keywords: molecular weight distribution, polymethylene naphthalene sulfonates, viscosity, surface tension, wavelength.

Продукты на основе полиметиленафталинсульфоната натрия (ПНС) известны давно, но до сих пор происходит совершенствование технологии их получения и применения.

Для ПНС, как и для всех полимеров могут применяться любые классические методы прямого определения средних значений молеку-

лярной массы: среднечисловой (M_n) – через коллигативные характеристики; среднемассовой (M_w) – по светорассеиванию; средневязкостной (M_v) – по вязкости. Однако намного более информативной является полноценная кривая молекулярно-массового распределения (ММР). Она определяет молекулярный состав получаемого вещества и, соответственно, его основные свойства. Этим показателем можно управлять, меняя в процессе синтеза соотношение компонентов реакции поликонденсации, а также условия проведения процесса. Для получения вещества с большим количеством низкомолекулярных олигомеров (диспергатора) в ходе синтеза используется меньшее количество формальдегида относительно нафталинсульфокислоты по сравнению с высокомолекулярными образцами.

В зависимости от ММР определяются области применения добавок на основе ПНС. Низкомолекулярные продукты с числом звеньев в молекуле от 2 до 9 находят свое применение в производстве удобрений (препятствуя слеживанию (уплотнению) при транспортировке и хранении), резин и каучуков (увеличивая живучесть смеси при механо- и термомеханообработке материала), в кожевенной и текстильной промышленности (улучшая прокрас материала и позволяя равномерно распределить краситель).

Высокомолекулярные продукты, преимущественно состоящие из 9-25 звеньев, применяются, в основном, как добавки для бетонов и растворов. Низкомолекулярные фракции 2-4 увеличивают содержание воздуха в бетонной смеси, тем самым негативно влияя на прочность бетона. Многочисленные исследования российских ученых и публикации зарубежных специалистов свидетельствуют о том, что высокая доля высокомолекулярных фракций способствует усилению пластифицирующего и водоредуцирующего эффекта суперпластификаторов и повышению прочности бетонов, особенно в поздние сроки твердения.

Весьма необычным оказалось, что полиметиленафталинсульфонаты в сравнительно узком диапазоне молекулярных масс значительно изменяют свои физико-химические и коллоидно-химические свойства.

Если измерить величину поверхностного натяжения водного раствора полиметиленафталинформальдегидных суперпластификаторов применяемых в строительной отрасли, то получится значение порядка 68-70 мН/м; для чистой воды это значение составляет 72,8 мН/м. А вот на границе жидкость-твердое тело эти вещества, действительно, проявляют поверхностно-активные свойства. Именно это обуславливает их способность к диспергирующему действию в минеральных суспензиях (не только цементных, но и гипсовых, меловых, глинистых и др.).

Полимерные фракции ПНС проявляют выраженную поверхностную активность на границе жидкость-твердое тело (и тем самым – высокую диспергирующую способность в цементных системах) и, наоборот, - поверхностно-инактивны на границе жидкость-газ.

Низкомолекулярные ПНС, в свою очередь, могут быть разделены на две фракции: легкую (2-4 структурных звена) и среднюю (состоящую из 5-9 звеньев), которые несколько различаются по своей активности на границе жидкость-твердое, но обладают общим свойством поверхностной активности на границе жидкость-газ. Именно эти компоненты и являются ответственными за воздухововлечение в цементные системы.

Таким образом, низкомолекулярные ПНС способны проявлять слабые свойства воздухововлекающих агентов для бетонных и растворных смесей. Усилению их действия способствует, например, ввод алкильного радикала в ароматическое кольцо. Продукт, (например, добавка «AUX M», производимая ГК «Полипласт»), обладает хорошей эмульгирующей и пенообразующей способностью и может использоваться в качестве пено- и порообразователя.

Для определения ММР в аналитической лаборатории ООО «НИИ СМиТ» использовали хроматографический комплекс «Knauer» (Германия) серии Smartline, состоящий из: УФ-детектора (UV-Detector 2550); насоса (Pump 1050); термостата колонок (Column Oven 4050); управляющего блока с модулем дегазатора и модулем формирования градиента на стороне низкого давления (Manager 5050).

Применяли градиентное элюирование двухкомпонентной системой. Подвижные фазы формировали с использованием растворителей: А – ацетонитрил LiChrosolv®, чистоты для градиентной хроматографии (EDM Millipore Corporation – division of Merck KGaA, Германия), В – дистиллированная вода (удельное сопротивление не менее 18 МОм·см). В растворители А и В добавлено 6 ммоль/дм³ тетрабутиламмоний бромида (ч.д.а., Acros, США). Перед использованием растворители фильтровали на установке Sartorius Stedim Biotech (Германия) через мембранный фильтр с диаметром пор 0.45 мкм. Градиент: 0 мин – 30 об.% (А), 0-40 мин – 55 об.% (А), 40-90 мин – 75 об.% (А). Расход элюента – 1 см³/мин. Аналитическая длина волны детектора 290 нм.

Разделение проводили на хроматографической колонке (250×4.6 мм), заполненной сорбентом Kromasil 100 C18 (Dr. Maisch GmbH, Германия) с размером частиц 5 мкм. Температура термостата колонок 30°C.

В качестве образцов для исследования были взяты высокомолекулярные и низкомолекулярные ПНС производства ООО «Полипласт Новомосковский»

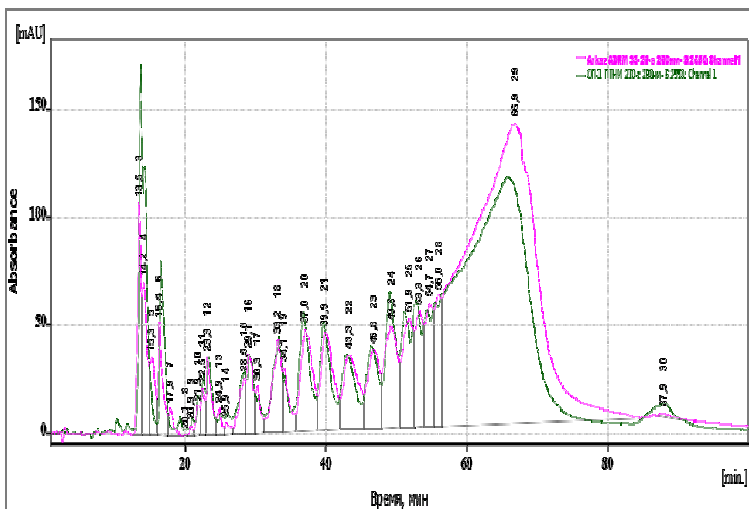


Рис. 1. Сравнение хроматограм высококачественного ПНС (Arkaz ADRM) и производственного образца ПНС, выпускаемого в соответствии с ТУ 5870-005-58042865-05 «Добавка для бетонов и строительных растворов суперпластификатор «Полипласт СП-1»

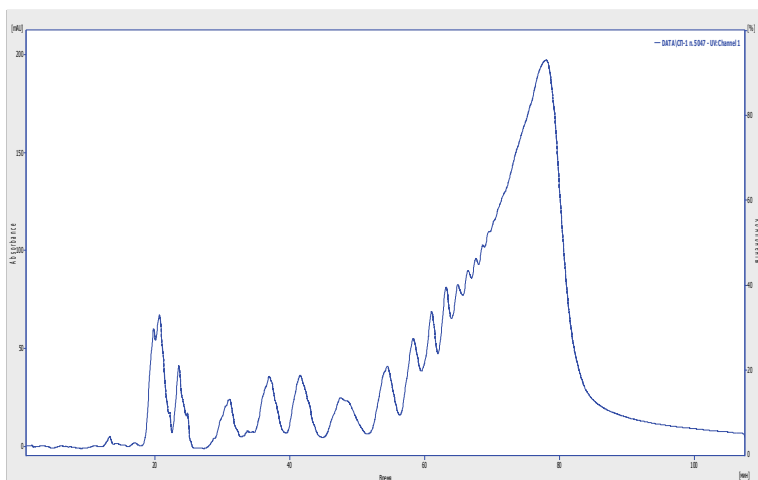


Рис. 2. Хроматограмма производственного образца суперпластификатора «Полипласт СП-1»

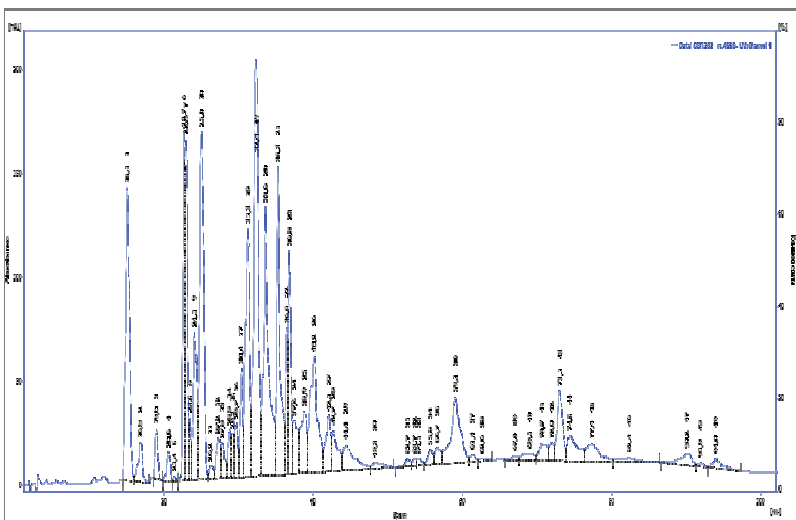


Рис. 3. Хроматограмма производственного образца добавки «AUX Т», выпускаемой по ТУ 20.59.59-106-58042865-2017

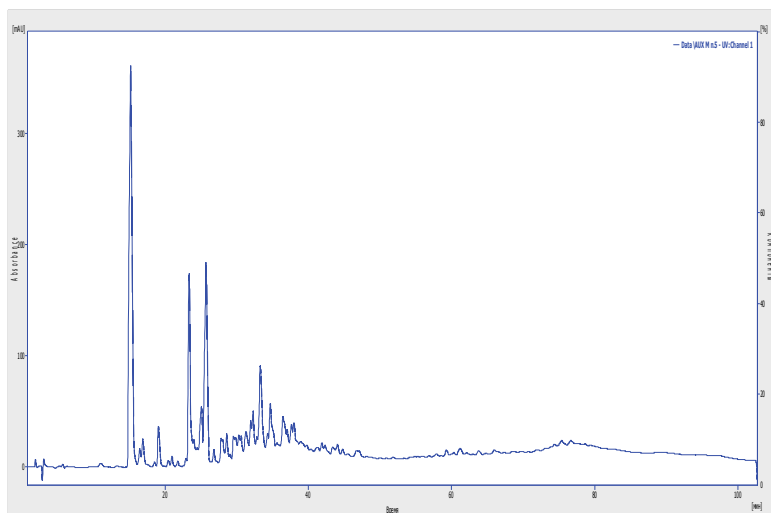


Рис. 4. Хроматограмма производственного образца добавки «AUX М», выпускаемой по ТУ 20.59.59-106-58042865-2017

На графиках ММР представлены высокомолекулярные (Рис.1 и Рис.2) и низкомолекулярные (Рис.3 и Рис.4) олигомеры. С повышени-

ем времени удерживания наблюдается выход более тяжелого, высокомолекулярного компонента.

Аналитической лабораторией ООО «НИИ СМиТ» проводились анализы основных физико-химических показателей высокомолекулярных и низкомолекулярных ПНС. Результаты приведены в табл.

Таблица. Сравнение физико-химических показателей низкомолекулярного и высокомолекулярного олигомеров

Показатели	«Полипласт СП-1»	«ARKAZ ADRM»	«AUX T»	«AUX M»
Динамическая вязкость 40% раствора, сП	60,6	38,0	13,4	13,4
Максимум поглощения в диапазоне длин волн 280-300 нм	293,7	293,8	284,2	285,3
Поверхностное натяжение 1%-ного водного раствора, мН/м	68	65	48	44
Осаждение дифенилгуанидином	Большое количество осадка, который при перемешивании коагулирует	Большое количество осадка, который при перемешивании коагулирует	Небольшое количество осадка, который не слипается при перемешивании	
ММР				
β	3,4	2,3	6,0	6,1
Ди-соли	5,1	5,0	2,3	1,7
2-4	9,9	9,0	38,7	46,5
5-8	12,3	12,5	27,7	22,7
≥ 9	71,2	70,9	25,3	22,9

Низкомолекулярные образцы характеризуются меньшей динамической вязкостью водных растворов. Так, добавка «AUX T», выпускаемая по ТУ 20.59.59-106-58042865-2017, имеет значение вязкости 40% раствора до 15 сП, что значительно ниже, чем вязкость суперпластификатора «Полипласт СП-1» (60 сП).

Для высокомолекулярных ПНС характерно смещение максимума поглощения длин волн в диапазоне 280-300 нм в сторону увеличения.

Поверхностное натяжение водных растворов для низкомолекулярных соединений ниже, чем для высокомолекулярных. Это подтверждает то, что для высокомолекулярных ПАВ характерна существенно более низкая, чем у низкомолекулярных ПАВ поверхностная активность на границе раздела жидкая-газовая фаза. Для олигомерных продуктов, предназначенных для использования в качестве диспергаторов, величина поверхностного натяжения 1% водного раствора составляет 45-50 мН/м, в то время, как для суперпластификаторов предназначенных для использования в бетонных или растворных смесях это значение достигает 65-70 мН/м.

Косвенно долю высокомолекулярных компонентов также можно оценить путем осаждения разбавленного раствора ПНС дифенилгуанидином в кислой среде. Чем больше высокомолекулярных олигомерных фракций в продукте, тем больше образуется нерастворимого осадка.

Таким образом, ММР полиметиленафталинсульфонатов определяет их физико-химические свойства, и, соответственно, область применения.

Список литературы

1. Вовк, А. И. О качестве нафталинформальдегидных суперпластификаторов // Технологии бетонов – 2008. – №3. – С. 8-9.
2. Замуруев и др. / Сорбционные и хроматографические процессы. 2017. Т. 17. № 4 С.667-673
3. Вовк А.И., Замуруев О.В. // Сорбционные и хроматографические процессы. 2017. Т. 17. № 1. С. 54-62

УДК 678.746.2

СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ СВОЙСТВ АБС-ПЛАСТИКОВ

Коробко Е.А., Алексеев А.А., Пleshkevich Д.В.

Новомосковский институт РХТУ им. Д.И. Менделеева

nirhtu-pppm@mail.ru

Проведены исследования в области совершенствования свойств базовых марок отечественных АБС-пластиков. Апробирована возможность устранения запаха АБС-сополимера марки АБС-2020 путем его обработки 3% раствором пероксида водорода. Показана эффективность применения данного реагента по целевому назначению. Проведен сравнительный анализ технологических и физико-механических показателей исходного и модифицированного АБС-2020.

Ключевые слова: АБС-сополимер, АБС-пластик, запах, модификация, переработка, свойства

IMPROVEMENT OF PROPERTIES

ABS PLASTICS

Korobko E.A, Alekseev A.A., Pleshkevich D. V.

Novomoskovsk Institute of D.Mendeleev University

of Chemical Technology of Russia

Research has been carried out in the field of improving the properties of the basic brands of domestic ABS plastics. The possibility of eliminating the odor of ABS-copolymer brand ABS-2020 by treating it with 3% hydrogen peroxide solution has been tested. The effectiveness of the use of this reagent for its intended purpose is shown. A comparative analysis of technological and physico-mechanical indicators of the original and modified ABS-2020 was carried out.

Key words: ABS copolymer, ABS plastic, smell, modification, processing, properties

В ряду известных конструкционных термопластов хорошо заметны акрилонитрилбутадиенстирольные пластики (АБС-пластики). Благодаря высокой жесткости и стойкости к ударным нагрузкам, в том числе при низких температурах, хорошим электроизоляционным свойствам, химической стойкости, хорошей перерабатываемости и ряду других показателей АБС-пластики используются практически во всех областях деятельности человека. Новой областью применения данного материала является 3D-печать.

Структура потребления АБС-пластиков в России в 2019-2021г.г. приведена в табл. 1 [1, 2]. Как видно, по итогам данного периода произошло перераспределение долей между отдельными областями потребления данного материала. Так, объем потребления АБС в сегменте автопрома уменьшился, при этом в производстве бытовой техники, предметов гигиены и товаров народного потребления вырос примерно на 2-3 %, что явилось следствием повышенного спроса потребителей на товары данного типа в условиях самоизоляции, удаленного режима работы и других вынужденных мероприятий [2].

Таблица 1. Структура потребления АБС-пластиков в России в разрезе направлений применения в 2019 и 2021 годах

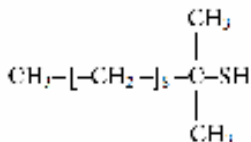
Направление применения	2019 год, % [1]	2021 год, % [2]
Электротехника	32	32
Бытовая техника	27	29
Экструзия листа	20	18
Автомобильная промышленность	13	10
Товары народного потребления	4	7
Инженерная сантехника	1	1
Прочие области применения	3	3
Итого	100	100

В России АБС-пластики производят два предприятия: АО «Пластик», г. Узловая, мощность производства 23тыс.т в год [3] и ПАО «Нижекамскнефтехим» (СИБУР) [4], мощностью 60 тыс.т. в год. Доля АО «Пластик» в общем объеме производимой отечественной продукции составляет более 70%.

Однако реальные объемы отечественного производства АБС-пластиков до недавнего времени были невелики, а доля импорта в структуре российского рынка была достаточно значительна. Так, согласно данным [1], при суммарной мощности 83000 тонн в год, объем производства АБС-пластиков в 2019 г. составил всего 16,1 тыс.т., импорт – 34,6 тыс.т., доля импорта в производстве – 69,1 % . В определенной степени это связано с запахом АБС-пластиков (АО «Пластик») и относительно невысокими их механическими показателями (ПАО «Нижекамскнефтехим»).

Неприятный запах АБС-сополимеров, получаемых методом эмульсионной привитой сополимеризации (АО «Пластик»), обусловлен присутствием в нем остатков меркаптанов с неприятным запахом, которые применяются в процессе синтеза в качестве регулятора молекулярной

массы [5, с. 87-89; 6, с. 162]. По целевому назначению наиболее широко используется трегичный додецилмеркаптан



Вследствие высокой температуры кипения и нерастворимости в воде, меркаптаны не удаляются из латекса сополимера при отгонке остаточных мономеров и последующей его промывке и сушке. Не полностью удаляется *трет*-додецилмеркаптан из АБС-пластиков и при их переработке экструзией и литьем под давлением, формируя таким образом и запахи получаемых изделий.

Следует отметить, что относительно температуры кипения казанного продукта в литературе представлены различные данные (табл. 2), включая и компании [9, 10], утверждающих соответствие своего продукта требованиям базы данных Chemical Abstracts Service (CAS 25103-58-6). В этой связи возникают вопросы и о соответствии поставляемого по импорту *трет*-додецилмеркаптана требованиям карт химической безопасности ICSC (International Chemical Safety Cards). Указанных карт мы не обнаружили на сайте Института промышленной безопасности, охраны труда и социального партнерства [11] – одного из немногих в России держателя электронных версий данных документов. Да и сами карты в нашей стране не имеют официального статуса. Однако это не означает отсутствия контроля за импортируемой продукцией со стороны Министерства здравоохранения Российской Федерации.

Таблица 2. Температура кипения *трет*-додецилмеркаптан

Температура кипения при нормальных условиях	Источник
227-228	[7, с. 196]
240-242	[8]
212	[9]
218,8±8,0	[10]

Конечно, ситуация с востребованием отечественных АБС-пластиков кардинально изменилась буквально в течение последних месяцев. Экономические санкции со стороны ряда стран Западной Европы и США открыли российскому производителю реальные возмож-

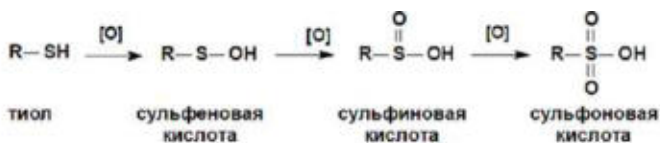
ности увеличения объемов производства. Однако указанные проблемы остаются нерешенными.

Вполне ожидаемым способом устранения запаха АБС-сополимеров является использование меркаптанов с невысокой температурой кипения, которые можно было бы легко удалить из латекса при вакуумной обработке. Однако в патенте [12] было показано, что использование таких соединений, например, третичного бутилмеркаптана (температура кипения 64,2°C) предопределяет проведение процесса синтеза при низких температурах, а это негативно сказывается на выходе конечной продукции (около 80%)

Возможным способом решения проблемы запаха АБС-пластиков является превращение меркаптанов в органические соединения иной химической природы. В этом плане заслуживают внимания реакции меркаптанов с галогенами, серной кислотой, пероксидом водорода и даже кислородом воздуха в присутствии аммиака [13, 14]:



Сильные окислители (азотная кислота, перманганат калия и др.) окисляют тиолы до сульфоновых кислот [14-15, 16 (с. 295)]:



Отчасти указанные реакции нашли отражения в патентах, связанных с устранением запаха полистирольных пластиков. Литературные сведения о возможных способах устранения запаха АБС-пластиков немногочисленны. Так, в патенте [17] описан способ снижения запаха сополимеров стирола, бутилакрилата и дивинилбензола, используемых в качестве связующих в электрофотографических тонера, путем обработки смеси мономеров с регулятором (додецилмеркаптаном) перед сополимеризацией кислородом воздуха. Однако, согласно данным [12], такой метод не пригоден для получения АБС-сополимеров, так как бутадиеновый или бутадиенстирольный каучук в присутствии кислорода теряет способность к прививке.

В этой связи несомненный интерес представляет способ получения АБС-сополимеров, практически не имеющих неприятного запаха при температурах переработки, заключающийся во введении в латекс сополимера на стадии его коагуляции 8-15%-ного водного раствора пероксида водорода [12]. Получаемые продукты характеризуются высокой ударопрочностью и хорошей перерабатываемостью. Важный мо-

мент: введение раствора пероксида водорода в латекс АБС-сополимера после отгонки остаточных мономеров перед коагуляцией или после коагуляции на стадии промывки не приводит к исчезновению запаха АБС-сополимера при температурах переработки. Введение пероксида водорода должно осуществляться на стадии коагуляции латекса АБС-сополимера отдельным потоком одновременно с подачей коагулянта.

Разработанный способ устранения запаха АБС-сополимеров, получаемых эмульсионной сополимеризацией мономеров [12], на наш взгляд достаточно эффективен. Но до настоящего времени не нашел практического применения. Видимо, производители опасаются кардинальных изменений в отлаженном технологическом процессе.

В настоящей работе предпринята попытка использования пероксида водорода для устранения запаха эмульсионных АБС-сополимеров, прошедших стадию сушки.

В качестве объектов исследования использовали как товарный гранулированный АБС-пластик марки АБС 2020, так и негранулированный АБС-сополимер этой же марки. Последний представлял собой порошкообразный материал, полученный измельчением флек – продукта, образующегося после стадии сушки сополимера и не содержащего целевых добавок (стабилизаторов, красителей).

Оценка интенсивности запаха в баллах проводилась органолептически по пятибалльной системе, согласно МУК 2.3.3.052-96 [18]. Результаты оценки запаха исходных материалов представлены в табл. 3: гранулированный товарный АБС-пластик имел очень сильный запах, оцениваемый в 5 баллов, АБС-флейки – отчетливый запах (4 балла).

Таблица 3. Оценка запаха АБС 2020

АБС-2020	Запах в баллах					
	нет запаха	очень слабый	слабый	заметный	отчетливый	очень сильный
	0	1	2	3	4	5
Гранулы						5
Флейки					4	

В настоящей работе предпринята попытка устранения запаха АБС-сополимера путем обработки готового продукта разбавленным раствором пероксида водорода (ТУ 9392-071-21233205-2010 Средство «Перекись водорода 3%»).

Для проведения эксперимента использовали обычную лабораторную установку, состоящую из трехгорлой колбы, снабженной

обратным холодильником, мешалкой и термометром. В колбу загружали АБС-сополимер и 3% раствор перекиси водорода при массовом соотношении компонентов 20:100 и нагревали на воздушной бане до кипения. Время кипячения реакционной смеси составляло 30 минут, температура смеси в колбе 98°C. По окончании эксперимента оценивали запах в колбе, запах кубового остатка. Обработанный сополимер промывали дистиллированной водой, фильтровали и сушили в термошкафу до постоянной массы при температуре 110°C, оценивали запах и цвет полученного материала.

Полученные результаты свидетельствуют о достаточной эффективности предлагаемого метода. Так, в случае обработки АБС-флеек наблюдается значительное снижение их запаха до 1 балла (очень слабый). При обработке раствором перекиси водорода товарного гранулированного АБС-2020, эффект снижения запаха проявляется в меньшей степени (2 балла), однако при этом наблюдается осветление гранул.

Проведена оценка технологических и физико-механических показателей полученных материалов. Полимерные композиции на основе порошкообразного АБС-сополимера готовили путем его смешения со стабилизаторами, далее подвергали экструзии-грануляции стренговым методом на базе одношнекового экструдера Schwabentan с диаметром шнека 32 мм и L/D 24 по режиму: температура по зонам экструдера 170-180-190°C, температура головки 190°C, частота вращения шнека 24 об/мин). Стандартные образцы (Брусок типа 1 по ГОСТ 19109 и Лопатка типа 2 по ГОСТ 112620) для физико-механических испытаний получали литьем под давлением на термопластавтомате марки ДХ-3224 по следующему режиму: температуры формы 20°C, температура по зонам пластикатора ТПА 210–190°C; давление литья 60 МПа, время цикла литья 51 с. Определяли: показатель текучести расплава (ПТР), предел текучести (σ_{PT}), прочность при разрыве (σ_{PP}), относительные удлинения при пределе текучести и разрыве (ε_{PT} ε_{PP}), условную прочность при изгибе при достижении величины прогиба 6 и 12% ($\sigma_{ИУ-6}$ и $\sigma_{ИУ-12}$), литьевую усадку по стандартному бруску ($U_{Л-Б}$) и стандартной лопатке ($U_{Л-Л}$), теплостойкость по Вика (T_B).

Все материалы достаточно технологичны при переработке экструзией. Однако установлено значительное снижение, почти в 3 раза, показателя текучести расплава АБС-2020 (флейки), обработанного раствором H_2O_2 , по сравнению с исходным сополимером, что указывает на протекание сшивания полимерных цепей в процессе кипячения флек. В пользу данного предположения свидетельствует и повышение теплостойкости данного материала (на 6°C) и увеличение условной

прочности при изгибе (в 1,2 раза). При этом прочностные показатели при растяжении изменяются незначительно. Обработка пероксидом водорода товарного гранулированного АБС-пластика практически не влияет на его физико-механические показатели (табл. 4).

Таблица 4. Свойства АБС-2020

Показатель	АБС-гранулы	АБС-гранулы +H ₂ O ₂	АБС - флейки	АБС-флейки +H ₂ O ₂
Предварительная грануляция	нет	нет	да	да
ПТР, г/10 мин	-	-	5,3	1,8
σ_{PT} , МПа	33,4	35,0	38,2	39,1
ε_{PT} , %	5	6	7	6
σ_{PP} , МПа	28,5	30,6	31,1	33,1
ε_{PP} , %	32	32	29	36
$\sigma_{ИУ-6}$, Б, МПа	49,1	47,4	51,6	64,0
$\sigma_{ИУ-12}$, Б, МПа	60,8	58,4	62,8	81,4
$У_{Л-Б}$, %	0,3	0,5	0,5	0,6
$У_{Л-Л}$, %	0,9	0,7	0,6	0,5
T _B , °C	92	94	94	101

Работа выполнена в рамках гранта правительства Тульской области «Разработка способа химической модификации АБС-сополимеров, обеспечивающего повышение механических показателей композитных материалов на их основе» договор №ДС/265 от 25.10.21.

Работа выполнена в рамках научного проекта «Лаборатория «умных» материалов и технологий», номер FSSM-2021-0013 Министерства науки и высшего образования Российской Федерации.

Список литературы

1. Кизимов Р.Н. Рынок стирольных пластиков: факторы влияния и перспективы развития. Презентация. Москва, 2020. – http://interplastica.ru/sites/default/files/fields/node.present.field_file/2020/.pdf (дата обращения 05.09.2022).

2. Васильев В. Полистирол и АБС-пластики: итоги и перспективы //Сайт: Среда обитания, 05 марта 2022. – <https://sreda.temadnya.com/2428426570825730370/polistiroi-i-abs-plastiki-itogi-i-perspektivy/> (дата обращения 05.09.2022).
3. АБС-пластик //Сайт: АО «Пластик». – <http://oaoplastic.ru/products/abs-plastics> (дата обращения 08.09.2022).
4. История компании. СИБУР. Нижнекамскнефтехим //Сайт: ПАО «Нижнекамскнефтехим» – <https://www.nknh.ru/about/info/history/> (дата обращения 05.09.2022).
5. Бакнелл К.Б. Ударопрочные пластики, Л.: Химия, 1981. – 327 с.
6. Егорова Е.Н., Коптенармусов В.Б. Основы технологии полистирольных пластиков. – СПб.: Химиздат, 2005. – 272 с.
7. Химический энциклопедический словарь. М.: Советская энциклопедия, 1983. – 783 с.
8. Методические указания по газохроматографическому измерению концентрации н-додецилмеркаптана и трет-додецилмеркаптана в воздухе рабочей зоны (МУ от 10.09.1991 N 5833-91). – Статус: действуют //Сайт: АО «Кодекс» (справочная система «Техэксперт: Базовые нормативные документы»). – <https://docs.cntd.ru/document/1200045647> (дата обращения 09.09.2022).
9. Трет-додецилтиол CAS 25103-58-6 //Сайт: Henan Tianfu Chemical Co.,Ltd. – <https://ru.tianfuchem.com/fine-chemical/57194784.html> (дата обращения 09.09.2022).
10. Трет-додецилмеркаптан CAS 25103-58-6 //Сайт: A Smart Chem-Search Engine. – https://www.chemsrc.com/en/cas/25103-58-6_667886.html (дата обращения 09.09.2022).
11. Поиск карт химической безопасности по атрибутам //Сайт: Институт промышленной безопасности, охраны труда и социального партнерства. – <https://www.safework.ru/cards/> (дата обращения 09.09.2022).
12. Патент РФ 2160286. С08F 279/04 (2000.01). Способ получения акрилонитрилбутадиенстирольных сополимеров /Рупышев В.Г., Клепцова Л.Г., Барболина Л.М., Иванова Т.Л., Шпитальник Ф.П., Григоров И.В., Голубцева Р.И. – Заявлено 15.10.1999. – Оpubл.10.12.2000. Бюл. № 34 – Патентообладатель ОАО «Пластполимер». – Статус: не действует с 02.07.2021.
13. Справочник химика 21 [Электронный ресурс]. – URL: <https://chem21.info/info/1791259/> (дата обращения 05.09.2022).

14. Сера: учеб. пособие. В 2 ч. Ч. 2: Органические соединения серы /Н.Н. Михайлова, И.Н. Сираева; под общ. ред. проф. С.С. Злотско-го. – Уфа: Изд-во УГНТУ, 2018.– Вып. 8.-93с.
15. Бартон Д., Оллис У.Д. Общая органическая химия. Том 5. Соединения фосфора и серы /Под ред. Н. К. Кочеткова. и Э.Е. Нифантьева. – М.: Химия, 1981 г. – 736 с.
16. Чичибабин А. Е. Основные начала органической химии. Том 1, изд. 6-е /Под ред. проф. П.Г. Сергеева. – М.: Гос. научно-техн. изд-во хим. литературы, 1954. – 797 с.
17. Патент США 5521268. C08F 2/18. Odor reduction in toner polymers /Peter J. Ghysel, Paul Mitacek, Dennis E. Smith. – Заявлено 29.03.1995. – Оpubл. 28.05.1996. – Патентообладатель Eastman Kodak Co. – Статус: прекратил действие 2015-03-29, но может быть восстановлен.
18. МУК 2.3.3.052-96. Методические указания. 2.3.3. Тара, посуда, упаковка, оборудование и другие виды продукции, контактирующие с пищевыми продуктами. Санитарно-химическое исследование изделий из полистирола и сополимеров стирола – Статус: действуют //Сайт: АО «Кодекс» (справочная система «Техэксперт: Базовые нормативные документы»). – <https://docs.cntd.ru/document/1200080364> (дата обращения 09.09.2022).

УДК 678-19

ХИМИЧЕСКАЯ МОДИФИКАЦИЯ АБС-СОПОЛИМЕРОВ. ПЕРСПЕКТИВЫ

Алексеев А.А., Коробко Е.А., Саиф Хани Валид Наджи Ахмед

Новомосковский институт РХТУ им. Д.И. Менделеева

nirhtu-pppm@mail.ru

Кратко рассмотрены ситуации на мировом и российском рынках АБС-пластиков. Кратко рассмотрен марочный ассортимент российских производителей АБС-пластиков (ПАО СИБУР на базе бывшего ПАО Нижнекамскнефтехим и АО Пластик). Определены возможные причины неполного использования имеющихся мощностей по производству АБС-пластиков в России на начало 2022 года и ранее: запах меркаптана (АО Пластик), низкие механические показатели (ПАО Нижнекамскнефтехим). Представлен краткий обзор литературы по гидролизу сополимеров акрилонитрила. Сформулирована перспективность химической модификации АБС-сополимеров. Первые эксперименты показали, что обработка порошкообразных АБС-сополимеров способствует устранению запаха меркаптана (*трет*-додецилмеркаптана). В ИК спектре гидролизованного сополимера марки АБС-2020 обнаружены новые полосы поглощения около 160 и 970 см⁻¹, которые отнесены соответственно к валентным колебаниям карбонильной группы в амидных и карбоксильных группах и деформационным колебаниям гидроксильной группы в карбоксильных. Определены перспективы использования гидролизованных АБС-сополимеров.

Ключевые слова: АБС-пластики, мировой рынок АБС-пластиков, российский рынок АБС-пластиков, химическая модификация АБС-сополимеров, устранение запаха АБС-сополимеров, гидролиз АБС-сополимеров, ИК-спектроскопия АБС-сополимеров.

CHEMICAL MODIFICATION OF ABS COPOLYMERS. PER- SPECTIVES

Alekseev A.A., Korobko E.A., Saif Hani Waleed Najji Ahmed

Novomoskovsk Institute of D. Mendeleev University

of Chemical Technology of Russia

Briefly reviewed the situation in the world and Russian markets of ABS plastics. The brand assortment of Russian producers of ABS plastics (PJSC SIBUR on the basis of the former PJSC Nizhnekamskneftekhim and JSC Plastik) is briefly considered. Possible reasons for the incomplete use of available capacities for the production of ABS plastics in Russia at the beginning of 2022 and earlier were identified: the smell of mercaptan (JSC Plastik), low mechanical performance (PJSC Nizhnekamskneftekhim). A

brief review of the literature on the hydrolysis of acrylonitrile copolymers is presented. The prospects of chemical modification of ABS copolymers are formulated. The first experiments showed that the processing of powdered ABS copolymers helps to eliminate the smell of mercaptan (tert-dodecylmercaptan). New absorption bands at about 160 and 970 cm^{-1} were found in the IR spectrum of the hydrolyzed copolymer brand ABS-2020, which were assigned to the stretching vibrations of the carbonyl group in the amide and carboxyl groups and to the bending vibrations of the hydroxyl group in the carboxyl groups, respectively. The prospects for the use of hydrolyzed ABS copolymers have been determined.

Keywords: ABS plastics, global ABS plastics market, Russian ABS plastics market, chemical modification of ABS copolymers, elimination of ABS copolymer odor, hydrolysis of ABS copolymers, IR spectroscopy of ABS copolymers.

В общем мировом объеме производства пластических масс полистирольные пластики занимают четвертое место после полиэтилена, полипропилена и поливинилхлорида. Представлены они четырьмя основными группами материалов:

- собственно полистиролом,
- сополимерами стирола с акрилонитрилом (САН), с α -метилстиролом (САМ) и тройными сополимерами стирола, акрилонитрила и метилметакрилата,
- ударопрочным полистиролом,
- акрилонитрилбутадиенстирольными пластиками (АБС-пластиками).

Каждый из материалов занимает свою нишу в общей структуре потребления пластмасс. Полистирол – прозрачный, но хрупкий, сополимеры стирола – прозрачные, теплостойкие, ударопрочный полистирол, как правило, непрозрачный, но и не хрупкий, АБС-пластики обычно также непрозрачны, но их ударопрочность существенно выше, нежели ударопрочных полистиролов.

Сочетание достаточно высокой ударопрочности с вполне приемлемыми другими физико-механическими показателями обеспечили широкое применение АБС-пластиков практически во всех сферах деятельности человека:

- в производстве мебели (столы и столики, стулья и стульчики и т.д.);
- в электротехнической и электронной промышленности (корпуса телефонов и смартфонов, компьютеров, телевизоров и пылесосов, лицевые панели стиральных машин и посудомоечных машин, детали холодильников и т.д.);
- в автомобильной промышленности (перчаточный ящик, верхняя и нижняя части порога двери, бак для воды, панели приборов, воздуховоды, колпаки колёс и т.д.);

- в строительстве (сантехника, декоративные плиты и т.д.); а также игрушек, деталей обуви и сумок, корпусов чемоданов, контейнеров и других товаров народного потребления, различных деталей для медицинской техники, самолетов, объектов техники специального назначения и т.д. Новой областью применения является 3D-печать.

По нашему мнению, с учетом [1, 2], мировые мощности производства АБС-пластиков на сегодня составляют около 11 млн. тонн в год. В 2017 году на долю стран Азии приходится около 78%, Европа – 11, Северная Америка – 9 и Ближний Восток – 2 % [2]. На текущий момент производственные мощности Российской Федерации составляют 83000 тонн в год [3], это 0,75% от мировых мощностей.

По состоянию на 2015 год, ведущим мировым производителем АБС-пластиков являлся Китай. Ближайшие конкуренты (Ю. Корея и Тайвань) отставали более чем в два раза. Тройка ведущих игроков на мировом рынке АБС-пластиков была представлена компаниями Chi Mei (Тайвань), Ineos (Англия) и LG Chem (Ю. Корея). Доля России в общем мировом производстве АБС-пластиков составляла около 0,2% [1].

В принципиальном плане ситуация на мировом рынке АБС-пластиков не изменилась на сегодняшний день. Российский рынок претерпел существенные изменения.

Первое производство АБС-пластиков было организовано в 1973 году в АО «Пластик» по технологии японской компании Asahi Chemical International [4], мощность производства 23000 тонн в год. На сегодня в ассортименте компании 15 марок АБС-пластиков: 10 литьевых, 2 экструзионные и 3 марки для модификации жесткого поливинилхлорида [5, 6].

Второе производство было организовано в 2012 году в ПАО «Нижекамскнефтехим» (группа ТАИФ) по технологии компании Polimeri Europa [7] (ныне – Versalis), мощность производства 60000 тонн в год. [3]. На сегодня (09.09.2022) в ассортименте компании 5 марок АБС-пластиков: 4 литьевых и 1 экструзионная [8]. Интересно, по состоянию на 17.06.2021 в ассортименте компании было 7 марок АБС-пластиков: 5 литьевых и 2 экструзионные [9].

С 2021 года ПАО «Нижекамскнефтехим» входит в группу «СИБУР-ТАИФ» [10].

В работе [3, с. 47] утверждается, что крупнейшим продуцентом АБС-пластиков в России является ПАО «Нижекамскнефтехим», а «Пластик» (Узловая) выпускает до 23000 тонн АБС-пластиков в год. По состоянию на первый квартал текущего года это не соответствует действительности. Видимо, автор машинально уравнила мощности производства с реальным выпуском продукции. На протяжении всех

последних лет ведущим продуцентом АБС-пластиков в России являлось АО «Пластик». Так, в 2016 году доля АО «Пластик» в общем объеме производства отечественных АБС-пластиков составляла 70%, а в 2018 году – 80% [11].

При суммарной мощности производства отечественных АБС-пластиков 83000 тонн в год реальный суммарный выпуск за период до 2020 года не превышал 17000 тонн/год. При этом уровень импорта в период 2015-2019 годов составлял около 70% внутреннего объема потребления (табл. 1). Интересная картина!

Таблица 1. Баланс российского рынка АБС-пластиков

Показатель	2014 г. [12]	2015 г. [12]	2018 г. [2]	2019 г. [2]
Отечественное производство, т	13400	16400	16490	16110
Потребление, т	46600	40500	51200	51100
Импорт, т	36300	27000	35320	34600
Доля импорта, %	78	67	69	69
Доля АО «Пластик»	8000 т, 17%	11000 т, 27%		
Доля ПАО «НКНХ»	5400 т, 11%	2430 т, 6%*		
2970 тонн – экспорт в страны СНГ				

Возможные причины такого положения:

1) малый спрос на АБС-пластики производства ПАО «Нижнекамскнефтехим» связан с их низкой ударопрочностью на фоне продуктов АО «Пластик» (табл. 2) и импортных аналогов.

На сайте РоссПолимер размещена информация о продаже и других марках АБС-пластиков производства ОАО «Нижнекамскнефтехим» (табл. 3). Однако, по состоянию на 09.09.2022 года, на самом сайте производителя такие сведения отсутствуют. Видимо, данные марки сняты с производства.

2) малый спрос на АБС-пластики производства АО «Пластик» связан с из запахом остаточного меркаптана (третичного децилмеркаптана) [18, с. 162].

В условиях санкций со стороны ряда государств улучшение качества отечественных АБС-пластиков приобретает принципиальное значение и мощным стимулом расширения их объемов производства.

**Таблица 2. Некоторые сравнительные характеристики
АБС-пластиков производства ПАО «Нижнекамскнефтехим» [8]
и АО «Пластик» [5]**

Изготовитель	Марка	УВ*, кДж/м ²	T _B ** , °C
ПАО «Нижнекам- скнефтехим», по- казатели «не ме- нее»	АБС 3432	11	95
	АБС 2332	11	90
	АБС 1534	10	100
	АБС 1035	10	98
	АБС 0445Е	15	100
АО «Пластик», показатели «сред- ние значения»	АБС 2802-31	42	100
	АБС2806-32	40	100
	АБС 2020-31	32	100
	АБС 2020-31М АБС 2020-32	25	97
	АБС 2525-31	22	96
	АБС 1515-31 АБС1515-32	19	102
	АБС 2020-31 АБС 2020-32	16	101
	АБС 1530-31 АБС1530-32	16	98
*УВ – ударная вязкость с надрезом по Изоду.			
**T _B – теплостойкость по Вика.			

Известны различные направления регулирования свойств полимеров: наполнение дисперсными и волокнистыми наполнителями, создание полимерных матриц из смесей различных полимеров, молекулярная пластификация, стабилизация, легирование полимеров (введение в полимер малых добавок других веществ) [19-22]. Все они имеют непосредственное отношение и к АБС-сополимерам.

Определенный интерес представляет химическая модификация полимеров, не затрагивающая их главные полимерные цепи [23-28], но фактически формирующая их новую химическую природу. Это может сказаться на придании модифицируемому полимеру нового комплекса технологических и физико-механических свойств, на изменении его термостойкости, совместимости с наполнителями, пластификаторами, другими полимерами.

Таблица 3. Некоторые характеристики АБС-пластиков производства ОАО* «Нижнекамскнефтехим» [13-17]

Изготовитель	Марка	УВ*, кДж/м ²	T _B ** , °C	Источник
ОАО «Нижнекамскнефтехим», показатели «не менее»	АБС 0554Е	5 ±1,5	16,5	19
	АБС 0646	12	104	20
	АБС 0824V	7	97	21
	АБС 1434	11	97	22
	АБС 0475Е			
*ОАО – не опечатка, так указано на сайте РоссПолимер				

Химической модификации могут быть подвергнуты любые полимеры с различной морфологической структурой. Не являются исключением и АБС-сополимеры, представляющие собой совокупность статистических привитых сополимеров САН на полибутадиеновый (или бутадиен-стирольный) каучук, распределенных в матрице статистического сополимера САН (рис. 1, 2). Химическая формула АБС-сополимеров, отражающая их аббревиатуру и состав, представлена на рис. 3 [29].

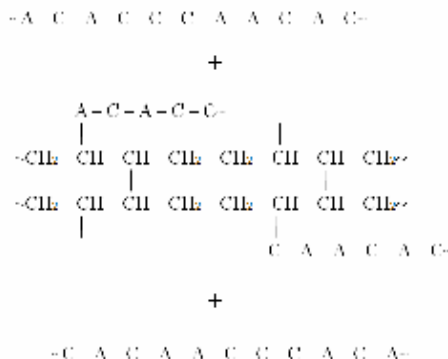


Рис. 1. Схематическая структура АБС-сополимеров

Как видно, в боковом органическом обрамлении макромолекул АБС-сополимеров присутствуют реакционноспособные нитрильные группы, способные, в частности, взаимодействовать с водой в кислых и щелочных средах [30, с. 286]. Механизм гидролиза нитрильных групп до карбамидных и далее до карбоксильных групп хорошо изучен [31, с. 58, 53].

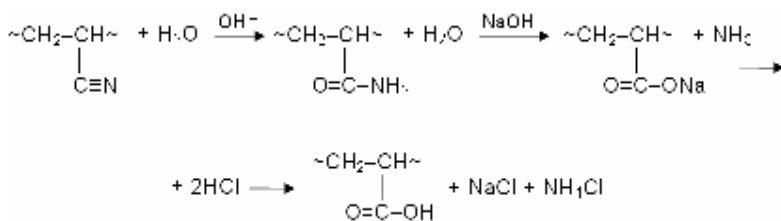
С целью интенсификации процесса щелочного гидролиза полиакрилонитрила целесообразно введение в реакционную среду водорастворимых органических растворителей: фенола [35], изопропанола [36], диэтиленгликоля [37]. Интересно, в обычных условиях гидролиза полиакрилонитрила по патенту [37], регламентируется применение только диэтиленгликоля. Применение других растворителей (других гликолей, глицерина, спиртов) недопустимо, так как при этом изменяется разность в термодинамической совместимости исходных и конечных продуктов реакции и целевой продукт уже не будет отдельно выделяться на дне реактора в виде осадка. Заметим: все перечисленные продукты содержат гидроксильные группы.

В качестве щелочного агента может быть использована силикат-глыба (силикат натрия) [38]. При высоких температурах (180, 190, 200 и 210°C) под давлением процесс гидролиза полиакрилонитрила протекает без катализаторов [32].

Описаны методы автоклавного гидролиза двойных порошкообразных сополимеров (СПЛ) акрилонитрила с полярными мономерами без применения органических растворителей, смешивающихся с водой [17-19, примеры]. Гидролизом СПЛ акрилонитрила с метилакрилатом получают продукты, применяемые в качестве эмульгаторов, клеев, для обработки материалов на основе целлюлозы [39], как замасливатели для волокон [40]. Гидролизом СПЛ акрилонитрила с метилметакрилатом получают продукты для дубления кожи [41].

Большое внимание уделено гетерогенному гидролизу тройных СПЛ акрилонитрила [42-43, примеры]. Установлено, что при обработке порошкообразного СПЛ этилакрилат-акрилонитрил-дивинилбензол водными растворами NaOH скорость гидролиза возрастает с увеличением концентрации щелочи, содержание эфирных групп уменьшается быстрее, чем нитрильных, а размер частиц сополимера влияет только на первую стадию процесса – диффузию гидролизующей системы [42]. Слабокислотный карбоксильный катионит может быть получен [43], например, следующим образом: 100 г сополимера с размером гранул 0,4-0,8 мм (в пересчете на сухой вес) помещают вместе с 500 мл 25%-го водного раствора гидроксида натрия в круглодонную колбу, обогреваемую на масляной бане. Температуру реакционной смеси постепенно, в течение 4-5 часов, поднимают до 103-106°C и выдерживают при этой температуре и непрерывном перемешивании в течение 6-8 часов. Образующийся аммиак через обратный холодильник отводят для поглощения водой в склянку Тищенко. Полученный катионит переводят в H⁺-форму обработкой 5%-ной соляной кислотой в промывной колонке.

Особенности процесса гетерогенного гидролиза нитрильных групп в боковом органическом обрамлении СПЛ акрилонитрила, потенциально не предполагающих получение водорастворимых продуктов, изучены в ряде работ. В частности [44], на примере бутадиеннитрильного каучука СКН-18. Показано, что обработка 2 %-ного раствора каучука в о-ксилоле разбавленными растворами КОН (до 5 % по отношению к ксилолу) в течение до 4 часов при 145 °С сопровождается формированием в его структуре амидных, карбоксильных и шестичленных имидных группировок. В работе [45] показано, что обработка бисерного статистического сополимера САН, содержащего 30 % по массе акрилонитрила, растворами NaOH с концентрацией 0, 10, 20, 30 и 40 % сопровождается частичным гидролизом нитрильных групп поверхностных макромолекул до амидных и карбоксильных:



Получаемые при этом варианты бисера воспринимаются как смеси исходного и химически модифицированного САН для производства изделий с повышенными механическими показателями.

Из представленного выше краткого обзора литературы видно, что обычно в качестве гидролизующего агента используют водные растворы гидроксида натрия. В настоящей работе первые эксперименты были поставлены с использованием водных растворов гидроксида калия.

Гидролитическую обработку порошкообразного АБС-сополимера марки АБС-2020 проводили в колбе с обратным холодильником при температуре кипения 10%-ного раствора КОН в течение 30 минут. Процесс сопровождался выделением аммиака (по запаху, лакмусовая бумажка).

По окончании процесса реакционную массу промывали 10%-ной соляной кислотой до pH=6 и далее дистиллированной водой. Полученный продукт выделяли декантацией и сушили при 80°C до постоянной массы.

Параллельно проводили «холостой» опыт (без КОН).

Далее приготавливали 30%-ные растворы полученных полимеров в ацетоне и после отстаивания записывали спектры верхнего слоя (фак-

тически раствора САН в ацетоне) на ИК Фурье-спектрометре ФСМ-1201 (рис. 4).

Анализ представленного рисунка указывает на явное появление в спектре гидролизованного продукта полос поглощения около 1640 см^{-1} и 970 см^{-1} . С учетом данных [46, 47], первую полосу мы относим к валентным колебаниям $\text{C}=\text{O}$ в первичных амидах и карбоксильных группах, вторую – к деформационным колебаниям гидроксильной группы в карбоксильной.

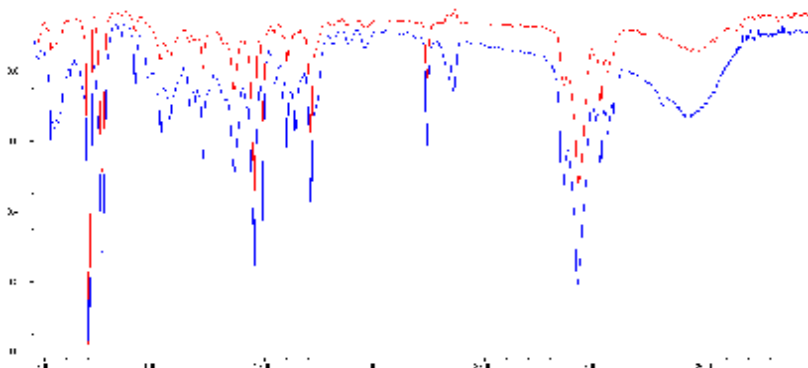


Рис. 4. ИК спектр поглощения исходного АБС-сополимера (красный) и гидролизованного (синий).

Формирование в структуре АБС-сополимеров амидных карбоксильных групп повышает их общую полярность, что способствует их совместимости с другими полимерами, например, полиамидом, эпоксидными олигомерами. В последнем случае возможно и химическое взаимодействие между модифицированным сополимером и олигомером. АБС-сополимеры с карбоксильными группами должны лучше совмещаться с минеральными наполнителями как основной, так и кислотной природой (мелом, тальком, диоксидом кремния). В условиях санкций со стороны ряда государств, улучшение качества отечественных АБС-пластиков и расширение их ассортимента приобретает большое значение.

Работа выполнена в рамках гранта правительства Тульской области «Разработка способа химической модификации АБС-сополимеров, обеспечивающего повышение механических показателей композитных материалов на их основе» договор №ДС/265 от 25.10.21.

Список литературы

1. Кизимов Р.Н.. Развитие рынка АБС в России. Презентация АО «Пластик» на международной выставке INTERPLASTICA. Москва, 2018. – http://interplastica.ru/sites/default/files/press2018-07/roman_kizimov_td_plastik_uzlovaja.pdf (дата обращения 20.04.2022).
2. Кизимов Р.Н.. Рынок стирольных пластиков: факторы влияния и перспективы развития. Презентация АО «Пластик» на международной выставке INTERPLASTICA. Москва, 2020. – <http://interplastica.ru/itogi/prezentacii/304> (дата обращения 20.04.2022).
3. Волкова А.В. Рынок крупнотоннажных полимеров. – М.: Изд-во Нац. исслед. ун-та Высшая школа экономики, 2020 . 74 с. – https://dcenter.hse.ru/data/2020/07/07/1595325171/Рынок_крупнотоннажных_полимеров-2020.pdf (дата обращения 20.04.2022).
4. Пластик. Узловая. История компании //Сайт: АО «Пластик». – <http://oaoplastic.ru/about/history> (дата обращения 20.04.2022).
5. АБС-пластик //Сайт АО «Пластик». – <http://oaoplastic.ru/products/abs-plastics> (дата обращения 20.04.2022).
6. Модификатор ударопрочности ПВХ //Сайт АО «Пластик». – <http://oaoplastic.ru/products/modifikator-dlya-kompozitsij-pvh> (дата обращения 20.04.2022).
7. ОАО «Нижнекамскнефтехим» запустило производство АБС-пластиков //Сайт: ПАО «Нижнекамскнефтехим». Новости, 18.04.2013. – <https://www.nknh.ru/pressroom/news/oaonizhnekamskneftekhim-zapustilo-proizvodstvo-abs-plastikov/> (дата обращения 20.04.2022).
8. АБС-пластик //Сайт ПАО «Нижнекамскнефтехим». – <https://www.nknh.ru/products/plastics/abs-plastic/> (дата обращения 20.04.2022).
9. АБС-пластик //Сайт ПАО «Нижнекамскнефтехим». – <https://www.nknh.ru/products/plastics/abs-plastic/> (дата обращения 09.09.2022).
10. Акционерное общество «ТАИФ» //Сайт ТАИФ, группа компаний. – <http://www.taif.ru/> (дата обращения 24.04.2022).
11. АБС-пластики: баланс мирового рынка и тенденции развития в России. Презентация АО «Пластик» на международной выставке INTERPLASTICA. Москва, 2019. – http://interplastica.ru/sites/default/files/fields/node.present.field_file/2019-03/ГД%20Пластик.pdf (дата обращения 24.04.2022).

12. АБС-пластики. Обзор рынка. Апрель 2016. Презентация АО «Пластик». – <https://docplayer.com/41152385-Abs-plastiki-obzor-rynka.html> (дата обращения 24.04.2022).
13. АБС-пластик ABS 0554E Нижнекамскнефтехим ОАО //Сайт: Рос-сПолимер. – https://rosspolimer.ru/produktsiya/catalog_ps/abs-plastik/abs-plastik-abs-0554e-nizhnekamskneftehim-oao/ (дата обращения 09.09.2022).
14. АБС-пластик ABS 0646 Нижнекамскнефтехим ОАО //Сайт: Рос-сПолимер. – https://rosspolimer.ru/produktsiya/catalog_ps/abs-plastik/abs-plastik-abs-0646-nizhnekamskneftehim-oao/ (дата обращения 09.09.2022).
15. АБС-пластик ABS 0824V Нижнекамскнефтехим ОАО //Сайт: Рос-сПолимер - https://rosspolimer.ru/produktsiya/catalog_ps/abs-plastik/abs-plastik-abs-0824v-nizhnekamskneftehim-oao/ (дата обращения 09.09.2022).
16. АБС-пластик ABS 1434 Нижнекамскнефтехим ОАО //Сайт: Рос-сПолимер.– https://rosspolimer.ru/produktsiya/catalog_ps/abs-plastik/abs-plastik-abs-1434-nizhnekamskneftehim-oao/ (дата обращения 09.09.2022).
17. АБС-пластик ABS 0475E Нижнекамскнефтехим ОАО //Сайт: Рос-сПолимер. – https://rosspolimer.ru/produktsiya/catalog_ps/abs-plastik/abs-plastik-abs-0475e-nizhnekamskneftehim-oao/ (дата обращения 09.09.2022).
18. Егорова Е.Н., Коптенармузов В.Б. Основы технологии полистирольных пластиков. – СПб: Химиздат, 2005. – 272 с.
19. Основы технологии переработки пластмасс / С.В. Власов, Л.Б. Кандырин, В.Н. Кулезнев, А.В. Марков, И.Д. Симонов-Емельянов, П.В. Суриков, О.Б. Ушакова. – Под ред. В.Н. Кулезнёва и В.К. Гусева. – М.: Химия, 2004. – 600 с.
20. Полимерные композиционные материалы: структура, свойства, технология: учеб. пособие / М.Л. Кербер, В.М. Виноградов, Г.С. Головкин, Ю.А. Горбаткина, В.К. Крыжановский, А.М. Куперман, И.Д. Симонов-Емельянов, В.И. Халиулин, В.А. Бунаков. – Под ред. Берлина А.А – СПб.: Профессия, 2008. – 560 с.
21. Технология полимерных материалов / А.Ф. Николаев, В.К. Крыжановский, В.В. Бурлов, Э.С. Шульгина, Н.А. Лавров, И.М. Дворко, Е.В. Сивцов, Ю.В. Крыжановская, А.Д. Семенова. – Под ред. В.К. Крыжановского. – СПб.: Профессия, 2008. – 544 с.
22. Кулезнев В.Н. Смеси и сплавы полимеров. – СПб.: Научные основы и технологии, 2013. – 216 с.

23. Федке М. Химические реакции полимеров / Под ред. В.В. Киреева. – М.: Химия, 1990. – 152 с.
24. Алексеев А.А., Григоров И.В., Кириченко Э.А., Акутин М.С. Синтез и свойства фенолокремнийорганических связующих // Пласт. массы. – 1987, № 7. – С. 53-54.
25. Алексеев А.А., Осипчик В.С., Сухина О.А., Макрушин Н.А. Хлорирование полистирола // Пласт. массы. – 1998, № 1. – С. 33-35.
26. Алексеев А.А., Осипчик В.С., Сухина О.А., Григоров И.В. Поверхностное хлорирование изделий из АБС-пластиков // Пласт. массы. – 2000, № 9. – С. 6.
27. Алексеев А.А., Осипчик В.С., Сухина О.А. Свойства хлорированного полистирола // Пласт. массы. – 2000, № 9. – С. 30-31.
28. Алексеев А.А., Осипчик В.С., Сухина О.А., Макрушин Н.А. Структура и свойства хлорированного полистирола // Известия Тульского гос. ун-та. Естественные науки. – 2001, Выпуск 2. – С. 67-72.
29. Параметр растворимости вещества и методы его расчета. Учебное пособие / ФГОУ ВО «РХТУ им. Д.И. Менделеева», Новомосковский институт (филиал). Сост.: Алексеев А.А., Коробко Е.А., Осипчик В.С., Алексеев А.А. мл., Алексеев П.А. – Новомосковск, 2020. – 120 с.
30. Чичибабин А.Е. Основные начала органической химии. Изд. 6-е. Т. 1 /Под ред. проф. П.Г. Сергеева. – М.: Гос. научно-техн. изд-во хим. лит-ры, 1954. – 795 с.
31. Органическая химия. В 3-х т. Т. III /В.Ф. Травень. – 2-е изд., перераб.- М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2013. – 388 с.
32. Зильберман Е.Н., Старков А.А., Померанцева Э.Г. Исследование гидролиза полиакрилонитрила при высоких температурах. //Высокомолекулярные соединения, 1977. – Т. 19А. – № 12. – С. 2714-2718.
33. Мамедов М.Ф., Серебряков В.Р., Буният-заде А.А., Дадашев Т.Б. Исследование кинетики щелочного гидролиза полиакрилонитрила //Высокомолекулярные соединения, 1972. – Т. 14А. – № 1. – С. 107-111.
34. Зильберман Е.Н., Старков А.А., Злотник Д.Е., Арбатский А.П., Померанцева Э.Г., Лузянина Г.Н. Исследование состава и свойств продуктов щелочного гидролиза полиакрилонитрила – стабилизаторов буровых растворов. Журнал прикладной химии, 1974. - Т. 47. - Вып. 11. – С. 2610-2612.
35. Авт. св. СССР 379587. МПК C08F 216/06, C08F 8/12, C09K 7/00. Способ получения реагента для обработки буровых растворов / Са-

- таев И. К., Фролов С. Б., Ахмедов К. С. – Заявл.: нет данных. – Оpubл.: 00.00.1973. – Заявитель: Институт химии Узбекской ССР. Статус: нет данных.
36. Авт. св. СССР 476287. МПК C08F 27/14. Способ получения гидролизованного полиакрилонитрила /Зильберман Е.Н., Старков А.А., Данов С.М., Злотник Д.Е., Ки Э.Г., Пеньков Е.М., Измайлова И.С., Лернер Р.С., Макаров Ю.А., Телегина Л.Н. – Заявл. 11.08.1972. – Оpubл. 05.07.1975. – Заявитель: Горьковский политехнический институт им. А.А. Жданова. – Статус: нет данных.
37. Авт. св. СССР 1062214. МПК C08F 8/12, C08F 220/44, C09K 7/02. Способ получения порошкообразного гидролизованного полиакрилонитрила / Ахмедов У.К., Асадуллина З.Ш. – Заявл. 18.06.1982. – Оpubл. 23.12.1983. – Заявитель: Институт химии АН УЗССР. – Статус: нет данных
38. Пат. РФ 2330934. МПК E21B 33/138, C08F 8/12. Способ получения тампонажного материала для изоляции зон водопритока в скважине /Кадыров Р.Р., Хасанова Д.К., Жиркеев А.С., Сахапова А.К., Вашетина Е.Ю. – Заявл. 30.01.2007. – Оpubл. 10.08.2008. – Патентообладатель: Открытое акционерное общество «Татнефть» им. В.Д. Шашина. – Статус: не действует.
39. Заявка ФРГ 3029027. МПК C 08 F 8/12, C 08 F 220/46. Способ получения водорастворимых продуктов гидролиза на основе (co)полимеров акрилонитрила /39Huhn Helmut, Karstens Werner, Норре Lutz. – Заявл. 31.07.80. Оpubл. 18.03.82 (РЖХим-1982, 23C506).
40. Заявка ФРГ 3619721. МПК C 08 F 8/12.Способ получения водорастворимых сполимеров и их применение как замасливателей /Huhn Helmut, Karstens Werner, Reinhard Eugen. – Заявл. 12.06.86. – Оpubл. 17.12.87 (РЖХим-1988, 13C413П).
41. Заявка ФРГ 3248434. МПК C 08 F 8/12, C 08 F 20/10. Способ получения нейтральных содержащих карбоксильные группы полимеров путем щелочного гидролиза /Monsheimer Rolf, Pfleiderer Ernst, Taeger Tilman. – Заявл. 29.12.82. – Оубл. 5.07.84 (РЖХим-1985, 11C433П).
42. Sedi Josef, Matejicek Alois, Krejcar Emil, Horky Jaroslav. Щелочной гидролиз сополимера этил-акрилатдивинилбензол в суспензии //J. Appl. Polym. Sci., 1985. – Т. 30. – № 4. – Р. 1741-1752 (РЖХим-1987, 7C515).
43. Пат. РФ 2391356. МПК C08F 220/44, C08F 212/36, C08F 220/06, C08F 2/18, C08F 2/20. Способ получения карбоксильных катионитов /Балановский Н.В., Зорина А.И., Ильинский А.А., Карпова

- А.В., Каменцева З.М. – Заявл. 30.09.2008. – Оpubл. 10.06.2010. – Патентообладатель: Открытое акционерное общество «Ведущий научно-исследовательский институт химической технологии». – Статус: не действует.
44. Френкель Р.Ш., Кириллова Т.И., Кузьмина Э.А. Исследование кинетики гидролиза бутадиеннитрильного каучука в щелочной среде //Высокомолекулярные соединения, 1974. – Т. 16А. – № 4. – С. 902-905.
 45. Алексеев А.А., Ордина Е.В., Осипчик В.С., Кириченко Э.А. Поведение бисерного сополимера стирола с акрилонитрилом в водных растворах гидроксида натрия // Химия и хим. технология, 2009. – Т.52. – С.95-99.
 46. Беллами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул. М.: Изд-во ин. лит., 1963. 590 с.
 47. ИК спектры основных классов органических соединений. – М.: МГУ имени М.В. Ломоносова, 2012. – 55 с.

УДК 678

**МОДИФИКАЦИЯ ДИОКСИДА ТИТАНА СОЕДИНЕНИЯМИ
D-ЭЛЕМЕНТОВ ДЛЯ ДОСТИЖЕНИЯ ФОТОКАТАЛИТИЧЕ-
СКОЙ АКТИВНОСТИ В ВИДИМОЙ ОБЛАСТИ ЭЛЕКТРО-
МАГНИТНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ**

*Костылева Е.И., Новиков А.Н., Ильина Т.А., Дедов Н.А.,
Щукина И.А., Минаева В.А., Орлова Е.А.*
Новомосковский институт РХТУ им. Д.И. Менделеева
ike08@mail.ru

В работе синтезированы диоксид титана и диоксид кремния гидролизом тетрабутоксититана и тетраэтоксисилана в УЗ-поле. Изучена фотокаталитическая активность синтезированных частиц при воздействии УФ-облучения. Проведена модификация смеси диоксидов титана и кремния оксидами ванадия, циркония, гафния, которая позволяет получать частицы с высокой фотокаталитической активностью в видимой области спектра.

Ключевые слова: диоксид титана, фотокатализ, органические загрязнители.

**MODIFICATION OF TITANIUM DIOXIDE BY D-ELEMENT
COMPOUNDS TO ACHIEVE PHOTOCATALYTIC ACTIVITY IN
THE VISIBLE REGION OF ELECTROMAGNETIC RADIATION**

*Kostyleva E.I., Novikov A.N., Ilyina T.A., Dedov N.A.,
Shchukina I.A., Minaeva V.A., Orlova E.A.*
Novomoskovsk Institute of D. Mendeleev University
of Chemical Technology of Russia

In this work, titanium dioxide and silicon dioxide were synthesized by hydrolysis of tetrabutoxytitane and tetraethoxysilane in the ultrasonic field. The photocatalytic activity of synthesized particles under UV irradiation has been studied. Titanium dioxide has been modified with vanadium, zirconium, and hafnium oxides, which makes it possible to obtain particles with high photocatalytic activity in the visible region of the spectrum.

Keywords: titanium dioxide, photocatalysis, organic pollutants.

Материалы, на основе наночастиц диоксида титана и диоксида кремния обладают уникальными фотокаталитическими свойствами, благодаря которым они используются для разложения органических и неорганических отходов, дезактивации вирусов, бактерий. Помимо этого, пирогенные и осажденные TiO_2 и SiO_2 используют в качестве

сорбентов, наполнителей полимеров, стабилизаторов эмульсий, загустителей дисперсионных сред. Ключевым механизмом фотокатализа диоксида титана является образование активных форм кислорода на его поверхности, которые способны разлагать органические соединения до CO_2 и H_2O . Все эти свойства TiO_2 широко используются при создании фильтров для очистки воды, воздуха, защитных покрытий для строительных материалов. Но во всех перечисленных способах применения TiO_2 применяется УФ-облучение, так как этот материал обладает фотокаталитической активностью (ФКА) в диапазоне электромагнитного излучения с $\lambda \leq 400$ нм [1-3].

Одним из способов повышения эффективности фотоиндуцированного разложения частицами TiO_2 является их легирование соединениями переходных металлов для достижения фотокаталитической активности (ФКА) в видимом диапазоне светового потока ($\lambda > 400$ нм). Поэтому модификация поверхности TiO_2 полупроводниковыми элементами, уменьшающим ширину запрещенной зоны TiO_2 (3,2 эВ) и позволяющим работать с данными материалами под действием солнечного освещения, является актуальным и перспективным научным исследованием.

Основными параметрами, влияющими на свойства фотокаталитических систем, являются размеры частиц, химический состав поверхностного слоя, способ получения и структура TiO_2 . Известно, что создание композитной матрицы $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ приводит к повышению ФКА - диоксид кремния позволяет равномерно распределять диоксид титана по подложке, частицы не образуют агломератов и т.п..

В работе изучены способы получения наночастиц диоксида титана и диоксида кремния золь-гель методом и их модификация оксидами некоторых d-элементов для достижения фотокаталитической активности в видимой и ультрафиолетовой области спектра.

Вначале были изучены способы формирования TiO_2 и SiO_2 гидролизом тетрабутоксититана (ТБТ) и тетраэтоксисилана (ТЭОС) в УЗ - поле с частотой 22 кГц. При проведении гидролиза ТЭОС использовали водный раствор аммиака для создания необходимого значения pH среды. При проведении аналогичного процесса с ТБТ катализатор не требуется. Время диспергирования составляло 10-30 мин.

Полученные системы центрифугировали и высушивали при температуре 100-130°C. Выделенные SiO_2 и TiO_2 представляют собой аэрогели с высокой удельной поверхностью.

Полученные частицы были изучены методами лазерной дифракции, оптической микроскопии, ИК-спектроскопии, совмещенным диффе-

ренциально-термическим и термогравиметрического анализом (ДТГА).

Выявлено, что проведение синтеза предложенным методом позволяет получать системы с наноразмерными частицами и узким РЧР (распределение частиц по размерам). Диаметр частиц, полученных предложенным методом, составляет: SiO_2 - 10 - 50 нм, TiO_2 - 50-150 нм.

При гидролизе ТЭОС и ТБТ в избытке воды в щелочной среде в начальный момент образуются олигомерные линейные и циклические этоксисилоксаны или бутоксититаноксаны, которые при дальнейшем гидролизе образуют сшитые полимерные оксиды с функциональными гидроксильными и алкокси-группами. Наличие функциональных групп подтверждено методом ИК-спектроскопии.

Наночастицы SiO_2 и TiO_2 были изучены методом ДТГА. Обнаружено, что в интервале температур 100-150°C протекают конденсационные процессы по остаточным гидроксильным группам TiO_2 и SiO_2 . При более высоких температурах (260°C и выше) происходит термоокислительная деструкция алкокси – групп.

Проведена модификация полученных наночастиц соединениями ванадия, циркония, гафния, что обусловлено их полупроводниковыми свойствами и возможностью образования сложных оксидов. Сначала получали смесь диоксидов кремния и титана в соотношении 1:2. В водные растворы метаванадата аммония, оксохлорида циркония, оксонитрата гафния вводили смесь синтезированных $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ (в соотношении 1 г на 20 мл 0.1 М раствора соответствующей соли). Полученную суспензию диспергировали в УЗ-поле в течение 30 мин, после чего её центрифугировали, раствор декантировали, полученный осадок промывали водой, и повторно центрифугировали. После этого диоксиды титана и кремния высушивали при температуре 100⁰ С и отжигали в муфельной печи в течение 2 ч при температуре 300⁰С.

Для оценки фотокаталитической активности исходных частиц $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ и легированных оксидами ванадия, циркония и гафния, использовали метод фотодеградации красителя родамина-Ж. Раствор подвергали ультрафиолетовому облучению ($\lambda \leq 400$ нм) и облучению в видимом диапазоне ($\lambda > 400$ нм) в течение 120 мин, при постоянном перемешивании с помощью магнитной мешалки. Отбор пробы осветленного раствора и определение его относительной оптической плотности (D) осуществляли с интервалом в 15 мин. Исследования проводили при помощи спектрофотометра.

Выявлено, что состав $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ при соотношении компонентов 2:1 обладает максимальной ФКА. На рис.1, 2 представлено изменение от-

носительной оптической плотности красителя родамина-ж в зависимости от времени облучения в УФ- и видимом диапазоне.

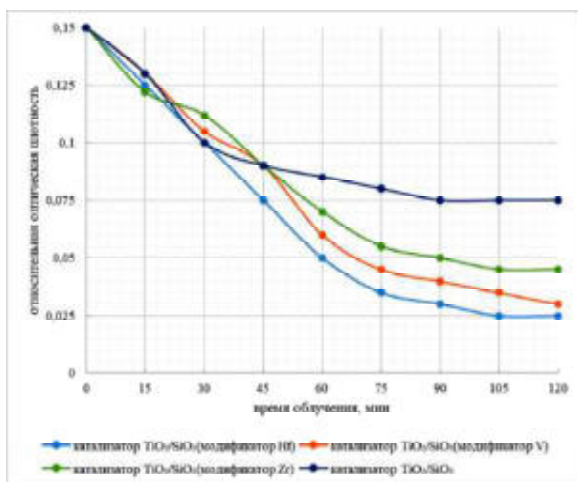


Рис. 1. Изменение D красителя в зависимости от времени облучения в УФ-диапазоне.

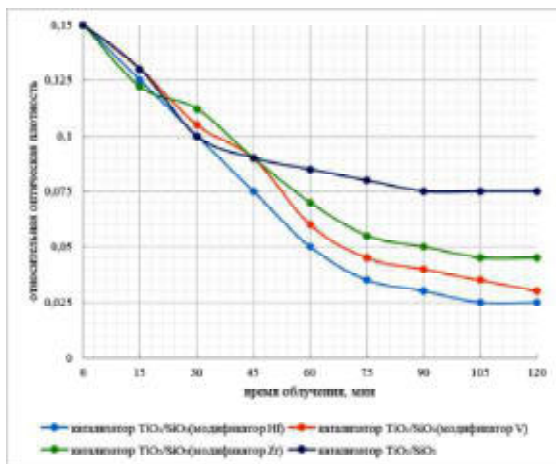


Рис. 2. Изменение D красителя в зависимости от времени облучения видимым светом.

Наблюдается понижение D красителя в течении первых 75 минут при воздействии светового потока с ($\lambda \leq 400$ нм), при этом ФКА пока-

зывают немодифицированные составы $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$, а также катализаторы, легированные оксидами Hf, V, Zr. При воздействии светового потока при $\lambda > 400$ нм (рис.2), легированные частицы проявляют высокую ФКА. При этом состав $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ в данном диапазоне облучения активности не показывает.

Таким образом, в работе синтезированы наноразмерные частицы диоксидов титана и кремния золь-гель методом в УЗ-поле. Составы на основе смесей $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ обладают фотокаталитической активностью при УФ-облучении. Модификация полученных составов оксидами ванадия, циркония, гафния позволяет получать частицы высокой ФКА в видимой области электромагнитного излучения.

Основная часть работ выполнена при финансовой поддержке Министрства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках научного проекта лаборатории "Лаборатория ионных материалов" (ЛИМ), проект № FSSM-2021-0014; Изучение фотокаталитической активности наночастиц $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ выполнено при финансовой поддержке гранта правительства Тульской области в сфере науки и техники. Постановление № 433 от 05.07.2022 г.

Список литературы

1. Zhang R., Gao L., Zhang Q. Photodegradation of surfactants on the nanosized TiO_2 prepared by hydrolysis of the alkoxide titanium // Chemosphere. 2004. V. 54, N 3. P. 405 – 411.
2. Костин А.С., Кольцова Э.М. Экспериментальное исследование золь-гель процесса получения наночастиц оксида титана//Успехи в химии и химической технологии. Т. XXV. 2011. №1. С37-39
3. Беликов М. Л., СедневаТ. А., Локшин Э. П. Фотокаталитически активные в видимом свете нанокompозиты на основе диоксида титана// Сборник трудов Кольского научного центра РАН. 2018. Т.9, № 2, С.538-541.

УДК 546

ГИДРОФОБИЗАЦИЯ ДРЕВЕСИНЫ КРЕЙМНИЙОРГАНИЧЕСКИМИ СОЕДИНЕНИЯМИ

Костылева Е.И., Новиков А.Н., Ильина Т.А., Дедов Н.А.,

Щукина И.А., Минаева В.А., Орлова Е.А.

Новомосковский институт РХТУ им. Д.И. Менделеева

ike08@mail.ru

В работе получены гидрофобизирующие составы на основе водной эмульсии олигометилгидридсилоксана с использованием легированных наночастиц диоксидов кремния и титана в качестве стабилизаторов. Разработана методика создания гидрофобных покрытий на древесине и изучено влияние различных факторов на свойства полученных покрытий - применение катализатора, содержание активного вещества.

Ключевые слова: гидрофобизация, олигометилгидридсилоксан, фотокатализаторы, диоксид титана.

HYDROPHOBIZATION OF WOOD WITH ORGANOSILICON COMPOUNDS

Kostyleva E.I., Novikov A.N., Ilyina T.A., Dedov N.A., Shchukina I.A.,

Minaeva V.A., Orlova E.A.

Novomoskovsk Institute of D. Mendeleev University
of Chemical Technology of Russia

Hydrophobizing compositions based on an aqueous emulsion of oligomethylhydridsiloxane using doped silicon and titanium dioxide nanoparticles as stabilizers were obtained. A technique for creating hydrophobic coatings on wood has been developed and the influence of various factors on the properties of the coatings obtained - the use of a catalyst, the content of the active substance - has been studied.

Keywords: hydrophobization, oligomethylhydridsiloxane, photocatalysts, titanium dioxide.

Одним из основных направлений применения кремнийорганических соединений является получение на их основе водоотталкивающих защитных покрытий, так как почти все процессы разрушения материалов, эксплуатирующихся в естественных условиях, связаны с воздействием на них влаги и водных растворов [1-2]. Для защиты различных поверхностей от органических загрязнений используют диоксид титана, который обладает фотокаталитической активностью (ФКА) при УФ-облучении. Наносить данные наночастицы на подложку в про-

мышленных масштабах достаточно трудоемко. Поэтому, в работе изучен способ создания защитного покрытия из легированных TiO_2 и SiO_2 на поверхности древесины путем формирования гидрофобной пленки из полиорганосилоксановой эмульсии, содержащей данные частицы в качестве стабилизаторов. При этом создается водоотталкивающий слой, способный разлагать органические загрязнения под действием УФ- и видимого электромагнитного излучения.

Целью данной работы являлось получение гидрофобных, фотокаталитически активных покрытий на древесине и изучение влияния различных факторов на свойства получаемых покрытий.

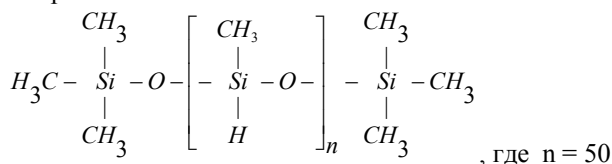
Задачи работы:

1. Получение водных силиконовых эмульсий, содержащих в качестве стабилизаторов диоксид кремния и диоксид титана.
2. Гидрофобизация древесины полученными составами.
3. Изучение влияния содержания активного вещества и модификатора поверхности на свойства покрытий
4. Определение гидрофобности обработанных материалов различными методами.

Испытания проводили с образцами древесины породы сосна, которые подвергали длительной (3ч) обработке водной эмульсией олигометилгидридсилоксана (ГКЖ-94М) с различным содержанием активного компонента. В качестве катализатора процесса использовали кремнийорганический диамин – γ -аминопропилтриэтоксисилан (ГМТС).

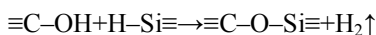
Гидрофобизирующие составы, которые использовались в данной работе, были получены на основе ГКЖ-94М. Чтобы четко оценивать возможности данного соединения придавать различным материалам водоотталкивающие свойства необходимо проанализировать его строение.

Олигометилгидридсилканы представляют собой смесь гомологов линейного строения:



Гидрофобные свойства этому олигомеру придают метильные группы, связанные с атомом кремния (т.е. $\equiv Si - CH_3$). Водород, связанный с атомом кремния ($\equiv Si - H$), способен взаимодействовать с функциональными группами обрабатываемой поверхности и химически привязываться к ней. Например, взаимодействие с -ОН группами целлюлозы

приводит к выделению молекулярного водорода и образованию связи $\equiv\text{C}-\text{O}-\text{Si}\equiv$ по следующей схеме:



Данная реакция требует применения катализаторов. Для этого в работе был использован – γ -аминопропилтриэтоксисилан (ГМТС).

Взаимодействие модификатора поверхности аминного типа с олигометилгидридсилоксаном протекает следующим образом:



Три метокси-группы у атома кремния обуславливают пространственное сшивание олигомера в результате их гидролиза и последующей поликонденсации.

Для приготовления гидрофобизирующих эмульсий используется ультразвуковое диспергирование. Результаты микроскопических исследований показали, что диспергирование в ультразвуковом поле приводит к получению эмульсии с размером частиц олигометилгидридсилоксана ~0,5-1,5 мкм. Такой способ получения позволил снизить количество используемого эмульгатора при сохранении устойчивости эмульсии.

Помимо этого, были получены составы, содержащие в качестве стабилизаторов эмульсии диоксид кремния и диоксид титана, полученные гидролизом ТЭОС и ТБТ, с последующей их модификацией оксидами ванадия, циркония, гафния. Предложенные добавки помимо стабилизации, выполняют функцию фотокатализаторов. Они должны защищать обрабатываемую поверхность от органических загрязнений. Ключевым механизмом фотокатализа диоксида титана является образование активных форм кислорода на его поверхности.

Подложку обрабатывали 10% водным раствором ГКЖ-94М, содержащего 5% катализатора и 5% смеси диоксида кремния и титана в соотношении 1:2. Далее древесину термически обрабатывали при $T=100-120^\circ\text{C}$.

Гидрофобность покрытия устанавливали, измеряя краевой угол смачивания на экспериментальных образцах. Результаты испытаний представлены в табл. 1. Они свидетельствуют о получении на поверхности всех обработанных образцов гидрофобного эффекта, так как все эти значения больше 90° . Выявлено, что для придания древесине водоотталкивающих свойств эффективна предварительная обработка модификатором поверхности, с последующей длительной пропиткой в

водных эмульсии ГКЖ-94М с содержанием активного компонента $\omega = 4,5$ и 1% катализатора и последующей термической обработкой.

Табл. 1. Свойства гидрофобного покрытия на основе ГКЖ-94М

Концентрация катализатора, масс. %	Концентрация ГКЖ –94М, масс. %	Краевой угол смачивания θ , град	Работа адгезии, W_a , мДж/м ²	W_a/W_k
1,0	2,4	123	33,10	0,23
	4,5	132	24,10	0,16
3,0	2,4	114	43,10	0,29
	4,5	118	38,60	0,26

Обработанные образцы испытывали на водостойкость, определяя водопоглощение за различные промежутки времени (рис. 1).

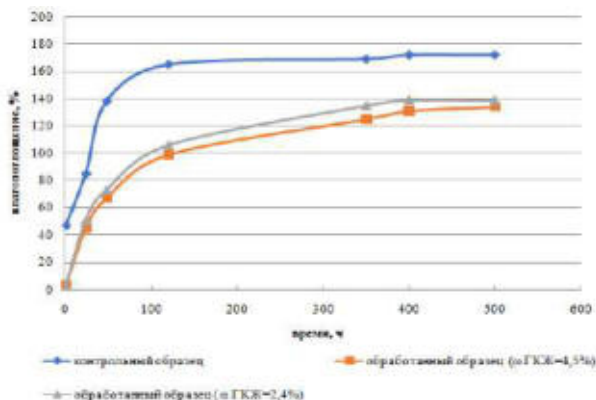


Рис. 1 Водопоглощение образцов древесины.

Оптимальные результаты получены для образцов древесины, прошедших предварительную обработку ГМТС.

Была проведена оценка фотокаталитической активности полученных составов по обесцвечиванию органического красителя родамина Ж под действием ультрафиолетового и видимого света. Для испытаний использовали 5-10% водную эмульсию ГКЖ-94М, стабилизированную частицами SiO_2 и TiO_2 . В раствор добавляли органический краситель так, чтобы его концентрация составляла 0.1 %. Раствор облучали ультрафиолетом в течении 2 часов и регистрировали оптическую плот-

ность с помощью фотоколориметра. Аналогичные исследования проводили с эмульсиями, содержащими легированные ванадием, цирконием, гафнием, наночастицы диоксидов кремния и титана при воздействии видимого света.

На рис. 2-3 представлены зависимости относительной оптической плотности растворов (D) от времени экспонирования. Изучаемые наночастицы обладают ФКА - происходит уменьшение концентрации родамина-Ж в системе по мере облучения образцов УФ- и видимым светом.

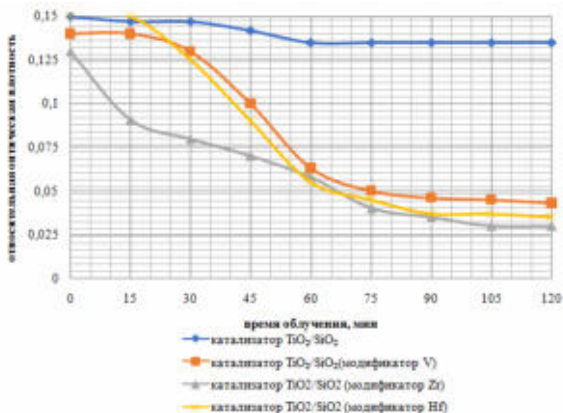


Рис. 2 Изменение относительной оптической плотности родамина-Ж под действием видимого излучения.

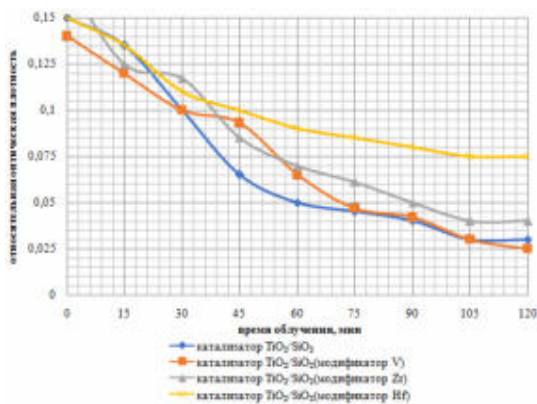


Рис.3 Изменение относительной оптической плотности родамина-Ж под действием УФ-облучения.

Таким образом, в работе получены составы на основе водной эмульсии олигометилгидридсилоксана с использованием легированных наночастиц диоксидов кремния и титана в качестве стабилизаторов. Разработана методика создания гидрофобных покрытий на древесине и изучено влияние различных факторов на свойства полученных покрытий - применение катализатора, содержание активного вещества. Полученные покрытия обладают высокими значениями краевого угла смачивания, что характеризует их водоотталкивающие свойства.

Основная часть работ выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках научного проекта лаборатории "Лаборатория ионных материалов" (ЛИМ), проект № FSSM-2021-0014; Изучение гидрофобных свойств обработанных образцов древесины выполнено при финансовой поддержке гранта правительства Тульской области в сфере науки и техники. Постановление № 433 от 05.07.2022 г.

Список литературы

1. Пащенко А. А., Воронков М. Г., Михайленко Л. А., Крутлицкая В. Я., Ласская Е. А. Гидрофобизация// Киев: Наукова думка, 1973. 240 с.
2. Стенин А.А., Айзенштадт А.М., Шинкарук А.А., Демидов М.Л., Фролова М.А. Минеральный модификатор поверхности для защиты строительных материалов из древесины //Научно-технический и производственный журнал. 2014. С. 51-53.

УДК 541.1

ПОЛЯРИЗАЦИЯ И СПЛАВООБРАЗОВАНИЕ НА ЖИДКИХ КАТОДАХ В РАСПЛАВАХ ХЛОРИДОВ ЛИТИЯ И КАЛЬЦИЯ

Журавлев В.И., Жиркова Ю.Н., Голубина Е.Н.

Новомосковский институт РХТУ им. Д.И.Менделеева

VIZhuralev@nirhtu.ru

Гальваностатическим (коммутаторным) методом получены катодные поляризационные кривые (КПК) жидких металлических катодов – цинка, кадмия, галлия и свинца в расплавах LiCl и $\text{LiCl} - 0,2$ мол. доли CaCl_2 при 973 К. Интервал плотностей тока поляризации от 10^{-6} до 10 A/cm^2 . На основании данных о коэффициентах активностей лития и кальция в сплавах, равновесных потенциалах лития и кальция в исследуемых расплавах, рассчитаны ожидаемые показатели избирательности цинка, кадмия, галлия и свинца к кальцию относительно лития при 973 К в области концентраций, где выполняется закон Генри. Ход КПК показал, что при осаждении лития и кальция в сплавы, основная доля приходится на литий, а на галлий выделение кальция на следовом уровне. На свинце возможно равное содержание кальция и лития. Процессы сплавообразования протекают вплоть до 10 A/cm^2 и сопровождаются уменьшением деполяризации. Лимитирующей стадией на всех металлах является концентрационная поляризация. Данные работы удовлетворительно согласуются с имеющимися в литературе для подобных систем, а также расчетами на основании надежных термодинамических данных. Расплав хлорида лития в целом может использоваться для получения лития и его сплавов, а с хлоридом кальция – для получения ройных сплавов.

Ключевые слова: литий, кальций, катодная поляризация, жидкие катоды, цинк, кадмий, галлий, свинец, деполяризация, избирательность катодов, тройные сплавы, выход по току.

POLARIZATION AND ALLOY FORMATION ON LIQUID CATHODES IN LITHIUM AND CALCIUM CHLORIDE MELTS

Zhuravlev V.I., Zhirkova Yu.N., Golubina E.N.

Novomoskovsk Institute of D. Mendeleev University of

Chemical Technology of Russia

Cathodic polarization curves - CPC - of liquid metal cathodes - zinc, cadmium, gallium and lead in LiCl and LiCl melts - 0.2 mol. fractions of CaCl_2 at 973 K. The range of polarization current densities is from 10^{-6} to 10 A/cm^2 . Based on the data on the activity coefficients of lithium and cal-

cium in alloys, the equilibrium potentials of lithium and calcium in the melts under study, the expected indicators of the selectivity of zinc, cadmium, gallium and lead to calcium relative to lithium at 973 K in the concentration range where Henry's law is satisfied are calculated. The course of the CPC showed that during the deposition of lithium and calcium into alloys, the main share falls on lithium, and on gallium, the release of calcium is at a trace level. Lead may have an equal content of calcium and lithium. Alloy formation processes proceed up to 10 A/cm² and are accompanied by a decrease in depolarization. The limiting stage in all metals is concentration polarization. These works agree satisfactorily with those available in the literature for such systems, as well as with calculations based on reliable thermodynamic data. Lithium chloride melt as a whole can be used to obtain lithium and its alloys, and with calcium chloride - to obtain swarm alloys.

Key words: lithium, calcium, cathode polarization, liquid cathodes, zinc, cadmium, gallium, lead, depolarization, cathode selectivity, ternary alloys, current efficiency.

Литий и его сплав представляют значительный интерес в силу их особых свойств. Среди других активных металлов литий является эффективным газопоглотителем, раскислителем и модификатором черных и цветных металлов. Сплавы Li(Pb) используются как антифрикционные материалы [1,2]. Особо важно исследование литья в производстве разнообразных химических источников тока [3]. Как литий, так и его сплавы получают электролизом хлоридных расплавов, в том числе с жидкими катодами [1].

В работе [4] приведены исследования поляризации коммутаторным методом ряда жидкометаллических катодов в расплаве (LiCl - KCl)_{эвт} при 673 К. Установлены лимитирующие стадии, связанные с образованием ИМС на поверхности катодов, оценена деполяризация сплавобразования литья с металлами катодов. Надо отметить, что к настоящему времени процессы поляризации жидких катодов рассматривались без достаточной информации о всех термодинамических, а также кинетических характеристиках компонентов, участвующих в процессе электролиза. Более того по ходу катодных поляризационных кривых оценивались такие важные характеристики как деполяризация, диффузия компонентов, состав выделяющихся металлов и так далее. При этом, о достоверности интерпретации процессов, протекающих на границе раздела фаз жидкий металл (сплав) - солевой расплав, можно судить по согласованию экспериментальных и расчетных величин потенциалов, наблюдаемых на катодных поляризационных кривых -

КПК. Кроме того, взаимосогласующиеся величины подтверждают и аргументацию принимаемых допущений.

Сплавообразование является наиболее эффективным методом регулирования потенциалов выделения, особенно для электроотрицательных металлов [5,6]. В этом плане интерес представляют процессы совместного разряда щелочного металла – лития с его ближайшим аналогом среди щ.з.м. - кальцием из их хлоридных расплавов LiCl и LiCl - 0,2 мол.дол., CaCl₂ при 973К на жидких катодах Zn, Cd, Ga и Pb (Me). Системы Li-Me и Ca-Me при 973К гомогенны (кроме Ca-Zn) в широком интервале концентраций Li и Ca [2,7].

Коэффициенты активности в бинарных сплавах лития с жидкими Me при 973К приняты [6] по экспериментальным данным для Li (Ga) - $6,8 \cdot 10^{-3}$, Li (Pb) - $3 \cdot 10^{-3}$. Для остальных сплавов Li (Zn) и Li (Cd) значения γ_{Li} рассчитаны по методике работы [6], оценивали $2,3 \cdot 10^{-2}$ и $1,1 \cdot 10^{-2}$ соответственно.

Коэффициенты активности в области Генри для Ca в сплавах Ca (Zn) при 973К определены экспериментально и составляют $7 \cdot 10^{-5}$, интерметаллического соединения CaZn₁₁, T_{пл}=993К [8].

В жидких сплавах Ca(Cd) $\gamma_{Ca}=2,1 \cdot 10^{-5}$, интерметаллического соединения CaCd₂, T_{пл}=993К [9], в сплаве Ca(Ga) $\gamma_{Ca}=1,1 \cdot 10^{-5}$ [Р-вы 2012 №6], интерметаллического соединения CaGa₄, T_{пл}=1023К [10].

В равновесии со сплавом Ca(Pb) при 973К образуется интерметаллическое соединение (ИМС) CaPb, T_{пл}=1241К, $\gamma_{Ca}=2,3 \cdot 10^{-7}$ [11]. С учетом равновесных потенциалов $E_{Ca^{2+}/Ca}^P$ и $E_{Li^+/Li}^P$ в расплавах LiCl - 0,2 мол.доли CaCl₂ [5,12] оценена величина условных равновесных потенциалов разбавленных (до 0,05 мол %) сплавов Li(Me) и Ca(Me) при 973К по соотношениям вида:

$$E_{Li^+/Li(Me)}^{P*} = E_{Li^+/Li(Me)}^P - \frac{RT}{F} \ln \gamma_{Li(Me)} \quad (1)$$

$$E_{Ca^{2+}/Ca(Me)}^{P*} = E_{Ca^{2+}/Ca(Me)}^P - \frac{RT}{2F} \ln \gamma_{Ca(Me)} \quad (2)$$

Растворимость Li и Ca в двойных сплавах с металлом, а также значение условных равновесных потенциалов бинарных сплавов Li(Me) и Ca(Me) в соответствующих солевых расплавах при 973К рассчитано по уравнения (1) и (2) приведены в таблице 1.

Величины условных равновесных потенциалов сплавов Li(Me) и Ca(Me) в расплавах LiCl или LiCl - 0,2 мол. дол. CaCl₂ ($E_{Li^+/Li(Me)}^{P*}$ и $E_{Ca^{2+}/Ca(Me)}^{P*}$) (табл. 1), рассчитывали через равновесные потенциалы Li

или Ca в расплавах ($E_{Li^+/Li}^P$ и $E_{Ca^{2+}/Ca}^P$) с учетом вклада деполяризации за счет избыточной энергии Гиббса сплавообразования.

$$\Delta E_{\text{ден}_{Li(Me)}} = \frac{RT}{F} \ln \frac{1}{\gamma_{Li(Me)}} \quad \text{и} \quad \Delta E_{\text{ден}_{Ca(Me)}} = \frac{RT}{2F} \ln \frac{1}{\gamma_{Ca(Me)}} \quad (3)$$

Таблица 1. Растворимость Li и Ca в сплаве с Me и условные равновесные потенциалы двойных сплавов Li(Me) и Ca(Me) в расплавах их хлоридов при T=973K

Сплав Li(Me) Ca(Me)	Растворимость $S_{Li(Me)}, S_{Ca(Me)}$, мол. дол.	Расплав LiCl	Расплав LiCl - 0,2 мол. дол. CaCl ₂	
		$E_{Li^+/Li(Me)}^{P*}$ В	$E_{Li^+/Li(Me)}^{P*}$, В	$E_{Ca^{2+}/Ca(Me)}^{P*}$, В
Li(Zn)	неогран.	-3,104	-3,123	-
Ca (Zn)	0,059	-	-	-3,065
Li(Cd)	неогран.	-3,035	-3,053	-
Ca (Cd)	0,32	-	-	-3,015
Li(Ga)	0,4	-3,802	-3,0214	-
Ca (Ga)	0,14	-	-	-3,084
Li(Pb)	0,75	-2,934	2,953	-
Ca (Pb)	0,38	-	-	-2,826

Катодная поляризация жидких металлов проводилась импульсным гальваностатическим (коммутаторным) методом в известной высокотемпературной трехэлектродной ячейке [13]. Время импульсов тока и паз по 15 с. Потенциалы измеряли относительно хлорсеребряного электрода. В ячейке поддерживалась атмосфера аргона. Интервал плотностей тока на катодах составлял от 10^{-4} до 10 A/cm^2 , температура 973 К.

На рис. представлены наиболее характерные катодные поляризационные кривые свинцового и цинкового электродов при 973 К LiCl или LiCl - 0,2 мол. дол. CaCl₂.

Потенциалы сплавов Li(Me) и Ca(Me) образующихся при катодной поляризации жидких Zn, Cd, Ga и Pb в расплаве LiCl при 973 К определяются в широком интервале $X_{Li(Me)}$ от неограниченных для Li-Zn, Li-Cd, до ограниченного - 40 мол. доли Li в Li(Ga). Равновесный потенциал образующегося сплава описывается выражением (при $X_{Li} \leq 5$ мол.%).

$$E_{Li^+/Li(Me)}^P = E_{Li^+/Li(Me)}^{P*} - \frac{RT}{F} \ln X_{Li(Me)} \quad (4)$$

Считается, что процесс протекает без вклада концентрационной поляризации со стороны солевого расплава. Потенциалы сплавов опи-

сываются через поверхностную концентрацию (активность) потенциалопределяющего металла (в данном случае лития). Процессу разряда Li^+ со сплавообразованием



предшествует перезаряд катионов Li^+ до субионов Li_2^+ по реакции:

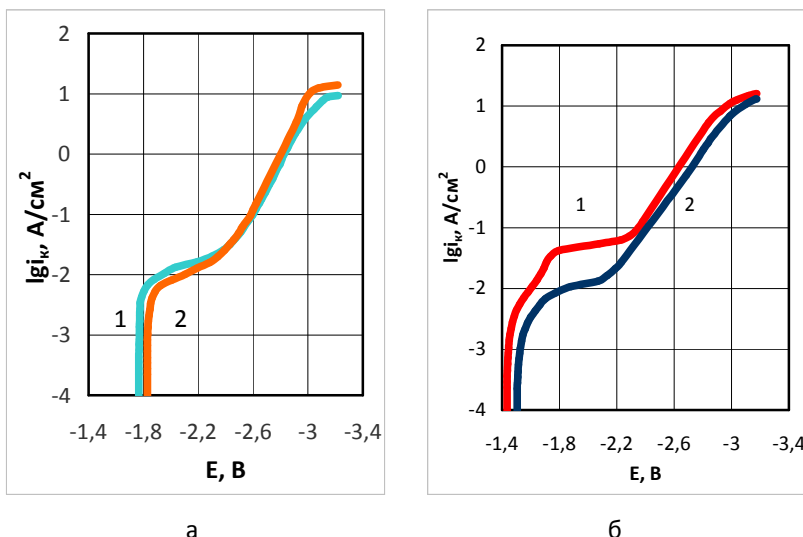


Рис. Поляризационные кривые цинкового (а) или свинцового (б) катода при $T=973$ K в расплавах $\text{LiCl}-\text{CaCl}_2$ - (1) и LiCl (2).

При этом потенциалу начала выделения лития в сплавы соответствует некоторое минимальное содержания лития Li_2^+ в расплаве, т.е.

$$E_{н.в.} = E_{\text{Li}^+ / \text{Li}_2^+}^P \quad (7)$$

С увеличением отрицательного значения потенциала сплава возрастает и равновесное содержание $X_{\text{Li}_2^+}$, которое достигает своего максимума в равновесии в чистом литием. По данным [13] величина растворимости Li в LiCl при 973K составляет около $0,78$ мол.%, т.е. в целом невелика и мало (на $1-2\text{В}$) влияет на потенциалс процессов сплавообразования на КПК.

В таблице 2 приведены основные показатели, в том числе стационарные потенциалы в расплаве LiCl для жидких Zn , Cd , Ga , Pb элек-

тродов, которые составляют Zn -1,84;Cd-1,67, Ga-1,80, Pb 1,516 соответственно.

Таблица 2 Показатели поляризации металлических катодов в расплаве LiCl при 973К

Металл катода, Me	-E _{стац.} , В для Me	-E _{н.в.} , В для Li	ΔE _{деп.} , В max	-E _{Li⁺/Li(Me)} ^p , В	ΔE _{деп.} , В
				При X _{Li(Me)} = 0,05 мол. доли	
Zn,	1,84	2,35	1,01	2,853	0,57
Cd	1,67	2,29	1,13	2,783	0,64
Ga	1,79	2,25	1,17	2,751	0,67
Pb	1,52	2,09	1,33	2,682	0,74

Предельный катодный ток на КПК в LiCl при 973 К на жидких катодах Li (Me) составил: Zn - (8-9), Cd – 10, Ga - (7-9), Pb - (8-9) А/см².

На катодных поляризационных кривых в LiCl выделение лития в жидкие сплавы с цинком, кадмием, галием, свинцом начинается при потенциалах начала выделения лития, - E_{н.в.}, которые приведены в табл. 1.

В работе [4] оценены величины потенциалов жидких сплавов Li(Me) при 0,1 А/см² на КПК и деполяризация при этих условиях на катодах из Zn, Cd, Ga, Pb при T =673К. Взаимодействие между Li_ж и Me_ж сопровождается образованием сплавов Li(Me), состав которых обогащается по литию. До X_{Li} ≈ 0,05 мол.доли γLi(Me) сохраняется постоянным, то есть выполняется закон Генри, а также сохраняются значение E_{Li⁺/Li(Me)}^{p*} приведенные в табл. 1.

В таблице 2 приведены характеристики КПК и данные о деполяризации в сплаве в области Генри (при X=0,05 мол.доли).

Токи коррозии Me и перезаряда Li⁺ до Li₂⁺ на Zn, Ga, Cd, и Pb катодах составляют от (1-2) А/см² до 0,5 А/см².

На примере Zn катода при T=723 и 823К в [4] показано увеличение деполяризации сплавов образования от 0,68 до 0,75 В на КПК при постоянной i_к= 0,1 А/см². Очевидной причиной такого соотношения является возрастание коэффициента диффузии лития (D_{Li}) в жидких катодных металлах и соответственно, увеличение величины поверхностной активности лития на границе раздела фаз (за счет увеличения ско-

рости массопереноса с поверхности в объем сплава, согласно выражению

$$C^S = C^0 + \frac{i_k \delta}{nFD} \quad (8)$$

С другой стороны коэффициенты диффузии металлов в общем случае зависят от динамической вязкости металла-растворителя (η) и размера диффундирующей структуры (микрогруппировки металла диффузанта) [14]. Динамическая вязкость рассматриваемых металлов уменьшается в ряду Zn \square Cd \square Pb \square Ga примерно в 2,7 раза в интервале от 1073 до 900 К. По данным разных авторов, в работе [5] приведены температурные зависимости динамической вязкости (η) металлов-растворителей. Показано, что в интервале температур от 1073 до 900К величины η для Me катодов уменьшаются в ряду Zn \square Cd \square Pb \square Ga, примерно в 2,5-2,7 раза при $T = \text{const}$. Размеры диффузанта зависят от формы присутствия растворенного металла в сплаве - индивидуально (Li в идеальном сплаве), в форме МГ соответствующего состава наиболее прочных ИМС, присутствующих в сплавах [14]. В условиях опытов образование ИМС (и соответственно МП) возможно в системах Li(Ga) и Li(Pb) [5,7].

Таким образом, при малой вязкости (в Ga и Pb) реальный размер диффузанта (МГ) больше чем атом Li.

Сравнительные характеристики деполяризации сплавобразования лития с металлами жидких катодов (ΔE_0) предельные плотности тока сплавобразования (выделения лития) (i_{np}) при 673 [4] и 973 К [настоящая работа] приведены в таблице 3.

Значения деполяризации в разных жидких металлах катодов сближаются с ростом температуры. Это установлено для сплавов Li (Zn) в работе [4]. Обогащение поверхности сплавов металлом при увеличении их поляризующего тока приводит к увеличению концентрационной поляризации только со стороны гомогенных сплавов. При превышении растворимости лития в Li(Me) возможно образование твердой фазы ИМС, что характерно для сплавов при 673 К [4]. Наоборот, при 973К значения i_{np} (таблица 3) значительно выше, монотонны, а не скачкообразны и отвечают условиям значительного превышения скорости выделения лития над скоростью отвода в глубину сплава. Деполяризация при $i_k \geq 0,1 \text{ A/cm}^2$ отвечает образованию сплавов в области Генри, поэтому величины $\Delta E_{0\text{ген}}$, табл. 3, по данным настоящей работы, коррелируют между собой для верхней границы области Генри, при $X_{Li} \approx 0,05$ мол. доли.

Таблица 3. Деполяризация при выделении Li на жидких катодах при $i_k=0,1$ А/см² и предельный ток и сплавобразования i при $T=673$ [4] и $T=973$ К

Металл катодa, Me	Деполяризация сплавобразования ΔE_d , В		Предельная плотность тока $i_{пр}$, А/см ²	
	673 К [4]	973 К	673К [4]	973 К
Zn,	0,60*	0,82	1,80	(7-8)
Cd	0,66	0,82	0,75	(7-8)
Ga	0,76	0,83	2,00	(9-10)
Pb	0,68	0,87	4,00	(7-8)

*оценка по данным [4]

При наличии двух видов катионов, в расплаве LiCl - 0,2 мол. дол. CaCl₂ на жидких металлических катодах возможно выделение обеих металлов с образованием тройных сплавов LiCa(Me). Избирательность металлических катодов можно оценить по данным о значениях $E_{Li^+ / Li(Me)}^{p*}$ и $E_{Ca^{2+} / Ca(Me)}^{p*}$ в расплаве (табл. 1) и потенциалах сплава

$$E_{cn} = E_{Li^+ / Li(Me)}^p = E_{Ca^{2+} / Ca(Me)}^p \text{ на КПК.}$$

Считаем [6, что в области Генри взаимным влиянием Ca и Li в сплавах LiCa(Me) можно пренебречь. Как показано ранее, отношение содержания кальция и лития в тройном сплаве, при заданном потенциале, описывается через показатель избирательности Me к Ca относительно Li - $\Theta'_{Me.Ca / Li}$

$$\ln \Theta'_{Me.Ca / Li} = \left[\frac{F \left(2E_{Ca^{2+} / Ca(Me)}^{p*} - E_{Li^+ / Li(Me)}^{p*} - E_{cnl} \right)}{RT} \right] \quad (9)$$

Из ур. (9) следует, что отношение X_{Ca}/X_{Li} по мере обогащения сплава металлами (Ca и Li) изменяется X_{Li} . При этом доля двухвалентного кальция увеличивается в большей пропорции, чем лития и сплавы обогащаются двухвалентным металлом.

Величина константы избирательности в данной электрохимической системе, наоборот не меняется с изменением состава сплава, образующегося на жидком катоде в процессе поляризации и имеет вид:

$$K_{Me.Ca / Li} = \frac{\sqrt{X_{Ca}}}{X_{Li}} \quad (10)$$

$$K_{Me,Ca/Li} = \frac{\sqrt{X_{Ca(Me)}}}{X_{Li(Me)}} = \exp \left[\frac{F(E_{Ca^{2+}/Ca(Me)}^{P*} - E_{Li^+/Li(Me)}^{P*})}{RT} \right] \quad (11)$$

Видно, что $\Theta'_{Me,Ca/Li} = K_{Me,Ca/Li} \cdot \sqrt{X_{Ca}}$. Таким образом, зная константу для каждой X_{Ca} можно определить X_{Li} , следовательно значение $\Theta'_{Me,Ca/Li}$.

Расчет $\Theta'_{Me,Ca/Li}$ является необходимым параметром для оценки природы процессов, происходящих в данной области потенциалов для жидкого катода-сплава на КПК. Для $E_{сн.}$ на КПК величины X_{Ca}^s и X_{Li}^s отвечают поверхностным концентрациям в сплавах Ca,Li(Me). Концентрационная поляризация со стороны расплава до $i_k \leq 0,5 \text{ A/cm}^2$ не учитываются.

Результаты катодной поляризации жидких катодов Zn и Pb в расплаве LiCl - 0,2 мол. дол. CaCl₂ при 973K представлены на рис.1 кривые 2.

Основные количественные показатели КПК жидких металлов в расплаве хлоридов лития и кальция и расчетный состав сплавов в начале процесса выделения, остаточный ток, потенциал перезаряда, показатель избирательности представлены в табл. 4.

Таблица 4. Показатели катодной поляризации жидких металлов и расчеты начальных составов сплавов при $E_{н.в.}$

Металл катода, Me	- $E_{ст.}$, В, для Me	$i_{ост.}$, мА/см ²	- $E_{н.в.}$, В для сплава	$\frac{E_{пер.}}{E_{ст.}}$, В	X_{Ca}/X_{Li}	X_{Li} , мол. доли	X_{Ca} , мол. доли
Zn,	1,775	20	2,35	2,1±0,2	$3,94 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-4}$	$3,9 \cdot 10^{-8}$
Cd	1,585	30	2,30	2,1±0,2	$3,1 \cdot 10^{-4}$	$1,3 \cdot 10^{-4}$	$3,9 \cdot 10^{-8}$
Ga	1,685	13	2,30	2,1±0,2	$4,1 \cdot 10^{-5}$	$1,7 \cdot 10^{-4}$	$7 \cdot 10^{-9}$
Pb	1,445	30	2,10	1,9±0,2	$7,9 \cdot 10^{-4}$	$3,8 \cdot 10^{-5}$	$3 \cdot 10^{-8}$

Данные табл. 4 показывают, что для рассматриваемых жидких катодов в смешанном расплаве хлоридов лития и кальция наблюдаются общие тенденции - стандартные потенциалы увеличиваются от Pb к Zn, плотность остаточных токов (суммы токов коррозии и перезарядки катионов) – возрастают относительно расплава хлорида лития. Перегибы на КПК между участками, соответствующими средним потенциалам перезаряда и участками выделения металлов, отвечают потенциалам начала выделения металлов ($E_{н.в.}$) со сплавообразованием. В

этой области ($E_{н.в.} \pm 0,03$ В) наблюдается максимальная деполяризация для выделения как лития, так и кальция. Принципиально важен состав сплава в начале выделения. Показатель избирательности для металл - катодов показывает абсолютное превышение доли выделения лития над кальцием табл. 4 при начальном содержании лития (10^{-4} - 10^{-5}) мол. доли. Такое же его количественное содержание ($4 \cdot 10^{-5}$ мол. доли) дает расчет для сплава при $E_{н.в.}$ на Pb в LiCl [12]. Доля кальция выше на свинцовом катоде из-за близости условных равновесных потенциалов.

Для аргументированного объяснения хода КПК для жидких катодов в бинарном расплаве (рис. 1) целесообразно определить область потенциалов, в пределах которых поверхностные содержания в сплавах кальция $X_{Ca(Me)}^s$ и лития $X_{Li(Me)}^s$ не превышают 0,05 мол. доли, то есть определить область применимости уравнения для $\Theta'_{Me,Ca/Li}$ и $K_{Me,Ca/Li}$. При этом оценивали плотность тока на КПК, ограничивающую образование таких сплавов и величины предельных плотностей тока на КПК. Результаты расчетов и показатели КПК цинка, галлия, кадмия и свинца приведены в табл. 5.

Таблица 5. Расчет показателей избирательности при достижении концентрации $X_{Ca(Me)}^s = 0,05$ мол. доли и выходу по току кальция

Металл катода, Me	$K_{Me,Ca/Li}$	При $X_{Li(Me)}^s \leq 0,05$ мол. доли $X_{Ca(Me)}^s \leq 0,05$ мол. доли				ВТ _{Ca} , % расчет	i_k , А/см ² предельный
		-E _{спл.} , В	$\Theta'_{Me,Ca/Li}$	X_{Ca} или X_{Li}	i_k , А/см ²		
Zn,	2,00	2,872	0,250	0,05*	1,3	29	4-5
Cd	1,57	2,802	0,124	0,05*	1,2	20	5-10
Ga	0,47	2,770	0,011	0,05*	2,5	1	9-10
Pb	4,55	2,700	1,01	0,05 (Ca)	1,15	67	1,5-10

Величина i_k на КПК взята при допущении малой поляризации со стороны расплава, которой практически можно пренебречь.

Величины $i_{пред}$ на всех металлах (кроме Zn) вызваны достижением условия насыщения поверхностного слоя литием, так как большая часть тока идет на его выделение. На Ga и Pb возможно также и образование ИМС (Li_2Pb_2), но потенциалы сплавов стремятся к значениям, отвечающим чистому литию. Характерно, что начало увеличения поляризации на Pb проявляется при $i_k \square 1,3$ А/см², что по расчету (табл. 5)

отвечает достижению X_{Ca} и X_{Li} по 0,05 мол. доли каждого, то есть границе выполнения закона Генри для данного сплава и увеличению $\Theta'_{Me.Ca/Li}$ и соответственно VT_{Ca} . В этой области на свинце с учетом VT_{Ca} 67% вероятно проявление концентрационной поляризации со стороны расплава, в котором доля хлорида кальция равна 0.20 мол. доли. На цинковом электроде КПК имеет участок возрастания поляризации отвечающий образованию сплава $CaLi(Zn)$ насыщенного по кальцию (0,059 мол. доли) при потенциале -2,96В (расчет без поляризации -2,95В). Дальнейшая поляризация протекает с накоплением как ИМС $CaZn_{11}$, так и обогащением сплава литием.

Для сплавов, образующихся на кадмии и особенно на галлии, область сплавообразования близка к таковой на КПК в $LiCl_2$. Видно, что есть возможность получения тройных сплавов Li,Ca (Pb) с сопоставимым содержанием Li и Ca и Li,Ca (Zn) с содержанием около 5% и образованием ИМС.

Выход по току Li и Ca зависит от величин остаточного тока. Деполяризация сплавообразования определяется в первую очередь величинами коэффициентов активности лития и кальция в сплавах, а также зависит от скорости диффузии этих металлов в жидких металлах катодов. Очевидно, что выделение лития в сплавы превышает таковое для натрия и калия из [15] значительно меньших коэффициентов активности в большинстве легкоплавких цветных металлов.

Работа выполнена при поддержке гранта правительства Тульской области № ДС/266 от 25.10.21 г.

Список литературы

1. Каплан Г.В., Силина Г.Ф., Остроушко Ю.Н. Электролиз в металлургии редких металлов. – М.: Металлургиздат, 1963. – 360с.
2. Дриц М.Е., Зусман Л.Л. Сплавы щелочных и щелочноземельных металлов: Справочник. –М.: Металлургия. 1986. - 248 с.
3. Морачевский А.Г., Попович А.А., Демидов А.И. Применение лития, его сплавов и соединений в химических источниках тока // Научно-технические ведомости Санкт-Петербургского государственного политехнического университета. 2016. Т.238. №1. С.65-79.
4. Темногорова Н.В., Демидов А.И., Морачевский А.Г. Исследование процесса выделения лития на жидких металлических катодах//Изв. вузов. Цветная металлургия. - №3. – 1979. – С.89-96.
5. Волкович А.В., Журавлев В.И., Трофимов И.С. Термодинамика сплавов щелочноземельных металлов/ФГБОУ ВПО РХТУ им. Д.И. Менделеева Новомосковский институт (филиал), 2015. – 210с.

6. Лебедев. В.А. Избирательность жидкометаллических электродов в расплавленных галогенидах. – Челябинск: Metallurgy, Челябинское отделение. 1993. – 232с.
7. Диаграммы состояния металлических систем: Справочник в 3-томах. Т.1/Под общей редакцией Н.П. Лякишева - М.: Машиностроение, 1996.-992с.
8. Волкович А.В., Кривопушкин А.В., Ничков А.В., Непитайленко Т.А. термодинамические характеристики жидких цинк-кальциевых сплавов//Изв.Ан СССР: Металлы. – 1980.№5. – С.62-63.
9. Волкович А.В., Журавлев В.И., Сигаилов М.В., Трофимов И.С. Термодинамические характеристики кальция в жидких сплавах с кадмием//Металлургия легких и тугоплавких металлов / Материалы международной научно технической конференции (28-29 нояб.2008) – Екатеринбург: УГТУ –УПИ, 2008. – С.256-261.
10. Волкович А.В., Журавлев В.И., Трофимов И.С. Термодинамические характеристики кальция и стронция в жидких сплавах с галлием.//Расплавы. – 2012. - №6. – С.29-36.
11. Волкович А.В., Журавлев В.И., Николаев В.В., Сигаилов М.В., Коэффиценты активности кальция в жидких сплавах с алюминием и свинцом.//Изв. вузов. Химия и химическая технология. – 2009. – Т.52. - №6. – С. 5-9.
12. Васильев А.С., Журавлев В.И., Жиркова Ю.Н., Голубина Е.Н. Процессы в твердом и жидких катодах в расплавах на основе хлорида лития//Успехи в химии и химической технологии. – 2020. – Т.34. № 4. – С.130-134.
13. Смирнов М.В. Электродные потенциалы в расплавленных хлоридах. – М.: Наука, 1973. – 247 с.
14. Журавлев В.И., Волкович А.В., Трофимов И.С. Оценка коэффициентов диффузии щелочноземельных металлов в жидких сплавах по данным катодной хронопотенциометрии//Известия вузов. Химия и химическая технология. – 2009. – Т.52. - №6. – С.105-109.
15. Волкович А.В., Журавлев В.И., Солодкова М.В. Электрохимия кальция, стронция, бария. Оксидно-галогенидные расплавы/Новомосковск: ФГБОУ ВПО РХТУ им. Д.И. Менделеева Новомосковский институт (филиал). - 2017. – 182 с.

УДК 678

КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИЙ ДИАМИН ДЛЯ МОДИФИКАЦИИ ЭПОКСИДНЫХ КОМПОЗИЦИЙ

Коробко Е.А., Алексеев А.А., Федулеев М.М.

Новомосковский институт РХТУ им. Д.И. Менделеева
nirhtu-pppm@mail.ru

Методом ИК спектроскопии охарактеризованы исходные 3-аминопропилтриэтоксисилан марки XIAMETER OFS-6011 Silane и олигодиметилсилоксан с концевыми силанольными группами марки XIAMETER PMX-0156 fluid, а также продукты их взаимодействия при температуре 140 и 90°C (Продукт-1 и Продукт-2). Установлено, что температура реакции 90°C не обеспечивает полной конверсии силанольных групп. Все полученные кремнийорганические диамины не совместимы с эпоксидными смолами, но Продукт-1 может быть использован для повышения эластичности лакокрасочных покрытий на их основе.

Ключевые слова: 3-аминопропилтриэтоксисилан, олигодиметилсилоксандиол, поликонденсация, кремнийорганические диамины, ИК спектроскопия, эпоксидные смолы, модификация

SILICON DIAMINE FOR MODIFICATIONS OF EPOXY COMPOSITIONS

Korobko E.A., Alekseev A.A., Feduleev M.M.,

Novomoskovsk Institute of D.Mendeleev University
of Chemical Technology of Russia

Initial 3-aminopropyltriethoxysilane of the XIAMETER OFS-6011 Silane brand and silanol-terminated oligodimethylsiloxane of the XIAMETER PMX-0156 fluid brand, as well as the products of their interaction at temperatures of 140 and 90°C (Product-1 and Product-2), were characterized by IR spectroscopy. It has been established that the reaction temperature of 90°C does not ensure complete conversion of silanol groups. All obtained organosilicon diamines are not compatible with epoxy resins, but Product-1 can be used to improve the elasticity of paint coatings based on them.

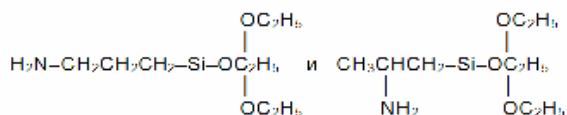
Keywords: 3-aminopropyltriethoxysilane, oligodimethylsiloxanediol, polycondensation, organosilicon diamines, IR spectroscopy, epoxy resins, modification

Эпоксидные смолы широко используются в производстве клеев [1, 2], лакокрасочной продукции [3-7] и в качестве связующих для заливочных компаундов и армированных композитов [8-12].

Непременным компонентом всех эпоксидных композиционных материалов является отвердитель, обеспечивающий как «холодное», так и «горячее» отверждение их полимерной основы с участием функциональных групп исходных компонентов и по реакции полимеризации эпоксидных групп [12, 2, 7].

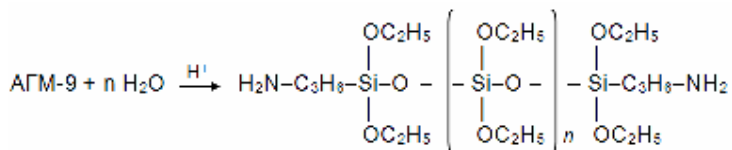
В ряду отвердителей данного типа определенный интерес представляют кремнийорганические амины.

Доступным [13-17] является отвердитель АГМ-9, представляющий собой смесь γ - и β -изомеров:



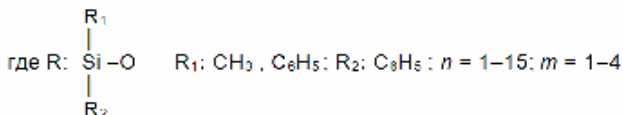
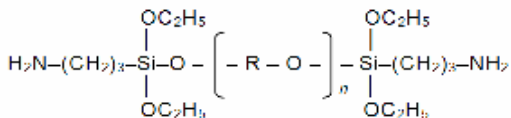
Продукт применяется и в других областях: аппретирующий агент в производстве армированных композитов, модификатор холоднотвердеющих смесей и разделительных покрытий модельно-стержневой оснастки в литейных производствах, модификатор асфальтовых смесей и композиций для пломбирования зубов.

Хорошо известен отвердитель марки АСОТ-2, представляющий собой 50%-ный раствор продукта частичной гидrolитической поликонденсации АГМ-9 в циклогексан [18]. Отвердитель получают по схеме:



Недостатком данного отвердителя являются невысокие прочностные характеристики получаемых покрытий, невозможность использования его в безрастворных композициях, использование высокотоксичного циклогексанона в качестве растворителя [19].

Рекомендуется отвердитель общей формулы [19]:



Молекулы отвердителя содержат в своей структуре объемные фенильные радикалы, что негативно должно сказаться на плотности отвержденной полимерной матрицы.

Целью настоящей работы явилось получение кремнийорганического диамина с только метильными группами у атома кремния.

Кремнийорганический диамин получали взаимодействием γ -аминопропилтриэтоксисилана (АПТЭС) марки XIAMETER OFS-6011 Silane [20,21] с олигодиметилсилоксаном (ОДМС) [39] с концевыми силанольными группами марки XIAMETER PMX-0156 fluid [22, 23] Оба продукта от компании DOW SILICONES CORPORATION (США, штат Мичиган, г. Западный Зальсбург). Эпоксидные олигомеры были представлены жидкой диановой смолой марки ЭД-20, во многом моделирующей свойства смолы ЭД-22 (ГОСТ 10587-84).

Характеристики и исходных кремнийорганических реагентов представлены в табл. 1 и 2.

Таблица 1. Свойства АПТЭС марки XIAMETER OFS-6011 Silane

Наименование показателя	Значение показателя
Внешний вид	Прозрачная бесцв. жидкость
Запах	Рыбный
Точка кипения (760 мм. рт. ст.)	217°С
Температура вспышки	Закрытый тигель 96°С
Относительная плотность (вода=1)	0,95
Кинематическая вязкость	1,65 сСт при 25°С
Молекулярный вес	221,37

В технической документации на продукты OFS-6011 и PMX-0156 представлен и еще ряд показателей, таких как «горючесть» и т.д., который трактуется как «данные отсутствуют».

Структуру полученного кремнийорганического диамина изучали методом ИК спектроскопии (ИК Фурье-спектрометр ФСМ-1201). От-

несение полос поглощения проводили по [24, 25]. Исходные Смеси ЭД-20 и синтезированных продуктов готовили в конических колбочках при температуре 50°C с использованием магнитной мешалки. Адгезию лакокрасочных покрытий оценивали методом Х-надреза (ГОСТ 32702.2-2014, ISO 16276-2:2007) и методом отрыва грибков (ГОСТ 32299-2013 (ISO 4624:2002)). В последнем случае использовали механический адгезиметр «NOVOTEST АЦ-1». Для определения содержания гель-фракции в полученных образцах использовался метод экстракции (аппарат Сокслета).

Таблица 2. Свойства ОДМС марки XIAMETER PMX-0156 fluid

Наименование показателя	Показатель
Внешний вид	Прозрачная бесцв. жидкость
Содержание силанольных групп, %	2,5
Запах	Лёгкий
Точка кипения (760 мм. рт. ст.)	>35°C
Относительная плотность (вода=1)	0,975
Кинематическая вязкость	72 сСт при 25°C
Молекулярная масса	Данные отсутствуют *
* по нашим расчетным данным – около 680.	

В настоящей работе кремнийорганические диамины получены по двум методикам.

В рамках первой методики синтез осуществляли в колбе, снабженной капельной воронкой, магнитной мешалкой, воздушной баней, насадкой Вюрца, холодильником Либиха и приемной колбой. В реакционную колбу помещали 8,8 г АПТЭС, в капельную воронку - 27,2 г ОДМС. ОДМС прикапывали в течение 1 часа при температуре реакционной смеси 90°C и далее перемешивали в течение 1 часа при медленном повышении температуры до 140°C. Однако выделения этилового спирта, контролируемого по температуре паров (не более 45°C) и его наличие в приемной колбе, не зафиксировано. С целью удаления возможного присутствия спирта в реакционной смеси путем «выветривания» проводили её нагрев при перемешивании еще в течение 3 часов. Однако и после этого запах спирта сохранился. Таким образом был получен бесцветный прозрачный Продукт-1.

В рамках второй методики синтез проводили в открытой колбе и непрерывном барботаже азота в течение 1 часа при 90°C. Выделение этанола было зафиксировано органолептически, как и его наличие в полученном таким образом прозрачном Продукте-2 светло-желтого

цвета и, в сравнении с Продуктом-1, более вязким (что может быть связано с присутствием влаги в азоте).

Структуру исходных реагентов и конечного продукта оценивали методом ИК спектроскопии. Проведено сравнение полученного нами спектра АПТЭС с описанными спектрами γ -аминопропилтриэтоксисилана [26] и продукта АГМ-9 [27].

В ИК спектре поглощения нашего АПТЭС можно наблюдать широкую полосу в области $3700\text{-}3100\text{ см}^{-1}$ (рис. 1), что практически идентично данным [26]. В спектре АГМ-9 [27] наблюдали очень малой интенсивности полосу поглощения в интервале $3500\text{-}3200\text{ см}^{-1}$.

Наибольшая интенсивность поглощения области нашего спектра нечетко регистрируется при 3380 см^{-1} , в работе [26] – более четко при 3367 и 3296 см^{-1} и отнесенные к валентным колебаниям связей N–H в первичных аминах. По спектру АГМ-9 [27] никаких отнесений в обсуждаемой области спектра сделано не было из-за отсутствия каких-либо полос. Напротив, в структуре, отвердителя, полученного с использованием в качестве исходного сырья АГМ-9 [19], были обнаружены полосы при 3400 и 3300 см^{-1} , также отнесенные к амино-группе. В целом, результаты, полученные нами и в работах [26, 19], согласуются с общим подходом [24, 25].

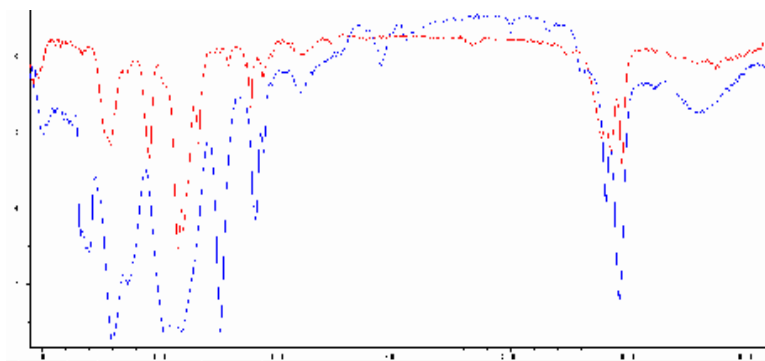


Рис. 1. ИК спектры АПТЭС OFS-6011 (красного цвета) и силанола РМХ-0156 (синего цвета)

В области $3040\text{-}2800$ имеются три четкие сильные полосы поглощения при 2978 , 2928 и 2885 см^{-1} (рис. 1), отвечающие соответственно антисимметричным валентным колебаниям C–H в CH_3 -группе, антисимметричным валентным колебаниям C–H в CH_2 -группе и симметричным валентным колебаниям C–H в CH_3 -группе.

В спектре силанола, в отличие от спектра АПТЭС, в этой же области больших волновых чисел (более 3000 см^{-1}) явно прописывается ши-

рокая полоса поглощения с максимумом около 3300 см^{-1} , что указывает на наличие в продукте силанольных групп.

Слабая полоса поглощения при 2354 см^{-1} (рис. 1), зафиксированная в спектре АПТЭС, отвечает поглощению CO_2 . Полосы поглощения при 2054 и 1945 см^{-1} в спектре силанола трудно связать со структурой приобретенного продукта, возможно, что это обертоны.

В области $1700\text{-}1500\text{ см}^{-1}$ спектра нашего АПТЭС (рис. 1) присутствует полоса с максимумом при 1603 см^{-1} , что, согласно [25], отвечает деформационным колебаниям N–H (1600 см^{-1}). В работах [26, 27] также сообщается о фиксировании в спектрах АПТЭС и АГМ-9 поглощений около 1600 см^{-1} с соответствующим отнесением. Эта полоса считается характеристической для деформационных колебаний N–H, в этой области почти отсутствует поглощение гидроксильной группы спиртов и фенолов [25]. Правда, эта же полоса присутствует и в спектре олигодиметилсилоксана с концевыми гидроксильными группами, что, в первом приближении, можно отнести на присутствие в нем замещенного бензола, например, толуола.

В обоих спектрах фиксируется полоса при 1444 см^{-1} . Для случая силанола это вполне закономерно, т.к. она обусловлена деформационными антисимметричными колебаниями C–H в группе CH_3 . Присутствие же данной полосы в спектре АПТЭС можно объяснить, предположив, что данный продукт, как и продукт АГМ-9 содержит β -изомер.

Заметное поглощение при 1390 см^{-1} в спектре АПТЭС отвечает деформационным колебаниям C–H в CH_2 -группах.

Присутствие полосы при 1414 см^{-1} в спектре силанола, возможно, также связано с наличием в структуре его молекул метильных групп, только у разных атомов кремния. Принимая во внимание интенсивность полос поглощения, можно предположить, что это поглощение метильных групп у атомов кремния в открытой цепи, а не атомов кремния, связанных с гидроксильными группами.

В отличие от АПТЭС, в спектре силанола присутствует интенсивная полоса поглощения при 1260 см^{-1} , что вполне закономерно, т.к. определяет наличие группировок $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$.

Если поглощение при 1198 см^{-1} можно отнести к наличию группировок Si–O–C, то область поглощения $1000\text{-}1150\text{ см}^{-1}$ определяется только группировками Si–O–Si и Si–O.

Полосы поглощения при 957 и 800 см^{-1} , на наш взгляд, определяет наличие связей Si–O–C и Si–C, а не наоборот, как это сделано в работе [27].

В ИК спектре синтезированного Продукта-1, в сравнении со спектром исходного силанола (рис. 2), почти отсутствует поглощение в

области 3600-3100 cm^{-1} , что указывает на их конверсию в процессе синтеза. Наблюдается также явное уменьшение интенсивности полос при поглощения при 1410 и в области около 690 cm^{-1} .

Отметим и тот факт, что после синтеза при температурах до 140°C не исчезла полоса поглощения при 1606 cm^{-1} (возможный растворитель не испарился, см. выше). Но произошло смещение поглощения в коротковолновую область спектра (1603 \rightarrow 1582 cm^{-1}). Вопрос относительно природы поглощения при 1600 cm^{-1} в спектре поглощения используемого нами олигодиметилсилоксана с концевыми гидроксильными группами остается открытым.

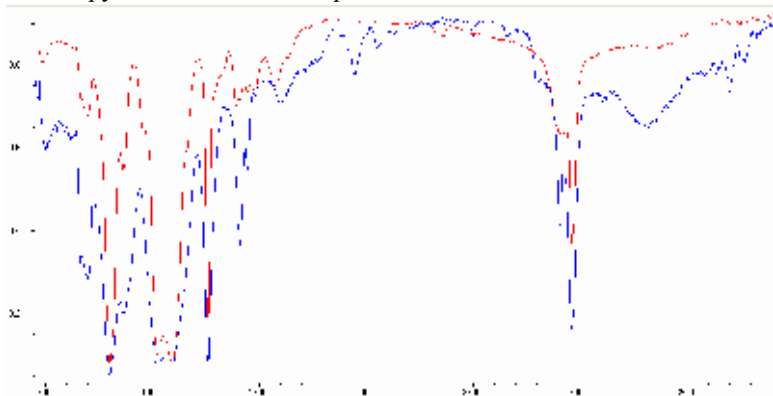
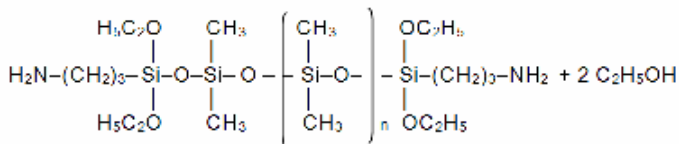
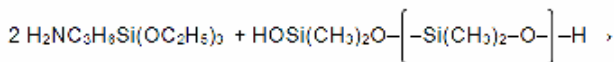


Рис. 2. ИК спектры силианола PMX-0156 (синего цвета) и Продукта-1 (красного цвета)

Условия получения Продукта-2 являются более мягкими, чем продукта Продукта-1, что нашло отражение в заметном широком поглощении в области 3700-3100 cm^{-1} . К этому выводу можно подойти, сравнив интенсивности полос поглощения обоих продуктов при 2967 и 3380 cm^{-1} .

Результаты анализа ИК спектров исходных и конечных продуктов указывают на возможность протекания при выбранных условия синтеза реакции:



Отсутствие в отгоне спирта мы связываем с взятыми малыми количествами исходных реагентов.

Синтезированные продукты апробированы в качестве модифицирующих агентов для смолы ЭД-20.

Расчетные соотношения между исходными компонентами в расчете на 10 г ЭД-20 представлены ниже:

Компонент	1	2	3
ЭД-20	10,00	10,00	10,00
Продукт-1	19,08	10,10	
Продукт-2			14,94

Композицию 1 готовили следующим образом. К нагретой до 50°C смоле добавляли Продукт-1, грубо перемешивали стеклянной палочкой и далее смешивали на магнитной мешалке с подогревом (50°C) в течение 30 минут. Наблюдали образование жидкой массы белого цвета, что указывает на несовместимость исходных компонентов. Далее смесь делили на две части, одну из которых отверждали при комнатных условиях (начало июня 2022 года), другую – в термощкафу при 80°C 30 минут. Спустя сутки пребывания на воздухе все композиции потеряли текучесть, но не отвердились. Произошло и частичное выделение Продукта-1 на поверхность с образованием прозрачной эластичной пленки, нижний слой сохранил белый цвет.

Композицию 2 готовили аналогичным образом и получены, в целом идентичные результаты. За исключением одного момента: верхний слой сохранил белый цвет, нижний же стал прозрачным. Налицо явный избыток кремнийорганического диамин в первом случае. Снижение доли Продукта-1 способствовало его распределению в массе ЭД-20 и получению эмульсии меньшей плотности.

Композицию 3 готовили аналогичным образом и получены, в целом идентичные результаты. За исключением двух моментов: более четкое разделение по слоям и визуально несколько большая прочность. Полученный результат свидетельствует о том, что Продукт-2 содержит свободный АПТЭС.

Дальнейшие исследования целесообразно было поставить с меньшим содержанием Продукта-1 и в сравнении с одним из известных отвердителей, например, отвердителем № 921 (табл. 3).

Таблица 3. Состав композиций

Композиция	ЭД-20	№ 921	Продукт-1
Композиция 4, г	10	5	
Композиция 5, г	10	4	1

Приготовленные композиции наносили шпателем на пластинки из стали 08пс и сразу же наклеивали грибки из стали ст.3. Результаты испытаний покрытий спустя 1 сутки отверждения при комнатной температуре представлены в табл. 4. Перед применением композиции не вакууммировали.

Таблица 4. Состав композиций

Наименование показателя	Композиция 4	Композиция 5
Прочность при отрыве грибка, МПа	1,9	1,5
Характер отрыва по границе раздела	сталь 08пс–ЛКП	ЛКП-грибок
Адгезия методом Х-надреза, баллы	0	1
Содержание гель-фракции (время отверждения 7 суток), %	81	63

Из анализа данных табл. 4 следует нецелесообразность частичной замены отвердителя « 921 на Продукт-1, однако различия в свойствах композиций 4 и 5 небольшое. Имеются веские основания для предположения о повышении качества лакокрасочных покрытий (ЛКП) в случае их отверждения при повышенных температурах.

Внешний вид толстых пленок, полученных розливом на полипропиленовую пленку явно указывает на несовместимость полученного Продукта-1 с ЭД-20 даже при соотношении 1:10 (рис. 3). Наряду с этим, установлено явное снижение вязкости композиции 4 и повышение эластичности покрытий, в сравнении с композицией 5.



Рис. 3. Внешний вид толстых пленок

Проведенные исследования указывают на возможность использования синтезированного кремнийорганического диамина (Продукта-1) для модификации эпоксидных лакокрасочных покрытий с целью повышения их эластичности.

Работа выполнена в рамках научного проекта «Лаборатория «умных» материалов и технологий», номер FSSM-2021-0013 Министерства науки и высшего образования Российской Федерации.

Список литературы

1. Кардашов Д.А. Синтетические клеи. Изд. 3-е, перераб. и доп. М.: Химия, 1976. 504 с.
2. Еселев А.Д., Бобылев В.А. Состояние и перспективы развития производства эпоксидных смол и отвердителей для клеев в России /Сайт: Химэкс Лимитед. – https://www.chimexltd.com/content/data/store/images/f_603_48892_1.pdf (дата обращения 06.06.2019).
3. Охрименко И.С., Верхоланцев В.В. Химия и технология пленкообразующих веществ: учебное пособие для вузов. Л.: Химия, 1978. 92с.
4. Финкельштейн М.И. Промышленное применение эпоксидных лакокрасочных материалов. Л.: Химия, 1983. 120 с.
5. Розенфельд И.Л., Рубинштейн Ф.И., Жигалова К.А. Защита металлов от коррозии лакокрасочными покрытиями. М.: Химия, 1987. 224 с.
6. Орлова О.В., Фомичева Т.Н. Технология лаков и красок. М.: Химия, 1990. 384 с.
7. Еселев А.Д., Бобылев В.А. Эпоксидные смолы и отвердители для производства лакокрасочных материалов /Сайт: Химэкс Лимитед. – http://www.chimexltd.com/content/data/store/images/f_603_48889_1.pdf (дата обращения 06.06.2022).
8. Дедюхин В.Г., Ставров В.П. Прессованные стеклопластики. М.: Химия, 1976. 272 с.
9. Шалун Г.Б., Сурженко Е.М. Слоистые пластики. М.: Химия, 1978. 232 с.
10. Основы технологии переработки пластмасс: учебник для вузов / С.В. Власов, Л.Б. Кандырин, В.Н. Кулезнев, А.В. Марков, И.Д. Симонов-Емельянов, П.В. Суриков, О.Б. Ушакова; под ред. В.Н. Кулезнёва и В.К. Гусева. М.: Химия, 2004. 600 с

11. Полимерные композиционные материалы: структура, свойства, технология: учеб. пособие / М.Л. Кербер, В.М. Виноградов, Г.С. Головкин, Ю.А. Горбаткина, В.К. Крыжановский, А.М. Куперман, И.Д. Симонов-Емельянов, В.И. Халиулин, В.А. Бунаков. – Под ред. Берлина А.А – СПб.: Профессия, 2008. – 560 с.
12. Кочнова Э.А., Жаворонок Е.С, Чалых А.Е. Эпоксидные смолы и отвердители: промышленные продукты. М.: ООО «ПЭЙНТ-Медиа», 2014. 200 с.
13. Аппрет 3-аминопропилтриэтоксисилан //Сайт ООО «Арсенал-Кама». – <https://www.arsenal-kama.ru/catalog/promyshlennaya-himiya/silany/appret-3-aminopropiltrietskisilan/> (дата обращения 08.06.2022).
14. 3-Аминопропилтриэтоксисилан //Сайт ООО «Максимус-Групп». – http://www.maximus-group1.ru/goods/325087993_aminopropiltri_etoxi_silan_agm_9 (дата обращения 08.06.2022).
15. 3-Триэтоксисилилпропиламин; АМЕО (АГМ-9) //Сайт компании «МАС Альбион». – <https://albionchem.ru/catalog/4376/> (дата обращения 08.06.2022).
16. 3-аминопропилтриэтоксисилан //Сайт компании Силиконовые материалы. – https://pentasever.ru/catalog/prochee/apprety/3_aminopropiltrietskisilan/ (дата обращения 08.06.2022).
17. 3-аминопропилтриэтоксисилан //Сайт ООО «Силан». – https://www.силан.рус/goods/68555102-katalizator_3_aminopropiltrietskisilan_massil_ameo_produkt_agm_9 (дата обращения 08.06.2022).
18. Асот 2 //Сайт ООО Компания «Кондор». - <https://www.компания-кондор.рф/asot-2/> (дата обращения 24.04. 2022).
19. Пат. РФ 2230068. МПК С07F 7/1, С08L 63/02. Кремнийорганические диамины в качестве отвердителей эпоксидных композиций / Гарипов Р.М., Квасов С.А., Лебедев Е.П., Какурина В.П., Дебердеев Т.Р. – Патентообладатель Гарипов Руслан Мирсаатович. – Заявл. 25.11.2002. – Опубл. 10.06.2004, Бюл. № 16. – Статус: прекратил действие 26.11.2004.
20. Силанол РМХ-0156. Техническая документация. – <https://www.dow.com/en-us/pdp.xiameter-pmx-0156-silanol-fluid.01806238z.html?productCatalogFlag=1#tech-content> (дата обращения 08.06.2022).
21. Силанол РМХ-0156. Техническая документация. – <https://www.univarsolutions.com/728960> (дата обращения 08.06.2022).

22. Аминопропилтриэтоксисилан OFS-6011. Техническая документация. – <https://www.dow.com/en-us/pdp.xiameter-ofs-6011-silane.02649659z.html?productCatalogFlag=1#tech-content> (дата обращения 08.06.2022).
23. Аминопропилтриэтоксисилан OFS-6011. Техническая документация. – <https://www.univarsolutions.com/710705> (дата обращения 08.06.2022).
24. Беллами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул. М.: Изд-во ин. лит., 1963. 590 с.
25. ИК спектры основных классов органических соединений. – М.: МГУ имени М.В. Ломоносова, 2012. – 55 с.
26. Любова Т.С. Новые фторсодержащие алкоксисиланы и материалы на их основе. Дисс. ... канд. хим. наук. / Т.С. Любова, ФГБОУ науки «Институт металлоорганической химии РАН». Нижний Новгород, 2015. 174 с.
27. Мостовой А.С. Разработка составов, технологии и определение свойств микро- и нанонаполненных эпоксидных композитов функционального назначения. Дисс. ...канд. техн. наук. / А.С. Мостовой, Саратовский гос. технический ун-т имени Гагарина Ю.А. Саратов, 2014. 149 с.

УДК 678.742.3:621.74.08

СВОЙСТВА СМЕСЕЙ МНОГОКРАТНОПЕРЕРАБОТАННЫХ ПОЛИПРОПИЛЕНОВ

Лобанов А.В.¹, Осипчик В.С.², Алексеев А.А. мл.³

¹Новомосковский институт РХТУ им. Д.И. Менделеева

²РХТУ им. Д.И. Менделеева

³ООО «ГарантПолимер»

nirhtu-pppm@mail.ru

Изучены свойства смесей полипропиленов марки PPG 1250-20, предварительно трижды переработанного литьем под давлением при 230°C, и марки PP H030 GP, предварительно 7-кратно гранулированного при 200°C. Соотношение между исходными компонентами PPG 1250-20/ PP H030 GP: 100/0, 75/25, 50/50, 25/75 и 0/100 по массе. Смесей перерабатывали литьем под давлением при 190°C в стандартные образцы толщиной 4 и 3 мм. При увеличении содержания PP H030 GP показатель текучести расплава смесей и удлинение при растяжении уменьшаются с отрицательным отклонением от аддитивных значений. Смесей 75/25 и 50/50 – материалы с комплексом изученных механических свойств первичного PPG 1250-20, а смеси 25/75 – материалы с комплексом механических свойств первичного PP H030 GP.

Ключевые слова: полипропилен, вторичный полипропилен, смеси полипропиленов, литье под давлением, свойства

PROPERTIES OF MIXES OF SECONDARY POLYPROPYLENES

Lobanov A.V.¹, Osipchik V.S.², Alekseev A.A. (jr)³,

¹Novomoskovsk Institute of D. Mendeleev University
of Chemical Technology, Russia

²Mendeleev University of Chemical Technology, Russia

³Limited Liability Company «GarantPolimer», Novomoskovsk, Russia

The properties of mixtures of polypropylenes of grade PPG 1250-20, preliminarily processed three times by injection molding at 230°C, and grade PP H030 GP, preliminarily 7-fold granulated at 200°C, were studied. The ratio between the original components PPG 1250-20 / PP H030 GP: 100/0, 75/25, 50/50, 25/75 and 0/100 by weight. The mixtures were processed by injection molding at 190°C into standard specimens 4 and 3 mm thick. With an increase in the content of PP H030 GP, the melt flow index of the mixtures and the tensile elongation decrease with a negative deviation from the additive values. Mixtures 75/25 and 50/50 are materials with a complex of studied mechanical properties of primary PPG 1250-20, and mixtures 25/75 are materials with a complex of mechanical properties of primary PP H030 GP.

Keywords: polypropylene, recycled polypropylene, polypropylene blends, injection molding, properties

ВВЕДЕНИЕ

Обычным способом переработки отходов пластмасс является его подмешивание к первичному сырью [1]. Однако в реальной практике это имеет место в производстве только изделий ответственного назначения. Широко практикуется непосредственная переработка дробленого сырья, иногда сырье гранулируется. Целесообразность последней операции определяется методом переработки и сыпучестью материала. Понятно, что в случае производства профильно-погонажных гранулирование является обязательной операцией. Негативные последствия переработки дробленого сырья литьем под давлением могут касаться только производительности и, как правило, только тонкостенных изделий.

Хорошо также известно, что в процессе многократной переработки свойства полимерного материала ухудшаются. Степень же деградации полимерного материала определяется его химической природой, составом, предысторией и непосредственно реализуемыми технологическими параметрами переработки на текущий момент [2-6].

Ранее нами изучены физико-механические особенности многократной переработки полипропилена (ПП) марки PPG 1250-20 литьем под давлением [7], ПП марки PP H030 GP методом экструзии давлением [8] и смесей дважды переработанного PPG 1250-20 с 5-кратнопереработанным PP H030 GP [9]. Представляло интерес исследование свойств смесей трижды переработанного литьем ПП марки PPG 1250-20 с 7-кратнопереработанным ПП марки PP H030 GP.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

В качестве исходного сырья использовали дробленые изделия «Решетка вентиляционная» (рис. 1) из PPG 1250-20 (ТУ 2211-008-50236110-2006) после трехкратной переработки литьем под давлением при 230°C (1250-ЗДР) и ПП марки PP H030 GP (ТУ 2211-001-76332549-2012) после семикратной грануляции (H030-7Г) при 200°C.



Рис. 1. Внешний вид изделия «Решетка вентиляционная»

Конкретными объектами исследований явились смеси, состав которых представлен в табл. 1

Табл. 1 Состав исходных смесей

Компонент	Внешний вид	Условное обозначение материала		
		СМ-4	СМ-5	СМ-6
1250-2ДР, третичный, %	частицы неправильной формы размером от 8 мм до 2 мм и менее («дроблёнка»)	75	50	25
Н030-5Г, %	гранулы	25	50	75

Исходные компоненты (табл. 1) смешивали на поддоне и далее перерабатывали литьем под давлением на термопластавтомате (ТПА) марки EM180V EASYMASTER. ТПА работал в автоматическом режиме без отвода узла впрыска.

На плиты ТПА крепили литьевую форму, обеспечивающую формование за один впрыск бруска *Б* с шириной и толщиной для образца № 1 по ГОСТ 19109-2017 и стандартной лопатки № 2 (*Л*) по ГОСТ 11262-2017.

Условия переработки смесей ПП: температура формы, сопла и по зонам пластикатора 15–190–190–180–170–160°C; давление литья 32 МПа; время впрыска 0,5 с; давление подпитки 20 МПа; время подпитки 16 с; время задержки пластикации 0,8 с; время охлаждения без давления 16 с; время цикла литья 40,4 с; частота вращения шнека 90 об/мин; давление пластикации 1 МПа.

Определяли следующие характеристики материалов: показатель текучести расплава (*ИТР*), предел текучести при растяжении (σ_{PT} , 50 мм/мин) и соответствующее ему относительное удлинение (ε_{PT} , по изменению расстояния между зажимами); прочность (σ_{PP}) и удлинение при разрыве (ε_{PP}); напряжение (σ_{XT}) и относительное удлинение (ε_{XT}), отвечающие началу холодного течения растягиваемого образца; формирование «шейки» при растяжении образцов (*Шейка ППЛ*); условную прочность при изгибе брусков при достижении величины прогиба 6 мм ($\sigma_{И-6}$); ударную вязкость по Шарпи без надреза (*a_{III}*) при +20 и минус 20°C; литьевую усадку по лопатке (*V_Л*) и бруску (*V_Б*). Свойства материалов оценивали, главным образом, в рамках требований соответствующих стандартов. Число перегибов лопаток (*ЧПЛ*) и брусков (*ЧПБ*): сущность испытаний заключалась в многократном перегибе

вручную стандартной лопатки и стандартного бруска так, как показано на рис. 2.

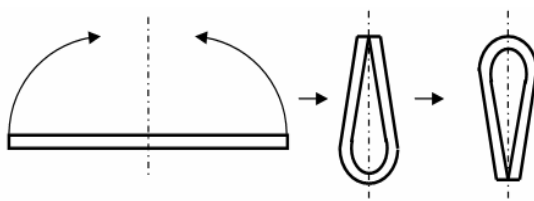


Рис. 2. Схема нагружения образцов при их многократном изгибе

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Свойства смесей трижды переработанного литьем под давлением (230°C) ПП литьевого назначения PPG 1250 и семикратно переработанного экструзией (200°C) ПП экструзионного назначения PP H030 GP, формируемые при их однократной переработке литьем под давлением при 190°C , представлены в табл. 2. Для сравнения в таблице представлены и свойства исходных PPG 1250 и PP H030 GP различной кратности предварительной переработки.

Из анализа представленных в табл. данных следует, что введение семикратно переработанного PP H030 в количестве 25 % в состав трижды переработанного PPG 1250 (композиция СМ-4) обеспечивает заметное снижение его текучести (почти в 1,8 раза), но некоторое повышение условной прочности при изгибе (на 7 %) и ударной вязкости по Шарпи без надреза при температуре минус 20°C (на 12 %). Комплекс механических свойств материала почти идентичен комплексу свойств первичного PPG 1250. Композиция СМ-4 является материалом литьевого назначения.

Введение трижды переработанного PPG 1250 в количестве 25 % в состав семикратно переработанного PP H030 GP существенно сказывается на повышении его текучести (почти в 1,5 раза) и некотором снижении ударопрочности при температуре минус 20°C (на 8 %). Другие свойства смеси СМ-6 и семикратно переработанного PP H030 GP одинаковы (поведение при растяжении, условная прочность при изгибе, поведение при многократном изгибе, ударная вязкость по Шарпи без надреза при плюс 20°C , литьевая усадка). Механические свойства материала отвечают таковым и для первичного PP H030 GP, за исключением ударной вязкости при минус 20°C (на 32 % меньше), и свойствам первичного PPG 1250. Достигаемой при этом текучести расплава недостаточно для отнесения получаемой смеси полипропиленов к материалам литьевого назначения.

Табл.2. Свойства исходных полипропиленов и их смесей

Показатель	PPG 1250-20		СМ-4	СМ-5	СМ-6	PP H030 GP	
Кратность переработки	1	3	1	1	1	7	1
ПТР (200 °С/2.16 кг), г/10 мин	14,5 ¹ 14,5 ²	17 ³ 17 ²	9,5 ²	6,2 ²	4,6 ²	2,9 ¹ 3,0 ²	2,4 ¹ 2,4 ²
σ_{PT} , МПа	33,7	34,1	33,2	33,5	34,0	34,3	34,5
ε_{PT} , %	12	11	12	13	14	11	12
<i>Шейка ПРЛ</i>	да	да	да	да	да	да	да
σ_{XT} , МПа	16,0	16,4	16,3	16,9	18,1	18,1	19,3
ε_{XT} , %	14-25	27	27	27	29	24	26
σ_{PP} , МПа	16,1	14,4	14,2	15,4	14,6	15,0	15,8
ε_{PP} , %	130-260	130-250	140	90	52	42	40
$\sigma_{И-6}$, МПа	35,9	34,3	36,8	37,8	38,1	37,5	39,0
<i>ЧПЛ</i>	> 30	> 30	> 30	> 30	> 30	> 30	> 30
<i>ЧПБ</i>	> 30	> 30	> 30	> 30	> 30	> 30	> 30
$a_{III, +20^{\circ}C}$ кДж/м ²	НР	НР	НР	НР	НР	НР	НР
$a_{III, -20^{\circ}C}$ кДж/м ²	18,0	15,1	16,9	17,9	20,2	22,0	29,8
$Y_{Б}$, %	1,2	0,9	0,9	0,9	0,9	1,1	1,1
$Y_{Л}$, %	1,8	1,3	1,4	1,4	1,4	1,7	1,7
Примечания: 1 – ПТР определяли с использованием гранул; 2 – ПТР определяли с использованием дробленых стандартных брусков; 3 – ПТР определяли с использованием дробленых изделий «Решетка вентиляционная».							

Уровень качества смеси СМ-5 средний между упомянутыми материалами (табл. 2). В определенной степени материал СМ-4 можно отнести к материалам литьевого назначения с комплексом механических свойств первичного PPG 1250.

ВЫВОДЫ

1. Смеси при содержании PP H030 GP до 50 % включительно – материалы литьевого назначения с комплексом механических свойств первичного PPG 1250-20;

2. смесь при содержании экструзионного компонента 75 % – материал не литьевого назначения с комплексом механических свойств

первичного РРГ 1250-20, но с пониженным относительным удлинением при разрыве, или с комплексом механических свойств первичного РР Н030 GR, но с пониженной ударной вязкостью при минус 20 °С; механические свойства смесей формируются по аддитивному закону, относительное удлинение при разрыве и показатель текучести расплава – с отрицательным отклонением от аддитивных значений.

Работа выполнена при финансовой поддержке «Фонда содействия развитию малых форм предприятий в научно-технической сфере», договор №90ГС1/6803.

Список литературы

1. Производство изделий из полимерных материалов /В.К. Крыжановский, М.Л. Кербер, В.В. Бурлов, А.Д. Паняматченко. Под ред. В.К. Крыжановского. СПб.: Профессия, 2008. 464 с.
2. Ла Мантия Фр. Вторичная переработка пластмасс. Пер. с англ. под ред. Г.Е. Заикова. СПб.: Профессия. 2006. 400 с.
3. Нгуен Минь Туан, Чалая Н.М., Осипчик В.С., Иванов А.Н., Жукова Т.В. Влияние многократной экструзии на свойства полипропилена, модифицированного органоглиной и малеинизированным полипропиленом // Пласт. массы, 2016. № 11-12. С. 57-62.
4. Любимов А.Г., Мануленко А.Ф., Прокопчук Н.Р. Изменение физико-механических характеристик полипропилена при многократной переработке. Материалы. Технологии. Инструменты. 2014. Т. 19. № 2. С. 50-53.
5. Kotiba Hamad, Mosab Kaseem, Fawaz Deri. Recycling of waste from polymer materials: An overview of the recent works. *Polymer Degradation and Stability*. 2013. V.98 N.12. P. 2801 - 2812. DOI: 10.1016/j.polyimdegstab.2013.09.025.
6. Aurrekoetxea J., Sarrionandia M.A., Urrutibeascoa I., Maspoch M.LI. Effects of recycling on the microstructure and the mechanical properties of isotactic polypropylene. *J. Materials Sci.* 2001. V. 36, N 11. P. 2607–2613. DOI:10.1023/A:1017983907260.
7. Лобанов А.В., Алексеев А.А. мл., Коробко Е.А., Алексеев А.А. Влияние кратности литья под давлением полипропилена на его свойства. Полипропилен литьевого назначения // Всерос. научно-техн. конференции «Проблемы науки». Материалы конференции. Ч. 1. Химия и хим. технология. – Новомосковск, ФГБОУ ВО РХТУ им. Д.И. Менделеева. Новомосковский институт (филиал), 2019. С.162-169.
8. Лобанов А.В., Алексеев А.А., Осипчик В.С., Чернышев И.Н. Влияние многократной экструзии полипропилена на его свойства

- // Всерос. научно-техн. конференции «Проблемы науки». Материалы конференции. Химия и хим. технология. – Новомосковск, ФГБОУ ВО РХТУ им. Д.И. Менделеева. Новомосковский институт (филиал), 2021. С. 34-43
9. Лобанов А.В., Алексеев А.А. мл., Коробко Е.А., Алексеев А.А. Свойства смесей вторичных полипропиленов // Всерос. научно-техн. конференции «Проблемы науки». Материалы конференции. Ч. 1. Химия и хим. технология. – Новомосковск, ФГБОУ ВО РХТУ им. Д.И. Менделеева. Новомосковский институт (филиал), 2019. С. 235-243.

УДК 541.13

**ФАКТОРЫ, ВЛИЯЮЩИЕ НА РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ТОКА И
ВЫХОД ПО ТОКУ В ТРЕХМЕРНЫХ ПОРОШКОВЫХ
КАТОДАХ**

Жиркова Ю.Н., Журавлев В.И.

Новомосковский институт РХТУ им. Д.И. Менделеева

Zhirkovynsk@rambler.ru

Исследованы факторы, влияющие на первичное, а также вторичное распределение тока в комбинированном катоде из порошковой части и стационарного токоподвода в виде днища электролизера. Обосновано применение модели первичного распределения тока, учитывающего геометрический фактор и соотношение эффективных электропроводностей жидкой фазы (электролита) и твердой фазы (порошка). Показано, что наиболее интересной для порошкового электрода является дискретная модель распределения тока. Интегральная модель, а также вклад поляризационного сопротивления практически мало влияют на характер распределения тока. Рассчитаны коэффициенты распределения тока по всем дискретным уровням катода в начале и конце процесса электрохимического плакирования алюминиевого порошка никелем при получении композитов, содержащих до 80 масс.% никеля. Рассмотрены зависимости выхода по току никеля от плотности тока при электролитическом одностадийном получении термореагирующих алюмо–никелевых композитов на разных стадиях электролиза. Обоснованы плотности тока на разных стадиях электролиза.

Ключевые слова: композитные порошки, электрохимическое плакирование, алюминий, никель, распределение тока, электропроводность, дискретная модель, выход по току никеля.

**FACTORS AFFECTING CURRENT DISTRIBUTION
AND CURRENT EFFICIENCY IN THREE-DIMENSIONAL
POWDER CATHODES**

Zhirkova Y.N., Zhuravlev V.I.

Novomoskovsk Institute of D. Mendeleev University
of Chemical Technology of Russia

The factors influencing the primary and secondary current distribution in the combined cathode from the powder part and the stationary current supply in the form of the bottom of the cell are studied. The application of the primary current distribution model, which takes into account the geometric factor and the ratio of the effective electrical conductivities of the

liquid phase (electrolyte) and the solid phase (powder), is justified. It is shown that the discrete model of current distribution is the most interesting for the powder electrode. The integral model, as well as the contribution of the polarization resistance, practically have little effect on the nature of the current distribution. The coefficients of current distribution over all discrete levels of the cathode at the beginning and end of the process of electrochemical cladding of aluminum powder with nickel during the preparation of composites containing up to 80 wt.% nickel are calculated. The dependences of the current efficiency of nickel on the current density in the electrolytic one-stage production of thermosetting aluminum–nickel composites at different stages of electrolysis are considered. The current densities at different stages of electrolysis are substantiated.

Keywords: composite powders, electrochemical cladding, aluminum, nickel, current distribution, electrical conductivity, discrete model, nickel current efficiency.

Методом электрохимического плакирования получают различные композитные (двухслойные) порошки как для изготовления изделий методами порошковой металлургии, так и для целей напыления покрытий разными методами – плазменным или газопламенным [1,2].

Для более простого и мобильного оборудования технологии газопламенного напыления могут применяться только терморреагирующие композитные порошки. К таким в первую очередь относятся алюмоникелевые композитные порошки (АНКП) с различным содержанием никеля. Состав таких терморреагирующих порошков коррелирует с составом интерметаллических соединений (ИМС) на диаграмме состояния Al-Ni [3]. Экзотермический эффект в таких композициях проявляется за счет гетерогенного растворения никеля ($t_{пл} = 1453^{\circ}\text{C}$) в предварительно расплавленном алюминии ($t_{пл} = 660^{\circ}\text{C}$). Тепловой эффект реализуется за счет энергии Гиббса сплавообразования в условиях повышения температуры.

Очевидно, что оптимальное протекание таких реакций может реализоваться при максимальной контактной поверхности алюминия и никеля. В настоящее время такие условия достигаются двумя методами: реакционного механического легирования (РМЛ) из исходных алюминиевого и никелевого (85-95 масс.%) порошков [4].

Наиболее перспективен, по нашему мнению, метод нанесения заданного количества никеля на исходный алюминиевый порошок электролизом, т.е. электрохимическое плакирование. Обоснование приведено в работе [5].

Технология осаждения электролитического никеля на алюминиевую поверхность реализуется в практической гальванотехнике. Однако, высокая дисперсность алюминиевого порошка (размер частиц 80 ± 15 мкм, удельная поверхность по результатам расчета составляет $S_m = 870 \text{ см}^2/\text{г}$, а $S_v = 500 \text{ см}^2/\text{см}^3$) требует учета специфических особенностей порошка алюминия. Главной является постоянное присутствие оксидной пленки Al_2O_3 на поверхности алюминия. При его «активации» проявляется высокая электроотрицательность этого металла, $E_{\text{Al}^{3+}/\text{Al}}^0 = -1,66 \text{ В}$, при том, что для никеля $E_{\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}}^0 = -0,25 \text{ В}$. Такое соотношение обеспечивает активную цементацию порошком никеля. При перемешивании слабосцепленный порошок никеля не удерживается на поверхности алюминия. Из-за этого возможность электроосаждения никеля на частицы алюминиевого порошка обеспечивается проведением процесса предварительной обработки (ПО) для регулируемой пассивации методом химического полирования. Очевидно, что электропроводность порошкового слоя катода должна сильно уменьшиться.

При этом известно, что распределение тока в многоэлементных порошковых катодах определяется соотношением эффективных удельных электропроводностей твердой фазы (порошка) - $\tilde{\chi}_{\text{п}}$ и жидкой фазы (электролита) - $\tilde{\chi}_{\text{эл}}$ [6,7]. Наиболее типичным для электрохимического плакирования различных металлических порошков является условие $\tilde{\chi}_{\text{п}} \gg \tilde{\chi}_{\text{эл}}$, что не вызывает проблем с организацией процесса, т.к. электролиз протекает на поверхности загрузки порошка, например, покрытие вольфрамовых и ренийевых порошков никелем или медью [8].

При никелировании алюминиевого порошка в насыпном электролизере с периодическим перемешиванием одним из главных вопросов является обоснование и выбор габаритного тока электролизера ($I_{\text{Г}}$). За $I_{\text{Г}}$ принимаем силу тока, приходящуюся на единицу геометрической поверхности токопроводящего днища. Никелевый анод располагается параллельно фронтальной поверхности порошка. Таким образом, катод рассматривается как комбинированный электрод с подвижной объемнопористой многоэлементной порошковой составляющей (МОПЭ) и стационарной составляющей - токоподводом.

Для выбора токовой нагрузки при организации процесса электроосаждения никеля на частицы алюминиевого порошка принципиальное значение имеют данные о первичном распределении тока в объеме трехмерного порошкового катода. Первичное распределение тока по высоте МОПЭ от токопровода ($L=0$) до фронтальной поверхности

(L), обращенной к аноду, определяется соотношением эффективных электропроводностей электролита в порах МОПЭ $\tilde{\chi}_{эл}$ и порошка $\tilde{\chi}_{п}$.

Рассматриваемый в настоящей работе трехмерный электрод представляет из себя алюминиевый порошок с размером зерен 80 ± 15 мкм, засыпанный в цилиндрический электролизер на титановое токоведущее дно того же диаметра, что и электролизер. Периодическое перемешивание порошка механической мешалкой обеспечивает равновесное пребывание каждого зерна порошковой части катода в любой точке объема по высоте порошкового электрода за время электролиза, а так же выравнивание концентрации электролита в его порах. Число оборотов мешалки (ω) подобрано экспериментально и равно $\omega = 8$ об./мин.

Для качественной и количественной оценки первичного распределения тока в МОПЭ в процессе электроосаждения никеля экспериментально определены величины эффективных электропроводностей порошков $\tilde{\chi}_{п}$, содержащих 0÷80 масс % никеля и электролита никелирования $\tilde{\chi}_{эл}$, с учетом объемной пористости МОПЭ. Порошок рассматривали как пористую диафрагму с объемной пористостью (π) и коэффициентом извилистости пор (β):

$$\tilde{\chi}_{эл} = \chi_{эл} \cdot \pi \cdot \beta^{-2} \quad (1)$$

Для электроосаждения никеля выбран электролит состава [9]: $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ –300; $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ –50; HNO_3 –35; г/л, pH=4,5÷5,5 при T=50°C. Общая концентрация $\text{Ni}^{2+} = 1,1$ моль/л. Полагая возможное снижение концентрации разряжающихся ионов Ni^{2+} в объеме пор МОПЭ при электролизе, удельную χ_s и эффективную $\bar{\chi}_s$ электропроводность электролита никелирования определяли при изменении содержания Ni^{2+} от 1,1 до 0,5 моль/л. Величины $\bar{\chi}_s$ электролита никелирования при 50°C измерены экспериментально и приведены в табл.1.

По данным табл.1 показатели пористости постоянны и свидетельствуют о надежности измерений. Коэффициент извилистости пор $\beta = 1,28$. Результаты измерений удельной электропроводности порошков Al и АНКП с различным содержанием никеля приведены в табл. 2.

При сравнении величин эффективных электропроводностей порошков ($\tilde{\chi}_{п}$), содержащих 0÷80 масс % никеля и электролита никелирования ($\tilde{\chi}_{эл}$), с учетом объемной пористости МОПЭ, видно, что при приближении к АНКП с 10 масс.% Ni удельные электропроводности $\tilde{\chi}_{п}$ и $\tilde{\chi}_{эл}$ сближаются.

Таблица 1. Значения χ_0 и $\bar{\chi}_0$ электролита никелирования

$C_{Ni^{2+}}$ в электролите, моль/л	β^2/η	$\chi_0, \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$,	$\bar{\chi}_0, \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$,
1,1	3,3	$5,95 \cdot 10^{-2}$	$1,8 \cdot 10^{-2}$
1,0	3,3	$5,9 \cdot 10^{-2}$	$1,8 \cdot 10^{-2}$
0,9	3,2	$5,8 \cdot 10^{-2}$	$1,8 \cdot 10^{-2}$
0,7	3,35	$5,7 \cdot 10^{-2}$	$1,7 \cdot 10^{-2}$
0,5	3,4	$5,1 \cdot 10^{-2}$	$1,5 \cdot 10^{-2}$

Таблица 2. Значения $\bar{\chi}_n$ в зависимости от содержания никеля в АНКП при 50°C.

Состав АНКП	$\bar{\chi}_n, \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$
100 масс. % А1 после ПО	$0,702 \cdot 10^{-4}$
5 масс. % Ni	$1,75 \cdot 10^{-4}$
10 масс. % Ni	$7,02 \cdot 10^{-2}$
20 масс. % Ni	17,85
40 масс. % Ni	30,11
60 масс. % Ni	70,28
80 масс. % Ni	101,87
100 масс. % Ni	105,26

Для оценки первичного распределения габаритного тока (I_r) в объеме трехмерного электрода по дискретной модели примем следующие допущения: диаметр фронтальной плоскости МОПЭ многократно больше его высоты (l). При этом изменение катодной плотности тока проявляется только по высоте слоя порошка. Высота МОПЭ определяется загрузкой на 1 см^2 токоведущего дна.

Разобьем трехмерный электрод по высоте на N элементарных объемов (V_j), с учетом дискретности сопротивления по высоте слоя, ограниченного плоскостями, параллельными фронтальной по его высоте H . За шаг разбиения примем толщину монослоя порошка (Φ) ($80+15 \text{ мкм}$). Тогда N - число рассматриваемых параллельно включенных цепей сопротивлений, составит H/Φ . Для случая $H = 6 \text{ мм}$ число монослоев (n) при $C_{Ni} = 0\%$ составит $n = 75$.

Дискретность электропроводности порошка имеет место при контакте зерен своими оксидными слоями, что актуально для АНКП при $C_{Ni} = 0-20 \text{ масс.}\%$. При $C_{Ni} = 20 - 80 \text{ масс.}\%$ электропроводность обеспечивается никелевым покрытием и изменяется монотонно по вы-

соте. Однако, дискретная модель, как наиболее удобная, пригодна для порошков разных составов. Электрохимический процесс может протекать на каждом из монослоев ($n = 75$) и токоведущем дне, т.е. $n' = 76$ слоев.

При протекании процесса электролиза на j слое (n_j) ток проходит путь от дна $n=0$ до n_j по порошку, а на пути $(75n - j \cdot n)$ – по электролиту в порах порошка. Таким образом сопротивление любой j -той цепи запишется как

$$R_j = R_{n_j} + R_{эл_j} \quad (2)$$

При этом на пути тока по порошку на участке, равном $ln_j = \Phi \cdot n_j$ сопротивление равно:

$$R_{n_j} = \Phi \cdot n_j / \tilde{\chi}_{\pi} = l_j / \tilde{\chi}_{эл} \quad (3)$$

Оставшийся путь ток проходит по электролиту

$$H - l_j = N - n_j \cdot \Phi \quad (4)$$

$$R_{эл_j} = \{(N - n_j) \cdot \Phi\} / \tilde{\chi}_{эл} = \{H - l_j\} / \tilde{\chi}_{эл} \quad (5)$$

$$R_j = \{ \Phi \cdot n_j \} / \tilde{\chi}_{эл} + \{(N - n_j) \Phi\} / \tilde{\chi}_{эл} = \{ l_j \} / \tilde{\chi}_{\pi} + \{H - l_j\} / \tilde{\chi}_{эл} \quad (6)$$

На токоподводе и на фронте:

$$R_{\pi} = \Phi \cdot N / \tilde{\chi}_{эл} = H / \tilde{\chi}_{эл}; \quad R_{\phi} = \Phi \cdot N / \tilde{\chi}_{\pi} = H / \tilde{\chi}_{\pi}; \quad (7)$$

Сопротивление комбинированного катода из $N+1$ параллельно включенных цепей ($R_{об}$) запишется:

$$\frac{1}{R_{об}} = \sum_{j=1}^{n+1} \frac{1}{R_j}; \quad R = \left[\sum_{j=1}^{n+1} \frac{1}{R_j} \right]^{-1} \quad (8)$$

Произведен расчет коэффициента распределения габаритного тока (K_j) на любом из j – уровней проведен расчет K_j с использованием уравнений (5, 6, 7). При параллельном соединении напряжение для всех цепей постоянно – U , V .

Следовательно,

$$I_r = U/R_{об}; \quad I_j = U/R_j \quad (9)$$

При этом

$$K_j = I_j/I_r = R_{об}/R_j \quad (10)$$

$$K_{\pi} = R_{об}/R_{\pi} \quad (11)$$

При расчете по интегральной модели сопротивление как для электролита, так и для порошка меняется монотонно. Разбиение осуществляется по слоям через dH (т.е. большее количество слоев). Очевидно, что если N растет на порядки, а R_j порошка и R_j электролита остаются постоянными, то $R_{об}$ уменьшается, а R_j каждого из слоев постоянно. В итоге коэффициент распределения габаритного тока по диф-

ференциальной модели (K_{jd}) на фронте и токоподводе возрастают как видно из табл. 3.

Таблица 3. Расчет коэффициентов первичного распределения тока (K') в комбинированном МОПЭ по дискретной (Kd') и интегральной модели (Ku').

С Ni в АНКП, масс %	Дискретная модель		Интегральная модель	
	Kd' токоподвод	Kd' порошок	Ku' токоподвод	Ku' порошок
0	0,45	0,55	0,37*	0,63*
5	0,25	0,75	0,2*	0,8*
10	0,007	0,993	0,006*	0,994*
20	0,0007	0,9993	0,0009	0,9991
40	0,0005	0,9995	0,0006	0,9994
60	0,0003	0,9997	0,0003	0,9997
80	0,0002	0,9998	0,0002	0,9998
100	0,0002	0,9998	0,0002	0,9998

*) Дискретная модель применима до С Ni \approx 20 масс.%. Интегральная модель применима наряду с дискретной при С Ni > 20 масс.%.

Вторичное распределение тока учитывает также поляризационное сопротивление при протекании электролиза. Для идеально поляризуемого никеля в области малых плотностей тока выделения никеля перенапряжение изменяется мало, что дает основания считать вклад $R_{э.х.}$ одинаковым и небольшим по всем слоям.

За счет большой величины $\Delta E/\Delta I$ на токоподводе, вероятно, происходит небольшое перераспределение I с токоподвода на 1-й монослой порошка. Для покрытого никелем порошка вторичное распределение вероятно близко к первичному [9]. Следует отметить, что расчеты K распределения тока приведены при условии постоянства H , N , Φ при любых С Ni в АНКП. Реально в цилиндрическом электролизере геометрические параметры, т.ч. N слоев, изменяются с увеличением С Ni в АНКП до 80 масс. %. При содержании С Ni в АНКП - 0⁽¹⁾, 50⁽²⁾, 80⁽³⁾ масс.% геометрические параметры МОПЭ изменяются: $H^1 = 6$ мм; $H^2 = 7,8$ мм; $H^3 = 13,2$ мм, объем порошка на 1 см² площади токоподвода (дна) $V = 0,6; 0,76$ и $1,32$ см³ соответственно. Количество слоев N – количество разбиений по высоте в дискретной модели. Коэффициенты распределения должны уменьшиться с ростом количества параллельных цепей.

Для ведения процесса принципиально важен расчет K на начальной стадии процесса (при С Ni = 0%, когда порошковая часть катода – ис-

ходный алюминиевый порошок) для оценки доли тока I_{Γ} приходящейся на слой порошка. Опытным путем в начальных условиях ($H=6$ мм; $\omega = 8$ об/мин в выбранном электролите никелирования установили $I_{\Gamma} = 20$ мА/см². Более высокие I_{Γ} на начальной стадии приводят к защелачиванию прикатодного слоя с образованием у дна $Ni(OH)_2$. Увеличение скорости перемешивания вызывает взмучивание порошка. Таким образом, важная величина K для 1-го монослоя составляет

$$I_{j1} = I_{\Gamma} * K_{j1} \quad (12)$$

По данным табл. 3 видно, что основная доля тока приходится на дно, которое быстро покрывается слоем никеля. Доля тока на 1-й слой порошка (из-за контактного сопротивления в слое оксида) резко уменьшается до 0,012 и медленно растет до достижения $C_{Ni} = 10$ масс. %.

На распределение по металлу для никеля оказывает существенное влияние зависимость выхода по току (BT_{Ni}) от величины катодной плотности тока (i_k).

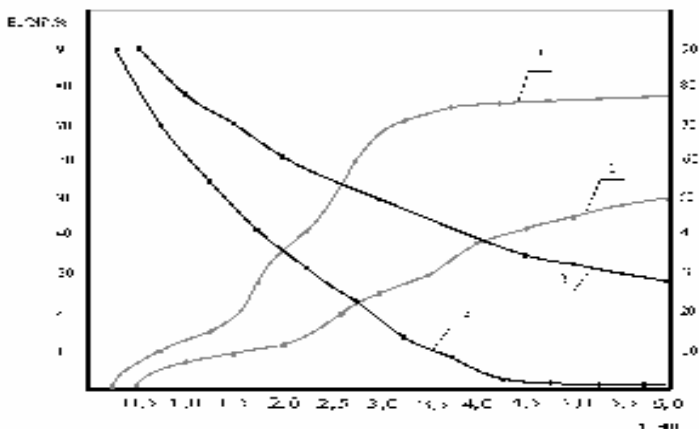


Рис. 1. Зависимость BT_{Ni} от времени электролиза
 1, 1' – BT_{Ni} на порошок; 1', 2' – BT_{Ni} за промежутки времени ;
 2, 2' – BT_{Ni} на токоподвод.

Величины BT_{Ni} измерены при 50°С на компактных никелевых образцах в интервале $i_k = 0,1 - 20$ мА/см². Показано, что при $i_k = 0,1; 0,3; 3,0$ мА/см² BT_{Ni} растет практически линейно и составляет 20, 35 и 80% соответственно. Далее вплоть до $i_k = 20$ мА/см² BT_{Ni} слабо изменяется с 88% до 96% .

С учетом того, что K_{j1} для первого слоя порошка достигает 0,05 – 0,08, величина $I_1 = (1 - 1,6) \text{ мА/см}^2$, при этом $ВТ_{Ni}$ может составлять 20-30%. Это свидетельствует о малой интенсивности процесса никелирования порошка в начале процесса электролиза.

Проведен опыт по изучению выхода по току никеля на предварительно подготовленный порошок и токоподвод при электролизе в течение 6 часов с $I_{г} = 20 \text{ мА/см}^2$ в выбранном электролите при 50°C . Определяли общий $ВТ_{Ni}$ на порошок $ВТ_{Ni п}$ и токоподвод $ВТ_{Ni тп}$, а также дифференциальный – за определенные промежутки времени $\Delta\tau = \tau_2 - \tau_1$. Результаты измерений и расчетов приведены на рис.

Изменение $ВТ_{Ni}$ на порошок (целевой процесс) очень мало в начальный промежуток времени, пока не пройдет покрытие большей части зерен алюминия. При переходе на фронт максимума тока, $ВТ_{Ni}$ на порошок возрастает, т.к. практически весь процесс локализован на фронтальной поверхности ($I_{ф} = 19 \text{ мА/см}^2$, $ВТ_{Ni}$ на порошок = 96%). Следовательно ограничительной стадией является начальная, что требует поиска вариантов по ее интенсификации.

Работа выполнена при поддержке Гранта Правительства Тульской области № ДС/266 от 25.10.21 г.

Список литературы

1. Порошковая металлургия и напыленные покрытия / Под ред. Б.С. Митина. М.: Металлургия. 1987. - 792 с.
2. Ю.С. Борисов, Ю.А. Сидоренко, В.Р. Калиновский и др. Защитные покрытия на металлах. Киев: Наукова думка. 1981. - 91 с.
3. Диаграммы состояния двойных металлических систем: Справочник: В 3 т.: Т.1 / Под общ. ред. Н.П. Лякишева. — М.: Машиностроение, 1996. – 992 с.
4. Albert I.Begunov, Mikhail P.Kuz'min, Thermodynamic stability Intermetallic Compounds in Technical Alluminun//Journal of Syberia Federal University Engineering and Technologies.-2014.-Т.2,7.-С.132-137
5. Ловшенко Ф.Г., Ловшенко Г.Ф., Федосенко А.С. Структура фазовый состав и свойства газотермических покрытий из механически легированных терморреагирующих композиционных порошков системы «Ni-Al1» // Литье и металлургия.-2005.-2(79).- С.139-148.
6. Жиркова Ю.Н., Волкович А.В., Журавлев В.И.// Металлургия легких и тугоплавких металлов / Материалы Междунар. науч.-техн. конф. (28-29 нояб. 2008)-Екатеринбург: УГТУ-УПИ,2008/- С.256-261
7. Жиркова Ю.Н., Волкович А.В., Рязанцев Р.В., Курвякова Л.М. Электролитическое плакирование медью ренийевых и вольфрамовых порошков// Современные электрохимические технологии в

- машиностроении/ Матер.V Международ. н.-практич. семинара.- Иваново: ИГХТУ:-2005.-С.341-344
8. Особенности электроосаждения никеля на трехмерный электрод из алюминиевого порошка / Ю. Н. Жиркова, В. И. Журавлев, В. М. Помогаев. // Матер. Науч.-техн. конф. НИ РХТУ им. Д.И. Менделеева, Новомосковск, 9-13 дек. 1996 г. /НИ РХТУ им. Д.И. Менделеева. - Новомосковск. - 1998. - **Ч. 1.** - С. 98-99. - Деп. в ВИНТИ 5.02.1998, № 331
 9. Маслий А.И., Поддубный Н.П. Оптимизация работы многослойного пористого электрода за счёт неодинаковой электропроводности слоёв. Электрохимия. – 1993. – т.29, №9. – с.1166-1168
 10. Сравнение эффективности работы пористых электродов с постоянной и переменной электропроводностью твёрдой фазы. / А.И. Маслий, Н.Т. Поддубный, А.Ж. Медведев, А.В. Панасенко. Электрохимия – 1995. – т.31-№5-с.526-528
 11. Шваб Н.А., Агужен А.Я. Влияние эффективных электропроводностей раствора и дисперсной фазы псевдооживленного электрода на его поляризацию. Укр. хим. журн. – 1987, - №2, вып.9, с.19-24
 12. Математическое моделирование электрохимических процессов в проточных трехмерных электродах / В. К. Варенцов, А. Н. Кошев // Известия СО АН СССР. Сер. химических наук. – 1988. – № 17. – С. 117–125.
 13. Экспериментальное изучение распределения поляризации по глубине проточных объёмно-пористых электродов из углеродных волокнистых материалов при электроосаждении металлов / Жеребилов А.Ф., Варенцов В.К. // Изв. Со АН СССР, Сер. хим. наук. – 1987, - №2, вып. 9. – с. 19-24
 14. Жиркова Ю.Н., Журавлев В.И., Волкович А.В. Факторы влияющие на нестационарность режима электролитического никелирования алюминиевого порошка/ Физическая химия и электрохимия: Межвузовский сб. науч. тр./Под ред.А.В. Волковича;РХТУ им. Д.И.Менделеева, Новомосковский институт.Новомосковск.1999.- С.21-27
 15. Оценка распределения тока в трехмерном многоэлементном электроде / Ю. Н. Жиркова, В. И. Журавлев, В. М. Помогаев. - // Матер. Науч.-техн. конф. НИ РХТУ им. Д.И. Менделеева, Новомосковск, 9-13 дек. 1996 г. /НИ РХТУ им. Д.И. Менделеева. - Новомосковск. - 1998. - Ч. 1. - С. 96-97. - Деп. в ВИНТИ 5.02.1998, № 331
 16. Жиркова Ю.Н., Журавлев В.И., Волкович А.В. Распределение плотности тока и поляризации на алюминий-никелевом порошко-

- вом катоде, при электроосаждении никеля // Изв: вузов: Химия и хим.технология.-2009.-Т.52.-№6.-С.63-66.
17. Ю. Д. Гамбург Гальванические покрытия.Справочник по применению М:Техносфера, 2006г- · 216с.
 18. Анализ математических моделей и теория распределения поляризации проточных объемно-пористых электродов / А. Н. Кошев, В. К. Варенцов, М. А. Чиркина // Физикохимия поверхности и защита материалов. – 2009. – № 4. – С. 441–448.
 19. Даниэль – Бек В.С. К вопросу о поляризации пористых электродов. – Электрохимия. – 1966. –т.2, вып.6. – с.672
 20. Жиркова Ю.Н., Журавлев В.И., Волкович А.В. Моделирование распределения тока в насыпном порошковом катоде.// Математ.методы в технике и технологиях: Сб.трудов. ММТТ-20. Тр.международной научной конференции. Ярославль: Гос.технич.ун-т.-2007.-Т.5.-С.287-288.

УДК 541.1

**ВЫБОР РАСТВОРОВ И РЕЖИМОВ ДЛЯ ПОДГОТОВКИ
АЛЮМИНЕВОГО ПОРОШКА К НИКЕЛИРОВАНИЮ
И РАСХОД ИХ КОМПОНЕНТОВ**

Жиркова Ю.Н., Журавлев В.И.

Новомосковский институт РХТУ им. Д.И. Менделеева

Zhirkovynsk @ Rambler.ru

Рассмотрены растворы для химического и электрохимического метода анодной обработки алюминиевого порошка для последующего электрохимического никелирования. Наиболее подходящими для последующего никелирования приняты растворы содержащие H_3PO_4 , H_2SO_4 , CrO_3 . Установлено, что как в электрохимическом методе анодной обработки, так и в химической процессе протекают по химическому механизму, т.к ток практически не проходит по оксидированному порошку. Соотношения скоростей пассивации и растворения оксидов Al_2O_3 определяется соотношением концентрацией CrO_3 и концентрацией кислот, а также температурой процесса. Исследованы показатели расхода компонентов, в первую очередь CrO_3 , а также H_3PO_4 и H_2SO_4 , показаны количественные характеристики устойчивой работы растворов до корректировок. Определено количество циклов обработки с учетом соотношения массы порошка и объема электролита. Предложен оптимальный состав раствора химической обработки, обеспечивающий осаждение никеля из сернокислого электролита.

Ключевые слова: алюминиевый порошок, растворы, ортофосфорная кислота, серная кислота, хромовый ангидрид, пассивация, оксиды алюминия, расход компонентов, химическое полирование.

**SELECTION OF SOLUTIONS AND MODES FOR THE
PREPARATION OF ALUMINUM POWDER FOR NICKEL PLATE
AND CONSUMPTION OF THEIR COMPONENTS**

Zhirkova Y.N., Zhuravlev V.I.

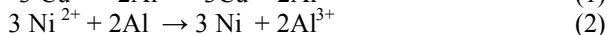
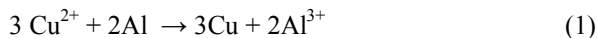
Novomoskovsk Institute of D. Mendeleev University
of Chemical Technology of Russia

Solutions for the chemical and electrochemical method of anodic treatment (polishing) of aluminum powder for subsequent electrochemical nickel plating are considered. Solutions containing H_3PO_4 , H_2SO_4 , CrO_3 are the most suitable for subsequent nickel plating. It has been established that both in the electrochemical method of anodic treatment and in the chemical process flow by a chemical mechanism, because the current practically does

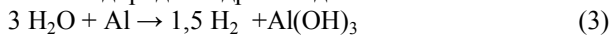
not pass through the oxidized powder. The ratio of the rates of passivation and dissolution of Al_2O_3 oxides is determined by the ratio of the concentration of CrO_3 and the concentration of acids, as well as the temperature of the process. The indicators of the consumption of components, primarily CrO_3 , as well as H_3PO_4 and H_2SO_4 , are studied, quantitative characteristics of the stable operation of solutions before adjustments are shown. The number of treatment cycles is determined taking into account the ratio of powder mass and electrolyte volume. The optimal composition of the chemical treatment solution is proposed, which ensures the deposition of nickel from the electrolyte of the water.

Key words: aluminum powder, solutions, phosphoric acid, sulfuric acid, chromium anhydride, passivation, aluminum oxides, component consumption, chemical polishing.

Композитные порошки из разных металлов в основном применяются в технологиях порошковой металлургии и нанесения покрытий [1,2]. Напыление порошков, применяемое как метод восстановления деталей, защиты от коррозии проводится как плазменным методом (при этом возможно использование всех порошков и порошковых композитов), так и газотермическим с использованием термореагирующих алюмо-никелевых композитных порошков АНКП. Широкая область применения, спектр особых характеристик за счет изменения содержания никеля вплоть до 80 масс.%, делает такие порошки наиболее интересными и важными среди других термореагирующих композиционных порошков. Следует отметить общее требование к композитным порошкам, которое ограничивает или не допускает присутствие других металлов или химических веществ, поскольку они, как правило, изменяют физико-химические характеристики напыленных покрытий, например, из АНКП. Среди покрываемых металлов выделяют активно образующие оксиды в условиях контакта с атмосферой воздуха, пресной водой. Поверхности таких металлов быстро, окисляются. Например, алюминий и его сплавы образуют Al_2O_3 , титан и его сплавы – TiO_2 . При осаждении ряда электроположительных цветных металлов (например, Ni, Cu, стандартные потенциалы которых $E^{\circ}_{Ni^{2+}/Ni} = -0,25V$, $E^{\circ}_{Cu^{2+}/Cu} = +0,345V$) на поверхности чистого Al, имеющего стандартный потенциал $E^{\circ}_{Al^{3+}/Al} = -1,662V$, протекают цементационные реакции вытеснения:



Кроме этого выделяется водород и гидроксид алюминия:



Для одностадийного электролитического осаждения никеля без промежуточных слоев других металлов, помимо электролитов для непосредственного никелирования алюминия и его сплавов, выбрали ПО алюминиевых деталей методами их анодного или химического оксидирования (или полирования) [3-7]. Такая обработка прежде всего исключает присутствие других металлов и дает удовлетворительную адгезию никеля к поверхности. Пассивация алюминия пленкой Al_2O_3 , близкой к барьерной, предотвращает процесс цементации никеля в порошковой форме на зернах алюминия. Среди растворов анодного оксидирования алюминия для изучения остановились на приведенных в табл.1.

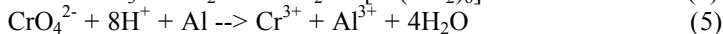
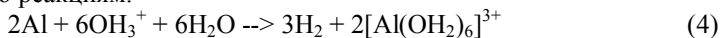
Таблица 1. - Составы электролитов, режимы проведения опытов

№ раствора	Состав электролитов, условия процесса	Способ обработки порошка	литература
1	(г/л): NiSO ₄ ·7H ₂ O-200; H ₃ BO ₃ -25; NaCl-2; K ₂ S ₂ O ₈ -2; Li ₂ SO ₄ -20; t-55°; i _к -1-2А/дм ² ; pH=4÷5	Совмещенный способ подготовки с гальваническим никелированием в одном электролите.	[4-6,7]
2	(г/л) NiSO ₄ ·7H ₂ O-100; NaCl-15; (NH ₄) ₂ S ₂ O ₈ -2; CH ₃ COONa-20; t-18-25о; i _к -1-3А/дм ²	Совмещенный способ подготовки с гальваническим никелированием в одном электролите	[4-6,7]
3	(об.%) H ₂ SO ₄ -5;H ₃ PO ₄ -15; H ₂ O-остальное; i _а -70-10А/дм ² t-30°; τ-20-5 мин.	Электрохимический анодный	[6-8]
4	(г/л) H ₃ SO ₄ -250-350; t-35-18°; i _а -1-5А/дм ² ; τ-15-5 мин.	Электрохимический анодный	[6-8]
5	(об.%) H ₃ SO ₄ -40;глицерин-35; H ₂ O-25; i _а =3,5-10А/дм ² t-75-18°; τ-5 мин.	Электрохимический анодный	[8]

6	(об.%) H ₃ SO ₄ =80; H ₂ PO ₄ =10; CrO ₃ =6; H ₂ O=4; i _a =10A/дм ² t=50-70°; τ=5 мин.	Электрохимический анодный	[8]
7	(мас.%) H ₃ SO ₄ =80; CrO ₃ =12; H ₂ O=8; i _a =10A/дм ² t=50-70°; τ=5 мин.	Электрохимический анодный	[8]

Результаты испытания электролитов составов 1 и 2 (табл.1) непосредственного осаждения никеля на алюминиевый порошок, предложенные для гальванического никелирования мелких деталей из алюминия и его сплавов насыпью в барабанах показали, что в обоих электролитах на порошке не образуется сплошного никелевого покрытия. Никель осаждается лишь на отдельных зернах порошка, наблюдалось выделение водорода. Порошковая фаза содержала значительное количество мелкодисперсного никеля. Пассивации не достигалось и процесс сводился к контактному выделению слабо сцепленного никеля, отделяющегося от основы. Видно, что такой способ не приемлем. При обработке алюминиевого порошка в растворах 3-5 (табл.1) он энергично взаимодействует с этими растворами и подвергается заметному растравливанию еще до начала пропускания анодного тока. Наблюдается обильное газовыделение и вспенивание электролита. Анодное окисление порошка не привело к положительному результату. Наблюдалось лишь усиление описанных явлений. Процесс не контролируется. Поэтому обработку в этих растворах в дальнейшем не рассматривали. Для снижения взаимодействия порошка использовали растворы, содержащие хромовый ангидрид (табл.1 растворы 6,7). При обработке в них растворения порошка не происходит. Положительная роль ионов Cr⁶⁺ в электролитах связана с их участием в формировании на поверхности пассивирующей пленки. Активность указанных растворов по отношению к алюминиевому порошку меняется в зависимости от соотношения концентрация кислот и хромового ангидрида. В электролит на основе ортофосфорной кислоты (табл.1 раствор 7) можно ввести до 12 масс. % CrO₃. Допустимая концентрация CrO₃ в электролите 6 составляет 6 масс. % CrO₃. При больших концентрациях возможно выпадение хромового ангидрида в осадок, в виде CrO₃·SO₃ [8]. Условия рекомендуемые для компактного алюминия (анодная плотность тока 70±5A/дм² и температура до 90° C), неприемлемы для порошка алю-

миния. При токе 10А/дм² интенсивное растворение алюминиевого порошка по реакциям:



Реакция (4) экзотермическая. Этот факт и Джоулево тепло способствует разогреву электролита, увеличению выделения водорода за счет растворения алюминия. В результате раствор вспенивается порошок взмучивается. Провели серию опытов, в которых концентрацию H₃PO₄ измеряли от 10 до 80 масс. % а CrO₃ от 1 до 12 масс. %. Температуру варьировали в пределах 20-70°С. Результаты опытов представлены в виде диаграмм в рис 1, 2.

а – электролит 6

Содержание CrO ₃ , масс. %	Концентрация H ₃ PO ₄ , масс. %							
	10	20	30	40	50	60	70	80
0								
1	Б				Д			
2		Б						
3		А	Б	Б		Г		
4				Б	Б	В	В	Г
5						Б	Б	Б
6								

б - электролит 7

Содержание CrO ₃ , масс. %	Концентрация H ₃ PO ₄ , масс. %							
	10	20	30	40	50	60	70	80
0				Д				
2			Б	Б	Б	В	В	Г
4				Б	Б	Б	Б	Б
6		А				Б	Б	Б
8								
10								
12								

Рис.1 Концентрационные характеристики растворов 6,7 по отношению к устойчивости алюминиевого порошка при электрохимической обработке.

А – устойчив при 70-75С; Б – устойчив при 50-55С; В – устойчив при 40-45С; Г- устойчив при 30 -25С; Д – не устойчив

а – раствор 6

Содержание CrO ₃ , масс. %	Концентрация H ₃ PO ₄ , масс. %							
	10	20	30	40	50	60	70	80
0								
1	А				Д			
2		Б						
3		А	Б	Б		Г		
4				Б	Б	В	В	Г
5						Б	Б	Б
6								

б – раствор 7

Содержание CrO ₃ , масс. %	Концентрация H ₃ PO ₄ , масс. %							
	10	20	30	40	50	60	70	80
0				Д				
2				Б	Б	В	В	Г
4				Б	Б	Б	Б	Б
6		А				Б	Б	Б
8								Б
10								
12								

Рис. 2 Концентрационные характеристики растворов 6,7 по отношению к устойчивости алюминиевого порошка при химической обработке. А- устойчив при $70 \pm 5^{\circ}$; Б- устойчив при $50 \pm 5^{\circ}$; В- устойчив при $30 \pm 5^{\circ}$; Г- устойчив при $20 \pm 5^{\circ}$; Д- неустойчив при всех температурах (активное растворение порошка).

Анализ экспериментальных данных по химической и электрохимической обработке алюминиевого порошка показывает (рис.1, рис.2), что увеличение содержания CrO₃ в обоих растворах увеличивает устойчивость порошка к растворению. Повышение содержания H₃PO₄ в растворах и увеличение температуры обработки, наоборот, уменьшают его химическую устойчивость. Алюминиевый порошок более реакционноспособен, чем компактный металл. Следует отметить, что при содержании CrO₃-6 масс.% в растворе 6 и более 8 масс. % и растворе 7, порошок устойчив при температурах от 20 до $70 \pm 5^{\circ}$ С включительно, при концентрации H₃PO₄ от 10 до 80 масс. % (область А). При понижении содержания CrO₃ области устойчивости к растворам 6 и 7 проявляются только при уменьшении концентрации H₃PO₄ и температуры (область Д). В растворе 6 при снижении концентрации CrO₃ до 2

масс. % порошок устойчив при $(50,20) \pm 5^\circ\text{C}$, при концентрации H_3PO_4 не более 20 масс. % (область Б). В растворе 7, при такой же концентрации CrO_3 , области устойчивого порошка проявляются в более широком интервале концентрации H_3PO_4 и зависят от температуры. Уменьшение температуры от $(70 \text{ до } 20) \pm 5^\circ\text{C}$ расширяют область устойчивости порошка относительно концентрации H_3PO_4 от 30 (область А) до 80 масс. % -(область Г). При проведении исследований было замечено, что обработка поверхности порошка происходит и без включения тока. Это очевидно, т.к. удельная электропроводность порошка на порядок меньше, чем электролитов, и вследствие этого, ток на порошок не идет. Поэтому порошок всегда подвергается химической обработке. Рассмотрена ПО алюминиевого порошка химическим способом. Из сравнения результатов химической обработки (рис.2) можно сделать вывод, что области устойчивости алюминиевого порошка в растворах реализуются при большем варианте комбинаций состав – температура, чем в растворах 6. С этих позиций использование раствора 7 выглядит более предпочтительным. Очевидно, что пассивация поверхности алюминиевого порошка происходит по одинаковому механизму и определяется соотношением активностей фосфорной кислоты, растворяющей оксидную пленку на алюминии и CrO_3 , пассивирующего алюминий. Повышение температуры от 20° до 70°C приводит к увеличению скоростей этих процессов, причем больше растворения, чем пассивации. Таким образом, на основании изучения взаимодействия растворов при химической и электрохимической обработке можно сделать следующие заключения. Состав растворов в процессе обработки постоянно меняется (уменьшается содержание кислот и Cr^{6+}) поэтому целесообразно обработку проводить в концентрированных (70%) растворах H_3PO_4 с максимально возможной концентрацией CrO_3 . Электролиты в процессе обработки, должны постоянно анализироваться и корректироваться, чтобы не выйти в область неустойчивой работы. В процессе обработки должна корректироваться температура. Обработку в растворе 6 целесообразно проводить с температурой от $18\text{-}20^\circ$, поддерживая концентрацию CrO_3 5-6 масс. %. Активность электролита 7 меньше зависит от температуры, поэтому процесс можно вести при температурах до 70°C . Однако этих данных недостаточно, чтобы оценить пригодность раствора для подготовки порошка под гальваническое покрытие никелем. Эффективность ПО оценивали по возможности покрытия, и по качеству никелевого покрытия, нанесенного из стандартного электролита никелирования Уоттса.

Лучшие результаты по никелированию алюминиевого порошка получены после его химической обработки в электролите 7. Здесь допус-

тимы колебания содержания фосфорной кислоты от 80 до 40 масс. %, а хромового от 12 до 4 масс. %. В процессе эксплуатации растворов будет происходить постоянное изменение их состава. Причины были приведены ранее. Для продления срока службы электролитов и для частичного восстановления их состава необходимо проводить корректирование растворов, что является важной технологической характеристикой.

Для оценки работы электролитов получены зависимости изменения содержания компонентов раствора (Cr^{6+} , H_3PO_4 , H_2SO_4). Выше было показано, что для обеспечения устойчивой работы растворов необходимо поддерживать определенное соотношение между концентрацией кислот и хромового ангидрида. Основным компонентом, определяющим устойчивость работы растворов, является CrO_3 . Поэтому особенно неблагоприятное влияние на работоспособность растворов оказывает уменьшение концентрации Cr^{+6} . Изменение содержания Cr^{+6} и Cr^{+3} в растворе представлено на рис. 3

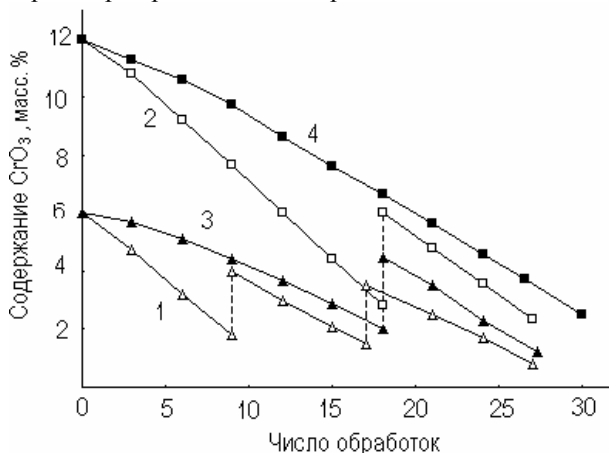


Рис. 3. Влияние числа обработок на содержание CrO_3 при электрохимической (1) и химической (3) в растворе 6 и при электрохимической (2) и химической (4) в растворе 7. Загрузка порошка 60 г/л

Из рис 2 видно, что что убыль CrO_3 в растворах 6 и 7 при электрохимической обработке происходит с одинаковой скоростью. В растворе возрастает содержание Cr^{3+} . До снижения концентрации CrO_3 до 2 масс. % в растворе 1 (кривая 1) за 9 операций можно обработать 500 г

порошка в одном литре раствора. Раствор 6 (кривая 2) позволяет провести 18 операций и обработать 1000 г порошка в 1 литре раствора.

В процессе работы растворов происходит постоянное уменьшение содержания H_3PO_4 из-за растворения Al_2O_3 с образованием соли. Результаты опытов приведены на рис. 4.

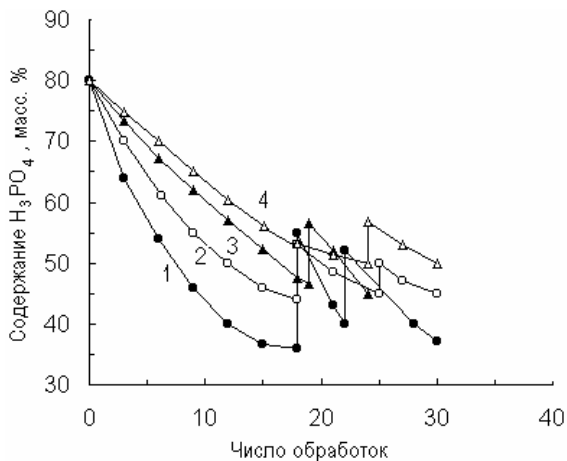


Рис.4. Изменение содержания H_3PO_4 в растворе 6 при электрохимической (1) и химической обработке (3); 2,4 – соответственно в растворе 7. Загрузка порошка 60 г/л

За 16–18 загрузок в растворе 6 химическим и электрохимическим методами можно обработать 240-270 грамм порошка в 250 мл раствора. Концентрация H_3PO_4 в обоих случаях снижается примерно до 40 масс.%. При обработке такого же количества порошка в электролите 7 концентрация H_3PO_4 понижается до 50 %. В растворе 6 с начальной концентрацией 6 масс. % CrO_3 до корректировки можно обработать 120 грамм порошка в 250 мл раствора, а в растворе 7 с концентрацией 12 масс. % CrO_3 в 2 раза больше – 240 грамм. В растворе 6 быстрее достигается минимально допустимое содержание CrO_3 и корректировать его необходимо чаще. Исходный раствор 6 корректируется через 9 загрузок после электрохимической обработки и 18 при химической, а раствор 7 через 18 загрузок.

Изменение содержания H_2SO_4 при электрохимическом методе обеспечивает 9 обработок, при химическом 20 – растворе 6. Содержание Al^{3+} за 20 обработок достигает от 3 до 1,1 масс.%. Растворимость меньше всего в растворе 7 при химической обработке.

Проведенные исследования показали, что для предварительной подготовки поверхности алюминиевого порошка наиболее приемлемым является химический способ с использованием раствора состава: H_3PO_4 – 40-70 масс.%, CrO_3 – 4-12 масс.%, H_2O – остальное. В дальнейшем предварительную подготовку поверхности порошка проводили в этом растворе при температуре $70 \pm 5^{\circ}\text{C}$ в течение 5 мин.

Работа выполнена при поддержке Гранта Правительства Тульской области № ДС/266 от 25.10.21 г.

Список литературы

1. Порошковая металлургия и пыленные покрытия / Под ред. Б.С. Митина. М.: Металлургия. 1987. - 792 с.
2. Ю.С. Борисов, Ю.А. Сидоренко, В.Р. Калиновский и др. Защитные покрытия на металлах. Киев: Наукова думка. 1981. - 91 с.
3. Гинзберг С.А., Иванов А.Ф., Тюренков Т.В. Способы получения прочносцепленных покрытий на алюминиевых сплавах // В сб. Металлические и неметаллические покрытия легких металлов и сплавов.- М.: Машиностроение.- 1972. – с. 144-146
4. А.С. №541900 СССР, МКИ² C25D 3/12. Электролит для никелирования алюминия и его сплавов / Ю.А. Лукомский, В.В. Васильев, Ивановский Химико-технологический институт. - № 2145889/02; Заявл. 19.06.75; Оpubл. 05.01.77. Бюл. №1-с.25-26.
5. Электролитическое никелирование мелких изделий из алюминия и его сплавов в насыпном слое. / Лукомский Ю.Я., Мулина Т.В., Ованимян Р.Г. // Защита металлов. – 1982 – 18. -№3.- С. 459-461
6. Беленький М.А., Иванов А.Ф. Электроосаждение металлических покрытий – М.: Металлургия, 1985. – 294 с.
7. Инженерная гальванотехника в приборостроении / Под ред. Гинзберга А.М. – М.: Машиностроение.- 1979.- 512 с.
8. Грилихес С.Я. Электрохимическое и химическое полирование -Л.: Машиностроение. 1987.-232

Секция 4. Энерго- и ресурсосберегающие технологии и оборудование химической промышленности

УДК 541

ВЛИЯНИЕ МЕХАНИЧЕСКИХ КОЛЕБАНИЙ В ДИНАМИЧЕСКОМ МЕЖФАЗНОМ СЛОЕ НА ИНТЕНСИВНОСТЬ ЭКСТРАКЦИИ РЗЭ

Кизим Н.Ф., Голубина Е.Н.

Новомосковский институт РХТУ им. Д.И. Менделеева
Elena-Golubina@mail.ru

Представлены результаты исследований влияния локального колебательного воздействия в динамическом межфазном слое на экстракцию редкоземельных элементов растворами ди-(2-этилгексил)фосфорной кислоты или три-н-бутилфосфата в статичной и проточной системах. Показано, что величина коэффициента ускорения экстракции при колебательном воздействии в проточной системе меньше, чем в статичной системе. Установлено, что величина коэффициента ускорения экстракции при колебательном воздействии определяется природой извлекаемого элемента, экстракционного реагента и разбавителя.

Ключевые слова: Д2ЭГФК, интенсификация, редкоземельный элемент, ТБФ, экстракция.

THE INFLUENCE OF MECHANICAL VIBRATIONS IN DYNAMIC INTERFACIAL LAYER ON REE EXTRACTION INTENSITY

Kizim N.F., Golubina E.N.

Novomoskovsk Institute of D. Mendeleev University of
Chemical Technology of Russia

The results of studies of the effect of local oscillatory action in a dynamic interfacial layer on the extraction of rare earth elements with solutions of di-(2-ethylhexyl)phosphoric acid or tri-n-butyl phosphate in static and flowing systems are presented. It is shown that the value of the extraction acceleration coefficient under vibrational action in a flow system is less than in a static system. It is established that the value of the extraction acceleration coefficient under oscillatory action is determined by the nature of the extracted element, extraction reagent and diluents.

Key words: D2EHPA, intensification, rare earth element, TBP, extraction.

Для выделения, разделения и концентрирования редкоземельных элементов применяют жидкостную экстракцию. В современных экстракторах перемешивание и транспортировка фаз осуществляется при непосредственном воздействии механически движущихся внутренних устройств [1]. Это приводит к тому, что значительная часть подводимой к системе энергии расходуется не на полезный процесс, а сначала на диспергирование жидкости с целью получения развитой поверхности, а затем на расслоение эмульсии.

Для экстракции, как гетерофазного процесса, имеются три главных возможности интенсификации процессов и сокращения объемов аппаратуры [1,2]:

- увеличение интенсивности перемешивания, сопровождающееся возрастанием величины межфазной поверхности и коэффициента массопередачи;
- увеличение скорости элементарных стадий сложного диффузионно-химического процесса;
- одновременное увеличение и интенсивности перемешивания, и скорости элементарных стадий.

Для повышения скорости процесса массопереноса предлагается использование силовых полей: электрического, ультразвукового, электромагнитного. При воздействии электрического поля скорость массопереноса извлекаемого вещества может, как увеличиваться, так и уменьшаться [3-5]. В частности, в работе [4] показано, что действие электрического поля в тангенциальном направлении приводит к стабилизации межфазной поверхности, а в нормальном направлении – к ее дестабилизации. Электрическое поле может привести к диспергированию жидкости и, как следствие, к увеличению межфазной поверхности [3]. Увеличение скорости массопереноса компонента из одной жидкой фазы в другую при наложении электрического поля может быть связано с турбулизацией межфазной поверхности [5].

Наложение на систему ультразвукового поля позволяет активизировать или инициировать протекание химических превращений с образованием экстрагируемых соединений, ускорить процесс диффузии вследствие теплового воздействия, вызванного поглощением ультразвуковой энергии [6]. При наложении на систему ультразвукового поля процесс извлечения вещества осуществляется с более высокой скоростью, более эффективно [6-8]. Кроме того, при воздействии ультразвука достаточной мощности может возникать акустическая или ультразвуковая кавитация, «звуковой ветер» и другие явления. В частности, в системе три-*n*-бутилфосфат (ТБФ) – растворитель / HNO_3 при облучении ультразвуком с частотой 20 кГц происходит образование

азотистой кислоты, которая распределяется между фазами [7]. При исследовании экстракции эрбия раствором ТБФ в слабом акустическом поле, т.е. при импульсном воздействии в диапазоне частот от 100 до 4000 кГц, авторы [8] обнаружили увеличение скорости экстракции при частоте 2000 кГц. Процесс экстракции сопровождается образованием вихревых диссипативных структур, синхронизация которых на резонансной частоте, по мнению авторов [6,7], приводит к интенсификации массообмена.

Вибрация давно используется в промышленной экстракционной аппаратуре [1,9]. Вибрационное воздействие на систему приводит к диспергированию жидкости, при этом резко увеличивается площадь межфазной поверхности [1]. При вибрации может быть достигнута высокая интенсивность турбулентности в объемах фаз даже при сохранении сплошности межфазной поверхности [9].

Более эффективно проводить процесс в системе с ламинарными слоями, а сопротивление переносу через межфазный слой снизить путем непосредственного воздействия на него. При экстракции образуются дисперсные пограничные слои, чувствительные к введению механической энергии. Даже незначительного механического возмущения пограничного слоя достаточно, чтобы существенно увеличить межфазный поток. Такое воздействие оказывается эффективным в том случае, если возмущающая сила подводится локально к межфазному слою и действует в тангенциальном направлении (вдоль межфазной границы) длительное время. Этого можно достичь путем перемещения ленты через границу раздела фаз [2, 10].

В цилиндрических сосудах, медленно вращающихся вокруг их горизонтально расположенной оси симметрии, удастся в несколько раз повысить скорость экстракции ионов циркония через плоскую границу раздела двух несмешивающихся жидкостей [2]. Эффект интенсификации обусловлен налипанием пленки на стенку сосуда, и, как следствие, обновлением межфазной поверхности. Недостатком метода является неопределенность истинной площади межфазной поверхности вследствие увлечения жидкости стенками вращающегося сосуда. Этот недостаток в существенной степени авторам удалось устранить в последующих работах. Массоперенос изучали при переменных воздействиях гибкой ленты, совершающей возвратно-поступательные движения в своей плоскости нормально к межфазной поверхности с частотой в интервале $0 - 2 \text{ с}^{-1}$ с размахом движения $0 - 20 \text{ мм}$ [2,10]. Несмотря на то, что коэффициент массопередачи при 400 с примерно в 4 раза выше, чем в случае отсутствия возвратно-поступательного движения ленты, со временем он уменьшается. Наблюдаемый эффект объясняется авто-

рами [2,10] изменением механизма массопереноса через межфазную границу, однако детали механизма остаются не вполне ясными.

В данном сообщении представлены результаты влияния механических колебаний в динамическом межфазном слое (ДМС) в диапазоне частот 4-14 кГц на процесс извлечения некоторых редкоземельных элементов (РЗЭ) в системах с ди-(2-этилгексил)фосфорной кислотой (Д2ЭГФК) и ТБФ.

Методика проведения экстракции в проточной и статичной системах детально описана в [11-13]. Для оценки влияния различных факторов на процесс экстракции Ln(III) при наложении механических колебаний в межфазном слое использовали коэффициент ускорения экстракции (E).

Нами было установлено, что локальный подвод энергии в ДМС экстракционной системы позволяет существенно повысить скорость извлечения вещества. Сущность метода заключается в том, что на границе раздела двух несмешивающихся жидкостей устанавливается виброэлемент, который колеблется с определенной (резонансной) частотой [14,15].

В табл. 1,2 представлено влияние природы редкоземельного элемента и разбавителя на коэффициент ускорения экстракции.

Таблица 1. Коэффициент ускорения экстракции и степень извлечения Ln(III) статичной системе 0,05 М водный раствор Ln(III) pH 5,3 / 0,05 М раствор Д2ЭГФК в разбавителе через 2 часа после приведения фаз в контакт

Ln(III)	Разбавитель	E	Степень извлечения, %	
			без колебаний	с колебаниями
Nd(III)	гексан	4,0	1,15 ± 0,07	4,37 ± 0,07
Nd(III)	гептан	4,1	1,30 ± 0,07	5,32 ± 0,07
Nd(III)	декан	4,3	1,57 ± 0,07	6,75 ± 0,07
Er(III)	гептан	4,3	0,75 ± 0,03	3,24 ± 0,05
Yb(III)	гептан	4,4	0,64 ± 0,05	2,82 ± 0,10
Er(III)	толуол	3,3	1,95 ± 0,05	6,44 ± 0,08
Er(III)	тетрахлорметан	3,1	0,52 ± 0,05	1,65 ± 0,05

По мере перехода от гексана к декану в ряду исследуемых разбавителей степень извлечения элементов цериевой подгруппы увеличивается, что обусловлено увеличением величины межфазного натяжения и интенсивности спонтанной поверхностной конвекции. При переходе от

Nd(III) к Yb(III) значительное влияние на процесс экстракции оказывает формирование межфазной пленки, блокирующей межфазную поверхность и степень извлечения снижается.

Таблица 2. Коэффициент ускорения экстракции и степень извлечения Ln(III) в проточной системе 0,05 М раствор Ln(III) pH 5,3 / 0,05 М раствор Д2ЭГФК в разбавителе через 2 часа после приведения фаз в контакт

Ln(III)	Разбавитель	E	Степень извлечения, %	
			без колебаний	с колебаниями
Nd(III)	гексан	1,1	13,2 ± 0,7	14,5 ± 0,7
Nd(III)	гептан	1,2	14,2 ± 1,0	17,0 ± 0,9
Nd(III)	декан	1,4	15,2 ± 0,7	21,24 ± 0,7
Er(III)	гептан	1,9	11,3 ± 0,8	21,6 ± 1,0
Er(III)	толуол	1,7	5,8 ± 0,05	9,7 ± 0,8
Er(III)	тетрахлорметан	1,3	7,3 ± 0,05	9,6 ± 0,8
Yb(III)	гептан	2,5	10,2 ± 1,0	25,8 ± 1,1

Локальный подвод энергии к ДМС приводит к локальному разрушению межфазной пленки вблизи вибрирующего элемента ввиду его колебательного движения и формированию области свободной от межфазных образований. Величина коэффициента ускорения экстракции принимает значения выше 3.

В проточной системе эффект влияния локального колебательного воздействия в ДМС менее выражен. Это обусловлено более низким накоплением РЗЭ в ДМС, более низкой скоростью структурообразования, кроме того движущиеся потоки жидкости могут частично увлечь межфазные образования из переходного слоя в органическую фазу. Это приводит к повышению обновления поверхности, частичному уносу межфазных образований и более высокой локальной концентрации Д2ЭГФК и повышению степени извлечения РЗЭ к заданному времени. Различная величина эффекта ускорения в случае представителей цериевой и иттриевой групп объясняется различной структурой образующегося динамического межфазного слоя.

Формирующийся при экстракции РЗЭ растворами ТБФ динамический межфазный слой является вязкоэластичным и дополнительная энергия диссипирует в этом слое. Описанные ранее закономерности наблюдаются и в системе с ТБФ (табл. 3).

Локальный подвод энергии в динамический межфазный слой в виде механических колебаний одновременно будет влиять на два процесса: на скорость извлечения РЗЭ и на скорость его накопления в ДМС.

Влияние механических колебаний обусловлено прежде всего изменением гидродинамической обстановки в межфазной области и в приповерхностных слоях и не является постоянной во всем исследуемом диапазоне времен. Эффективность влияния механических колебаний

Таблица 3. Влияние механических колебаний в ДМС на извлечение РЗЭ в проточной системе 0.1 М раствор Ln(III) pH 2.4 / 0.5 М раствор ТБФ в разбавителе (1 час после приведения фаз в контакт)

Ln(III)	Разбавитель	E	Степень извлечения, %	
			без колебаний	с колебаниями
Pr(III)	гептан	2,10	0,63 ± 0,05	1,33 ± 0,05
Gd(III)	гептан	2,20	0,66 ± 0,05	1,46 ± 0,05
Ho(III)	гептан	2,18	1,28 ± 0,05	2,79 ± 0,06
Yb(III)	гептан	2,22	1,51 ± 0,06	3,35 ± 0,07
Ho(III)	декан	2,42	0,79 ± 0,05	1,91 ± 0,07
Ho(III)	толуол	1,65	0,36 ± 0,02	0,59 ± 0,03

на скорость извлечения РЗЭ зависит от природы экстракционного реагента, разбавителя и экстрагируемого РЗЭ.

Полученные результаты могут быть полезны при разработке новой экстракционной аппаратуры.

Работа поддержана грантом Правительства Тульской области в сфере науки и техники ДС/131 от 22.07.2022 г.

Список литературы

1. Ягодин Г.А., Каган С.З., Тарасов В.А. и др. Основы жидкостной экстракции – М.: Химия, 1981. – 400 с.
2. Тарасов В. В., Чжан Дун Сян, Ларин Г. Г. Массопередача при периодических возмущениях межфазной границы системы жидкость/ жидкость // Теор. осн. хим. технологии. 2000. Т. 34. № 2. С. 188 - 194.
3. Пронин Е.В., Кизим Н.Ф., Рослякова О.М., Чекмарев А.М. Экстракционное разделение микрокомпонентов во внешнем электрическом поле // Докл. РАН. 2002. Т. 385. № 6. С. 788 - 789.
4. Dib Y. The gravitacional of the interface between two electrorheological fluids // J. Colloid and Interface Sci. 1997. V. 186. № 1. P. 29 - 39.
5. Bart H-J. Electric fields in solvent extraction // Int. Solv. Extr. Conf. (ISEC'02). – Cape Town. South Africa, 2002. P. 45 - 52.

6. Маргулис М. А. Звукохимия - новая перспективная область химии высоких энергий // Химия высоких энергий. 2004. V. 38. № 3. С. 163 -170.
7. Riera E., Golás Y., Blanco A., Gallego J.A et al. Mass transfer enhancement in supercritical fluids extraction by means of power ultrasound // Ultrasonics & Sonochemistry. 2004. V. 11. № 3 - 4. P. 241 - 244.
8. Зарембо В.И., Афонин М.А., Зарембо Д.В. Экстракция эрбия три-н-бутилфосфатом в слабых акустических полях // Известия Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета). 2016. Т. 62. № 36. С. 3-6.
9. Nančil V., Rod V., Řeháková M. Mass transfer cell with vibrational mixing // Chem. Eng. J. 1978. V. 16. № 1. P. 51-56.
10. Тарасов В.В., Чжан Дун Сян. Динамический межфазный слой в неравновесных системах жидкость/жидкость // Докл. АН. 1996. Т. 350. № 5. С. 647 - 649.
11. Golubina E., Kizim N., Alekseeva N. Intensification of the extraction of rare earth elements at the local mechanical vibration in the interfacial layer // Chemical Engineering & Processing: Process Intensification. 2018. V.132. № 10. P. 98-104.
12. Голубина Е.Н., Кизим Н.Ф. Экстракция редкоземельных элементов растворами три-н-бутилфосфата при локальном колебательном воздействии в статичной и проточной системах // Журнал прикладной химии. 2018. Т. 91. № 5. С. 715-719.
13. Голубина Е.Н., Кизим Н.Ф. Экстракция редкоземельных элементов растворами ди-(2-этилгексил)фосфорной кислоты в проточной системе при локальном колебательном воздействии // Журнал прикладной химии. 2016. Т. 89. № 11. С. 1386-1391.
14. Голубина Е.Н., Кизим Н.Ф., Чекмарев А.М. Резонансная частота как индикатор состояния динамического межфазного слоя в экстракционных системах с Д2ЭГФК // Доклады РАН. – 2012. Т. 447. № 5. С. 519-522.
15. Кизим Н.Ф., Голубина Е.Н., Чекмарев А.М. Резонансные свойства межфазной поверхности в системах жидкость/жидкость // Докл. РАН. 2003. Т. 392. № 3. С. 362–364.

УДК 62-932.4

ПОВЫШЕНИЕ РЕСУРСО-ЭНЕРГОЭФФЕКТИВНОСТИ ЖИДКОСТНЫХ ЭКСТРАКТОРОВ КОЛОННОГО ТИПА

Козин Ю.В., Беренгартен М.Г.

Московский политехнический университет

Yura_kozin@mail.ru; berengarten@mail.ru

В данной статье рассматриваются жидкостные экстракторы колонного типа разных конструкций. Опыт эксплуатации массообменных контактных устройств в процессе экстракции жидкость-жидкость показал недостаточную эффективность применения устройств одного типа. Комбинацией применения различных типов контактных устройств достигается синергетический эффект в таких показателях как улучшение поверхности контакта фаз, выход продуктов и повышение их качества. Разработана новая конструкция жидкостного экстрактора колонного типа, где недостаток одного контактного устройства устраняется за счет применения другого, т.е. комбинацией принятия технических решений.

Ключевые слова: экстракция, жидкость-жидкость, массообменные процессы, контактные устройства, комбинация, химические технологии.

INCREASING THE RESOURCE AND ENERGY EFFICIENCY OF COLUMN-TYPE LIQUID EXTRACTORS

Kozin Yu.V. Berengarten M.G.

Moscow Polytechnic University

Yura_kozin@mail.ru; berengarten@mail.ru

This article discusses column-type liquid extractors of various designs. The experience of using mass-exchange contact devices in the process of liquid-liquid extraction has shown insufficient efficiency of using devices of the same type. By combining the use of various types of contact devices, a synergistic effect is achieved in such indicators as improving the contact surface of the phases, the yield of products and improving their quality. A new design of a column-type liquid extractor has been developed, where the disadvantage of one contact device is eliminated by using another, i.e. by a combination of technical solution.

Keywords: extraction, liquid-liquid, mass transfer processes, contact devices, combination, chemical technologies.

Массообменные (диффузионные) процессы характеризуются переносом одного или нескольких компонентов исходной смеси из одной

фазы в другую через поверхность раздела фаз. Наиболее медленной и поэтому обычно лимитирующей стадией массообменных процессов является молекулярная диффузия распределяемого вещества.

Рассмотрим способы интенсификации массообменных процессов путем применения комбинации различных типов контактных устройств на примере процесса экстракции в системе «жидкость-жидкость».

Существуют два основных направления совершенствования контактных устройств – технологические и конструктивные.

Известно, что технологическая эффективность процессов экстракции в системах жидкость-жидкость достигается за счет:

- максимально возможного развития поверхности контакта фаз путем диспергирования одной из фаз;
- обеспечения упорядоченного движения фаз;
- такого разделения фаз, при котором унос одной фазы другой был бы минимален.

В соответствии с этими требованиями конструктивные построения известной из уровня техники аппаратуры аналогичного назначения направлены в основном на повышение эффективности диспергирования и коалесценции дисперсной фазы, увеличение времени пребывания капель дисперсной фазы в аппарате и достижение качественного разделения фаз, способствующих повышению эффективности массообмена и качества конечного продукта, однако использование в подавляющем большинстве таких аппаратов специальных механизмов для введения дополнительной энергии в жидкости: пневмопульсационных, вибрационных и различного рода мешалок является их общим недостатком, так как это помимо конструктивного усложнения и увеличения габаритов приводит, во-первых, к повышенному энергетическому расходу и вероятному снижению технической устойчивости работы оборудования, а, во-вторых, может спровоцировать нежелательный скоростной и/или хаотичный режим перемешивания и, соответственно, вероятность продольного перемешивания фаз, снижающего качество экстракции. К тому же применение экстракторов, имеющих пневмопульсационные механизмы, ограничено, поскольку использование сжатого воздуха недопустимо при работе с пожаро – взрывоопасными средами.

К недостаткам известных конструкций экстракторов колонного типа следует отнести завышенные параметры колонны, в частности габарита по высоте, из-за заложенного в технологию процесса принципа многоступенчатого контактирования жидкостей при использовании однотипного контактного устройства – насадки; и наличия пневмати-

ческого пульсатора для улучшения интенсивности массообмена. К тому же спонтанное (неорганизованное) разделение фаз, охарактеризованное как «...органическая фаза по мере своего движения по насадочной части и верхней отстойной камере освобождается от дисперсной фазы...» не гарантирует получения на выходе достаточно качественно продукта экстракции.

Эти недостатки частично устранены в жидкостных экстракторах колонного типа, содержащих корпус с патрубками ввода и вывода тяжелой и легкой фаз, и неоднократно чередующиеся по высоте корпуса массообменные камеры диспергирования и смешения фаз с камерами разделения контактирующих фаз. При этом в первом из них, с пульсационной камерой, несколько насадочных массообменных камер смешения чередуются по высоте имеющего верхнюю и нижнюю отстойные камеры корпуса с камерами разделения фаз, выполненными в виде дополнительных отстойных камер, снабженных сплошными перегородками с гидрозатворами; а во втором вертикальные камеры диспергирования и смешения, снабженные механическими мешалками, чередуются с расположенными горизонтально в шахматном порядке относительно оси экстрактора разделительными камерами с перегородками и уменьшающимся к периферии объемом, что может привести к ухудшению гидродинамической обстановке в экстракторе, нестабильной скорости потоков, повышению перепада давления в экстракторе. Интенсивность массообмена при противоточном контактировании фаз в этих аналогах, в отличие от предыдущего, обеспечивается за счет неоднократного чередования стадий смешения и промежуточного разделения фаз. Однако принятое в них многосекционное исполнение колонны с разными параметрами и разной ориентацией секций в пространстве усложняет их конструктивное построение и габариты.

Более компактное конструктивное построение имеет экстрактор, содержащий, как и предыдущие аналоги, корпус колонного типа с патрубками подачи и выдачи тяжелой и легкой фаз, размещенные внутри корпуса в чередующемся порядке секции диспергирования и смешения фаз и секции разделения фаз, выполненные с разными типами контактных устройств – диспергаторов в виде проволочных сит и разделителей в виде концентрически установленных относительно оси аппарата тонких кольцевых перегородок, образующих кольцевые каналы раздельного движения фаз: легкой – вверх, тяжелой вниз. Эффективный массообмен в нем обеспечивается в режиме равномерного распределения фаз, формирования умеренных скоростей потоков в экстракционной зоне и исключения вероятности хаотического перемешивания фаз, однако наличие закрепленного в крышке корпуса возвратно-

поступательного механизма с электрическим приводом, служащего для передачи диспетерам вибрации установленной частоты и амплитуды, усложняет и удорожает его конструкцию.

Можно рассматривать упрощенный жидкостный экстрактор, в котором процесс экстракции проводится в стационарном режиме, без использования дополнительных механизмов для интенсификации массообмена. Экстрактор – содержит трубопроводы для подачи исходной смеси и экстрагента и отвода рафината и экстракта и представляет собой комбинацию из двух разнесенных в пространстве размещенных последовательно друг за другом экстракционных секций, одна из которых с насадочным контактным устройством размещена в трубопроводе подачи исходной смеси, куда одновременно подается и часть экстрагента, и предназначена для обеспечения предварительного массообмена легкой и тяжелой фаз путем их диспергирования и смешения. Из насадочной секции потоки поступают по трубопроводу во вторую секцию для финишного массообмена и разделения фаз, размещенную в отдельном корпусе, куда противотоком подается основная часть экстрагента. Экстрактор имеет сниженную эффективность и не пригоден для реализации в аппаратах промышленной производительности, т.к. принятое в нем размещение секции предварительного массообмена внутри подающего исходную смесь трубопровода, предшествующее (до входа в эту секцию) смешение исходной смеси с экстрагентом и выполнение контактного устройства финишной секции в виде хаотичной насадки ограничивают технологические возможности экстрактора из-за сниженной интенсивности предварительного массообмена, усложнения схемы подачи жидкостей, сниженного качества экстракции, что, в совокупности с пространственной компоновочной схемой, к тому же значительно снижает его рентабельность.

Задача - разработка компактного, экономически рентабельного и эффективного экстрактора для систем жидкость – жидкость.

Технический результат, получаемый при реализации поставленной задачи, заключается в повышении интенсивности и качества массообмена.

Повышение ресурсо-энергоэффективности достигается тем, что в жидкостном экстракторе, содержащем корпус, снабженный штуцерами для подключения к трубопроводам подачи исходной смеси и экстрагента и отвода рафината и экстракта, а также две размещенные последовательно друг за другом экстракционные секции: одну, имеющую насадочное контактное устройство, предназначенную для обеспечения предварительного массообмена легкой и тяжелой фаз путем их диспергирования и смешения, и другую, предназначенную для финишно-

го массообмена и разделения фаз, секция финишного массообмена выполнена с контактными устройствами в виде комплекта ситчатых тарелок перекрестноточного типа, контактное устройство секции предварительного массообмена представляет собой структурированную слоевую насадку, при этом обе секции размещены в общем двухступенчатом корпусе колонного типа с разновеликими диаметрами ступеней, причем секция предварительного массообмена размещена в нижней ступени корпуса, имеющей диаметр меньше, чем диаметр верхней ступени, в которой размещена финишная секция.

На представленном рис.1 дан общий вид предлагаемого жидкостного экстрактора.

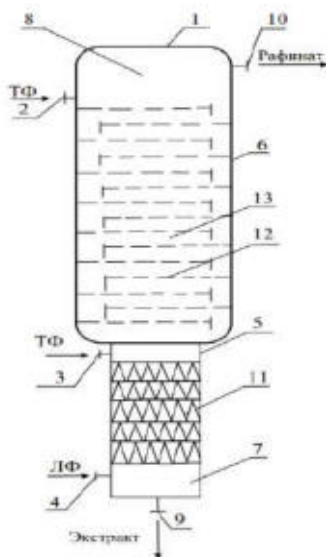


Рис.1. Общий вид новой конструкции жидкостного экстрактора колонного типа.

1 - корпус экстрактора; 2, 3, 4 – штуцеры для подключения к трубопроводам; 5 – нижняя ступень экстракционной секции; 6 - верхняя ступень экстракционной секции; 7, 8 – отстойные зоны; 9 - штуцер для отвода экстракта; 10 – штуцер для отвода рафината; 11 - многослойная структурированная насадка; 12 - перекрестноточные ситчатые тарелки; 13 - горизонтальные каналы движения потока сплошной жидкости.

Диаметры внутренних полостей секций и их габариты по высоте определяются в зависимости от рабочих параметров: поперечных сечений и высоты контактных устройств каждой секции, устанавливаем...

мых для реализации назначения и служебных характеристик конкретного аппарата. В работе экстрактора противоточное движение фаз осуществляется за счет действия естественных сил подъема и опускания одной жидкости в другой, обусловленных разностью плотностей фаз.

Таким образом, в предлагаемом экстракторе новой конструкции на примере экстракции ароматических углеводородов из стабильного катализата получается на выходе практически чистый рафинат, содержащего не более сотых долей процента нежелательных компонентов, обеспечивается благодаря достижению повышенной интенсификации массообменного процесса между жидкостями в секции 5, в результате которого исходная смесь (ЛФ) освобождается от значительной доли (до 99,5%) экстрагируемых компонентов; плюс увеличенное время эффективного контакта фаз по сечению тарелки за счет свободного стекания сплошной фазы – экстрагента (ТФ) и неоднократной финишной доочистки легкой жидкости в секции 6.

К тому же в экстракторе новой конструкции обеспечивается:

- снижение энергозатрат и конструктивное упрощение благодаря исключению энергетически емких дополнительных механизмов, используемых для интенсификации процесса;
- снижение доли экстрактора экстрагента в соотношении «экстрагент - исходная смесь»;
- снижение металлоемкости экстрактора.

Список литературы

1. Козин Ю.В., Беренгартен М.Г. Комбинированные контактные устройства для процесса экстракции жидкость-жидкость // Сборник научных статей по материалам V Международной научно-практической конференции «Инновационные научные исследования: теория, методология, тенденции развития». Уфа, 2021. С.16-22.
2. Козин Ю.В., Беренгартен М.Г. Разработка новых комбинированных контактных устройств // Научно-издательский центр "Вестник науки". Научный журнал «Инновационные научные исследования». 2021. Номер: 3-1 (5). С.18-27.

УДК 620.9:662.6

**РАЗРАБОТКА ОСНОВ ИННОВАЦИОННОЙ ГИБРИДНОЙ
ЭНЕРГОМЕТАЛЛУРГИЧЕСКОЙ И КАТАЛИТИЧЕСКОЙ
ТЕХНОЛОГИИ ПРОИЗВОДСТВА
СИНТЕТИЧЕСКОГО МЕТАНА**

Маленко П.И.^{1}, Голосман Е.З.², Ефремов В.Н.²*

¹Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования “Тульский государственный университет”

²Общество с ограниченной ответственностью “Новомосковский институт азотной промышленности-КАТАЛИЗАТОР”

*pawel.malenko@yandex.ru

Разработаны основы новой гибридной энергометаллургической и каталитической технологии производства синтетического метана, предопределяющие возможность создания химико-металлургических агрегатов, производящих как низкоуглеродистую сталь из руды, минуя аглодоменное и конверторное производство, осуществляющих выброс парниковых газов в значительных объемах, так и синтетический метан, что позволит более экономно использовать запасы природного газа в России, что позволит существенно снизить экологическую нагрузку на окружающую среду.

Ключевые слова: энергометаллургическая технология, газификация угля, каталитическая технология, синтетический метан, энергетическая система на органическом топливе, катализаторы.

**DEVELOPMENT OF THE FUNDAMENTALS OF INNOVATIVE
HYBRID ENERGY-METALLURGICAL AND CATALYTIC TECH-
NOLOGY FOR THE PRODUCTION OF SYNTHETIC METHANE**

Malenko P.I.^{a}, Golosman E.Z.^b, Efremov V.N.^b*

^aFederal state budgetary educational establishment of higher education
“Tula State University”

^bLimited Liability Company “NIAP-KATALYZATOR”

The fundamentals of a new hybrid energy-metallurgical and catalytic technology for the production of synthetic methane have been developed, which predetermine the possibility of creating chemical and metallurgical units that produce both low-carbon steel from ore, bypassing sinter and converter production, which emit greenhouse gases in significant volumes, and synthetic methane, which will allow more economical use of natural gas reserves in Russia, which will significantly reduce the environmental burden on the environment.

Keywords: energometallurgical technology, coal gasification, catalytic technology, synthetic methane, organic fuel energy system, catalysts.

ВВЕДЕНИЕ

В расчете на одну тонну условного топлива при сжигании природного газа выбросы углекислого газа почти в 1,7 раза меньше, чем при сжигании угля [1]. Это обуславливает в настоящее время экологическую целесообразность замены угля природным газом в энергетике. Однако, запасы природного газа в России, с учетом темпов его потребления, по оценкам Министерства природных ресурсов и экологии РФ иссякнут ориентировочно через 80 лет [2]. В тоже время, по оценкам Минэкономразвития России запасов угля в России хватит на 500 лет [3]. Из этого следует, что важное стратегическое значение имеет разработка энергетическим систем, использующих уголь, но имеющих лучшие экологические показатели при производстве энергетических ресурсов, чем в энергетических системах, в которых сжигается природный газ.

Основой такой энергетической системы, работающей на угле, может служить новая гибридная энергометаллургическая и каталитическая технологии производства синтетического метана, способная обеспечить двукратное снижение выбросов углекислого газа, чем при сжигании угля, в том числе, по отношению к доменному и конверторному производствам. При этом основным видом производимой из угля энергии является химическая энергия, запасенная в вырабатываемом синтетическом метане.

Таким образом, актуально создание фундаментальных основ функционирования принципиально новой, экологически высокоэффективной (по сравнению с энергетическими системами, работающими на природном газе) энергетической системы, работающей на угле, и преобразующей его в синтетический метан за счет гибридной энергометаллургической и каталитической технологии.

Данная гибридная технология включает в себя: газификацию угля в металлической ванне электрометаллургического агрегата одновременно с получением низкоуглеродистого губчатого железа (низкоуглеродистой стали) из руды (основной получаемый газообразный продукт – СО); многоступенчатую высокотемпературную каталитическую конверсию СО с водяным паром с получением водорода; многоступенчатое высокотемпературное каталитическое гидрирование (метанирование) СО водородом до метана (с получением в качестве побочного продукта воды).

В мировой практике научных исследований процесс непрерывной восстановительной плавки (SR-процесс), как альтернатива доменному процессу, рассматривался неоднократно. Известно, что различные варианты SR процесса позволяют получать как чугун, так и сталь. Экспериментально было показано [4], что в процессе SR возможно получение как среднеуглеродистой стали [5], низкоуглеродистой стали [6] так и низкоуглеродистого губчатого железа из руды. При реализации SR процесса, образующаяся отходящая газовая смесь CO и CO₂ может содержать от 60 до 90 об. % CO [6].

Все изложенное выше создает предпосылки для каталитической утилизации отходящих газов, образующихся при непрерывном способе производства низкоуглеродистой стали, например, монооксида углерода в синтетический метан или другие химические продукты.

Анализ приведенных методов утилизации монооксида углерода показывает, что наиболее перспективными являются: каталитическая паровая конверсия монооксида углерода с получением водорода; каталитическое гидрирование с получением метана.

В первом случае для осуществления процесса используется нацело водяной пар, а целевым продуктом является водород. Однако, в связи с тем, что низшая теплота сгорания водорода равна 10760 кДж/м³ использовать его в качестве топлива экономически не выгодно, а в связи с высокой взрывоопасностью и не безопасно.

Во втором случае целевым продуктом реакции является метан, низшая теплота сгорания которого почти в 3,3 раза выше (35820 кДж/м³) по сравнению с водородом, что предопределяет его использование в качестве топливного газа. Однако, для осуществления этого процесса необходимо иметь в наличии водород.

Эти оба процесса объединяет то, что в промышленности их проводят при одном и том же давлении. Кроме того, они являются экзотермическими, что не требует подвода тепла извне для их проведения, а выделяющееся тепло может быть использовано в технологическом процессе.

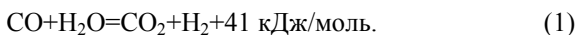
Таким образом, проводя последовательно эти два процесса, можно синтезировать метан из монооксида углерода, присутствующего в отходящем газе гибридной энергометаллургической технологии непрерывного получения низкоуглеродистой стали из руды, что позволит создать безотходное производство [7].

КАТАЛИТИЧЕСКАЯ ПАРОВАЯ КОНВЕРСИЯ МОНООКСИДА УГЛЕРОДА С ПОЛУЧЕНИЕМ ВОДОРОДА

На первой стадии (многоступенчатая высокотемпературная каталитическая конверсия CO с водяным паром с получением водорода)

предлагается проводить высоко- и среднетемпературную каталитическую (ВТК-СТК) паровую конверсию монооксида с проведением процесса в трех и более реакторном блоке. Необходимость проведения ВТК и СТК обусловлена значительным повышением температуры в слое катализатора при переработке значительного количества СО в одном реакторе.

Процесс каталитической паровой конверсии СО описывается уравнением:



Поскольку процесс каталитической паровой конверсии СО протекает с выделением тепла, то при проведении процесса в адиабатическом режиме температура в слое катализатора повышается в среднем на 10 °С при срабатывании 1,0 об. % СО. При конверсии больших количеств монооксида углерода необходимо начинать процесс при возможно низкой температуре, что определяется активностью катализатора, и организовывать промежуточный отвод тепла [8]. Реакция паровой конверсии СО в отсутствие катализатора даже при температуре до 600 °С практически не идет.

В промышленной практике этот процесс проводят на железохромовых катализаторах, содержащих оксиды железа от 85 до 93 масс. %, оксид хрома от 6,5 до 10 масс. %. Катализатор изготавливается либо в таблетированном, либо в формованном виде (экструдат). Они обладают высокими каталитическими свойствами, но имеет ряд существенных недостатков, которые ограничивают его применение, а именно:

- катализатор содержит до 10 масс. % хрома, что осложняет его загрузку и выгрузку;
- перед вводом в эксплуатацию катализатор в течение 2–2,5 суток отдувают от сернистых соединений, в связи с тем, что он изготавливается по серноокислотной технологии;
- катализатор изготавливается методом экструзии без добавления упрочняющих добавок;
- небольшая исходная механическая прочность экструдатов, которая снижается в процессе активации и дальнейшей эксплуатации, приводящее к преждевременной выгрузке;
- склонность к образованию сажи по реакции Будуара, причепрактически полная потеря активности может произойти в течение нескольких минут;
- низкая каталитическая активность при температурах до 300 °С;
- не способность перерабатывать значительные количества СО.

Альтернативой железохромовому катализатору СТК является Cu-Zn-алюмокальциевый катализатор марки НИАП-06-04 (НТК-10-2 ЛФ),

разработанный в ООО «НИАП-КАТАЛИЗАТОР», применяемый в процессе низкотемпературной паровой конверсии монооксида углерода.

Катализатор имеет пониженное содержание меди (27 ± 4 масс. %) и повышенное содержание цинка (40 ± 4 масс. %), что предохраняет его высокую термостабильность. Кроме того, в состав катализатора введен алюминат кальция, способствующий созданию механически прочной структуры и предохранению катализатора от разрушения под действием капельной влаги. Катализатор устойчиво работает и при соотношении водяной пар/СО равным 0,8. В таблице 1 приведены химический, фазовый состав и механическая прочность таблетированных образцов катализатора НИАП-06-04, полученных методом “гидротермального синтеза” (ГТС) на основе сложных медь-цинковых солей с добавлением алюмината кальция, а в таблице 2 – его каталитическая активность.

Табл. 1. Химический и фазовый состав катализатора НИАП-06-04

№ партии	Химический состав, масс.%					Фазовый состав	Механическая прочность, МПа
	ZnO	CuO	Al ₂ O ₃	CaO	п.п.п		
1	40,1	28,8	23,7	7,7	28,5	ZnO, CuO, CaCO ₃ , Ca ₂ , графит	63,5
2	40,9	29,2	21,2	7,8	29,5	ZnO, CuO, CaCO ₃ , Ca ₂ , графит	56,8

Табл. 2. Каталитическая активность таблетированного катализатора НИАП-06-04 (Температура активации 250 °С)

№ образца	Температура процесса паровой конверсии монооксида углерода					
	280 °С			320 °С		
	α	K _v	K _p	α	K _v	K _p
1	0,978	13,25	11,04	0,962	8,52	7,1
2	0,973	14,55	14,13	0,967	13,46	13,07
-	400 °С			550 °С		
-	α	K _v	K _p	α	K _v	K _p
1	0,941	11,50	9,58	0,869	8,06	6,72
2	0,948	11,71	11,37	0,884	8,54	8,29

Анализ результатов, приведенных в таблицах 1 и 2, свидетельствует о том, что катализатор НИАП-06-04 характеризуется большой прочностью, что присуще цементсодержащим контактам. Вместе с тем он обладает высокой каталитической активностью в интервале температур 280–550 °С, что позволяет рекомендовать его к использованию в высокотемпературном процессе паровой конверсии монооксида углерода.

Восстанавливали образец в токе водорода при температурах от комнатной до 250 °С в режиме линейного подъема температуры 5 °С/мин.

Если учесть, что катализатор начинает активно работать при температурах 180–220 °С (оптимально 200 °С), а увеличение температуры в слое на 1,0 об. % срабатываемого СО составляет 10 °С, то он может одновременно проконвертировать до 30,0 об. % СО. При этом, температура газа на выходе из аппарата будет равна 500–550 °С, то есть будет достигаться максимальная рабочая температура катализатора, при которой он не потеряет своей активности. Таким образом, в процессе утилизации монооксида углерода в разрабатываемой технологии необходимо проводить паровую конверсию большого количества СО в 3–4-х последовательно работающих реакторах.

В отличие от железохромового катализатора марки СТК он может изготавливаться в промышленном масштабе катализаторным производством НИАП-КАТАЛИЗАТОР как в таблетированном виде (цилиндрические таблетки различных геометрических размеров и кольцевидной формы), так и в формованном виде (экструдаты различного диаметра и длины) (рис. 1). Применение катализатора в виде кольца снижает газодинамическое сопротивление реактора. Катализатор сохраняет высокие значения механической прочности как после активации, так и в течение всего срока эксплуатации.

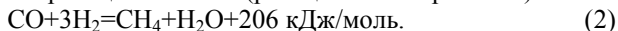


Рис. 1. Геометрические формы катализатора.

Катализатор активируется при более низких температурах и может эксплуатироваться при низких соотношения пар/газ без возможности образования сажи. Водород, полученный в блоке каталитической паровой конверсии, направляют далее на стадию синтеза метана.

КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ГИДРИРОВАНИЕ С ПОЛУЧЕНИЕМ МЕТАНА

Синтез метана осуществляют путем гидрирования монооксида углерода водородом по реакции Сабатье (реакция метанирования):



Реакция метанирования сильно экзотермична. Адиабатическое увеличение температуры на каждый процент прореагировавшего СО составляет 74 °С. Константы равновесия этих реакций [9] в интервале температур 200–600 °С имеют порядок 10^1 – 10^{12} .

Реакция проходит в избытке водорода и начиная с температуры 150 °С необратима. Исходя из этого и используя процесс каталитического гидрирования, можно эффективно и селективно превращать СО в метан. Весьма перспективно использовать получаемый метан в качестве топливного газа.

Одними из лучших в мире катализаторов метанирования являются катализаторы, разработанные в НИАП-КАТАЛИЗАТОР – НКМ-1 (НИАП-07-01) (никельалюминиевый); НКМ-4А (НИАП-07-02, НИАП-07-03) (никельалюмо-алюмокальциевый); ТО-2М (никельалюмохромовый) [8]. Однако данные катализаторы имеют высокую температуру активации (350–400 °С) и изготавливаются одного типоразмера в виде цилиндрических таблеток.

При создании катализатора нового поколения НИАП-07=07 (НКМ-7) решены проблемы снижения температуры активации до 220-230 °С.

Основу катализатора составляет никельалюминиевая композиция. Механически прочная структура создается путем введения в состав катализатора алюминатного цемента. Катализатор может изготавливаться таблетированием как в виде цилиндрических таблеток и колец, так экструзией в виде экструдатов различного размера.

При условии, что начальная температура газовой смеси СО+Н₂, подаваемой в метанатор, будет равна 200 °С, то при максимально возможной температуре в реакторе 600–650 °С одновременно в одном реакторе можно сработать 5–5,5 об. % СО, для чего потребуется 15–16,5 об. % Н₂. В связи с этим, для того чтобы полностью переработать Н₂, полученный на стадии паровой конверсии СО, процесс синтеза метана необходимо проводить в каскаде из 4–6 последовательно работающих метанаторах.

Исследования каталитической активности (при Р=3,0 МПа; W=4000 ч⁻¹) образцов катализаторов НИАП-07-07 (НКМ-7), имеющих различное содержание активного компонента никеля (25÷31 масс. %) показали, что даже после длительного (30 ч.) перегрева при 650 °С (искусственное старение) они сохраняют свою каталитическую активность

(Тпр.=171÷174 °С). Полученные экспериментальные данные подтверждают возможность эксплуатации катализатора НИАП-07-07 при переработке больших количеств СО в метан.

Новый катализатор включает значительно меньшее содержание активного компонента (почти на 10 масс. %), обладает высокой термостабильностью (до 650 °С) и большой порозностью ~ в 1,5 раза больше за счет изменения геометрической формы.

Промышленные испытания НИАП-07-07 (НКМ-7) прошли на предприятии ООО «Ставролен», г. Буденновск. Активация катализатора была осуществлена при температуре 220 °С, а остаточное содержание СО не превышало 1 ppm. Катализатор введен в эксплуатацию.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате выполненных исследований показано, что для разрабатываемой гибридной энергометаллургической и каталитической технологии производства синтетического метана целесообразно использовать: для многоступенчатой высокотемпературной каталитической конверсии СО с водяным паром с получением водорода: медь-цинк-алюмокальциевый катализатор марки НИАП-06-04 (НТК-10-2ЛФ); для многоступенчатого высокотемпературного каталитического гидрирования (метанирование) СО водородом до метана (с получением в качестве побочного продукта воды): никель-алюмоцементсодержащий катализатор марки НИАП-07-07 (НКМ-7).

Список литературы

1. Развитие топочных технологий в российской энергетике: учебное пособие / В.Л. Шульман, А.Ф. Рыжков, Т.Ф. Богатова, В.А. Микула, Е.И. Левин, П.В. Осипов. Екатеринбург: Изд-во Урал. ун-та, 2016. 504 с.
2. Скоробогатов В.А., Сивков С.Н., Данилевский С.А. Проблемы ресурсного обеспечения добычи природного газа в России до 2050 года // Научно-технический сборник Вести газовой науки. 2013. Т. 16. № 5. С. 4□14.
3. Болдырев А.А. Анализ значимости угля в обеспечении энергетических потребностей общества // Горный информационно-аналитический бюллетень (научно-технический журнал). 2010. № 7. С. 249□252.
4. Markotić, A. Trujić V., Dolić N. State of the direct reduction and reduction smelting processes // Journal of Mining and Metallurgy, Section B: Metallurgy. 2002. V. 38. № 3–4. P. 123–141.
5. Тлеугабулов С.М., Тажиев Е.Б., Тлеугабулов Б.С. Системный подход к разработке технологии восстановительной выплавки стали

- // Черная металлургия. Бюллетень научно-технической и экономической информации. 2018. Т. 1425. № 9. С. 40–47.
6. Шахпазов Е.Х., Дорофеев Г.А. Новые синтетические композиционные материалы и технология выплавки стали с их использованием. М.: Интерконтакт Наука, 2008. 272 с.
 7. The Main Physico-Chemical Processes of Hybrid Energy Metallurgical and Catalytic Technology of Production of Synthetic Methane / E.A. Protopopov, P.I. Malenko, S.S. Dobrykh, A.A. Protopopov, E.Z. Golosman, V.N. Efremov // Fundamental science and technology – promising developments XIX: Proceedings of the Conference. North Charleston, 10-11.06.2019, Vol. 2. Morrisville, NC, USA: Lulu Press, 2019. P.81–82.
 8. Utilization of end gases generated in the continuous process of smelting reduction of steel from iron ore / E.Z. Golosman, V.N. Efremov, P.I. Malenko, E.A. Protopopov, S.S. Dobrykh, A.A. Protopopov // Fundamental science and technology – promising developments XIX: Proceedings of the Conference. North Charleston, 10-11.06.2019, Vol. 2. Morrisville, NC, USA: Lulu Press, 2019. P. 78–80.
 9. Очистка технологических газов / Т.А. Семенова [и др.]; под ред. Т.А. Семеновой и И.Л. Лейтеса. М: Химия, 1977. 488 с.

УДК 621.6-1/9

ВОЗМОЖНОСТИ ВОССТАНОВЛЕНИЯ ПЛУНЖЕРОВ НАСОСОВ ВЫСОКОГО ДАВЛЕНИЯ

Козлов А.М., Кишкинская М.А.

Новомосковский институт РХТУ им. Д.И. Менделеева
marinanirhtu2009@rambler.ru

В данной статье рассматриваются возможности восстановления работоспособности вышедших из строя плунжеров, которые применяются в насосах при производстве минеральных удобрений. Были выбраны методы восстановления геометрических параметров плунжеров насосов высокого давления с одновременным повышением их абразивной стойкости применительно к возможностям ремонтной базы предприятия.

Ключевые слова: плунжер, насосы, цилиндры, износостойкость

RECOVERY CAPABILITIES OF HIGH-PRESSURE PUMP PLUNGERS

Kozlov M.A., Kishkinskaya M.A.

Novomoskovsk Institute of D. Mendeleev University of
Chemical Technology of Russia

This article is concerned with recovery capabilities of the efficiency of failed plungers, which are used in the pumps in production of mineral fertilizers. Methods of restoration of geometrical parameters of high-pressure pumps plungers with simultaneous increase of their abrasive resistance in relation to possibilities of repair base of the factory were chosen.

Keywords: plunger, pumps, cylinders, wear-resistance

В ряде отечественных производств химической промышленности находят широкое применение плунжерные насосы высокого давления различного исполнения и типоразмеров.

Новомосковская акционерная компания «Азот» в практике производства минеральных удобрений использует плунжерные насосы немецких фирм «Wjrtngnjn» и «Uraka», чешской «Sigma» и итальянской «Pegoni». В частности, в цехе производства карбамида эксплуатируются триплекс-насосы фирмы «Uraka» как при транспортировке углеаммониевых солей (УАС), так и для перемещения жидкого аммиака. Кроме того, для предотвращения «карбамидных пробок» в линиях аммиака, двуокиси азота и УАС, в периоды остановки колонны синтеза, предусмотрена подача горячего парового конденсата в эти линии насосами высокого давления.

Наиболее уязвимыми с точки зрения износостойкости этих насосов являются цилиндро-плунжерная группа деталей и клапанные узлы.

Поскольку стоимость нового плунжера относительно высокая, а его приобретение в условиях действия санкций, весьма проблематичны, в настоящей работе была рассмотрена возможность восстановления работоспособности вышедших из строя плунжеров силами ремонтной службы предприятия.

Уплотнение плунжера в цилиндре осуществляется сальниковым узлом (рис. 1), основным рабочим телом которого является мягкая сальниковая набивка (фторопластовая шевронная лента или асбестовый шнур с фторопластовой пропиткой), разделённая на две зоны металлическими кольцами (фонарями), в свободные полости которых подаётся паровой конденсат из цеховой сети под давлением 0,1 МПа и температурой около 40⁰С, в количестве порядка 120 л/ч.

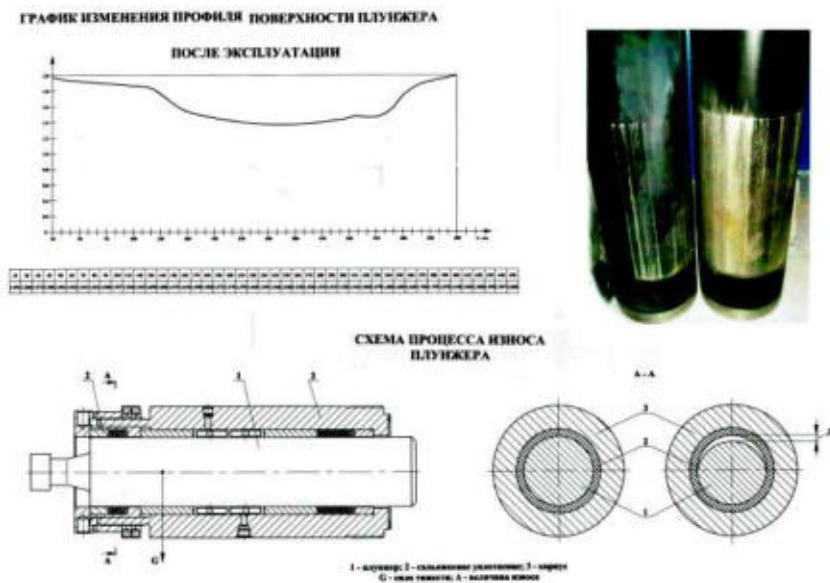


Рис.1. Плунжерная пара и характер износа плунжеров

Цилиндровая пара насоса для транспортировки жидкого аммиака эксплуатируется при пульсирующем давлении среды (1,7–96 МПа), температура которой достигает 100⁰С.

Срок службы цилиндров составляет около 5000 часов. Цилиндры изготовлены из стали 10X17H13M3T ГОСТ 56-32-88, которая, как известно, не отличается высокой прочностной стойкостью, особенно к

знакопеременным нагрузкам, что приводит к появлению преимущественно радиальных усталостных трещин.

Плунжеры насоса изготовлены из конструкционной стали 45 ГОСТ 1050-2013 диаметром 115 мм, длиной 450 мм, а рабочей части –152 мм при общей твёрдости основы HB225-250 и твёрдости полированной поверхности с нанесённым электрохимическим хромовым покрытием HRC 49-53.

Визуальное изучение характера разрушения поверхностного слоя 4-х комплектов плунжеров (всего 12 штук), вышедших из строя и отбракованных, показало наличие множественных параллельных рисок на рабочей поверхности плунжеров различной глубины и интенсивности их расположения (рис. 1). Риски представляют собой либо чётко различимые параллельные борозды на поверхности плунжера, либо сплошной износ всей площади рабочей поверхности. На ряде плунжеров, имеющих сравнительно незначительный износ, занимаемая рисками поверхность составляла примерно две трети или три четверти цилиндра, располагающаяся по всей видимости в нижней его части и возникающая под дополнительным действием веса самого плунжера.

Что касается характера общего разрушения поверхности плунжеров, то наибольшая степень износа соответствует средней части рабочей поверхности (от 0,5 до 3,5 мм) и в «мёртвых точках» (0,4–1,7 мм), где скорость скольжения плунжера близка к «0» и меняется направление его движения (рис. 1). Кроме того, были выявлены на отдельных плунжерах локальные дефекты в виде местных вмятин глубиной от 0,1 до 0,25 мм, мелкие трещины и язвы весьма незначительных размеров.

Характер разрушения поверхности, её геометрия, картина размещения рисок свидетельствуют о преобладающей механической природе изнашивания, скорее всего абразивного происхождения.

С целью более детального изучения характера разрушенной поверхности и контроля её геометрии плунжеры устанавливались в центрах токарного станка, на суппорте которого закреплялась стойка с индикатором часового типа с точностью шкалы 0,05 мм. Ноль индикатора выставлялся по нерабочему поясу плунжера, а последующее перемещение суппорта с индикатором вдоль изношенной поверхности позволяло измерить глубину её поражения и составить общую картину разрушения, позволившую подтвердить предположение о преобладании абразивного механизма разрушения. Появление этого вида изнашивания можно объяснить тем, что при неизбежном проскоке рабочей среды (жидкий аммиак, УАС) через уплотнение происходит её частичная кристаллизация, а внедрение кристаллов в мягкую сальниковую набивку вызывает появление задиров на рабочей поверхности плунжера. Геометрия отдельных рисок свидетельствует о локализации мест

образования кристаллов, т.е. ранее выпавшие кристаллы становятся центрами кристаллизации последующих.

Плотность расположения рисок и площадь, занимаемая ими в зоне износа, позволяет предположить, что дополнительное давление от собственного веса плунжера (они в насосе расположены горизонтально) способствует интенсификации разрушения именно в нижнем поясе контакта плунжера с сальником.

На основании проведённого анализа состояния изношенных поверхностей плунжеров было сделано заключение о возможности их восстановления при одновременном повышении прочности и износостойкости поверхности.

Литературный анализ известных способов ремонта подобного рода изделий позволил выбрать методы восстановления геометрических параметров плунжеров насосов высокого давления с одновременным повышением их абразивной стойкости применительно к возможностям ремонтной базы предприятия. Это следующие технологические процессы: ручная электродуговая наплавка износостойкими материалами и твёрдыми сплавами, газотермическое нанесение покрытий самофлюсующимися порошками с последующим оплавлением, электродуговая металлизация инструментальными сталями и сплавами, плазменное напыление износостойкими материалами.

Для исследования свойств и более глубокого изучения технологических особенностей процессов восстановления и технико-экономического обоснования выбора наиболее рационального способа нанесения покрытий на базе экспериментальной лаборатории кафедры «Оборудование химических производств» НИ РХТУ им. Д.И. Менделеева и участка металлизации АО «Полема-Тулачермет» были проведены пробные опыты по наращиванию наружных размеров изделий как на реальных деталях, так и образцах-свидетелях из стали 45.

Электродуговую наплавку осуществляли как вручную, так механизированными способами: под слоем флюса и вибродуговым методом.

Ручная наплавка выполнялась штучными электродами диаметром 4 мм типа ЭН-15Г3-25 ГОСТ 10051-75, сварочный ток 110 А, при напряжении дуги 23–25 В, короткой дугой постоянным током обратной полярности, путём наложения отдельными валиками с промежутками, соответствующими ширине наплавленного валика, с полным последовательным охлаждением каждого валика и последующим наплавлением промежутков.

Механизированную наплавку проводили наплавочной проволокой Э-320Х25С2ГР ГОСТ9466-75 диаметром 2 мм сварочным током 350–500 А при напряжении дуги 28–35 В путём нанесения винтового валика с перекрытием зоны соседнего, в три слоя. Охлаждение наплавлен-

ного слоя осуществлялось подачей струи воды на наплавленную поверхность в зону флюса следом за электродным мундштуком.

После ручной и механизированной наплавки с целью снижения твёрдости покрытия для последующей механической обработки опытные образцы подвергались отжигу при 800–850⁰С в течение 6 часов с последующим охлаждением вместе с печью. А после механической обработки – закалке и низкому отпуску, с последующим полированием.

Вибродуговая наплавка осуществлялась механизированным способом открытой дугой в электролите наплавочной проволокой 11ГЗС ГОСТ 9466-75 со скоростью подачи 15 м/с при силе сварочного тока 150 А и напряжении на дуге 20 В, шаг наплавки 3мм.

Преимуществом вибродуговой наплавки перед механизированной под флюсом явились: меньшая степень деформации деталей, незначительный нагрев, получение твёрдой поверхности без дополнительной термообработки (250–350 НВ), достаточно высокая производительность процесса и получение равномерных слоёв наплавленного металла.

Газотермическое нанесение порошковых материалов включает процессы предварительного нагрева напыляемой поверхности ремонтируемой детали пропано-кислородным пламенем специальной горелкой с дозатором порошка до температуры порядка 200–250⁰С. Формирование подслоя осуществляется порошком на никелевой основе ПН85 Ю15, затем наносится основное покрытие само флюсующимся порошком ПГ-СР4 ГОСТ 21448-75 путём местного нагрева напылённого изделия до температуры 1020–1100⁰С и последующим медленным охлаждением всего изделия в сухом песке до температуры 600–800⁰С. Последующее оплавление покрытия производится той же горелкой, пламя которой располагается к плоскости нагрева под углом 30–60⁰. Момент оплавления определяется по характерному «запотеванию», появлению блеска расплавленного покрытия на поверхности. Окончательная обработка после газотермического и плазменного напыления с последующим оплавлением – абразивная обработка (круглое шлифование) карборундовым кругом при подаче 0,05 м/с со скоростью его вращения 25–30 м/с.

Электродуговая металлизация аппаратом ЭМ-14М с турбинным приводом и индукционным регулированием скорости подачи воздуха и 3-х ступенчатым редуктором механической протяжки электродной проволоки. Металлизация осуществлялась пружинной проволокой марки 60С2 ГОСТ14959-79 диаметром 2 мм. Рабочий ток дуги 17–40 А, при напряжении на дуге 40 В. скорость подачи проволоки около 5 м/мин.

Все перечисленные способы наращивания размеров деталей требуют тщательной предварительной подготовки изношенных поверхностей под покрытие, которые включают следующие этапы: предвари-

тельное измерение степени износа поверхности; удаление дефектного слоя; точение специальной формы поверхности под наплавку (канавки типа «ласточкин хвост», рваная резьба или дробеструйная обработка поверхности непосредственно перед процессом нанесения покрытия). Вследствие высоких температур ряда процессов возникают значительные термические деформации восстанавливаемых деталей (кроме металлизации и вибродуговой наплавки), необходимость в последующей термической обработке, предшествующей и последующей механических обработках.

Все образцы с покрытиями, полученными вышеперечисленными способами прошли испытания в лабораторных условиях на определение поверхностной твёрдости, прочности сцепления с основой, износостойкости в условиях сухого трения на машине СМЦ-2 и дали положительные результаты. Применение всех перечисленных способов восстановления изношенных деталей имеет свои преимущества и недостатки, но, тем не менее, могут быть реализованы в условиях ремонтных подразделений НАК «Азот», располагающих перечисленными видами оборудования и оснастки.

На кафедре "Оборудование химических производств" Новомосковского института РХТУ им. Д.И. Менделеева разработаны подробные маршруты технологических процессов ремонта деталей типа тел вращения по всем представленным в данной работе методам восстановления, которые после соответствующей корректировки, могут быть использованы в производстве.

Нами предложен способ модернизации конструкции плунжера. Вместо полнотелого (цельнометаллического), разработана конструкция пустотелого сварного, состоящего из трёх частей: гильза, изготавливаемая из толстостенной цельнотянутой трубы, замковая часть, устанавливаемая соосно в гильзу и доньшко, заглушающее рабочую часть плунжера. Предлагаемое усовершенствование позволяет снизить общий вес плунжера более чем на 40 кг. Это в свою очередь будет способствовать снижению интенсивности его изнашивания в ходе эксплуатации и позволит производить плунжера силами цеховых ремонтных служб с применением износостойких покрытий.

Технологический маршрут изготовления полого плунжера разработан на кафедре "Оборудование химических производств" Новомосковского института РХТУ им. Д.И. Менделеева и может быть использован в производстве.

УДК 66.092-977

КИНЕТИКА ДЕСТРУКЦИИ МИКРОКРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

Луговой Ю.В., Наумов В.Д., Чалов К.В., Косивцов Ю.Ю.

Тверской государственный технический университет,
science@science.tver.ru

Приведены результаты исследования кинетики деструкции образцов микрокристаллической целлюлозы, полученные с помощью данных термогравиметрического анализа. Представлены параметры Аррениуса для процесса деструкции целлюлозы, рассчитанные с помощью модель-независимых методов и методов нелинейной регрессии. Предложен формально-кинетический механизм термической деструкции кристаллической целлюлозы.

Ключевые слова: целлюлоза, термический анализ, кинетика деструкции.

KINETICS OF THE DESTRUCTION OF MICROCRYSTALLINE CELLULOSE

Lugovoy Yu.V., Naumov V.D., Chalov K.V., Kosivtsov Yu.Yu.

Tver State Technical University,

The results of a study of the degradation kinetics of microcrystalline cellulose samples obtained using thermogravimetric analysis data are presented. The Arrhenius parameters for the process of cellulose degradation, calculated using model-independent methods and methods of nonlinear kinetics, are presented. A formal kinetic mechanism for the thermal destruction of crystalline cellulose has been proposed.

Key words: cellulose, thermal analysis, degradation kinetics.

Целлюлоза является одним из трех основных компонентов биомассы и представляет собой, в зависимости от вида биомассы, примерно от 30% до 50% веса [1]. Целлюлозный ресурс является возобновляемым и ежегодно синтезируется в природе в огромных масштабах, способных полностью удовлетворить потребности в сырье современной химической и топливной промышленности [2].

Растительная биомасса и целлюлозные материалы считаются сырьем для возобновляемых источников энергии [3] и все чаще используются в качестве наполнителя для биокomпозитов с полимерной матрицей [4]. Так в последние годы существенно растет интерес к разработке новых полимерных материалов, полученных из возобновляемых

ресурсов, таких как целлюлоза [5]. В этом контексте нанокристаллы целлюлозы могут быть использованы для получения широкого круга композиционных материалов с улучшенными свойствами [6]. Следовательно, исследования направленные на изучение деструкции целлюлозы и определение границ температурной устойчивости целлюлозных композиционных материалов представляют существенный интерес для развития данной технологической отрасли.

С другой стороны, достоверное описание кинетики процесса термической деструкции целлюлозы представляет интерес для управления процессами горения и пиролиза, которые в последнее время привлекают существенное внимание многочисленных научных коллективов по всему миру [7-8]. Развитие технологий, направленных на переработку растительной биомассы в энергетических целях, позволят снизить долю использования традиционных ископаемых топлив в энергетической отрасли и решить ряд экологических проблем, связанных со снижением эмиссии углекислого газа в атмосферу.

Кинетические параметры процесса термической деструкции полимеров и целлюлозных материалов традиционно получают с помощью обработки данных термогравиметрического анализа [9]. Термическая деструкция целлюлозы ранее достаточно широко исследовалась множеством научных групп [10-12], однако полученные данные могут существенно отличаться друг от друга поскольку на это оказывает влияние состав и строение целлюлозного образца, различие условий проведения термоанализа и применяемые методы расчета.

В настоящей работе получены кинетические параметры процесса термодеструкции микрокристаллической целлюлозы посредством различных методов и предложен формально-кинетический механизм процесса, что является важным как с фундаментальной, так и с практической точек зрения.

Приборы и материалы.

В качестве сырья использовалась микрокристаллическая целлюлоза с размером фракции 0,45-60 мкм и степенью кристалличности 75-80%.

Исследование термической деструкции микрокристаллической целлюлозы было выполнено с помощью термовесов NEZSCH TG IRIS 209 F1. Данные для исследования кинетических закономерностей получены посредством термического анализа в интервале от 35 до 600 °С в среде аргона. Образцы помещались в алюминиевые тигли и нагревались с различной скоростью, которая составляла 2,5; 5; 7,5 и 10

°С/мин. Обработка кинетических закономерностей осуществлялась с помощью программы NETZSCH «Termokinetik 3.1».

Следует отметить, что данные термогравиметрического анализа также применялись для разделения неразрешенных эффектов потери массы образца в ходе термодеструкции микрокристаллической целлюлозы при использовании программы NETZSCH «Peak separation».

Образцы микрокристаллической целлюлозы исследовались методом дифференциальной сканирующей калориметрии NETZSCH DSC 204 F1 Phoenix. Исследование образцов методом дифференциальной сканирующей калориметрии проводилось при условиях, аналогичных термогравиметрическому анализу.

Результаты и обсуждение.

Термогравиметрические данные процесса деструкции микрокристаллической целлюлозы, нагреваемой со скоростью 10°С/мин представлены на рисунке 1.

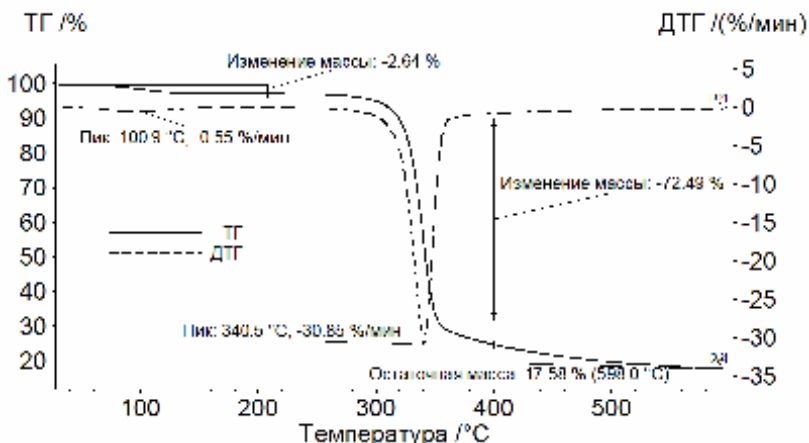


Рис. 1. Данные ТГА образца микрокристаллической целлюлозы.

Согласно данным рисунка 1, процесс термического разрушения микрокристаллической целлюлозы представлен одной стадией потери массы образца, максимум которой приходится на 340,5 °С. Доля летучих продуктов составляет 72,49% (масс.), образование которых в ходе процесса происходит со значительной скоростью - 30,85%/мин.

На рисунке 2 представлены данные дифференциальной сканирующей калориметрии образца микрокристаллической целлюлозы.

Анализируя данные рисунка 2, можно сказать о том, что процесс термодеструкции микрокристаллической целлюлозы является сложным и имеет несколько тепловых эффектов.

Эндотермический эффект в районе 100 °С связан с испарением равновесной влаги, содержащейся в образце. В диапазоне температур 200-350°С наблюдается большой выраженный эндоэффект, связанный с процессом термодеструкции целлюлозы, который протекает с существенной потерей массы образца. Наблюдаемая далее эндоступень вероятно связана с общей потерей теплоемкости образца. Затем следует небольшой экзоэффект по-видимому сопряженный с процессами коксования и перекристаллизацией протекающими в твердом углеродном остатке.

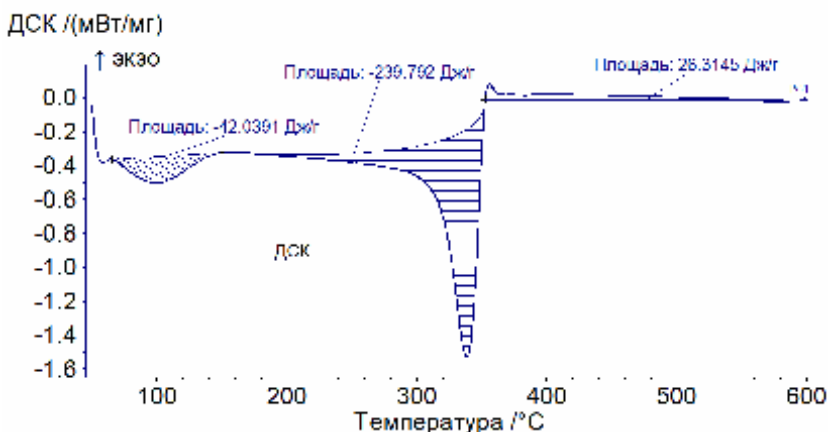


Рис.2. Данные ДСК образца микрокристаллической целлюлозы.

Согласно полученным термогравиметрическим данным выбранный образец микрокристаллической целлюлозы имеет два неразрешенных пика потери массы (см. рисунок 3).

Пик 1, вероятнее всего, связан непосредственно с образованием летучих продуктов в процессе термической деструкции кристаллической фазы целлюлозы, о чем свидетельствует достаточно узкий температурный интервал процесса. Пик 2, возможно, связан с процессами разрушения аморфной фазы целлюлозы, а также вторичными взаимодействиями летучих продуктов и угольного остатка, лимитированными процессами массо- и теплопереноса.

Поскольку единичное термогравиметрическое измерение в условиях динамического нагрева не позволяет статистически достоверно оп-

ределить тип реакции и кинетические параметры в настоящей работе был проведен термогравиметрический анализ образцов микрокристаллической целлюлозы с разными постоянными скоростями нагрева образцов (см. рисунки 4-5).

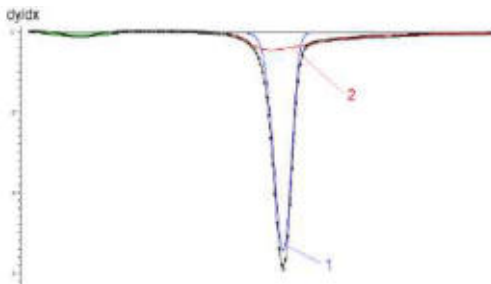


Рис.3. Разделение эффектов термодеструкции образца микрокристаллической целлюлозы с использованием программы NETZSCH «Peak separation» по данным ТГ-анализа.

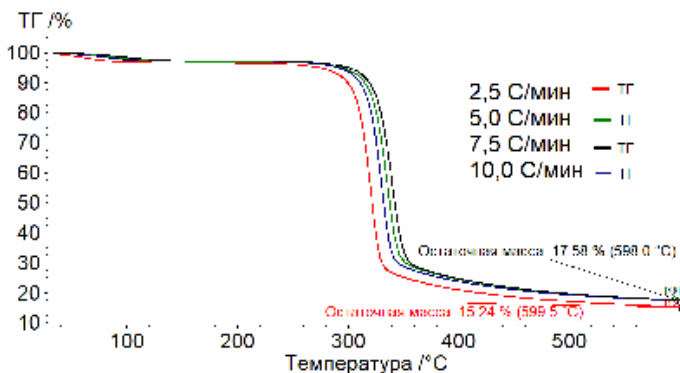


Рис.4. ТГ- кривые образцов микрокристаллической целлюлозы, полученный при разной скорости нагрева.

Согласно полученным термогравиметрическим данным с разной скоростью нагрева образцов наблюдается снижение конверсии сырья с понижением скорости нагрева образца, что свидетельствует о наличии параллельных конкурирующих реакций (см. рисунок 4).

На первом этапе расчета кинетических данных, полученных с использованием данных термогравиметрического анализа, были применены модель независимые методы ASTM 648 и Метод 1641, которые

показали значение энергии активации термодеструкции исследуемых образцов $250,57 \pm 50,89$ и $200,97 \pm 13,18$ кДж/моль соответственно.

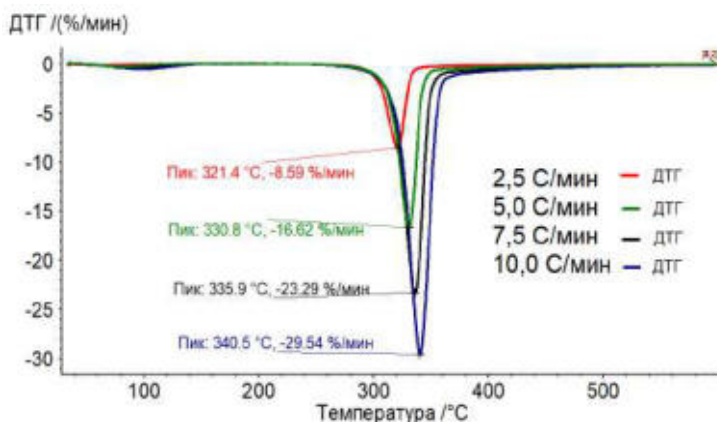


Рис.5. ДТГ- кривые образцов микрокристаллической целлюлозы, полученный при разной скорости нагрева.

По методу Озавы-Флинна-Уолла были построены графики функции $\log(d\alpha)/dt = f(1/T)$ представленные на рисунке 6. В соответствии с полученными данными для процесса деструкции целлюлозы наблюдается изменение наклона линий прямопро-порциональных энергии активации с увеличением степени превращения, что свидетельствует о наличии более чем одной стадии деструкции в данном температурном интервале.

Зависимости, представленные на рисунке 7, характеризуются резким практически линейным подъемом до максимальных значений и далее следует неизменность достигнутых значений кинетических характеристик процесса термодеструкции на протяжении всего процесса. В случае протекания многостадийного процесса на основании метода Фридмана можно получить информацию описывающую лишь начало протекания процесса.

Анализ графиков зависимости логарифма скорости деструкции образцов от обратной температуры, построенных по методу Фридмана (см. рисунок 8), показывает, что начало нагревания образца связано с диффузионными процессами сушки, а далее, вероятно, следует большой индукционный период связанный с разрушением полимерной цепи целлюлозы.

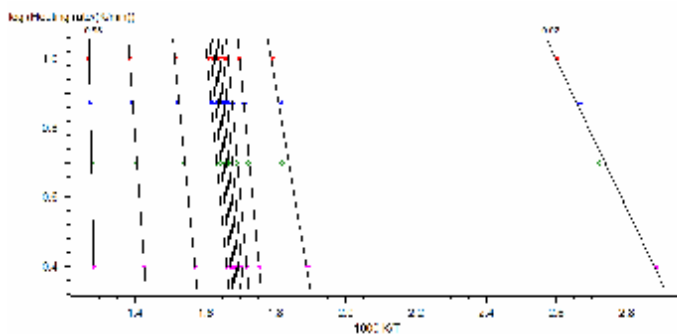


Рис.6. Кривые скорости потери массы образцов в координатах $\log d\alpha/dt-1000/T$, полученные по методу Озавы-Флинна-Уолла.

Зависимость энергии активации термодеструкции и предэкспоненциального множителя от доли потери массы образца по методу Озавы-Флинна-Уолла представлена на рисунке 7.

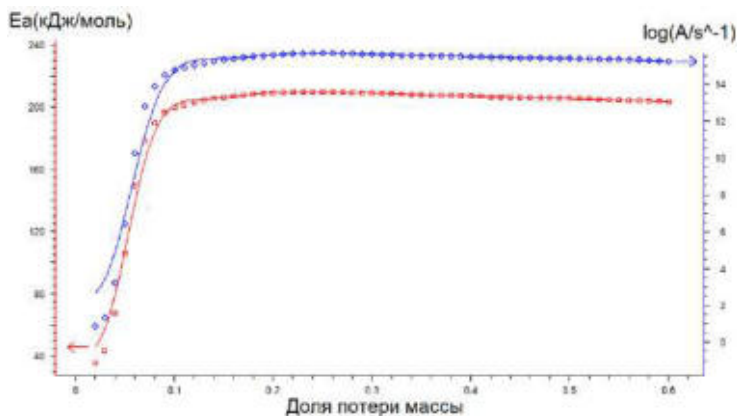


Рис. 7. Зависимость энергии активации термодеструкции и предэкспоненциального множителя от доли потери массы образца по методу Озавы-Флинна-Уолла.

Данная зависимость весьма близка к зависимости, полученной по методу Озавы-Флинна-Уолла, но характеризуется несколько большими значениями кинетических параметров в начале протекания процесса и в дальнейшем наблюдается их медленное снижение до значений сходных со значениями, полученными по методу Озавы-Флинна-Уолла.

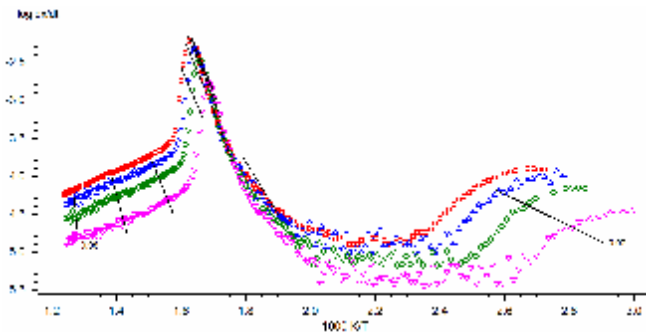


Рис.8. Кривые скорости потери массы образцов в координатах $\log dx/dt-1000/T$, полученные по методу Фридмана.

Полученная зависимость энергии активации и предэкспоненты от степени конверсии образца по методу Фридмана представлена на рисунке 9.

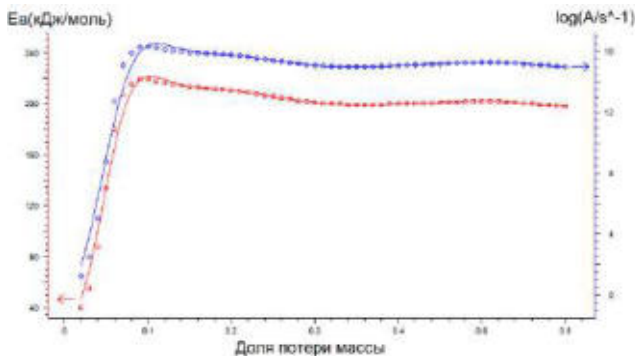


Рис.9. Зависимость энергии активации термодеструкции и предэкспоненциального множителя от доли потери массы образца по методу Фридмана.

Следует отметить, что информация полученная модельнезависимыми метода необходима для статистически достоверного определения модели процесса методом нелинейной регрессии.

Модельнезависимые методы, не смотря на свою универсальность и независимость от степени конверсии и скорости нагрева образца, не позволяют получить простейшие кинетические данные о стадиях реакции и формально кинетическом механизме реакции, поэтому в работе были использованы методы нелинейной регрессии (результаты представлены на рисунке 10 и в таблице).

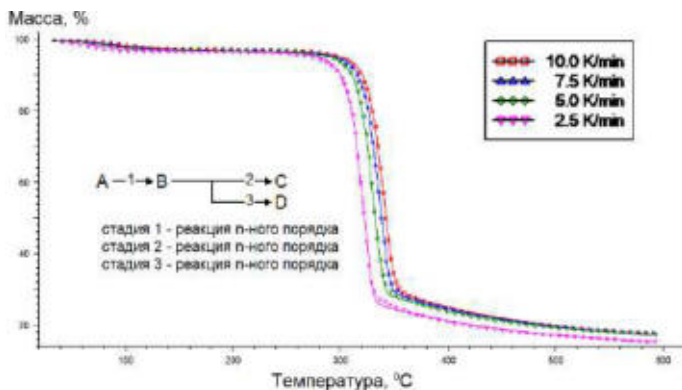


Рис.10. Результаты описания экспериментальных данных формально-кинетической моделью, полученной с помощью метода нелинейной регрессии

Табл. Кинетические параметры процесса термодеструкции целлюлозы согласно полученной формально-кинетической модели

Параметр	Стадия 1	Стадия 2	Стадия 3
Еакт, кДж/моль	85,4	220,0	215,8
$\log(A), c^{-1}$	10,79	16,2	16,6
Порядок реакции	6,3	1,1	0,83

Представленная на рисунке 10 формально-кинетическая схема процесса наилучшим образом описывала экспериментальные термогравиметрические данные и показала лучшее значение по F-тесту. Наименьшее квадратное отклонение и коэффициент корреляции для данной модели принимали значения 0,014 и 0,999945 соответственно.

Выводы.

1. Процесс термической деструкции целлюлозы является сложным многостадийным процессом с конкурирующими параллельными стадиями реакции, что подтверждается данными термоанализа.
2. Модель независимые методы, применяемые в работе, показали достаточно высокую сходимость кинетических характеристик процесса.
3. Наилучшим образом процесс термодеструкции целлюлозы был описан с помощью метода нелинейной регрессии. Данный метод позволил определить наличие трех стадий процесса термодеструкции целлюлозы с энергиями активации 85,4; 220 и 215,8 кДж/моль соответственно.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (20-69-47084).

Список литературы

1. McKendry, P. (2002). «Energy production from biomass (part 1): Overview of biomass», *Bioresource Technology* 83(1), 37-46.
2. Манаенков О.В., Кислица О.В., Матвеева В.Г. Конверсия целлюлозы в многоатомные спирты в воде: обзор катализаторов. Вестник Тверского государственного университета. Серия «Химия». 2022. № 1 (47). С. 7–23.
3. López-Beceiro et al. (2016). “Thermal degradation,” *BioResources* 11(3), 5870-5888.
4. Liu, H., Liu, D., Yao, F., and Wu, Q. (2010). “Fabrication and properties of transparent polymethylmethacrylate/cellulose nanocrystals composites,” *Bioresource Technology* 101(14), 5685-5692.
5. M.A. Henrique et al. / *Industrial Crops and Products* 76 (2015) 128–140
6. Eichhorn, S.J., et al., Review: current international research into cellulose nanofibres and nanocomposites. *J. Mater. Sci.* 45, 1–33.
7. Chen, X., et al., (2019). Recent developments in lignocellulosic biomass catalytic fast pyrolysis: Strategies for the optimization of bio-oil quality and yield. *Fuel Processing Technology*, 196, 106180.
8. Liang J., Shan G., Sun Y// *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2021. V.139 110707.
9. Khawam, A., and Flanagan, D. R. (2005a). “Role of isoconversional methods in varying activation energies of solid-state kinetics: I. Isothermal kinetic studies,” *Thermochimica Acta* 429(1), 93-102.
10. Janković, B. (2014). “The pyrolysis process of wood biomass samples under isothermal experimental conditions—energy density considerations: Application of the PEER-REVIEWED ARTICLE [biore-sources.com](https://www.bioresources.com)
11. Chen, Z., Hu, M., Zhu, X., Guo, D., Liu, S., Hu, Z., Xiao, B., Wang, J., and Laghari, M. (2015). “Characteristics and kinetic study on pyrolysis of five lignocellulosic biomass via thermogravimetric analysis,” *Bioresource Technology* 192, 441-450.
12. Zakikhani, P., Zahari, R., Sultan, M. T. H., and Majid, D. L. (2016). “Thermal degradation of four bamboo species,” *BioResources* 11(1), 414-425. DOI: 10.15376/biores.11.1.414-42.

УДК 544.47

КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ГИДРИРОВАНИЕ РАСТИТЕЛЬНОЙ БИОМАССЫ В СЫРЬЕ ДЛЯ ХИМИЧЕСКОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

Филатова А.Е., Монжаренко М.А., Сульман А.М., Шиманская Е.И.

Тверской государственной технической университет
afilatowa@mail.ru

Подобраны оптимальные условия проведения процесса каталитического гидрирования растительной биомассы в присутствии рутениевого катализатора. Подобран оптимальный носитель для рутениевого катализатора. Изучено влияние параметров реакции на процесс каталитического гидрирования. Показаны зависимости конверсии и селективности от параметров процесса.

Ключевые слова: растительная биомасса, каталитическое гидрирование, конверсия, рутениевый катализатор, селективность.

CATALYTIC HYDROGENATION OF PLANT BIOMASS INTO RAW MATERIALS FOR CHEMICAL INDUSTRY

Filatova A.E., Monzharenko M.A., Sulman A.M., Shimanskaya E.I.

Tver State Technical University

Optimal conditions for the process of catalytic hydrogenation of plant biomass in the presence of a ruthenium catalyst have been selected. The optimal carrier for the ruthenium catalyst has been selected. The influence of reaction parameters on the process of catalytic hydrogenation has been studied. The dependences of conversion and selectivity on the process parameters are shown.

Keywords: plant biomass, catalytic hydrogenation, conversion, ruthenium catalyst, selectivity.

Разработка эффективного способа переработки растительной биомассы в сырье для химической промышленности, является перспективным направлением развития современной химии. Растительная биомасса является возобновляемым и экологически чистым сырьем. В настоящее время все большее внимание в научной и промышленной областях уделяется работам, направленным на разработку эффективных методов переработки растительной биомассы в сырье для химической и топливной промышленности, в частности такие, как сорбит, маннит, ксилит, этиленгликоль, пропиленгликоль[1-3]. Данные много-

атомные спирты являются важным сырьем, имеют широкое применение в производстве лекарственных препаратов, жидкого топлива, эмульгаторов, поверхностно-активных веществ, антифризов, смазочных материалов и растворителей, а также для синтеза полиэфирных волокон и смол.

В последние несколько десятилетий изучены процессы конверсии растительной биомассы. Усилия многих исследователей направлены на поиск наиболее эффективных методов переработки растительной биомассы. Одним из таких способов является каталитическое гидрирование растительной биомассы. Прямой гидрогенолиз растительной биомассы позволяет получить низкомолекулярные полиолы. Разработка высокоэффективных катализаторов позволит повысить конверсию и селективность каталитического гидрирования растительной биомассы.

Для проведения процесса каталитического гидрирования растительной биомассы были синтезированы рутениевые катализаторы на сверхщитом полистироле. Методика синтеза используемых катализаторов представлена на рис. 1.



Рис. 1. Методика синтеза рутениевых катализаторов.

В работе был проведен подбор оптимальных условий протекания реакции. Кроме того, были проведены исследования влияния этих условий на процесс каталитического гидрирования (рис.2, рис.3). На основании проведенных исследований были выбраны оптимальные ус-

ловия протекания реакции: 205 °С, 60 минут, 600 об/мин, 60 бар H₂, соотношение Ru/целлюлоза равно 0,042/1.

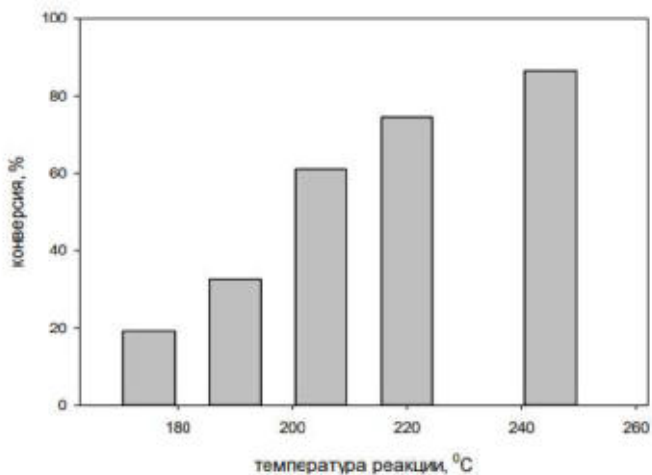


Рис. 2. Влияние температуры протекания реакции на конверсию растительной биомассы.

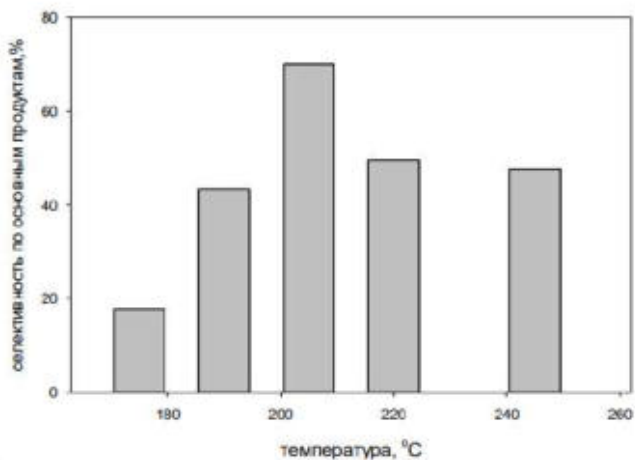


Рис. 3. Влияние температуры протекания реакции на селективность полиолов.

В ходе работы было проведено исследование влияния времени процесса. Полученные результаты показали, что за 60 минут достигаются максимальные значения селективности по полиолам. Меньшее время процесса не обеспечивает достаточной степени конверсии целлюлозы. Увеличение времени процесса приводит к росту конверсии с одновременным снижением селективности, обусловленное дальнейшим протеканием реакции. Были проведены исследования влияния процентного содержания рутения в катализаторе. Максимальным значением выхода полиолов характеризуется катализатор с трехпроцентным содержанием рутения. При проведении опытов без катализатора образовывались растворы бурой окраски, обусловленной наличием продуктов температурной деструкции глюкозы. При исследовании влияния соотношения количеств рутения в составе катализатора и растительной биомассы было показано, что максимальный выход полиолов соответствует соотношению 0,042 ммоль Ru в составе катализатора на 1 г растительной биомассы. Было проведено исследование влияния типа СПС. Катализатор на основе сульфированного СПС марки MN 500 непригоден для использования в данном процессе. Несколько лучший результат показал катализатор на СПС марки MN 100 с аминогруппами. Промышленный катализатор 3,0% Ru/C оказался также малоэффективным — суммарный выход полиолов оказался равным 19,6%. Наилучшим оказался 3,0% Ru/СПС MN 270. Данный катализатор характеризуется максимальным выходом полиолов. Поэтому все дальнейшие исследования проводились с использованием этого катализатора. Кроме того, был проведен ряд экспериментов, которые показали высокую стабильность катализатора при его пятикратном использовании.

Табл. Исследование стабильности катализатора

Цикл	Конверсия,%	Селективность,%
1	64,0	43,5
2	63,8	42,7
3	63,2	42,5
4	63,2	42,6
5	63,3	42,5

На основании проведенных исследований были выбраны наиболее оптимальные параметры реакции каталитического гидрирования растительной биомассы: выбран носитель СПС MN 270 для катализатора, температура 205 °С, парциальное давление водорода 60 бар, время процесса 60 мин, соотношение Ru/целлюлоза 0,042/1 ммоль/г, выбрано процентное содержание металла в композите 3% Ru/СПС. Были про-

ведены эксперименты, подтверждающие стабильность используемого катализатора. Результаты показали, что после трехкратного использования катализатора не происходит вымывания активных центров металла.

Список литературы

1. Liu Y., Luo C., Liu H. C. Tungsten promoted selective conversion of cellulose into propylene glycol and ethylene glycol on a ruthenium catalyst // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2012. 124. P. 3303-3307.
2. Fukuoka A., Dhepe P. L. Catalytic Conversion of Cellulose into Sugar Alcohols // *Angew. Chem.* V. 118. P. 5285-5287.
3. Wang A. Q., Zhang T. One-pot conversion of cellulose to ethylene glycol with multifunctional tungsten-based catalysts // *Acc. Chem. Res.* 2013. V. 46. P. 1377-1386.

УДК: 662.756.3+544.478

**РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ПРОИЗВОДСТВА
ВЫСШИХ ЖИРНЫХ СПИРТОВ
МЕТОДОМ ЖИДКОФАЗНОГО ГИДРИРОВАНИЯ**

Монжаренко М.М., Степачёва А.А., Филатова А.Е.
Тверской государственный технический университет
monzharenko.rita@yandex.ru

В статье предложена технология производства высших спиртов – полупродуктов синтеза поверхностно активных веществ – с использованием возобновляемого сырья методом жидкофазного гидрирования. Применение данного процесса гидрирования триглицеридов масел позволит получать качественный экологически чистый продукт без использования нефтяного сырья.

Ключевые слова: жирные спирты, триглицериды гидрирование, возобновляемое сырье, высшие спирты.

**DEVELOPMENT OF TECHNOLOGY FOR THE PRODUCTION
OF HIGHER FATTY ALCOHOLS BY LIQUID-PHASE
HYDROGENATION**

Monzharenko M.M., Stepacheva A.A., Filatova A.E.
Tver State Technical University

The article proposes a resource-saving technology for the production of higher alcohols – intermediates of the synthesis of surfactants - using renewable raw materials. The use of the process of liquid-phase hydrogenation of triglycerides of oils will allow to obtain a high-quality environmentally friendly product without the use of petroleum raw materials.

Keywords: *fatty alcohols, hydrogenation, renewable raw materials, higher alcohols.*

Жирные спирты являются важным продуктом и могут широко использоваться в химической промышленности для производства косметики, кремов, парфюмерии, моющих средств, смазочных материалов, пластмасс ит.д.. В настоящее время алифатические спирты получают путем каталитического гидрирования жирных кислот, которые могут быть получены из природных источников масла и жира, первичного кокосового ореха, пальмы, пальмового ядра, жира и свиного сала, а также путем химической гидратации α -олефинов. Существуют некоторые экологические проблемы, связанные с текущим использованием этого сырья. С одной стороны, использование растительных масел, в

основном пальмовых, может привести к проблемам обезлесения, в то время как зависимость от нефти вызывает опасения по поводу парникового эффекта и изменения климата.

Целью работы является разработка технологической схемы и получение основ технологии переработки растительных масел и жиров с получением высших жирных спиртов, которые в дальнейшем будут использоваться в качестве различных полупродуктов.

Основными задачами проекта являются:

1. разработка новых катализаторов гидрирования карбоксильных группы жирных кислот;
2. изучение влияния технологических параметров проведения процесса на выход целевого продукта;
3. исследование влияния природы и структуры катализаторов на конверсию субстрата и выход конечного продукта.
4. оптимизация процесса производства жирных спиртов с числом атом углерода 10-20 и разработка технологической схемы процесса.

Высшие алифатические спирты используются в различных промышленности: парфюмерной, фармацевтической, косметической, кожевенной и т. д. В промышленности главной задачей алифатических жирных спиртов заключается в том, что у них возможно абсолютное разнообразное количество реакций гидроксильной группы. Так же производные жирных спиртов имеют коммерческую ценность, например, эфиры, альдегиды, амины и т. д.

Реализация работы позволит решить целый ряд проблем переработки масличной биомассы, такие как: снижение температуры процесса за счет использования активных катализаторов на основе полимерных матриц с включенными наночастицами благородных металлов; увеличение конверсии жирных кислот за счет повышения эффективности взаимодействия катализатора и субстрата; возможность многократного использования катализатора; увеличение выхода целевого продукта за счет повышения селективности катализатора.

Синтез алканов с дальнейшим окислением является одним из основных процессов производства алифатических жирных спиртов. Так же одним из способов производства спиртов является газофазное гидрирование природного сырья в присутствии хромсодержащих или медных катализаторов, но этот способ приводит к экологическим проблемам. Самый безопасный способ - жидкофазное гидрирование, который используется в данной работе. У этого способа есть несколько преимуществ: увеличение селективности процесса; выход конечного продукта за счет облегчения десорбции продуктов гидрирования с поверхности катализатора.

В данной работе в качестве катализаторов планируется использовать платиновые металлы, импрегнированные в полимерную матрицу сверхсшитого полистирола. Эти катализаторы обладают рядом преимуществ: увеличение активности катализатора за счет физико-химических свойств носителя; многократное повторное использования за счет высоких прочностных характеристик. Такие подобные катализаторы будут являться экологически безопасными и не требуют большого количества активного металла.

Важной особенностью этой технологии является снижение числа стадий (по сравнению с другими процессами), а также то, что происходит увеличение выхода нужных спиртов с высокой степенью чистоты по сравнению с известными процессами.

Основные процессы, с помощью которых, можно получить жирные спирты (рис.1).

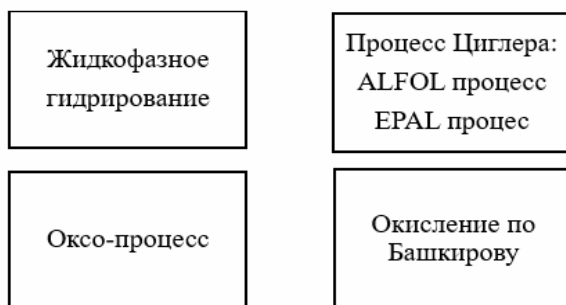


Рис. 1. Процессы получения жирных спиртов

Кроме того, в жидкофазном гидрировании используются экологически эффективные и безопасные катализаторы, которые в дальнейшем можно восстановить и использовать повторно. При анализе литературных данных и возможных реалиях рынка, ориентировочная стоимость производства продукта не превышает 220руб/кг.

Основные условия в проведении процесса гидрирования жирных кислот до спиртов:

- температура – 150-200 °С;
- давление – 1,0 – 5 МПа.

Для проведения данного процесса гидрирования будет использоваться реактор высокого давления: мультиреакторная система «Series 5000 MultipleReactorSystem». Технические характеристики реактора: Объём - 50 мл; давление - 200 бар; мощность нагревателя (на один ре-

зервуар) - 250 Вт; температура с плоской прокладкой из политетрафторэтилена - 300 °С; максимальная нагрузка - 15/7,5 А; напряжение питания - 115 или 230 В; материал конструкции - нержавеющая сталь (стандартный).

Большая часть жирных спиртов поставляется из-за рубежа, в связи с невозможностью создать конкурентноспособный продукт российскими производителями. Страна Азия является главным поставщиком более 50%, Объем рынка в России составляет порядка 44500 тонн. 79 % этого рынка занимают промышленные спирты. Объем производства российскими компаниями жирных спиртов не превышает 13000 тонн.



Рис.2. Схема получения жирных спиртов

Данная технология (рисунок 2) позволит получать более 96% выхода жирных спиртов при полной конверсии, низких температурах (150–200 °С) и давлениях (1–3 МПа) по сравнению с другими процессами гидрированием.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант 22-79-10096).

Список литературы

1. Mudge, S.M. Fatty alcohols – a review of their natural synthesis and environmental distribution // The Soap and Detergent Association. - 2005. – p. 100-130.
2. Stetter, H. Houben-Weyl Methoden der organischen Chemie. Vol. E3 Aldehydes. // Houben-Weyl. - 1975. - p. 265–300.
3. Simchen G. Methoden der organischen Chemie. Vol. E5 Carboxylic Acid Derivates. // Houben-Weyl. - 1975. - p. 202–212.

4. Heyns, K., Blasejewicz L. Fatty Alcohol Production Process // Tetrahedron. - 1960. -p. 67–83.
5. Gore, E.S. Ruthenium-catalyzed Oxidations of Organic Compounds // Platinum Metal Review. - 1983. - Vol. 27.- No. 3. - p. 111–125.
6. Sheng Ming Nan Fatty alcohol production // Atlantic Richfield Co. US-Patent № 3997578. -1976.
7. Степачёва, А.А. Влияние растворителей на процесс гидрирования жирных кислот / А.А. Степачёва, Е.С. Мигунова, Е.В. Ребров, В.Г. Матвеева, М.Г. Сульман, Э.М. Сульман // Вестник Тверского государственного университета. Серия: Химия. - 2016. - № 3. - с. 92–96.
8. Степачева, А.А., Симанова А.Ю., Монжаренко М.А. Рутениевый катализатор в получении жирных спиртов // Бюллетень науки и практики. -2018. - Т. 4. - № 12. - с. 106–112.
9. Степачёва, А.А. Полимерстабилизированные катализаторы на основе металлов платиновой группы в синтезе высших спиртов / А.А. Степачёва, В.Г. Матвеева, М.Г. Сульман, В.П. Молчанов, А.В. Быков, А.И. Сидоров, Э.М. Сульман // Катализ в промышленности. - 2018. - № 3. - с. 33–40.

УДК 547.458.222.342:66.094.3-926.21

СИНТЕЗ ГЛЮКАРОВОЙ КИСЛОТЫ ИЗ ЦЕЛЛОБИОЗЫ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ Pt-СОДЕРЖАЩЕГО ПОЛИМЕРНОГО КАТАЛИЗАТОРА

Манаенков О.В., Кислица О.В., Раткевич Е.А.

Тверской государственный технический университет
ovman@yandex.ru

В данной работе приводятся результаты исследования процесса гидролитического окисления целлобиозы в присутствии гетерогенного Pt-содержащего катализатора на основе мезопористой матрицы сверхсшитого полистирола (СПС). При температуре 145 °С, давлении O₂ 5 бар был получен выход глюкаровой кислоты 63,4 %. Исследования процессов гидролитического окисления дисахаридов являются первым шагом к разработке технологий прямой конверсии растительных полисахаридов, в первую очередь, целлюлозы, в альдоновые и альдаровые кислоты, широко используемые в химическом синтезе и различных областях промышленности.

Ключевые слова: целлобиоза, окисление, глюкаровая кислота, гетерогенный катализ, сверхсшитый полистирол.

SYNTHESIS OF GLUCARIC ACID FROM CELLOBIOSE USING A PT-CONTAINING POLYMER CATALYST

Manaenkov O.V., Kislitsa O.V., Ratkevich E.A.

Tver state technical university

This paper presents the results of studying the process of cellobiose hydrolytic oxidation in the presence of a heterogeneous Pt-containing catalyst based on a mesoporous matrix of hypercrosslinked polystyrene (HPS). At a temperature of 145 °C and an O₂ pressure of 5 bars, a yield of glucaric acid of 63.4% was obtained. Studies of the processes of hydrolytic oxidation of disaccharides are the first step towards the development of technologies for the direct conversion of plant polysaccharides, primarily cellulose, into aldonic and aldaric acids, which are widely used in chemical synthesis and various industries.

Key words: cellobiose, oxidation, glucaric acid, heterogeneous catalysis, hypercrosslinked polystyrene.

Глюкаровая кислота является важным соединением с широкими перспективами использования в пищевой промышленности, медицине, в производстве моющих средств и пр. Например, согласно данным

аналитического портала Reports and Data [1], к 2027 году мировой рынок глюконовой кислоты достигнет 1,46 млрд. долларов США. Национальной лабораторией по изучению возобновляемой энергии, финансируемой Министерством энергетики США, глюконовая кислота была определена как «химикат с наибольшей добавленной стоимостью, получаемый из биомассы» [2]. В настоящее время глюконовую кислоту получают путем химического окисления глюкозы – неселективного, дорогостоящего и небезопасного, с точки зрения экологии, процесса с использованием азотной кислоты в качестве окислителя [2].

Другой вариант синтеза глюконовой кислоты – это окисление с использованием гетерогенных катализаторов. Реакция проходит в две стадии через образование глюконовой кислоты. Литературные данные показывают, что весьма активны в данном процессе Pt- и Au-содержащие катализаторы [3]. Недостатком метода является использование в качестве исходного сырья моно- и дисахаридов, которые могут иметь пищевую ценность. С этой точки зрения, идеальным сырьём для синтеза альдоновых и альдаровых кислот является растительная биомасса [4]. Например, в работе [5] был проведён технико-экономический анализ процесса производства чистой глюконовой кислоты из кукурузной соломы посредством двух способов: гомогенным окислением глюкозы азотной кислотой и окислением глюкозы воздухом в присутствии гетерогенных катализаторов. Исследование показало, что оба варианта могут быть экономически целесообразными для промышленного применения – себестоимость 1 кг продукта составляет 2,91 долл. США и 2,53 долл. США для гомогенного и гетерогенного окисления, соответственно. Однако процесс с использованием гетерогенных катализаторов оказывает на 22 % меньшее воздействие на окружающую среду, причём основной проблемой является подбор стабильного катализатора, характеризующегося также высоким выходом глюконовой кислоты.

Цель данной работы – исследование процесса гидролитического окисления целлюлозы до глюконовой кислоты в присутствии Pt-содержащего катализатора на основе мезопористой матрицы сверхсшитого полистирола (СПС) – 3 % Pt/СПС MN270.

Катализатор 3 % Pt/СПС MN270 синтезировали следующим образом. Полимер пропитывали по влажёмкости раствором расчётного количества $H_2[PtCl]_6$ в тетрагидрофуране. Высушивали при 70 °С, обрабатывали горячим (80 °С) раствором Na_2CO_3 и отмывали дистиллированной водой. Восстановление катализатора осуществляли газообразным водородом при атмосферном давлении и температуре 300 °С в течение 2 ч.

Эксперименты по гидролитическому окислению целлобиозы проводили в стальном реакторе высокого давления объемом 50 см³ (Parr Instrument, США) с контроллером PARR 4843. Анализ жидкой фазы катализата осуществляли методом капиллярного зонного электрофореза.

В таблице 1 приведены значения удельной поверхности использованных в работе образцов СПС и катализатора на его основе. Как видно из данных таблицы, образцы являются преимущественно микро-мезопористыми с высокоразвитой внутренней поверхностью. Для 3 % Pt/СПС MN270 наблюдается уменьшение площади поверхности и удельного объема, как микропор, так и небольших мезопор, что свидетельствует о формировании в них нанокластеров платины.

Табл. 1 Результаты исследования исходного образца СПС и катализатора методом низкотемпературной адсорбции азота

Образец	БЭТ	Лэнгмюр	t-график	
	$S_{БЭТ}, \text{ м}^2/\text{Г}$	$S_L, \text{ м}^2/\text{Г}$	$S_t, \text{ м}^2/\text{Г}$	$V, \text{ см}^3/\text{Г}$
СПС MN270	1484	1616	731 ¹ ; 792 ² ; 1523 ³	0,37
3 % Pt/СПС MN270	1015	1248	470 ¹ ; 650 ² ; 1120 ³	0,14

¹⁾ – удельная площадь поверхность по расчету модели t-график; ²⁾ – удельная площадь поверхности микропор; ³⁾ – общая удельная площадь поверхности; S_L - удельная площадь поверхности (модель Ленгмюра); $S_{БЭТ}$ – удельная площадь поверхности (модель БЭТ); S_t – удельная площадь поверхности (t-график); V – объём микропор.

По результатам рентгенофлуоресцентного анализа, среднее содержание платины в катализаторе составило 2,91 %, что практически соответствует расчётному теоретическому значению и говорит об оптимальной методике синтеза катализатора.

В ходе исследования катализатора методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) были получены фотографии металлических кластеров (рис. 1а). Гистограмма распределения частиц по размерам представлена на рисунке 1б. Средний размер кластеров платины составил 2,8 нм. По результатам исследования, можно сделать вывод, что наночастицы платины равномерно распределены в объеме гранул, а металлическая корка на поверхности полимера отсутствует.

В ходе работы было исследовано влияние температуры процесса. Эксперименты проводились в температурном диапазоне от 110 до 150 °С (рис. 2).

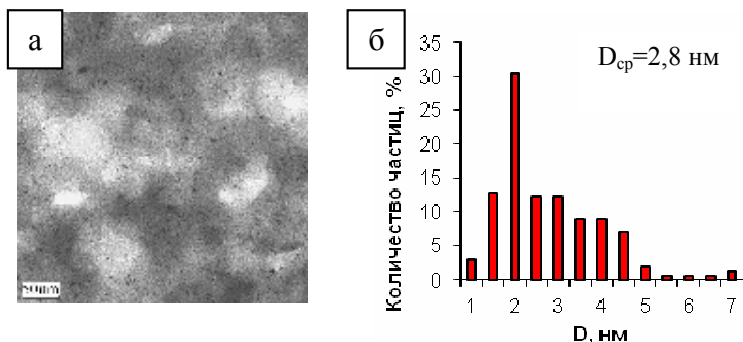


Рис. 1 ПЭМ фотография образца 3 % Pt/СПС MN270 (а); гистограмма распределения размеров нанокластеров платины (б).

В дальнейших экспериментах была произведена оптимизация соотношения субстрат/катализатор. Оптимальное массовое соотношение целлюлоза/3 % Pt/СПС MN270 составило 4/1.

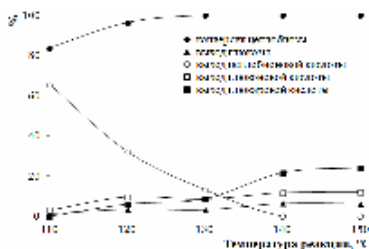


Рис. 2 Зависимость конверсии целлюлозы и выходов основных продуктов от температуры реакции.

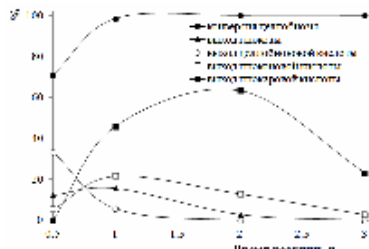


Рис. 3 Зависимость конверсии целлюлозы и выходов основных продуктов от времени реакции.

В ходе исследования также была оптимизирована продолжительность процесса. Было показано (рис. 3), что максимальный выход глюконовой кислоты составляет 63,4 % при времени реакции 2 ч.

Синтезированный катализатор оказался стабильным в гидротермальных условиях процесса и был использован, минимум, в трёх последовательных циклах использования, без заметной потери активности.

Таким образом, в ходе работы была показана перспективность использования Pt-содержащих каталитических систем на основе полимерной матрицы сверхсшитого полистирола в процессе гидролитиче-

ского окисления целлобиозы глюкоровой кислоты. При температуре 145 °С, давлении O₂ 5 бар, соотношении субстрат/катализатор 4/1 выход глюкоровой кислоты достигает 63,4 % при 100%-ной конверсии исходной целлобиозы.

Полученные результаты в перспективе могут быть использованы для создания технологии каталитической конверсии растительных полисахаридов, в первую очередь, целлюлозы, в альдоновые и альдаровые кислоты, широко использующиеся в химическом синтезе, пищевой, фармацевтической и других областях промышленности.

Работа поддержана грантом Российского фонда фундаментальных исследований: проект № 20-08-00079 А.

Список литературы

1. URL: <https://www.globenewswire.com/news-release/2020/08/24/2082896/0/en/Glucaric-Acid-Market-To-Reach-USD-1-46-Billion-By-2027-Reports-and-Data.html> (дата обращения: 20.08.2022)
2. Werpy T., Petersen G. // U.S. Department of Energy. Washington. DC. 2004.
3. Jin X., Zhao M., Shen J., Yan W., He L., Thapa P.S., Ren S., Subramaniam B., Chaudhari R.V. Exceptional performance of bimetallic Pt₁Cu₃/TiO₂ nanocatalysts for oxidation of gluconic acid and glucose with O₂ to glucaric acid. // J. Catal. 2015. V. 330. P. 323–329.
4. Sakuta R., Nakamura N. Production of Hexaric Acids from Biomass. // Int. J. Mol. Sci. 2019. V. 20. P. 3660.
5. Thaore V.B., Armstrong R.D., Hutchings G.J., Knight D.W., Chadwick D., Shah N. Sustainable production of glucaric acid from corn stover via glucose oxidation: An assessment of homogeneous and heterogeneous catalytic oxidation production routes. // Chemical Engineering Research and Design. 2020. V. 153. P. 337–349.

УДК 66.03

ИНДУКЦИОННО ПОТОКОВАЯ ЛЕВИТАЦИЯ КАК МЕТОД ДЛЯ ПРОМЫШЛЕННОГО ПОЛУЧЕНИЯ НАНОЧАСТИЦ

*Капинос А.А., Марков А.Н., Воротынцев А.В.,
Петухов А.Н., Грачев П.П.*

Новомосковский институт РХТУ им. Д.И. Менделеева
kapinos98@gmail.com

Существующие методы достаточно сложны для масштабирования до промышленных размеров. Индукционно потоковая левитация (ИПЛ) рассматривается как перспективный метод получения наночастиц, с возможностью легкого масштабирования до промышленных объёмов, а также отвечающий современным принципам «зеленой химии». В работе были получены наночастицы Fe, Ni, Cu и Zn. Полученные наночастицы были охарактеризованы различными физико-химическими методами (SEM, XRD, BET, DLS и ICP-MS). По полученным данным был сделан вывод, что метод ИПЛ может быть использован для получения наночастиц высокой чистоты.

Ключевые слова: наночастицы, экология, индукционно потоковая левитация, наночастицы высокой чистоты.

INDUCTION FLOW LEVITATION AS A METHOD FOR THE INDUSTRIAL PRODUCTION OF NANOPARTICLES

Kapinos A.A., Markov A.N., Vorotyntsev A.V., Petukhov A.N., Grachev P.P.
Novomoskovsk Institute of D. Mendeleev University
of Chemical Technology of Russia

Existing methods are complex enough to be scaled up to industrial sizes. Induction flow levitation (IFL) is considered as a promising method for obtaining nanoparticles, with the possibility of easy scaling up to industrial volume, and also meeting the modern principles of "green chemistry". Fe, Ni, Cu, and Zn nanoparticles were obtained in the work. The resulting nanoparticles were characterized by various physicochemical methods (SEM, XRD, BET, DLS and ICP-MS). Based on the data obtained, it was concluded that the IPL method can be used to obtain high purity nanoparticles.

Keywords: nanoparticles, ecology, induction flow levitation, high purity nanoparticles.

Введение

В последнее время наночастицы (НЧ) различных форм и размеров стали неотъемлемыми компонентами множества областей: медицина,

полупроводниковые материалы, катализ, конструкционные материалы и др. Столь широкое применение наночастицы получили из-за возникновения в них новых, уникальных физико-химических свойств, которые не характерны для их больших аналогов.

При уменьшении размера частиц возрастает отношение поверхности к объему. По этой причине наночастицы существенно легче вступают в химические реакции. В дополнение к этому на уровне менее 100 нм появляются эффекты квантовой физики. Квантовые эффекты могут влиять на оптические, электрические или магнитные свойства материалов непредсказуемым образом[1].

Существует множество различных методов получения наночастиц которые можно разделить на два основных класса такие как «снизу вверх» и «сверху вниз». Подход «снизу вверх» заключается в том, что НЧ образуются из атомов или молекул, т.е. происходит увеличение размера, поэтому этот подход также называют подходом построения. Примерами такого подхода являются, например золь-гель обработка, химическое осаждение из паровой фазы (CVD), плазменный или плазменный синтез, лазерный пиролиз, атомная или молекулярная конденсация[2]. Подход «сверху вниз» заключается в уменьшение размера структуры до нанометрового масштаба. Примерами такого подхода являются такие методы как планетарно-шаровое измельчение, взрыв, лазерная абляция и др.[3].

Несмотря на столь широкое разнообразие методов, большинство наночастиц, которые представлены на рынке в настоящее время получают в лабораториях химическими методами, которые включают в себя ручное смешивание партии химикатов в колбах и стаканах, что обуславливает их высокую стоимость. Снижение стоимости наночастиц положительно повлияло бы на расширение использования материалов и технологий с наночастицами в мире.

На высокую стоимость наночастиц влияет еще такой фактор, как сложность масштабирования технологии до промышленных масштабов. Это обусловлено высокими капитальными вложениями на оборудование и расходные материалы, из-за чего необходим большой спрос на рынке, чтобы окупить вложения, но так как рынок наночастиц слабо развит не только в России, но по всему миру, он не может предоставить столь высокий спрос, чтобы на рынке не образовывался переизбыток продукции. Так же, при увеличении масштабов производства экологический вопрос становится особо острым, из-за того, что в большинстве методов используются большое количество токсичных соединений, к примеру в золь-гель методе используется большое ко-

личество органических растворителей, что негативно сказывается на экологии[4].

Помимо экономических соображений, каждый процесс страдает от ограничений, начиная от плохого контроля свойств и заканчивая попаданием в продукт посторонних примесей. Чтобы устранить эти ограничения, многие научные коллективы исследуют и разрабатывают новые подходы, для удешевления процесса получения наночастиц.

Перспективным методом получения наночастиц со стороны экономических и экологических показателей является индукционно потоковая левитация. Данный метод основан на бесконтактном испарении образца в состоянии левитации, что обуславливает высокую чистоту получаемого продукта и безопасность метода. В настоящее время несколько научных коллективов в разных странах изучают возможности данного метода. Изначально данный метод предназначался для получения наночастиц из металлических образцов, но с недавнего времени стало возможно получение полупроводниковых наночастиц и их оксидов [5].

Основной целью работы показать возможности получения наночастиц различных материалов методом ИПЛ, как перспективным методом для внедрения в промышленность. Полученные наночастицы были охарактеризованы методами SEM, XRD, BET, DLS.

Экспериментальная часть

В работе для получения наночастиц Fe, Ni, Cu и Zn был использован метод индукционно потоковой левитации. Данный метод основан на бесконтактном нагреве образца в электромагнитном поле. Образец, помещенный в зону индуктора, находится в состоянии левитации, что положительно влияет на чистоту получаемых частиц, так как нет непосредственного контакта со стенками реактора. Левитация образца становится возможной благодаря особой конфигурации электромагнитного поля, которое создается индуктором с витками, направленными навстречу друг другу. Схематическое изображение такого индуктора с направлением движения тока показано на рис. 1а.

При помещении образца в область индуктора, электромагнитное поле высокой частоты (440 кГц) индуцирует токи Фуко в его приповерхностном слое, из-за чего происходит нагрев. При достижении температуры выше точки плавления, с поверхности образца начинают испаряться атомы, из которых в последующем образуются наночастицы. Образовавшиеся частицы уносятся газом носителем в зону охлаждения, для прекращения их роста. Возникающий поток испарившихся атомов и образующихся наночастиц возможно наблюдать невооруженным глазом, благодаря прозрачному реактору из кварцевого стекла (рис. 1б).

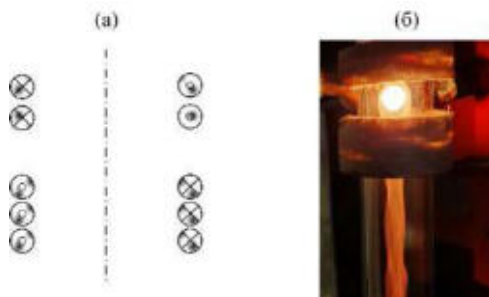


Рис. 1. Схематическое изображение индуктора (а), наблюдаемого потока атомов и наночастиц (б).

Испаряемый образец восполняется подачей в него проволоки, что позволяет вести процесс в непрерывном режиме. Диаметр проволоки составляет 0,5 мм, столь малый диаметр выбран для того, чтобы минимизировать температурный градиент в расплавленном образце. В качестве исходных материалов использовалась проволока из элементов Fe, Ni, Cu, Zn с заявленной чистотой 99.999% (Sigma-Aldrich, Германия). Данный метод позволяет регулировать размер получаемых частиц изменением таких параметров как температура образца, скорость газа носителя, давление в системе.

Частицы получали при потоке газа носителя равному 10 л/мин. В качестве газа носителя использовали два вида инертного газа Ar и He. Скорость восполнения также была одинаковой для всех элементов 5 г/ч. В таблице 1 представлены условия проведения синтеза и средний размер полученных частиц.

Средний размер частиц и распределение по размерам определяли при помощи следующих методов: сканирующая электронная микроскопия (SEM), динамическое рассеяние света (DLS), рентгенофазовый анализ (XRD) и по удельной поверхности ($S_{\text{ВЕТ}}$) полученной низкотемпературной адсорбции азота. Чистоту полученных частиц оценивали по XRD и масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ICP-MS).

По данным из таблицы 1 можно сделать следующие выводы:

- Использование гелия в качестве газа хладогента позволяет получать частицы с меньшим размером. Такая закономерность связана с большей теплопроводностью у гелия, таким образом рост наночастиц останавливается быстрее, из-за более быстрого их охлаждения.
- Данные, полученные методом DLS сильно завышены по сравнению с данными полученными другими методами. Это обусловлено тем, что полученные наночастицы склон-

ны в агломерации, а данный метод не позволяет отличать отдельные наночастицы и дает данные об размере образовавшихся агломератов.

Табл. 1. Условия проведения синтеза и средний размер полученных частиц.

Элемент	Газ	V, л/мин	h, г/ч	T, °C	D _{SEM} , нм	D _{DLS} , нм	D _{XRD} , нм	D _{ВЕТ} , нм
Fe	Ar	10	5	2145	16	51	17	17
	He			2038	12	30	10	14
Ni	Ar			2073	30	73	25	28
	He			1932	24	54	25	23
Cu	Ar			1560	36	86	37	39
	He			1348	25	71	27	24
Zn	Ar			650	1135	527	40	350
	He			570	890	413	38	231

*V – скорость газа; h – скорость восполнения капли проволокой.

В таблице 2 представлены данные о чистоте синтезированных наночастиц согласно анализу ICP-MS.

Табл. 2. Данные о чистоте наночастиц.

Образец	Чистота	Примеси, ppm								
		Cu	Ni	Cl	Pb	As	Cr	Nb	S	Zn
Fe	Fe, %									
	99.999	0.32	8.6	0.65	<0.1	0.52	1.6	<0.5	3.4	2.4
Ni	Ni, %									
	99.999	<9	<2	<0.2	<0.7	<3	<0.4	<0.8	<0.2	<0.1
Cu	Cu, %									
	99.999	<10	<0.2	<0.5	<1	<0.2	<1	<0.2	<0.5	<0.2
Zn	Zn, %									
	99.99	1.3	7.5	10	160	2	0.5	0.25	20	15

По результатам из таблицы 2 можно заметить, что чистота полученных частиц Fe, Ni, Cu соответствует изначальной чистоте используемого материала. Для наночастиц Zn оказалась ниже, чем заявленная у исходного продукта, по всей вероятности это связано с окислением поверхности проволоки, так как по результатам ICP-MS концентрация кислорода намного выше по сравнению с другими примесями.

Заклучение

В работе показана возможность получения наночастиц Fe, Ni, Cu, Zn методом индукционной потоковой левитации. Наночастицы Fe, Ni, Cu были получены со средним размером менее 40 нм. Использование двух газов аргона или гелия в качестве газа хладогента, показало, что использование гелия позволяет получать наночастицы с меньшим средним размером.

В случае получения наночастиц из цинка полученные частицы имели размер менее 1140 нм. Такой большой размер полученных частиц можно объяснить низкой температурой плавления материала из-за чего происходит быстрое испарение материала, что приводит к высокой скорости роста частиц.

На данный момент метод ИПЛ представляет собой весьма перспективный способ получения наночастиц с узким распределением по размерам. Также по состоянию на сегодняшний день, данный метод является перспективным со стороны экономических и экологических показателей, т.к. в процессе получения наночастиц данным способом не происходит никаких вредных выбросов и не образуется вредных соединений. Таким образом метод ИПЛ является перспективным для внедрения его в промышленность.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФ (грант № 20-79-10097) и Министерства науки и образования Российской Федерации в рамках научного проекта лаборатории "Лаборатория «умных» материалов и технологий" проект № FSSM-2021-0013.

Список литературы

1. Khan I., Saeed K., Khan I. Nanoparticles: Properties, applications and toxicities // Arab. J. Chem. Elsevier, 2019. Vol. 12, № 7. P. 908–931.
2. Courchesne N.M.D. et al. Assembly of a bacteriophage-based template for the organization of materials into nanoporous networks // Adv. Mater. Wiley-VCH Verlag, 2014. Vol. 26, № 21. P. 3398–3404.
3. Tantra R. et al. Nanomaterial Syntheses // Nanomater. Charact. An Introd. John Wiley & Sons, Ltd, 2016. P. 25–48.
4. Pandey G., Jain P. Assessing the nanotechnology on the grounds of costs, benefits, and risks // Beni-Suef Univ. J. Basic Appl. Sci. 2020 91. SpringerOpen, 2020. Vol. 9, № 1. P. 1–10.
5. Vorotyntsev A. V. et al. Direct synthesis of nanostructural and nanospherical silica using induction jet levitation: synthesis, design and catalytic application // Mater. Today Chem. Elsevier, 2022. Vol. 26. P. 101004.

УДК 62-682

РАЗРАБОТКА КОНСТРУКЦИИ ЛОКАЛЬНОЙ СИСТЕМЫ ВОДЯНОГО ОХЛАЖДЕНИЯ ГАЗА НА ДОЖИМНОЙ КОМПРЕССОРНОЙ СТАНЦИИ

Калугин И.А.¹, Каменский М.Н.²

¹ООО «Газпром добыча Ямбург»,

²Новомосковский институт РХТУ им. Д.И. Менделеева
mechanic51@yandex.ru

Система водяного охлаждения относится к локальным мобильным системам, которые могут применяться в нефтегазодобывающей промышленности, в частности использоваться для охлаждения газа после компрессии перед его осушкой на дожимной компрессорной станции газового промысла заполярного нефтегазоконденсатного месторождения.

Ключевые слова: система водяного охлаждения, газовый промысел, теплообменные секции, аппарат воздушного охлаждения газа, коллектор.

DESIGN DEVELOPMENT OF A LOCAL GAS WATER COOLING SYSTEM AT A BOOSTER COMPRESSOR STATION

Kalugin I.A.¹, Kamensky M.N.²

¹LLC "Gazprom добыча Yamburg", Russia,

²Novomoskovsk Institute of D. Mendeleev University
of Chemical Technology of Russia

The water cooling system refers to local mobile systems that can be used in the oil and gas industry, in particular, used to cool the gas after compression before drying it at the booster compressor station of the gas field of the polar oil and gas condensate field.

Key words: water cooling system, gas industry, heat exchange sections, gas air cooling apparatus, collector.

При работе аппарата воздушного охлаждения (АВО) газа на дожимной компрессорной станции (ДКС) газового промысла (ГП) температура газа после компрессии имеет большие положительные значения, и в некоторых случаях снизить температуру только работой вентиляторов бывает невозможно. Технологически необходимо еще дополнительно снизить температуру газа, но данная конструкция АВО

системой внешнего охлаждения не предусмотрена заводом изготовителем [1,2,3].

В работе предлагается, изготовить внешнюю локальную систему водяного охлаждения теплообменных секций АВО газа типа АВГ-75МГ/ДГ ДКС ГП-1С с подачей воды через общий коллектор на форсунки ветвей в каждой секции. Применить данную систему авторами решено на холодной стороне АВО, чтобы добиться наибольшего эффекта снижения температуры.

Сначала в стенках АВО газа делаются монтажные отверстия для трубопроводной ветви 1/2" подачи воды в сами секции АВО газа. Затем прокладывается трубопроводная ветвь, а монтажные отверстия заделываются и герметизируются (рисунок 1) и устанавливается входная запорно-регулирующая арматура.



Рис. 1. Монтаж одной ветви подачи воды через внешние стенки АВО

Трубопроводная ветвь надежно закрепляется внутри секций, проходя вблизи диффузора с лопастями вентилятора (рисунок 2). Штуцера, на которых впоследствии закрепятся форсунки для распыления воды, направляются на всас вентилятора.

Далее монтируется общий коллектор подачи воды (рисунок 3), являющийся частично накопителем для трубопроводных ветвей в секциях АВО газа, диаметром 57мм. Коллектор имеет быстроразъемное соединение для подключения пожарных рукавов от пожарных гидрантов через специальные фильтры для очистки воды от механических примесей.



Рис. 2. Монтаж одной ветви подачи воды внутри секции



Рис. 3. Монтаж общего коллектора воды

Соединение общего коллектора воды с трубопроводными ветвями воды происходит напорным гибким шлангом высокого давления. Монтаж осуществляется с помощью штуцеров и затягивается винтовыми хомутами (рисунок 4).

Расположение трубопроводных ветвей подачи воды на форсунки и направление форсунок на подачу водяного облака на теплообменник через вентилятор показано на рисунках 5 и 6.



Рис. 4. Монтаж воды с общего коллектора на ветви с форсунками в секциях

Локальная система водяного охлаждения теплообменных секций АВО газа типа АВГ-75МГ/ДГ-Р1/3-13-2-С/М УХЛ1 на дожимной компрессорной станции газового промысла заполярного нефтегазоконденсатного месторождения расположена специально в безопасной зоне обслуживания, то есть под защитной сеткой. Защитная сетка закрывает доступ к вращающимся лопастям вентилятора, а водяное облако проходит через неё и лопастями вентилятора отбрасывается на горячие трубы теплообменников, тем самым понижая их температуру, а соответственно и температуру газа проходящего через них.



Рис. 5. Расположение ветвей подачи воды

Работу по изготовлению и монтажу локальной системы проводят 2 слесаря по ремонту технологических установок в защитных очках,

каска, одетых СИЗ рук (перчатках) в антистатической специальной одежде.



Рис. 6. Расположение и направление форсунок на подачу водяного облака на теплообменник через вентилятор

Разработанная конструкция локальной системы водяного охлаждения позволит снизить температуру газа на выходе с АВО для соблюдения параметров технологического режима в дальнейшей технологической цепочке цехов дожимной компрессорной станции, а в последующем и в цехах газового промысла.

Список литературы

1. Калугин И.А., Каменский М.Н. К вопросу обеспечения минимального зазора между концом лопатки и воздуховодом на вентиляторных установках // Проблемы науки. Материалы Всероссийской научно-технической конференции, посвященной году науки и технологий в России. Новомосковск, 2021. С. 25-27.
2. Додин Ю.С., Каменский М.Н. Расчет тепловыделения при сжатии заготовки без предварительного нагрева // Известия Тульского государственного университета. Технические науки. Тула: ТулГУ, 2015. № 1. С. 93-100.
3. Лукиенко Л.В., Головин К.А., Пушкарёв А.Е., Каменский М.Н. Определение необходимого усилия подачи исполнительного органа для установки управляемого прокола // Известия Тульского государственного университета. Технические науки. Тула: ТулГУ, 2010. № 4-1. С. 15-21.

УДК 66.081.6-278

**РАЗРАБОТКА АНАЛИТИЧЕСКОГО УСТРОЙСТВА
ДЛЯ IN-SITU ИССЛЕДОВАНИЯ ЭФФЕКТИВНЫХ
ГАЗОТРАНСПОРТНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК МЕМБРАН**

*Сморodin К.А., Атласкин А.А., Крючков. С.С.,
Петухов А.Н., Воротынцев И.В.*

Российский химико-технологический университет
им. Д.И. Менделеева
Smorodin.kirill.a@gmail.com

В рамках исследования был разработан экспериментальный стенд для осуществления *in-situ* измерений эффективных газотранспортных характеристик полимерных мембран с возможностью варьирования состава газовой смеси, в том числе ее влажности, температуры проведения процесса, перепада давления через мембрану и доли отбора непосредственно в ходе эксперимента. Представляет собой газораспределительную систему, снабженную контрольно-измерительным оборудованием, представленным регуляторами расхода и давления газа, системой смешивания и испарения, преобразователями давления, селекторным краном и аналитическим комплексом в виде масс-спектрометра с необходимыми для его функционирования вакуумными постами. Были разработаны и опробованы рабочие режимы установки и получены первичные результаты на коммерчески доступных мембранах.

Ключевые слова: универсальное устройство, газоразделительные мембраны, газоразделение, масс-спектрометрия, селективность, проницаемость.

**DEVELOPMENT OF AN ANALYTICAL DEVICE FOR IN-SITU
STUDIES OF EFFICIENT GAS TRANSPORT CHARACTERISTICS
OF MEMBRANES**

*Smorodin K.A., Atlaskin A.A., Kryuchkov. S.S.,
Petukhov A.N., Vorotyntsev I.V.*

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia

An experimental bench has been developed for *in-situ* measurements of the effective characteristics of gas-transport polymeric membranes using the choice of the composition of the gas mixture, including its flow rate, process temperature, pressure drop across the membrane, and the fraction of the significant flow rate of the experiment. It is a gas distribution system equipped with a control and measuring volume, which is a regulator of gas

flow and pressure, a mixture of dosing and flow, pressure regulators, a selector valve and a measuring complex in the form of a mass spectrometer with the vacuum stations necessary for its consumption. The operating modes of the installation were developed and tested and primary results were obtained on commercially available membranes.

Keywords: universal device, gas separation membranes, gas separation, mass spectrometry, selectivity, permeability.

Метод мембранного газоразделения на сегодняшний день применяется в достаточно широком перечне задач. Метод мембранного газоразделения относительно традиционных методов экологичен, энергоэффективен, менее финансово затратен поэтому интерес к ним растет с каждым годом все больше [1,2].

Поскольку сегодня в мире есть тенденции к снижению выбросов, экономичности, экологичности - методы мембранного газоразделения эффективно интегрируются в реальный сектор экономики [9].

Метод мембранного газоразделения применяется в широком спектре задач на сегодняшний день: от переработки компонентов природного газа до получения высокочистых газов и модернизации систем выбросов топочных газов [3, 4, 5].

Для наиболее эффективного применения различных мембран в задачах выделения того или иного целевого компонента в различных условиях необходим метод и устройство позволяющее точно определять эффективные газотранспортные характеристики мембран и их поведение в присутствии паров влаги. Во многих исследованиях даются только «идеальные» характеристики мембран, полученные для индивидуальных газов. Особенно следует отметить использование данных о проницаемостях индивидуальных чистых газов и, соответственно, идеальных селективностях, которые могут существенно изменяться в случае разделения смесей, содержащих пластифицирующие мембрану компоненты, и сильно зависят от концентрации, температуры, перепада давления. Такой подход не позволяет дать адекватную оценку эффективности и целесообразности разработки предлагаемых технологических решений. Поэтому крайне важным является детальное экспериментальное исследование влияния ряда технологических параметров (состав газовой смеси, перепад давления на мембране, температура проведения процесса разделения, присутствие в газовой смеси паров воды, доля отбора и т.д.) на эффективную селективность мембраны и разделительную способность мембранных модулей.

Для осуществления исследования газотранспортных свойств мембран в широком диапазоне концентраций, давлений на мембране и

температур предполагается использование новейшей методики – *in-situ* определение эффективных коэффициентов проницаемости и диффузии с учетом параметра запаздывания «time-lag» для каждого компонента смеси с использованием онлайн масс-спектрометрии при разделении смеси.

Позволяет экспериментально определять коэффициенты проницаемости, диффузии и косвенно коэффициенты сорбции для смесей газов в режиме реального времени в широком диапазоне условий процесса газоразделения (концентрации, температуры, давления), а также в присутствии паров воды.

Основной целью исследования является создание специального универсального аналитического устройства для *in-situ* исследования эффективных характеристик полимерных газоразделительных мембран и организован онлайн масс-спектрометрический анализ состава пермеата во время разделения смеси с прямым вводом малой доли потока пермеата в камеру масс-спектрометра и работой квадрупольного масс-фильтра в режиме мониторинга выделенных ионов, настроенном в соответствии с компонентным составом смеси

Предварительно было осуществлено проектирование этого экспериментального стенда в САПР системе (рисунок 1).

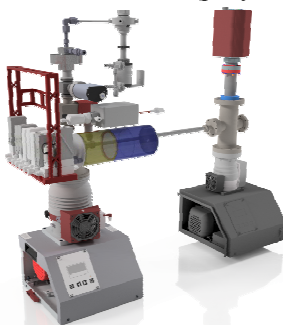


Рис. 1. 3D изображение экспериментального стенда для осуществления *in-situ* измерений эффективных газотранспортных характеристик полимерных мембран.

Как видно из представленного 3D изображения экспериментального стенда для его функционирования используются два вакуумных поста, один из которых подключен к полости низкого давления мембранной ячейки, а другой к камере масс-спектрометра. Входной ниппель (напуск питающей смеси) полости высокого давления мембранной ячейки соединена с селекторным краном, в то время как выходной ниппель (ретентат) с регулятором давления «до себя». Три регулятора

расхода газа напрямую соединены с камерой смешения, другой регулятор расхода газа и измеритель расхода жидкости соединены с системой смешивания и испарения, которая, в свою очередь так же подключена к камере смешения. Еще один регулятор расхода газа подключается к тройнику, расположенному в подмембранном пространстве и используется для ввода газа – внутреннего стандарта масс-спектрометра. Последний регулятор расхода газа подключен к селекторному крану и используется для подачи в газораспределительную систему гелия, который служит для продувки системы между экспериментами. Контролируемые параметры экспериментального стенда указаны в таблице 1.

Табл. 1 – Контролируемые параметры экспериментального стенда

Параметр	Диапазон значений
Расход газовой смеси, см ³ мин ⁻¹	74 - 3 706 (в пересчете на N ₂)
Расход газа носителя системы СЕМ, см ³ мин ⁻¹	80 – 4 000
Расход жидкости системы СЕМ, г ч ⁻¹	1.5 – 30
Расход газа – внутреннего стандарта, см ³ мин ⁻¹	0.18 – 9
Расход гелия, см ³ мин ⁻¹	6 – 300
Давление в полости высокого давления, МПа	0.689
Температура, К Термостат системы: Термостат ячейки:	263.15 – 343.15 В зависимости от подключаемого контроллера температуры

Для проведения измерений на разработанном экспериментальном стенде была сконструирована и создана новая мембранная измерительная ячейка, схема которой представлена на рисунке 2. Измерительная мембранная ячейка представляет собой 2 металлических фланца, изготовленных из нержавеющей стали марки 08X16H11M3 (аналог стали марки AISI 316). Верхний фланец мембранной ячейки представляет собой сборную конструкцию, включающую сварную деталь, которая служит в качестве распределительного диска и позволяет создать проточный объем в полости высокого давления ячейки, поток в которой движется вдоль поверхности исследуемого образца поли-

мерной мембраны от ее периферии к центру, а затем покидает полость высокого давления через центральное отверстие. В нижнем фланце измерительной ячейки находится полость, через которую газ, проникший через мембрану, поступает в патрубок первого вакуумного поста. Герметизация измерительной ячейки осуществляется с помощью кольца, изготовленного из фторкаучука, которое помещается во внешний радиальный паз верхнего фланца измерительной ячейки. Исследуемый образец полимерной пленки помещается на дренажный диск, представляющий собой кольцо из нержавеющей стали, удерживающее сетчатый элемент, поверх которого установлен диск из спеченного порошка нержавеющей стали. Герметизация образца также осуществляется с помощью фторкаучукового кольца, которое помещается во внутренний радиальный паз верхнего фланца. Для соединения полости высокого давления измерительной ячейки с газораспределительной системой экспериментального стенда используются фитинги SS-400-1-2ST производства Swagelok (США). Полость низкого давления измерительной ячейки соединяется с вакуумным постом посредством приварного фланца ISO/KF.

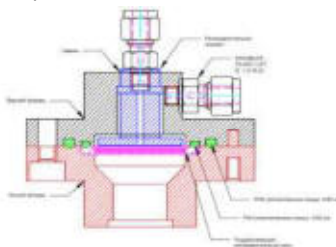


Рис. 2. Чертеж измерительной ячейки для экспериментального стенда

Другим нестандартным элементом экспериментального стенда является камера смешения газов и паров жидкости. Чертеж камеры смешения представлен на рисунке 3. Все элементы камеры смешения изготовлены из нержавеющей стали марки 08X16H11M3. Камера состоит из двух соединенных проточных объемов. В первую (красная штриховка) секцию осуществляется напуск от одного до трех газов и реализуется их смешивание. Потoki газов в этой секции турбулизируются за счет того, что весь объем этой части камеры заполнен ректификационной спирально-призматической насадкой из нержавеющей стали AISI 304. Другая секция служит для напуска паров жидкости, переносимых газом носителем (такой поток генерируется в системе испарения и увлажнения СЕМ), пары жидкости вводятся через ниппель, установленный на стороне, противоположной фланцу, через который осуществляется напуск трех газов. Важной характеристикой этой секции является

ее объем, который составляет 610 см^3 , это необходимо для корректного функционирования регулятора давления, так как он предназначен для точного поддержания давления в линии до себя объемом не менее 600 см^3 . Приготовленная газовая смесь покидает камеру через ниппель, установленный на внешней поверхности камеры и поступает в селекторный кран.

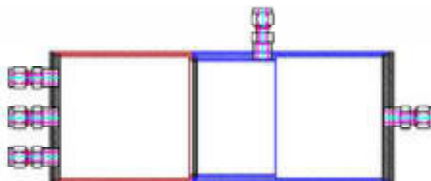


Рис. 3. Чертеж камеры смешения для приготовления газовых смесей методом динамического смешения потоков

Принципиальная схема экспериментального стенда приведена на рисунке 4. Газораспределительная система включает в себя 3 регулятора расхода газа (Bronkhorst FG-201CV) для подачи в установку чистых газов, которые могут использоваться по отдельности или в виде газовой смеси, полученной методом динамического смешения потоков в камере смешения. Два других регулятора расхода газа (Bronkhorst F201CV и Bronkhorst F201CM) используются для подачи в систему гелия и аргона. Гелий используется для продувки газораспределительной системы между экспериментами, а аргон в качестве внутреннего стандарта для масс-спектрометра. Четырехпортовый двухпозиционный кран соединяет полость высокого давления мембранного модуля с камерой смешения или линией подачи гелия. Также, полость высокого давления модуля соединена с регулятором давления газа «до себя» (Bronkhorst P702CM) для поддержания постоянного давления газа в мембранном модуле. Полость низкого давления мембранного модуля соединена с вакуумным постом, состоящим из мембранного и турбомолекулярного вакуумных насосов (Pfeiffer Hi-Cube ECO 300), обеспечивающим разрежение в подмембранном пространстве. Определение давления в полости низкого давления осуществляется с помощью преобразователя давления (Pfeiffer MPT200), а диафрагменный клапан с электромагнитным актуатором (Pfeiffer DVC 025 PX) служит для отсечения вакуумного оборудования от газораспределительной системы в случае повреждения мембраны и резкого роста давления. Вакуумный пост далее соединяется с камерой масс-спектрометра (Pfeiffer PrismaPro QMG 250 M2), вакуум в которой обеспечивается вторым постом (Pfeiffer Hi-Cube 80 Eco), а его уровень определяется с помощью второго преобразователя давления той же модели.

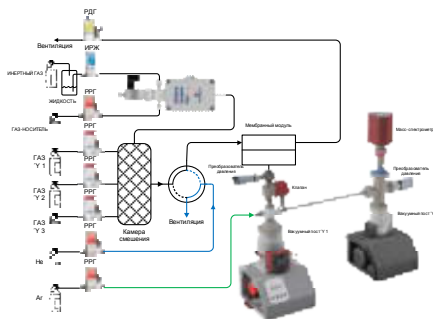


Рис. 4. Принципиальная схема экспериментального стенда для осуществления *in-situ* измерений эффективных газотранспортных характеристик полимерных мембран

Для верификации экспериментальных данных, получаемых с помощью созданного экспериментального стенда, было проведено исследование газотранспортных характеристик ряда полимерных мембран. Газотранспортные характеристики мембран на основе полидиметилсилоксана (ПДМС) для чистых газов были определены с использованием разработанного экспериментального стенда и сравнены с литературными данными, а коэффициенты проницаемости мембран для компонентов газовых смесей сравнивались с результатами из литературных данных.

В настоящей работе были использованы чистые газы He (≥ 99.9999 об. %), N₂ (≥ 99.9995 об. %), CO₂ (≥ 99.99 об. %), O₂ (≥ 99.995 об. %), приобретенные в НИИ КМ (Россия, Москва).

Газовые смеси были приготовлены методом динамического смешения потоков, а в случае, когда число компонентов превышало 3, смесь готовилась стандартным манометрическим методом в баллонах объемом 10 л, изготовленных из нержавеющей стали марки 08X16H11M3 под требуемым давлением.

Процедура проведения эксперимента по определению газотранспортных характеристик полимерных мембран на установке, сопряженной с масс-спектрометром описана ниже.

Экспериментальная процедура включает в себя следующие этапы. До начала эксперимента мембранный модуль продувается постоянным потоком гелия, в то время как в камеру смешения подаются требуемые газы. В вакуумную часть газораспределительной системы подается аргон. Концентрация посторонних газов, которые требуется удалить с помощью продувки мембранного модуля гелием, определяется по масс-спектру, формирующемуся в реальном времени с задержкой об-

новления показаний 1 мс. После того, как примеси были удалены из системы, двухпозиционный селекторный кран переключается в положение, соединяющее камеру смешения с полостью высокого давления мембранного модуля (время переключения крана составляет 8 мс). В таком режиме работы системы осуществляется сбор показаний контрольно-измерительных приборов. Величина давления газа в полости высокого давления модуля и объемные расходы газов регистрируются с помощью программного обеспечения FlowPlot, давление в полости низкого давления модуля и камере масс-спектрометра регистрируется с помощью программного обеспечения PV Turbo Viewer, а запись масс-спектра осуществляется в программном обеспечении PV MassSpec. Таким образом, осуществляется сбор всех экспериментальных данных для определения газотранспортных характеристик мембраны. Коэффициент проницаемости мембраны рассчитывается согласно формуле:

$$P = \frac{J_i \cdot l}{\Delta p \cdot A}, \quad (1)$$

где J_i – объемный поток компонента i в пермеате, $\text{см}^3 \text{ мин}^{-1}$; l – толщина мембраны, см; Δp – разница парциальных давлений газа через мембрану, см. рт. ст.; A – площадь мембраны, см^2 .

Программное обеспечение масс-спектрометра позволяет преобразовывать сигнал по каждому определяемому компоненту в величину его парциального давления. Таким образом, объемный расход пермеата можно определить по формуле:

$$\frac{J_i}{J_{Ar}} = \frac{P_i}{P_{Ar}}, \quad (2)$$

где J_{Ar} – объемный расход аргона, $\text{см}^3 \text{ мин}^{-1}$; p_i – парциальное давление компонента i в пермеате, см. рт. ст.; p_{Ar} – парциальное давление аргона в пермеате, см. рт. ст.

Вначале была проведена верификация экспериментальных данных, полученных на разработанном экспериментальном стенде для случая чистых газов. Такое исследование было выполнено на примере определения газотранспортных характеристик газоразделительной полимерной мембраны из полидиметилсилоксана. Значения определенных и литературных коэффициентов проницаемости, диффузии и растворимости приведены в таблице 3.

Литературные данные из работы [6]. Значения коэффициента проницаемости и диффузии были определены непосредственно из текста работы, значение коэффициента растворимости было рассчитано исходя из значений коэффициентов проницаемости и диффузии.

Табл. 2. Газотранспортные характеристики газоразделительной мембраны из полидиметилсилоксана (ПДМС)

Газ	Р, Баррер		D × 10 ⁶ , см ² с ⁻¹		S × 10 ² , см ³ см ⁻³ см.рт.ст. ⁻¹	
CO ₂	3 180	3 230 ^a	10,8	11 ^a	2,94	2,94 ^a
N ₂	278	287 ^a	15,1	15 ^a	0,184	0,19 ^a
O ₂	611	620 ^a	15,9	16 ^a	0,384	0,39 ^a

Как видно из результатов, представленных в таблице 3, экспериментальные данные, полученные с помощью разработанного экспериментального стенда, характеризуются хорошей сходимостью с литературными данными, представленными в работе [6]. Коэффициенты проницаемости ПДМС мембраны равны 3 180, 278 и 611 Баррер для диоксида углерода, азота и кислорода, соответственно, в то время как литературные значения для тех же газов составляют 3 230, 287 и 620 Баррер. Максимальное расхождение составляет менее 3.2 % относительно литературных данных.

Коэффициенты диффузии той же мембраны равны $10,8 \times 10^{-6}$, $15,1 \times 10^{-6}$ и $15,9 \times 10^{-6}$ см² с⁻¹ для диоксида углерода, азота и кислорода, соответственно. При этом литературные значения составляют 11×10^{-6} , 15×10^{-6} и 16×10^{-6} см² с⁻¹ для тех же газов. Таким образом, максимальное отклонение значений, полученных в рамках проекта, составляет менее 2%.

Рассчитанные значения коэффициента растворимости газов в ПДМС мембране составили $2,94 \times 10^{-2}$, $0,184 \times 10^{-2}$ и $0,384 \times 10^{-2}$ см³ см⁻³ см.рт.ст. для диоксида углерода, азота и кислорода, соответственно, в то время как литературные значения составляют $2,94 \times 10^{-2}$, $0,19 \times 10^{-2}$ и $0,39 \times 10^{-2}$ см³ см⁻³ см.рт.ст для CO₂, N₂ и O₂, соответственно. Из представленного сравнения видно, что в этом случае расхождение данных, полученных в рамках работ по настоящему проекту с литературными, составляет менее 3,2%.

Таким образом, на примере исследования газотранспортных характеристик мембраны из ПДМС можно сделать вывод о том, что разработанный экспериментальный стенд позволяет корректно определять газотранспортные характеристики полимерных образцов, по крайней мере по чистым газам. Далее было проведено исследование газотранспортных характеристик мембран на основе ПДМС при разных составах смеси содержащей диоксид углерода.

Газовая смесь, содержащая диоксид углерода готовилась методом динамического смешения потоков, а ее состав варьировался согласно типичному содержанию диоксида углерода, азота и кислорода в питающих потоках трехмодульной мембранной технологической схемы. Типичный состав питающего потока первого мембранного блока

следующий: $\text{CO}_2 \sim 15$ мол.%, $\text{N}_2 \sim 75$ мол.%, остальное – кислород и пары воды. Поскольку на этом этапе проекта не подразумевается исследование паропереноса, то здесь будет рассматриваться трехкомпонентная газовая смесь. Типичный состав питающей смеси второй ступени технологической схемы таков: $\text{CO}_2/\text{N}_2/\text{O}_2 = 43/48/9$ мол.%, а для третьей ступени характерен такой состав: $\text{CO}_2/\text{N}_2/\text{O}_2 = 55/35/10$ мол.%. В рамках этого этапа работ были рассмотрены образцы полимерных плёнок на основе полидиметилсилоксана (ПДМС). В этом случае перепад давления через мембрану составлял 0,13 МПа, что соответствует оптимальному давлению питающей смеси 0,15 МПа и максимально достижимому на практике разряжению в подмембранном пространстве 0,02 МПа.

Результаты определения проницаемости мембран из ПДМС, для компонентов CO_2 содержащей газовой смеси представлены в таблице 3

Табл. 3. Проницаемость и селективность ПДМС мембраны для компонентов CO_2 содержащей газовой смеси

Компонент	Q, GPU	$\alpha(\text{CO}_2/x)$
	$\text{CO}_2/\text{N}_2/\text{O}_2 = 15/75/10$ мол.%	
CO_2	415	-
N_2	52	8
O_2	94	4,4
<hr/> $\text{CO}_2/\text{N}_2/\text{O}_2 = 43/48/9$ мол.%		
CO_2	560	-
N_2	44	12,7
O_2	93	6,1
<hr/> $\text{CO}_2/\text{N}_2/\text{O}_2 = 55/35/10$ мол.%		
CO_2	610	-
N_2	39	15,6
O_2	94	6,5

Плёнка из полидиметилсилоксана показала достаточно высокие значения проницаемости компонентов. В случае содержания $\text{CO}_2 = 15$ мол.% ее проницаемость составила 415 GPU, а по мере увеличения содержания CO_2 до 43 и 55 мол.% ее проницаемость увеличивается до 560 и 610 GPU, соответственно. Проницаемость этого образца по азоту и кислороду составила 52, 44, 39 и 94, 93, 94 GPU, соответственно для составов смеси $\text{CO}_2/\text{N}_2/\text{O}_2 = 15/75/10, 43/48/9$ и $55/35/10$ мол.%. При этом, образец ПДМС продемонстрировал довольно скромное значение селективности, в том же ряду составов газовой смеси селективность по парам $\text{CO}_2/\text{N}_2, \text{CO}_2/\text{O}_2$ составила 8 и 4, 12,7 и 6,1, 15,6 и 6,5, соответственно.

Выполнено при поддержке Российского научного фонда, грант № 21-79-00222.

Список литературы

1. Bondar, V.I. Sorption of gases and vapors in an amorphous glassy perfluorodioxole copolymer / V.I. Bondar, B.D. Freeman, Y.P. Yampolskii // *Macromolecules*. – 1999. – V. 32. – P. 6163–6171.
2. Atlaskin, A.A. Comprehensive experimental study of membrane cascades type of “continuous membrane column” for gases high-purification / A.A. Atlaskin, M.M. Trubyanov, N.R. Yanbikov // *J. Memb. Sci.* – 2019. – V. 572. – P. 92–101.
3. Pathare, R. Design of membrane cascades for gas separation / R. Pathare, R. Agrawal // *J. Membr. Sci.* – 2010. – V. 364. – P. 263–277.
4. Luo, S. Highly CO₂-Selective Gas Separation Membranes Based on Segmented Copolymers of Poly(Ethylene oxide) Reinforced with Pentiptycene-Containing Polyimide Hard Segments/ S. Luo, K.A. Stevens, J. S. Park // *ACS Appl. Mater. Interfaces*. – 2016. – V. 8. – P. 2306–2317.
5. Brinkmann, T. Development of CO₂ Selective Poly(Ethylene Oxide)-Based Membranes: From Laboratory to Pilot Plant Scale/ T. Brinkmann, J. Lillepärq, H. Notzke // *Engineering*. – 2017. – V. 3. – P. 485–493.
6. Robb, W.L. THIN SILICONE MEMBRANES-THEIR PERMEATION PROPERTIES AND SOME APPLICATIONS / W.L. Robb // *Ann N Y Acad Sci.* . – 1968. – V.146. – P.119–137.

Секция 5. Технология лекарственных препаратов и биологически активных веществ

УДК 547.789 : 547.835.8

**СИНТЕЗ И СВОЙСТВА НЕКОТОРЫХ
ГЕТАРИЛЗАМЕЩЕННЫХ ГИДРОКСАМОВЫХ КИСЛОТ**

Ванина А.С.¹, Мельниченко В.Э.¹, Кометиани И.Б.¹, Климова Л.Г.²

¹Курский государственный университет

²Курский государственный медицинский университет
vanina.nast.05@gmail.com

В продолжение исследований по синтезу и изучению антибактериальной активности производных ряда акридона и 6Н-индоло[2,3-б]хиноксалина нами осуществлен синтез новых соединений, совмещающих в молекуле два фармакофорных фрагмента – полициклическую систему акридона или 6Н-индоло[2,3-б]хиноксалина, а также структурный фрагмент гидроксамовой кислоты. Некоторые полученные нами соединения и были испытаны на противомикробную активность в сравнении с соответствующими им карбоновыми кислотами.

Ключевые слова: синтез, гидроксамовые кислоты, акридон, индолхиноксалин, биологическая активность, проивоимикробная активность.

**SYNTHESIS AND PROPERTIES OF SOME HETARYL
SUBSTITUTED HYDROXAMIC ACIDS**

Vanina A.S.¹, Melnichenko V. E.¹, Kometiiani I.B.², Klimova L.G.²

¹Kursk State University;

²Kursk State Medical University

In continuation of research on the synthesis and study of the antibacterial activity of derivatives of a number of acridone and 6H-indolo[2,3-b]quinoxaline, we synthesized new compounds combining two pharmacophore fragments in the molecule – the polycyclic system of acridone or 6H-indolo[2,3-b]quinoxaline, as well as a structural fragment of hydroxamic acid. Some of the compounds we obtained were tested for antimicrobial activity in comparison with their corresponding carboxylic acids.

Keywords: synthesis, hydroxamic acids, acridone, indolquinoxalin, biological activity, antimicrobial activity.

Гидроксамовые кислоты представляют собой важный класс органических соединений, обладающих различным спектром биологической активности, такой как антибактериальная, противогрибковая, противовоспалительная и противоастматическая. Так же гидроксамо-

вые кислоты являются сильными хелаторами металлов и, благодаря этой особенности, могут содержаться в матричных металлопротеиназах и ингибиторах гистондеацетилазах. Гидроксамовая группа входит в состав молекул таких известных лекарственных средств как ворино-стат, белиностат, панобиностат и др. А полициклические системы акридо-на и 6Н-индоло[2,3-б]хиноксалина могут сообщать веществам противовирусные, антибактериальные, иммуномодулирующие и дру-гие свойства [1,2,3,4].

Первые представители этих рядов гидроксамовых кислот N-гидрокси-2-(9-оксоакридин-10(9H)-ил)ацетамид, N-гидрокси-2-(6H-индоло[2,3-б]хиноксалин-6-ил)ацетамид и некоторые его галогенза-мещенные аналоги были получены нами аминлизом соответствующих бутиловых эфиров гидроксиламином (схема 1)[5].

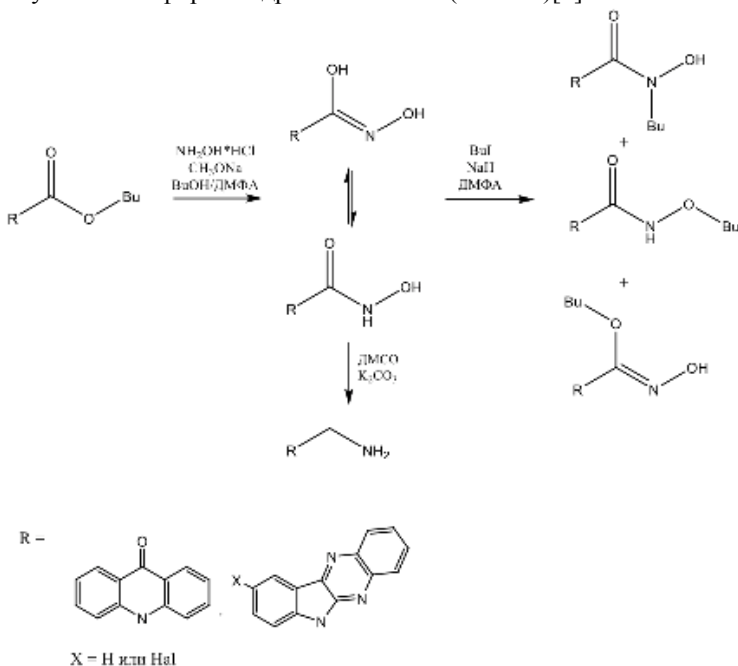


Схема 1.

Однако при появлении заместителей в ароматическом кольце значительно снижается выход целевого продукта реакции. Поэтому замещенные гидроксамовые кислоты, содержащие фрагмент акридо-на, получали из соответствующих карбоновых кислот по схеме 2 [6].



Схема 2.

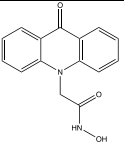
Использование N,N'-карбонилдиимдазола позволяет в мягких условиях получить из карбоновых кислот «активированные» ацильные производные, которые при взаимодействии с безводным гидроксиламином превращаются в гидроксамовые кислоты. Данный способ синтеза позволил увеличить выход целевых соединений и добиться высокой степени чистоты продукта без очистки.

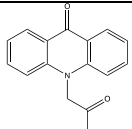
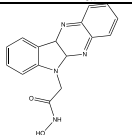
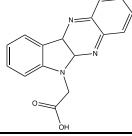
Для полученных соединений прогнозируется противоревматическая, противодиарейная, хемо- и радиосенсибилизирующая активности, а также ингибирующая активность по отношению к ряду эндопептидаз и протеаз.

Биологическую активность полученных нами соединений прогнозировали при помощи веб-ресурса PASS Online (Prediction of Activity Spectra for Substances), позволяющего анализировать взаимосвязь «структура–активность». Соединения потенциально способны проявлять биологическую активность по отношению к фибролазе и фрагиллину, являясь их ингибиторами.

Некоторые полученные нами соединения были испытаны на противомикробную активность в сравнении с соответствующими им карбоновыми кислотами. Испытания растворов в ДМСО проводились *in vitro* на шести тест-штаммах микроорганизмов. Результаты представлены в таблице.

Таблица. Антимикробная активность полученных соединений

Соединение	C, %	<i>E. coli</i> (ATCC 25922)	<i>Ps. Aeruginosa</i> (ATCC 27853)	<i>P. vulgaris</i> (ATCC 4636)	<i>S. aureus</i> (ATCC 25923)	<i>B. subtilis</i> (ATCC 6633)	<i>Candida</i> (NCTC 2625)
		Зона задержки роста, мм					
	1	8,0±0,3	8,0±0,3	8,0±0,3	9,0±0,3	8,0±0,3	9,0±0,3
	2	9,0±0,3	9,0±0,3	8,0±0,3	9,0±0,3	8,0±0,3	9,0±0,3

	1	15,0±0,5	12,0±0,4	13,0±0,3	13,0±0,3	8,0±0,3	19,0±0,7
	2	18,0±0,7	15,0±0,4	15,0±0,5	17,0±0,6	10,0±0,5	21,0±0,8
	1	10,0±0,3	10,0±0,3	8,0±0,3	13,0±0,3	8,0±0,3	12,0±0,3
	1	8,0±0,3	8,0±0,3	10,0±0,3	10,0±0,3	8,0±0,3	11,0±0,3
	2	9,0±0,3	13,0±0,4	10,0±0,4	13,0±0,5	10,0±0,4	15,0±0,5
ДМСО		8,5±0,3	9,5±0,3	9,0±0,3	7,0±0,2	7,0±0,2	-

На основании полученных результатов, можно сделать вывод о том, что полученные гидроксамовые кислоты не обладают выраженной противомикробной активностью в отношении испытуемых микроорганизмов. При этом установлено, что антимикробная активность N-гидрокси-2-(6H-индоло[2,3-b]хиноксалин-6-ил)ацетамида несколько превышает соответствующие показатели 2-(6H-индоло[2,3-b] хиноксалин-6-ил)уксусной кислоты.

Список литературы

1. E.M.F. Muri, M.J. Nieto, R.D. Sindelar and J.S. Williamson. Hydroxamic Acids as Pharmacological Agents [Text] // Current Medicinal Chemistry – 2002 – Vol. 9 – P. 1631-1653
2. Сысоев П.И. Синтез гетероциклических соединений на основе производных акридонуксусной кислоты: диссертация... канд. хим. наук: 02.00.03 / Сысоев П. И.; [Место защиты: Рос. хим.-технол. ун-т им. Д.И. Менделеева]. - Москва, 2015. - 141 с
3. Demeunynck M, Charmantray F, Martelli A: Interest of acridine derivatives in the anticancer chemotherapy // Curr Pharm Des, 2001 P. 1703–1724.
4. Hari Narayana Moorthy N. S., Karthikeyan C. Trivedi P. Design, synthesis, cytotoxic evaluation, and QSAR study of some 6H-indolo[2,3-b]quinoxaline derivatives // Journal of Enzyme Inhibition and Medicinal Chemistry – 2010 – V. 25 – Issue 3 – P. 394-405
5. V.E. Melnichenko, T.N. Kudryavtseva, A.Y. Lamanov, A.S. Vanina, E.V. Grekhniova // Chem. Data Collect.. DOI: 10.1016/j.cdc.2021.100759
6. Usachova N., Leitis G., Jirgensons A., Kalvinsh I. Synthesis of hydroxamic acids by activation of carboxylic acids with N,N'-carbonyldiimidazole: Exploring the efficiency of the method // Synth. Commun. 2010. Vol. 40. №6. P. 927-935.

**СИНТЕЗ НЕКОТОРЫХ НОВЫХ ПРОИЗВОДНЫХ
АКРИДОНА - ФЕНИЛФУРОАКРИДОНОВ**

*Кудрявцев Т.А., Кудрявцева Т.Н., Мельниченко В.Э.,
Ламанов А.Ю., Кудрявцева Ж.В.*

Курский государственный университет
labos.kgu@mail.ru

Выяснено, что реакция О-алкилирования гидроксиакридонов феноцилбромидом и 4-метоксифеноцилбромидом протекает высокоселективно и с большими выходами. Взаимодействие 2-гидроксиакридона с 4-нитрофеноцилбромидом протекает конкурентно с реакцией самоконденсации 4-нитрофеноцилбромида. Полученные 2-, 3-, 4-(2-оксо-2-фенилэтокси)акридоны были подвергнуты циклизации с образованием соответствующих фенилфуороакридонов. Выяснено, что реакция циклизации 2-(2-(4-метоксифенил)-2-оксоэтокси)акридона протекает с последующей перегруппировкой.

Ключевые слова: реакция О-алкилирования, феноцилбромид, реакция циклизации, 2-, 3-, 4-, гидроксиакридоны, 2-, 3-, 4-(2-оксо-2-фенилэтокси)акридоны, фуороакридоны.

**SYNTHESIS OF SOME NEW DERIVATIVES OF ACRIDONE -
PHENYLFUROACRIDONE**

*Kudryavtsev T.A., Kudryavtseva T.N., Melnichenko V.E.,
Lamanov A.Yu., Kudryavtseva Zh.V.*

Kursk State University

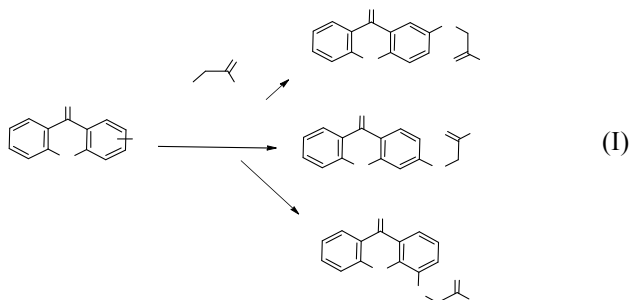
It was found that the reaction of O-alkylation of hydroxyacridones with phenacyl bromide and 4-methoxyphenacyl bromide proceeds highly selectively and in high yields. The interaction of 2-hydroxyacridone with 4-nitrophenacyl bromide proceeds competitively with the self-condensation reaction of 4-nitrophenacyl bromide. The resulting 2-, 3-, 4-(2-oxo-2-phenylethoxy)acridones were subjected to cyclization to form the corresponding phenylfuroacridones. It was found that the cyclization reaction of 2-(2-(4-methoxyphenyl)-2-oxoethoxy)acridone proceeds with subsequent rearrangement.

Keywords: O-alkylation reaction, phenacyl bromide, cyclization reaction, 2-, 3-, 4-, hydroxyacridones, 2-, 3-, 4-(2-oxo-2-phenylethoxy)acridones, furoacridones.

Соединения акридона привлекают внимание исследователей благодаря наличию у них разнообразных свойств [1, 2]. В ряду акридонов обнаружено множество соединений, обладающих различной биологической активностью, в том числе антимикробной [3, 4]. В связи с этим, производные акридона могут найти применение в практической медицине.

Одним из перспективных билдинг-блоков для синтеза новых лекарственных препаратов могут выступать гидроксизамещенные акридоны, на основе которых можно получать разнообразные функциональные производные. К тому же, структурные фрагменты алкокси- и гидроксипроизводных акридона входят в состав некоторых алкалоидов, обладающих ценными свойствами.

Для получения новых производных акридона нами были неоднократно произведены попытки N-алкилирования акридона фенацилбромидом, которые окончились безуспешно. Такое индифферентное поведение по отношению к ФАБ открыло возможность селективного O-аклилирования различных гидроксикаридонов. Реакции получения 2-, 3-, 4-(2-оксо-2-фенилэтокси)акридонов представлены на схеме I. Реакции проходят высокоселективно и с большими выходами.

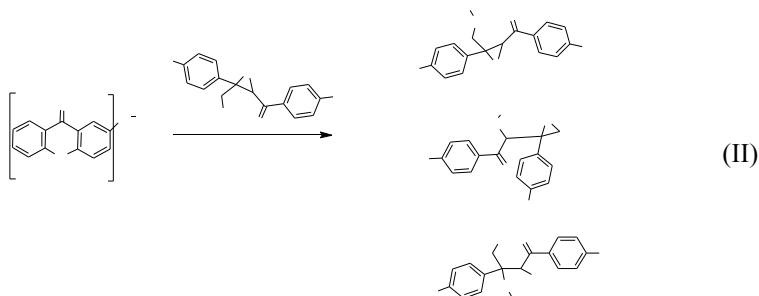


Взаимодействие с 4-метоксифенацилбромидом также протекает с большим выходом, в отличие от 4-нитрофенацилбромида (4-нитроФАБ) для которого в случае взаимодействия с 2-гидроксиакридоном выход составил 30%. Структуры полученных соединений были подтверждены методами ИК спектроскопии, хромато-масс-спектрометрии и ЯМР-спектроскопии.

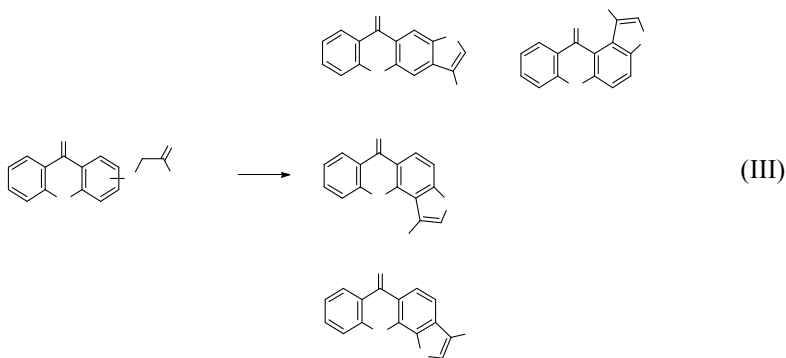
Вследствие невысокого выхода, а также трудности выделения необходимого 2-(2-(4-нитрофенил)-2-оксоэтокси)акридона, реакцию провели только с 2-гидроксиакридоном и изучили препятствующие

процессы, последовательно и параллельно протекающие при взаимодействии 2-гидроксиакридона и 4-нитрофенацилбромада.

Одной из основных возможных причин неполной конверсии целевого продукта является параллельная реакция самоконденсации 4-нитроФАБ, приводящая к образованию мультифункциональной молекулы 10, обладающей несколькими реакционными центрами. Продукт альдольной конденсации 4-нитроФАБ выступает в реакцию с гидроксиакридоном, в результате чего могут образовываться, как минимум, три соединения.



Подтверждением образования продуктов представленных на схеме II, являются результаты хромато-масс-спектрометрического анализа. Подбор условий реакции О-алкилирования гидроксиакридонов, 4-нитроФАБом является результатом дальнейших исследований.



Фууроакридоны – это класс алкалоидов растений, общей характеристикой которых является конденсированное с акридоном кольцо фурана. Соединения этого класса обладают цитотоксической, антимикотической и антибактериальной активностью [5]. Поэтому нами было решено получить структурные аналоги таких соединений циклизацией ранее полученных 2-, 3-, 4-(2-оксо-2-фенилэтокси)акридонов (III).

Для 2- и 3- замещенных можно было ожидать образования изомеров, однако при анализе реакционных смесей методом хромато-масс-спектрометрии было выявлено образование второго изомера только для 2-(2-оксо-2-фенилэтокси)акридона, для 3-х замещенного второй изомер был обнаружен лишь в следовых количествах. Соотношение изомеров при циклизации 2-(2-оксо-2-фенилэтокси)акридона составило 4:1, что позволило выделить только один изомер с помощью дробной перекристаллизации.

Структуры полученных фенилфууроакридонов анализировали методом ЯМР спектроскопии. Так в ПМР-спектре 3-фенилфуоро[2,3-*b*]акридин-10(5H)-она можно заметить, что вместо синглета в области 5,21 м.д в исходном 2-(2-оксо-2-фенилэтокси)акридоне ($-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{Ph}$) появляется новый сигнал в области 8,09 м.д, который соответствует колебаниям атома водорода фуранового кольца в положении 2, кроме этого при сравнении ПМР-спектра 2-(2-оксо-2-фенилэтокси)акридона со спектром 3-фенилфуоро[2,3-*b*]акридин-10(5H)-она, можно заметить, что пропадает сигнал в области 7,17-7,26 м.д, который соответствовал колебаниям водорода акридонового цикла в положении 3, что подтверждает циклизацию в это положение.

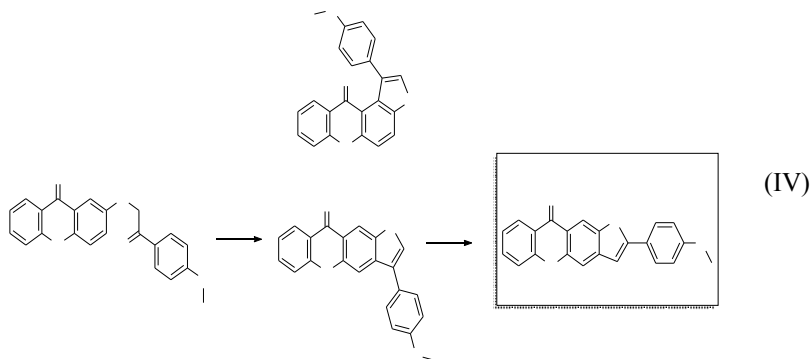
В ^{13}C ЯМР-спектре 1-фенилфуоро[2,3-*c*]акридин-6(11H)-она в сравнении со спектром 3-(2-оксо-2-фенилэтокси)акридона пропадает сигнал в области 99 м.д, данный сигнал соответствовал колебаниям атома углерода в положении 4 акридонового цикла, а также вместо сигнала в области 71 м.д ($-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{Ph}$) появляется новый сигнал в области 144 м.д, который соответствует колебаниям атома углерода фуранового цикла в положении 2.

Кроме этого нами также была проведена реакция циклизации 2-, 3-(2-(4-метоксфенил)-2-оксоэтокси)акридонов. Течение процесса циклизации этих кетонов оказалось отличным от рассмотренных ранее. Так, в хроматограмме реакционной смеси циклизации 2-(2-(4-метоксфенил)-2-оксоэтокси)акридона обнаруживаются 3 пика, которые соответствуют молекулярные ионы с m/z 342.

При этом основным продуктом реакции оказывается соединение 4а'' представленное на схеме IV, которое образуется в результате перегруппировки 3-(4-метоксфенил)фуоро[2,3-*b*]акридин-10(5H)-она в 2-

(4-метоксифенил)фуоро[2,3-b]акридин-10(5H)-он. Продукт перегруппировки выделялся дробной перекристаллизацией.

Факт перегруппировки был доказан при анализе и сравнении ^{13}C ЯМР спектров выделенного метоксифенилфуороакридона, в котором был обнаружен сигнал в более сильном поле со значением 102 м.д. Такой сигнал не был ранее обнаружен в ЯМР-спектрах других фуороакридонов. Данный сигнал говорит о высокой степени экранирования ароматического атома углерода, что характерно для атома углерода фуранового цикла в положении 3.



Анализ методом хромато-масс-спектрометрии реакционной смеси циклизации 3-(2-(4-метоксифенил)-2-оксоэтокси)акридона показал, что реакция протекает непредсказуемо с большим количеством побочных процессов, однако среди огромного количества пиков на хроматограмме можно обнаружить два пика, отвечающие соединениям с искомой молекулярной массой 342 в процентном содержании 30% и 7%. Такой исход реакции затруднил выделение необходимого соединения и идентификацию его структуры.

Таким образом, показана возможность синтеза алкалоидоподобных производных акридона циклизацией ранее полученных фенилкетонов. Показано, что реакция циклизации в заданных условиях протекает селективно с образованием преимущественно одного изомера для незамещенных 2-, 3-, 4-(2-оксо-2-фенилэтокси)акридонов. В ходе реакции циклизации метоксизамещенных течение процесса является непредсказуемым и протекает для 2-(2-(4-метоксифенил)-2-оксоэтокси)акридона с последующей перегруппировкой, а в ходе циклизации 3-(2-(4-метоксифенил)-2-оксоэтокси)акридона параллельно

происходят конкурентные процессы, анализ структуры продуктов этих реакций является темой дальнейших исследований.

Список литературы

1. Кудрявцева Т.Н., Ламанов А.Ю., Сысоев П.И., Климова Л.Г. Синтез и антибактериальная активность новых производных акридона содержащих изоксазолиновый фрагмент // Журнал общей химии. 2020. Т. 90. №1. С. 57-62.
2. Кудрявцева Т.Н., Сысоев П.И., Попков С.В., Назаров Г.В., Климова Л.Г. Синтез и антимикробная активность некоторых производных акридона, содержащих 1,3,4-тиадиазольный и 1,2,4-триазольный фрагменты // Известия академии наук. Серия химическая. 2015. №2. С. 445-450.
3. Cholewiński, G., Dzierzbicka, K., Kołodziejczyk, A. M. Natural and synthetic acridines/acridones as antitumor agents: their biological activities and methods of synthesis // Pharmacological Reports. 2011. V. 63. Issue 2. P. 305–336.
4. Boumendjel, A., Macalou, S., Ahmed-Belkacem, A., Blanc, M., & Di Pietro, A. Acridone derivatives: Design, synthesis, and inhibition of breast cancer resistance protein ABCG2 // Bioorganic & Medicinal Chemistry. 2007. V. 15. Issue 8. P. 2892-2897
5. K Meepagala, K. M., Schrader, K. K., Wedge, D. E., & Duke, S. O. Algicidal and antifungal compounds from the roots of *Ruta graveolens* and synthesis of their analogs. // Phytochemistry. 2005. V. 66. Issue 22. P. 2689–2695.

УДК 547.792, 547.794.1

ПОИСК НОВЫХ МЕТОДОВ СИНТЕЗА 1,2,4-ТРИАЗОЛЬНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ 1,2,3- И 1,2,5-ТИАДИАЗОЛТИОЛОВ

Баикалова Е.И.¹, Цаплин Г.В.^{1,2}, Попков С.В.¹

¹Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева

²Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН

Изучены два синтетических подхода к получению 5-((1H-1,2,4-триазол-1-ил)метил)-1,2,3-тиадиазол-4-тиолов. Впервые показана применимость метода гетероциклизации в 1,2,3-дифуазол-5-тион на примере оксима (1H-1,2,4-триазол-1-ил)пропан-2-она.

Ключевые слова: азолы, 1,2,4-триазол, 1,2,3-тиадиазолтиол, 1,2,5-тиадиазолтиол.

SEARCH FOR NEW METHODS FOR THE SYNTHESIS OF 1,2,4- TRIAZOLE DERIVATIVES OF 1,2,3- AND 1,2,5- THIADIAZOLTHIOLS

Bashkalova E.I., Tsaplin G.V.^{1,2}, Popkov S.V.¹

¹ D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia

² Institute of Organic Chemistry N.D. Zelinsky RAS

Two synthetic methods to the preparation of 5-((1H-1,2,4-triazol-1-yl)methyl)-1,2,3-thiadiazole-4-thioles have been studied. The applicability of the heterocyclization method is shown for the first time by the example of 1-(1H-1,2,4-triazol-1-yl)propan-2-one oxime.

Keywords: azoles, 1,2,4-triazole, 1,2,3-thiadiazolyl, 1,2,5-thiadiazolyl.

Введение

Соединения с фунгицидной активностью нашли широкое применение как в медицине для лечения грибковых заболеваний, так и в сельском хозяйстве для увеличения урожайности и качества посевов. Одними из известных препаратов с системным действием и низкой токсичностью являются азолы. Механизм их действия основан на ингибировании синтеза стероидов, а именно, эргостерина – преобладающего компонента клеточной мембраны грибов. В частности, азолы блокируют стадию C14-деметилирования ланостерина (CYP51A1).^[1]

В последние годы активно ведутся поиски новых действующих веществ в рядах азолов, включающих в себя более одного гетероциклического фрагмента (*рис. 1*). Введение второго гетероцикла может позволить дополнительно ингибировать атом железа в геме целевого белка, что характерно для серу-содержащих гетероциклов. Например,

гибридная молекула антибиотика с 1,2,3-тиадиазольным и тиазольным кольцами была активна в отношении грамотрицательных бактерий, а биологическое исследование привело к созданию нового препарата – цефалоспоринового антибиотика *цефузонам* [2]. Дефолиант для хлопчатника *тиадиазурон* [3] и другие производные так же содержит в своей структуре 1,2,3-тиадиазольный фрагмент и активно применяется.

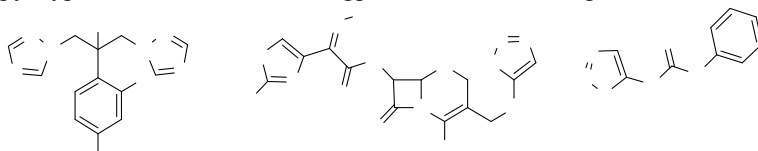


Рис. 1. Препараты, в структуру которых входит 1,2,4- триазол и 1,2,3-тиадиазол

Поэтому нами были предложены новые азолы, содержащих в своем составе второй гетероциклический фрагмент представленный 1,2,3-тиадиазолтиолами, такие соединения потенциально могут обладать высокой фунгицидной активностью (*рис.2*).

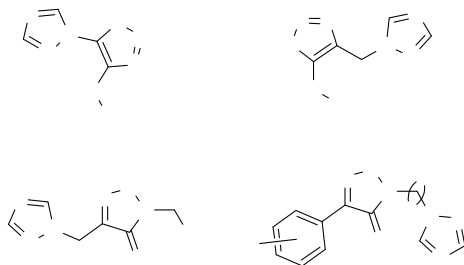


Рис. 2. Намеченные к синтезу соединения

Экспериментальная часть

Было выявлено, что 5-((1*H*-1,2,4-триазол-1-ил)метил)-1,2,3-тиадиазол-4-тиолы можно получать двумя методами, один из них – основан на алкилировании акрилатами производных тиогидразидов с последующей циклизацией полученного интермедиата тионилхлоридом (*Рис.3*) по методике [4]. Нами был получен ранее описанный 2-(1*H*-1,2,4-триазол-1-ил)ацетгидразид **1** [5] с выходом 66%, который далее был введен в реакцию с реагентом Лавессона. В оптимизированных условиях в пиридине при нагревании удалось получить 2-(1*H*-1,2,4-триазол-1-ил)тиогидразид **2** с выходом 43%. Данный метод плохо мас-

штабируется и не отличается высокой воспроизводимостью, а также требует неоднократной очистки методом колоночной хроматографии.

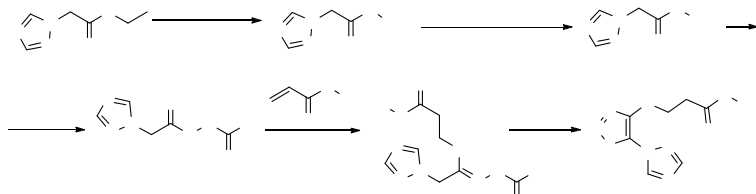


Рис. 3 Первый метод синтеза 5-((1H-1,2,4-триазол-1-ил)метил)-1,2,3-тиадиазол-4-тиолов

Другой метод получения 5-арил-1,2,3-тиадиазол-4-тиолов включает в себя получение промежуточных N'-ацетил-ацетогидразидов с последующей их обработкой пентахлоридом фосфора и введением в реакции S-нуклеофила, а также дальнейшую циклизацию (Рис.4), что было описано в литературе [4]. Нами был получен N'-ацетил-2-(1H-1,2,4-триазол-1-ил)ацетогидразид **3** с выходом 64%, но дальнейшее его введение в реакцию с калиевой солью тиофенола в присутствии пентахлорида фосфора (V) не приводит к желаемому фенил-N-ацетил-2-(1H-1,2,4-триазол-1-ил)этангидразонотиоату, что связано с близостью строения остатков карбоновых кислот. По результатам анализа технического продукта методом хроматомасс спектрометрии целевое соединение не наблюдалось, а был обнаружен продукт двойного присоединения тиофенола сразу к двум остаткам карбоновых кислот, а также еще более 4-х побочных продуктов.

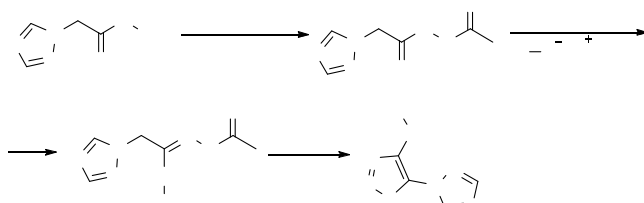


Рис. 4 Второй метод синтеза 5-((1H-1,2,4-триазол-1-ил)метил)-1,2,3-тиадиазол-4-тиолов

4-(1,2,4-Триазол-1-илметил)-1,2,5-тиадиазол-3-тиолы (Рис.5) можно получить обработкой соответствующих оксимов **5** в ацетонитриле с пиридином и монохлоридом серы с добавлением тиоацетамида [6], последняя стадия синтеза – получение целевых соединений путем обработки полученных дитиазолов **6** первичными аминами [7].

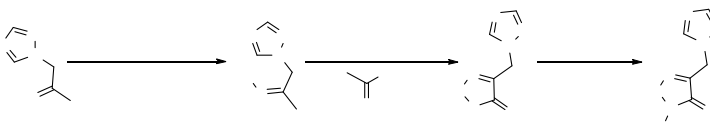


Рис. 5 Метод синтеза 4-(1,2,4-Триазол-1-илметил)-1,2,5-тиадиазол-3-тиолов

Нами был получен 1-(1*H*-1,2,4-триазол-1-ил)пропан-2-он 4а по методике, описанной в литературе [8], 1,2,4-триазол алкилировали хлор-ацетоном в ацетонитриле при нагревании, в качестве основания использовали гидрокарбонат натрия, межфазного катализатора – бромид тетрабутиламмония. Особенностью данной реакции является образование нескольких изомеров, так как взаимодействие хлорацетона с триазолом может происходить по положениям 1 и 4 триазола. По результатам ¹H ЯМР спектроскопии, основным продуктом является нужный 1-(1*H*-1,2,4-триазол-1-ил)пропан-2-он. Также нами был впервые получен оксим 1-(1*H*-1,2,4-триазол-1-ил)пропан-2-она 5а аналогично методике [9] путем взаимодействия исходного кетона 4а с хлоридом гидросиламина и безводным ацетатом натрия в метаноле, оксим далее вводили в реакцию с монохлоридом серы согласно описанной методике, целевой продукт 5а был обнаружен лишь в следовых количествах. Был получен описанный в литературе оксим ацетофенона 5б и 4-фенил-5*H*-1,2,3-дифтазидол-5-тион 6б. Полученный дитиазидол планируется в дальнейшей работе ввести во взаимодействие с 2-(азол-1-ил)алкил-1-аминами для получения соединений с потенциальной фунгицидной активностью.

Таблица 1. Выходы и физико-химические свойства полученных соединений 1-3, 4-6а

Соединение	R ₁	Выход, %	T пл., °C
1	-	66	118-119 (ср. с лит. [5] 119-120)
2	-	43	244-245
3	-	64	189-190
4	1-Trz-CH ₂ -	49	98-100
5	1-Trz-CH ₂ -	28	145-147
6	1-Trz-CH ₂ -	~2%	-

Таблица 2. ЯМР-спектры полученных соединений 1-3, 4-6а

Соединение	Данные ЯМР-спектроскопии, (δ , м.д.; J , Гц, в d_6 -DMSO)
1	4,85 с (2H, CH ₂), 7,97 с (1H, C ⁵ H _{Триз}), 8,51 с (1H, C ³ H _{Триз}), 9,46 с (1H, NH)
2	5,02 с (2H, CH ₂), 7,94 с (1H, C ³ H _{Триз}), 8,48 с (1H, C ⁵ H _{Триз})
3	1,88 с (3H, CH ₃), 5,00 с (2H, CH ₂), 7,98 с (1H, C ³ H _{Триз}), 8,51 с (1H, C ⁵ H _{Триз}), 9,96 с (1H, NH), 10,28 с (1H, NH)
4	2,17 с (3H, CH ₃), 4,98 с (2H, CH ₂), 7,93 с (1H, C ³ H _{Триз}), 8,11 с (1H, C ⁵ H _{Триз})
5	1,68 с (CH ₃), 4,92 с (CH ₂), 8,00 с (1H, C ³ H _{Триз}), 8,58 с (1H, C ⁵ H _{Триз}), 11,00 с (C=NOH)
6	5,3 с (2H, CH ₂), 7,99 с (1H, C ⁵ H _{Триз}), 8,45 с (1H, C ³ H _{Триз})

Заключение

Нами были изучены методы получения 1,2,4-триазол-1-илметил замещенных 1,2,3- и 1,2,5-тиадиазолтиолов, были получены новые 2-(1H-1,2,4-триазол-1-ил)тиогидразид **2** и N'-ацетил-2-(1H-1,2,4-триазол-1-ил)ацетогидразид **3**, оксим (1H-1,2,4-триазол-1-ил)пропан-2-она **5а**, 4-((1H-1,2,4-триазол-1-ил)метил)-5H-1,2,3-дитиазол-5-тион **6а**. Было выявлено, что при введении ацетогидразида **3** в реакцию с тиолятами образуется смесь веществ, одно из которых – продукт двойного присоединения S-нуклеофила, что связано с близостью строения остатков карбоновых кислот.

Мы показали, что можно получить 4-((1H-1,2,4-триазол-1-ил)метил)-5H-1,2,3-дитиазол-5-тион по реакции оксима (1H-1,2,4-триазол-1-ил)пропан-2-она с монохлоридом серы в присутствии пиридина с дальнейшим добавлением тиоацетамида. Выход 2% на данном гетероциклическом производном значительно ниже, чем на производных бензойных кислот.

Список литературы:

1. Ghannoum M. A., Rice L. B. Antifungal agents: mode of action, mechanisms of resistance, and correlation of these mechanisms with bacterial resistance// *Clinical Microbiology Reviews*. 1999. Vol.12, №4. P. 501–517.
2. Emami S., Tavangar P., Keighobadi M. An overview of azoles targeting sterol 14 α -demethylase for antileishmanial therapy // *European journal of medicinal chemistry*. – 2017. – Vol. 135. – P. 241-259.

3. Vincelli P. Some principles of fungicide resistance //Plant Pathology Fact Sheet PPFS-MISC-02, University of Kentucky, College of Agriculture, Plant Pathology Extension. – 2014. – P. 1–10.
4. Пат. 4803280 США, МПК C07D 285/06. Substituted 1,2,3-thia-diazole-4-thiolates/ Wing J. Lee, Monsey; William V. Curran, Pearl River, both of N.Y., заявитель и патентообладатель American Cyanamid Company, Wayne, N.J. - № 4,803,280. – Заявл. 08.07.1986. Оpubл. 7.02.1989, 20 с.
5. Lavernhe R. et al. Copper-Catalyzed Aza-Sonogashira Cross-Coupling To Form Ynimines: Development and Application to the Synthesis of Heterocycles //Angewandte Chemie International Edition. 2021. Т. 60. №. 45. С. 24028-24033.
6. Konstantinova L. S. et al. Reactions of 4-substituted 5H-1, 2, 3-dithiazoles with primary and secondary amines: fast and convenient synthesis of 1, 2, 5-thiadiazoles, 2-iminothioacetamides and 2-oxoacetamides //Tetrahedron. 2010. V. 66. №. 24. P. 4330-4338.
7. Konstantinova L. S. et al. One-pot synthesis of 5-phenylimino, 5-thieno or 5-oxo-1, 2, 3-dithiazoles and evaluation of their antimicrobial and antitumor activity //Bioorganic & medicinal chemistry letters. 2009. Vol. 19. №. 1. P. 136-141.
8. Pace J. R., DeBerardinis A. M., Sail V., Tacheva-Grigorova S. K., Chan K. A., Tran R., Hadden, M. K. (2016). Repurposing the clinically efficacious antifungal agent itraconazole as an anticancer chemotherapeutic// Journal of medicinal chemistry. 2016. V. 59. №8. P. 3635-3649.
9. Lavernhe R. et al. Copper-Catalyzed Aza-Sonogashira Cross-Coupling To Form Ynimines: Development and Application to the Synthesis of Heterocycles //Angewandte Chemie International Edition. 2021. Т. 60. №. 45. С. 24028-24033.

УДК: 547.551.51'435.43+637.073:636.087.7

СИНТЕЗ НОВОГО β 2-АГОНИСТА ТРАНТИНТЕРОЛА

Глушкова М.А., Попков С.В., Коваленко Л.В.

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

Maria-n1002@mail.ru

В статье рассмотрен способ получения нового β 2-агониста трантинтерола, по своей структуре являющегося 2-фенил-2-аминоэтанолом. Была синтезирована 3-хлор-4-амино-5-трифторметилбензойная кислота, которая послужила исходным соединением для осуществления данных превращений. Ключевые стадии в схеме получения трантинтерола – синтез оксирана и последующее раскрытие цикла действием *tert*-бутиламина. Положение гидроксид- и амонотрупп в целевом соединении подтверждено данными ГХ-МС.

Ключевые слова: β 2-агонисты, синтез, трантинтерол, 2-фенил-2-аминоэтанол.

SYNTHESIS OF A NEW β 2-AGONIST OF TRANTINTEROL

Glushkova M.A., Popkov S.V., Kovalenko L.V.

D.I. Mendeleev Russian University of Chemical Technology

The article describes a method for obtaining a new β 2-agonist of trantinterol, which is 2-phenyl-2-aminoethanol in its structure. 3-Chloro-4-amino-5-trifluoromethyl benzoic acid was synthesized, which served as the starting compound for these transformations. The key stages in the scheme of obtaining trantinterol are the synthesis of oxirane and the subsequent disclosure of the cycle by the action of *tert*-butylamine. The position of the hydroxy- and amino groups in the target compound is confirmed by GC-MS data.

Keywords: β 2-agonists, synthesis, trantinterol, 2-phenyl-2-aminoethanol.

На сегодняшний день более 300 миллионов людей разных возрастов и национальностей страдают от астмы. Для лечения данного заболевания, как правило, используют β 2-агонисты, которые оказывают бронхолитическое и спазмолитическое действие на гладкую мускулатуру бронхов. Также данные соединения нашли широкое применение в ряде стран в качестве кормовых добавок для увеличения привеса у сельскохозяйственных животных, поскольку они способствуют снижению жировых отложений и увеличению мышечного роста. Применение данной группы веществ в животноводстве в Российской Феде-

рации запрещено и наличие остаточных количеств β 2-агонистов в мясной продукции, ввозимой из-за рубежа, строго контролируется.

Подавляющее большинство β 2-агонистов, обладающих биологической активностью, по своей структуре являются 1-фенил-2-аминоэтанолами. Однако в 2004 году китайскими учеными было показано, что соединения ряда 2-фенил-2-этанолamines с гидроксигруппой в α -положении и аминогруппой в β -положении обладают схожей активностью. Трантинтерол, также известный как SPFF, - новый агонист β 2-адренорецепторов, являющийся изомером известного представителя данного класса соединений мабутерола (рис. 1).

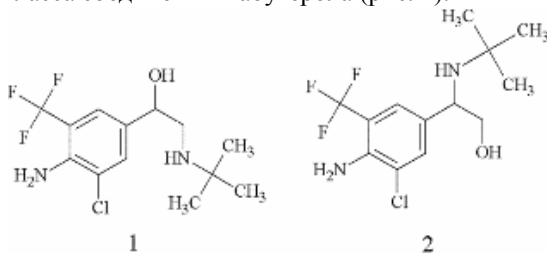


Рис. 1. Структурные формулы мабутерола (1) и трантинтерола (2)

В настоящее время трантинтерол проходит клинические испытания в Китае в качестве препарата для симптоматического лечения астмы. В результате доклинических испытаний было показано, что данное соединение является эффективным и высокоселективным β 2-агонистом с длительным периодом действия и низким кардиотоническим эффектом. Также с каждым годом расширяется список нелегально используемых β 2-агонистов в качестве кормовых добавок. Для идентификации следовых количеств трантинтерола в мясной продукции требуется разработка селективных и чувствительных методов анализа, что возможно лишь при наличии стандартного образца.

Целью данной работы является разработка альтернативного способа синтеза трантинтерола с использованием доступных реагентов.

В патенте [1] и более поздней статье этих же ученых [2] описан способ синтеза новых производных 2-амино-2-фенилэтанолов. Согласно предложенной схеме целевые соединения были получены в результате восстановления замещенных бромацетофенонов с последующим алкилированием бромгидринами аминов. Объяснение подобного превращения через образование из бромгидрина оксирана и его последующего раскрытия против правила Красусского с образованием 2-алкиламино-2-арилэтанолов были даны испанскими учеными при попытке получения ^{13}C -меченного кленбутерола [3].

В патенте [1] достаточно подробно описана пятистадийная схема получения трантинтерола, ключевыми стадиями которой являются получение оксирана с последующим раскрытием цикла действием *tert*-бутиламина (рис. 2).

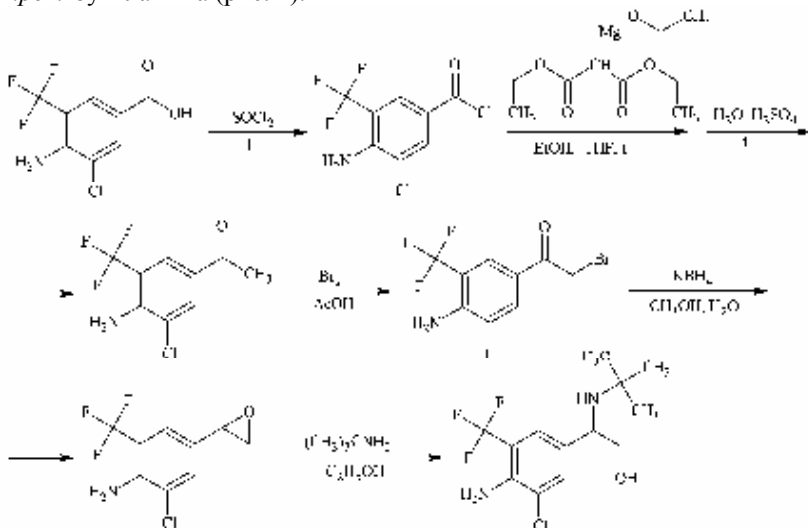


Рис. 2. Схема синтеза трантинтерола, описанная в литературе [1]

Сложность реализации синтеза по данной схеме с учетом необходимости получения исходной 3-хлор-4-амино-5-трифторметилбензойной кислоты послужила основанием для изучения возможности получения целевого соединения новым способом с использованием реакции ацилирования ароматического цикла хлорацетилхлоридом (рис. 3).

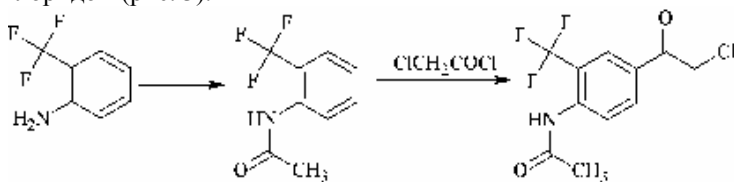


Рис. 3. Опробованная реакция хлорацетилирования

Аналогичная схема синтеза была описана в литературе [4], однако провести хлорацетилирование ацетильного производного 2-трифторметиланилина не удалось. В соответствии с этим, основное внимание было уделено усовершенствованию схемы, описанной в патенте [1].

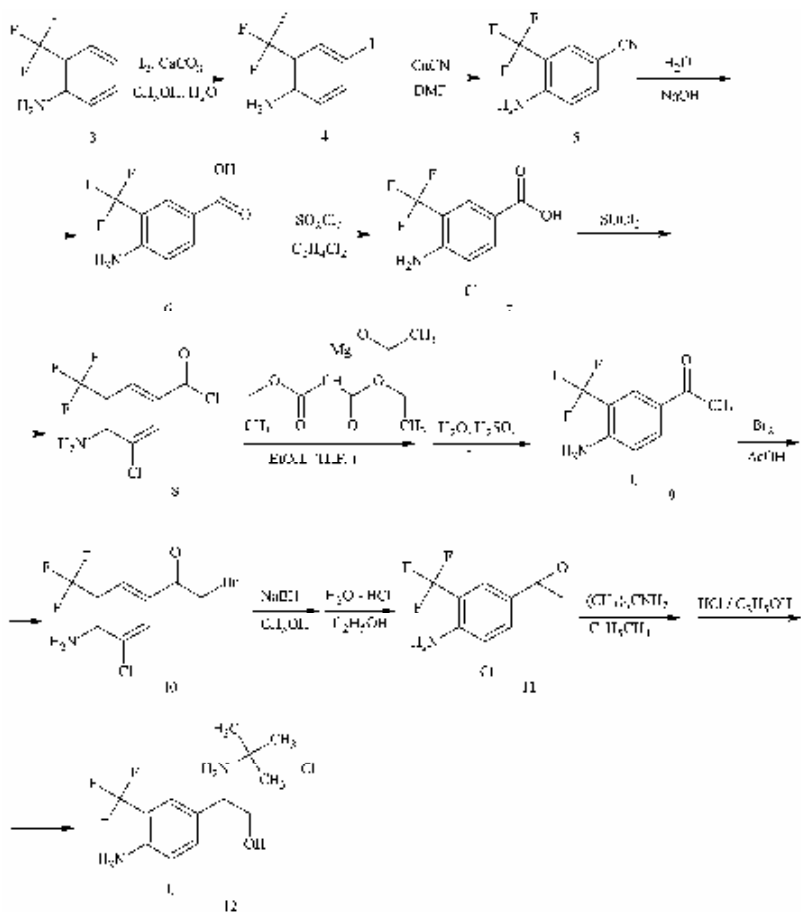


Рис. 4. Разработанная схема синтеза трантинтерола

Согласно разработанному способу (рис. 4) на первой стадии 2-трифторметилаланин (3) обрабатывали двукратным избытком йода в присутствии карбоната кальция в среде метанола и воды с образованием 4-йодпроизводного 4 с выходом 73 %. Затем в йоданилине 4 атом йода замещали на цианогруппу действием цианида меди в кипящем ДМФА с выходом нитрила 5 40 %. На следующем этапе полученный 4-амино-3-трифторметилбензонитрил (5) подвергали щелочному гидролизу. Выход 4-амино-3-трифторметилбензойной кислоты (6) составил 80 %. Затем с выходом 50 % было получено хлорпроизводное 7 в результате реакции кислоты 6 с избытком сульфурилхлорида, про-

димой при кипячении в среде дихлорэтана. Полученная замещенная бензойная кислота **7** была обработана тионилхлоридом с образованием 4-амино-3-хлор-5-трифторметилбензоил хлорида (**8**) с выходом 80 %. На следующей стадии, согласно методике [1], в результате реакции бензоилхлорида **8** с магниевым производным диэтилового эфира малоновой кислоты с последующим гидролизом продукта ацилирования в присутствии серной кислоты с выходом 46 % был получен ацетофенон **9**. Его бромирование бромом привело к α -бромпроизводному **10** с выходом 50 %. Последующее восстановление α -бромацетофенона **10** борогидридом натрия до соответствующего спирта сопровождалось элиминированием бромоводорода в щелочной среде и привело к оксирану **11** с выходом 27 %. На конечном этапе полученным оксираном (**11**) алкилировали *трет*-бутиламин в среде толуола. Синтезированный трантинтерол (**2**) был переведен в форму гидрохлорида **12**, с выходом на заключительных стадиях 25 %.

Подтверждение α -положения гидроксигруппы и β -положения аминогруппы в синтезированном соединении было дано методами хроматомакс-спектрометрии. В спектре ГХ-МС присутствуют пики с $m/z = 238,0$, соответствующий фрагменту молекулы с отщеплением *трет*-бутильной группы, и с $m/z = 279,0$, соответствующий фрагменту молекулы с отщеплением гидроксиметильной группы.

Список литературы

1. Патент EP1439164A1 (Европейский патент), МПК C07C 215/28, C07C 213/04, A61P 11/06, A61P 11/00, A61P 29/00. Novel phenylethanolamine compounds having beta2-acceptor excitatory function and their preparation method / Cheng M., Pan L., Li L., Zhang L., Shen J., Song G., Li Z. – заявл. 30.09.2001; опубл. 21.07.2004.
2. Ge X., Mo Y., Xing G., Ji L., Zhao H., Chen J., He B., Chen X., Xing R., Li X., Zhao Y., Li J., Yan H., Woo A. Y.-H., Zhang Y., Lin B., Pan L., Cheng M. Synthesis, biological evaluation and molecular modeling of 2-amino-2-phenylethanol derivatives as novel β_2 -adrenoceptor agonists // Bioorg. Chem. 2018. Vol. 79. P. 155-162.
3. Krueger G., Keck J., Noll K., Pieper H. Synthesis of further amino-halogen-substituted phenyl aminoethanols // Arzneim. Forsch. 1984. Vol. 34. P. 1612-1624.
4. Lednicer D., Mitscher L.A., Georg G.I. The organic chemistry of drug synthesis. N.Y.: Wiley-Int. 1990. Vol. 4. 253 p.

УДК 547

ОТБОР ПЕРИФЕРИЙНЫХ ФРАГМЕНТОВ ПОЛИМЕРНЫХ СИСТЕМ, ОБЕСПЕЧИВАЮЩИХ ЭФФЕКТИВНОЕ СУПРАМОЛЕКУЛЯРНОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ С БИОАКТИВНЫМИ СИСТЕМАМИ.

Орлов В.Ю., Орлова Т.Н.

Ярославский государственный университет им. П.Г. Демидова
orl@bio.uniyar.ac.ru

В данной работе было исследовано супрамолекулярное взаимодействие между кислородсодержащими группами, гетероароматическими фрагментами, а именно, гидроксигруппой, сложноэфирными группировками, пиразолом, пиридином и 2,1-бензизоксазолом, присоединенными к полипропиленовой нити, и диклофенаком натрия. Показано, что время удерживания диклофенака натрия на поверхности модифицированной полимерной системы вполне коррелируется со значениями энергии связывания, полученными в ходе квантово-химического компьютерного моделирования. Это позволяет использовать данный параметр для предсказания целевого варьирования удерживания лекарственного препарата на поверхности медицинского материала за счет скрининга периферийных групп.

Ключевые слова: супрамолекулярное взаимодействие, энергия связывания, квантово-химическое моделирование.

SELECTION OF PERIPHERAL FRAGMENTS OF POLYMER SYSTEMS PROVIDING EFFECTIVE SUPRAMOLECULAR INTERACTION WITH BIOACTIVE SYSTEMS.

Orlov V.Yu., Orlova T.N.

P.G. Demidov Yaroslavl State University

In this work, the supramolecular interaction between oxygen-containing groups, heteroaromatic fragments, namely the hydroxy group, ester groups, pyrazole, pyridine and 2,1-benzisoxazole attached to a polypropylene thread, and sodium diclofenac was investigated. It has been shown that the retention time of sodium diclofenac on the surface of the modified polymer system correlates well with the values of the binding energy obtained in the course of quantum chemical computer simulation. This allows this parameter to be used to predict the target variation in drug retention on the surface of a medical material by screening peripheral groups.

Keywords: supramolecular interaction, binding energy, quantum chemical modeling.

Основной функцией любого хирургического шва является обеспечение достаточно плотного, герметичного и надежного соединения ушиваемых тканей и удержание их в фиксированном положении с постоянной компрессией в течение всех этапов заживления раны, включая послеоперационный отек. Это предопределяет особые требования к шовным материалам. Помимо прочности и эластичности, он должен быть биосовместимым, атравматично проходить через ткани, не иметь капиллярности и фитильности, сохранять свои свойства при стерилизации и в процессе хранения. В ряде хирургических ситуаций целесообразно применение антимикробных и других биологически активных нитей, как с индивидуальной, так и комплексной биологической активностью.

Одним из эффективных способов получения биологически активных полимерных материалов является их поверхностная модификация соответствующими лекарственными препаратами. Так, полипропиленовые нити широко используются в хирургии, и их поверхностная модификация открывает широкие возможности варьирования биологических свойств. Однако, именно химическая инертность полипропилена, связанная с отсутствием на поверхности активных групп, в значительной степени препятствует нанесению органических биологически активных молекул. Проблема решается путем активации исследуемого материала путем ковалентного внедрения полярных фрагментов, которые удерживают биоактивные структуры на основе супрамолекулярных взаимодействий. Нековалентные взаимодействия периферийных групп с лекарственными препаратами позволяют сохранить фармацевтические характеристики активных субстанций.

В качестве исследуемого лекарственного препарата был выбран диклофенак натрия, который обладает характерными для нестероидных противовоспалительных препаратов свойствами: оказывает противовоспалительное, анальгезирующее и жаропонижающее действие. Кроме того, это вещество обладает активными группами, которые способны связываться с функциональными группами полимера при минимальной трансформации структуры лекарства, а также обеспечить управляемую пролонгацию его действия. Модифицированные полипропиленовые нити способны стать эффективным шовным материалом, способствующим безрецидивному заживлению зон хирургического вмешательства.

В данной работе было исследовано супрамолекулярное взаимодействие между кислородсодержащими группами, гетероароматическими фрагментами, а именно, гидроксигруппой, сложноэфирными группировками, пиразолом, пиридином и 2,1-бензизоксазолом, присоединен-

ными к полипропиленовой нити, и диклофенаком натрия. В качестве критерия была принята энергия взаимодействия «базовое соединение (БС) – биологически активное вещество (БАВ)». и биологически активным веществом – диклофенаком натрия.

Квантово-химическое моделирование проводилось в в рамках FireFly 8.2 методом DFT с применением корреляционно-обменного гибридного функционала (B3LYP) с базисным набором 6-31++G(d,p).

Для каждой из рассмотренных систем были построены энергетические профили процесса супрамолекулярного взаимодействия. При этом были установлены значения энергий исходного состояния системы ($L = 25-20 \text{ \AA}$), соответствующего отсутствию взаимодействия между БС и БАВ, а также минимума энергии, соответствующего нековалентному взаимодействию ($L = 2,9-3,4 \text{ \AA}$) (рис. 1).

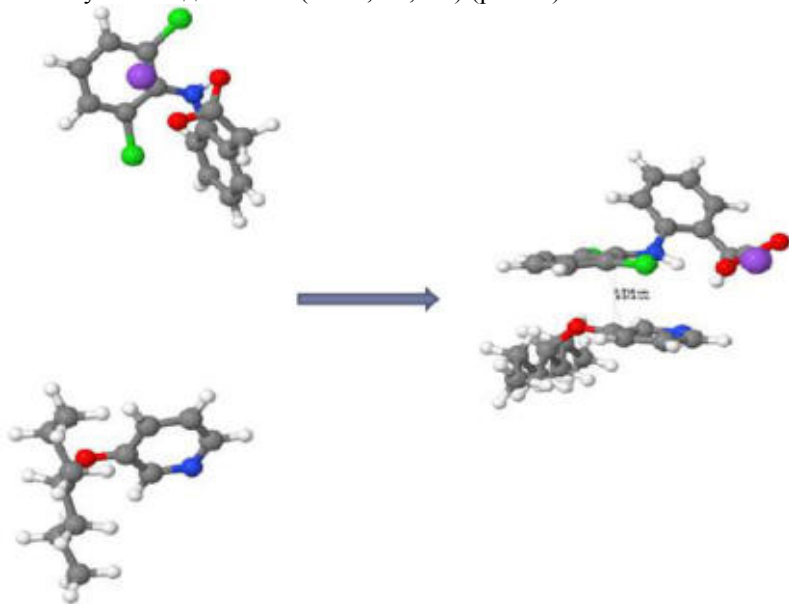


Рис.1 Взаимодействие диклофенака натрия с модельным соединением модифицированным пиридином

При исследовании взаимодействия БАВ с гетероциклическим фрагментом было необходимо учитывать конфигурацию супрамолекулярной системы. Возможна реализация трёх конфигураций: sandwich, parallel-displaced, T-shaped (табл. 1). Наиболее стабильным положением является «parallel-displaced» (рис. 2) для всех рассмотренных супрамолекулярных систем. В таблице 1 показаны данные для системы

«модельное соединение-2,1-бензизоксазол-диклофенак натрия». Представлены значения энергий взаимодействия всех трех конфигураций для рассмотренных гетероароматических фрагментов, посчитаны дельта энергии. Значение ΔE геометрий типа «parallel-displaced», как указано выше (160,84; 144,23; 195,25) имеет максимальное значение, следовательно, эти супрамолекулярные системы подобной структуры являются наиболее стабильными и их реализация максимально вероятна. Подобная картина наблюдается и для всех остальных рассмотренных гетероциклических фрагментов.

Таким образом, на следующих стадиях моделирования рассматривались данные по «parallel-displaced» конфигурации.

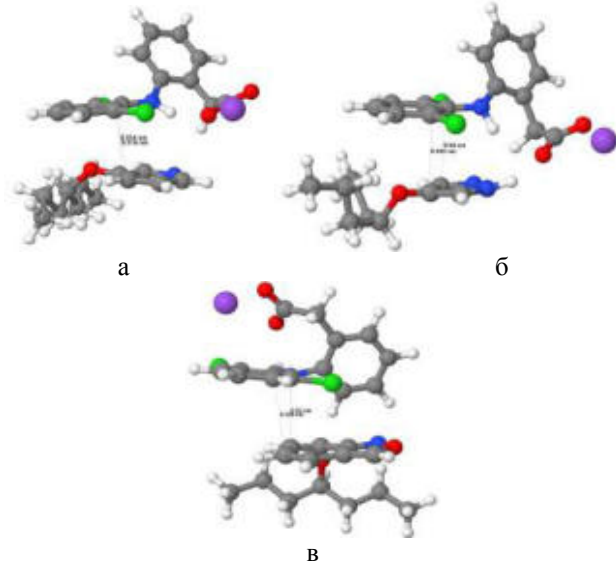
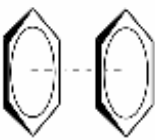
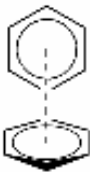
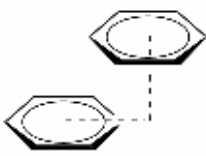


Рис.2. Пространственное строение «parallel-displaced» для системы «модельное соединение-пиридин-диклофенак натрия» (а), «модельное соединение-пиразол-диклофенак натрия» (б), «модельное соединение-2,1-бензизоксазол-диклофенак натрия» (в).

При изучении взаимодействия биологически активного вещества с нитью, модифицированной бензоатом и метилбензоатом, предполагалось, что диклофенак натрия вступит во взаимодействие со сложноэфирной группой. Однако, анализируя геометрию, полученную в ходе квантово-химического моделирования, можно сделать вывод, что структуры располагаются по аналогии, как и в случае взаимодействия с гетероциклами (рис. 3).

Табл. 1. Значения энергий взаимодействия разных типов геометрий π -стэкинга для системы «модельное соединение-2,1-бензизоксазол-диклофенак натрия».

Тип стэкинга			
	Sandwich	T-shaped	Parallel-displaced
Е(кДж/моль) в свободном состоянии	-170,56206		
Е(кДж/моль) взаимодействия	-225,18195	-283,37498	-331,39963
Δ Е(кДж/моль)	54,61989	112,81292	160,83757

Оценка энергии взаимодействия БС–БАВ для всего набора модельных систем представлена в табл. 2.

По полученным данным можно построить ряд времени терапевтического воздействия модифицированной нити на ткани организмов в соответствие с энергией супрамолекулярного взаимодействия ЛС с полимерным носителем.

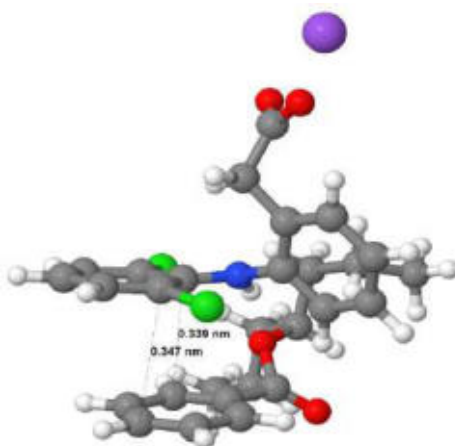


Рис.3. Геометрия «Parallel-displaced» для системы «модельное соединение-бензоат-диклофенак натрия»

Для подтверждения полученных данных было проведено исследование устойчивости лекарственного препарата на поверхности полипропиленовой нити, модифицированной гетероциклическими группировками, путём анализа ИК-спектров, полученных после нескольких последовательных промываний модифицированной полипропиленовой нити с диклофенаком натрия в дистиллированной воде.

Табл.2. Значения энергий взаимодействия диклофенака натрия с различными базовыми системами (привитые группы на полипропилене)

Полимерный носитель	ΔE , кДж/моль
Неактивированная нить (отсутствие периферийных групп)	12,9
Гидроксильированная нить	60,8
Модифицированная нить ацетатом	90,7
Модифицированная нить бензоатом	105,1
Модифицированная нить пиразолом	144,2
Модифицированная нить 2,1-бензизоксазолом	160,8
Модифицированная нить пиридин	195,2
Модифицированная нить метилбензоатом	241,8

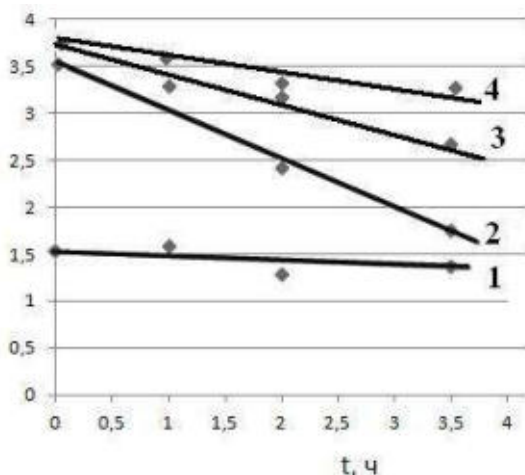


Рис.4. График зависимости интенсивности пика лекарства от времени нахождения ПП-нити в воде: 1 – неактивированная ПП-нить; 2 – гидроксильированная; 3 – активированная сложноэфирной группировкой, содержащей фенольный фрагмент; 4 – активированная сложноэфирной группировкой, содержащей п-толуильный фрагмент.

После сопоставления ИК-спектров образцов нитей были установлены отношения значений пиков диклофенака натрия к пикам полипропилена и выведена зависимость этих отношений от времени промывания (в часах).

Полученные графики позволили судить о более интенсивном характере вымывания лекарственного препарата с поверхности неактивированного полипропиленового материала. Таким образом, можно сделать вывод о том, что модификация полипропиленовой нити активированной сложноэфирной группировкой протекает гораздо эффективнее, чем гидроксильной и предварительно неактивированной полипропиленовой нити, что подтверждает результаты, полученные в ходе квантово-химического компьютерного моделирования.

Показано, что время удерживания диклофенака натрия на поверхности модифицированной полимерной системы вполне коррелируется со значениями энергии связывания, полученными в ходе квантово-химического компьютерного моделирования. Это позволяет использовать данный параметр для предсказания целевого варьирования удерживания лекарственного препарата на поверхности медицинского материала за счет скрининга периферийных групп.

УДК 547.792.1; 547-305.1

ИССЛЕДОВАНИЕ ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ И ФУНГИЦИДНОЙ АКТИВНОСТИ S-ПРОИЗВОДНЫХ 4-АРИЛИДЕНАМИНО-5-(1,2,4-ТРИАЗОЛ-1-ИЛМЕТИЛ)-1,2,4-ТРИАЗОЛ-3-ТИОНА

Шуракова А.О., Цаплин Г.В., Попков С.В.

РХТУ им. Д.И. Менделеева

shurakowa@gmail.com

Исследованы методы получения 4-амино-5-(1,2,4-триазол-1-илметил)-1,2,4-триазол-3-тиона и его производных. А также получены их S-алкилированные производные с обладающие фунгицидной активностью.

Ключевые слова: азолы, алкилирование, 4-амино-1,2,4-триазол, 1,2,4-триазол, фунгициды.

STUDY OF THE CHEMICAL PROPERTIES AND FUNGICIDAL ACTIVITY OF S-DERIVATIVES OF 4-ARYLIDENAMINO-5-(1,2,4-TRIAZOLE-1-YLMETHYL)-1,2,4-TRIAZOLE-3-THIONE

Shurakova A.O., Tsaplin G.V., Popkov S.V.

D. Mendeleev University

of Chemical Technology of Russia

Methods for the preparation of 4-amino-5-(1,2,4-triazol-1-ylmethyl)-1,2,4-triazol-3-thione and its derivatives have been studied. And their S-alkylated derivatives with fungicidal activity were obtained.

Keywords: azoles, alkylation, 4-amino-1,2,4-triazole, 1,2,4-triazole, fungicides.

На рынке представлен широкий ассортимент фунгицидов, в котором значительное место занимают препараты, разработанные на основе производных 1,2,4-триазола[1]. К таким препаратам относится *тебуконазол*, *протиоконазол*, *бромуконазол* и многие другие. Фунгицидная активность азолов обусловлена, их способностью нарушать биосинтез стерина у грибов.

Данная работа посвящена получению и модификации соединений, содержащих 1,2,4-триазол-1-ил-метильный фрагмент, соединенный с таким гетероциклом, как 4-амино-1,2,4-триазол-3-тион.

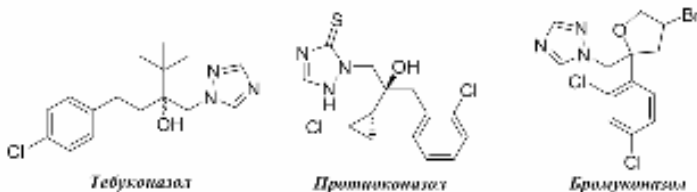


Рис. 1 Фунгицидные препараты

Получение 4-амино-5-(1,2,4-триазол-1-илметил)-1,2,4-триазол-3-тиона **3** было осуществлено способом «one pot» основанном на взаимодействии 2-(1*H*-1,2,4-триазол-1-ил)ацетогидразида **1** с сероуглеродом в присутствии гидроксида калия в абс.этаноле. После окончания реакции, промежуточную калиевую соль и 1,3,4-оксадиазол-2-тиол **2** не выделяли, в отличие от литературной методики [2]. Далее при комнатной температуре вводили в реакционную массу 2,5 экв. 98% гидразин гидрата в абс. этаноле с получением соединения **3** с выходом 56%, что превышает литературные значения (Рис.2).

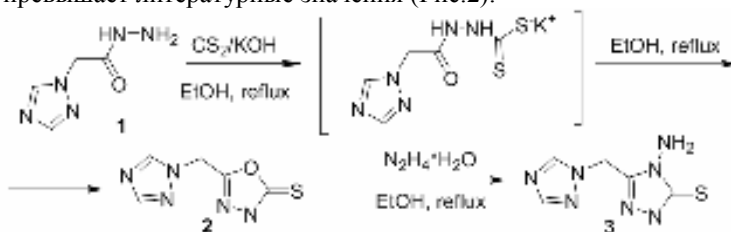


Рис. 2 Методы синтеза 4-амино-5-(1,2,4-триазол-1-илметил)-1,2,4-триазол-3-тиона

Для селективного алкилирования 4-амино-5-(1,2,4-триазол-1-илметил)-1,2,4-триазол-3-тиона **3** по экзоциклическому атому серы нами было решено сократить количество нуклеофильных центров в молекуле **3** путем введения ее в реакцию с различными ароматическими альдегидами в уксусной кислоте согласно литературной методике [3]. Выход оснований Шиффа **4а-б** составил 90% и 79% соответственно (Рис.3). Стоит отметить, что в присутствии каталитических количеств уксусной кислоты или *p*-толуолсульфокислоты реакция не протекает.

Далее 4-бензилиденамино-5-(1,2,4-триазол-1-илметил)-1,2,4-триазол-3-тион **4а** вводили в реакцию алкилирования бензилхлоридом, который может атаковать 1,2,4-триазол-3-тионный фрагмент по экзоциклическому атому серы и эндоциклическому атому азота. Нам уда-

лось подобрать систему *трет*-бутилат калия – ТГФ, где образуется только 5-бензилтио-4-бензилиденамино-3-(1,2,4-триазол-1-илметил)-1,2,4-триазол **5а** с выходом 77%. Из экспериментальных данных удалось выяснить, что использование апротонных растворителей и сильных оснований позволяет предотвратить побочные процессы алкилирования по эндоциклическому атому азота 1,2,4-триазол-3-тиона (N^2).

После подбора оптимизированных условий реакции нами был получен ряд производных - 5-алкилтио-4-бензилиденамино-3-(1,2,4-триазол-1-илметил)-1,2,4-триазолов **5а-д**. Стоит отметить, что реакции протекают длительное время при кипении с хорошими выходами (Табл.1).

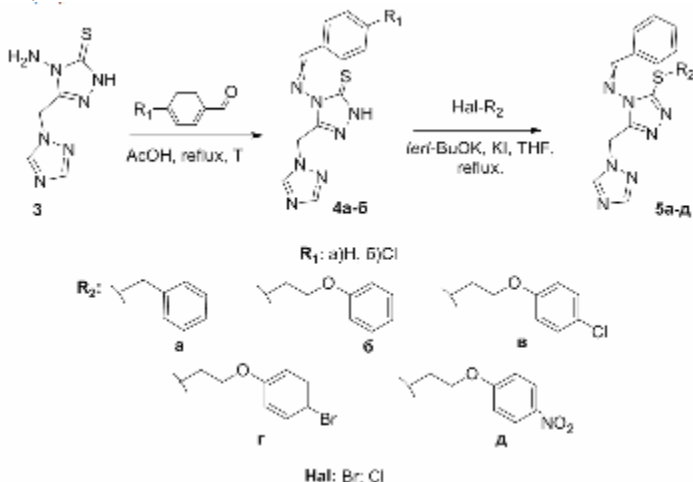


Рис. 3. Методы модификации 4-амино-5-(1,2,4-триазол-1-илметил)-1,2,4-триазол-3-тиона

Таблица 1. Выходы, физико-химические свойства и ЯМР-спектры полученных соединений 3,4а-е,5а-д.

Соединение	Данные ЯМР-спектроскопии, (δ , м.д.; J , Гц, в d_6 -DMSO*/CDCl ₃ **)	Выход, %	Т пл., °С
3	5.52 с. (2H, NH ₂), 5.59 с. (2H, CH ₂), 8.00 с (1H, CH ₃ Trz), 8.63 с. (1H, CH ₅ Trz), 13.78 уш. с. (1H, NH).	56	237-240
4а	5.71 с. (2H, CH ₂), 7.67-7.49 м. (2H, 2CH _{Ar}), 7.87 – 8.00 м. (3H, 2CH _{Ar} , CH ₃ Trz), 8.71 с. (1H, CH ₅ Trz), 10.04 с. (1H, 1CHN). 14,17 с. (1H, NH).	90	164-166

Продолжение таблицы 1.

4б	5.71 с. (2H, CH ₂), 7.61 м. (4H, 4CH _{Ar}), 8.00 с. (1H, CH _{3Trz}), 8.73 с. (1H, CH _{5Trz}), 10.09 с. (1H, 1CHN), 13,95 с. (1H, NH).	79	226-227
5а	*4.42 с. (2H, CH _{2Ar}), 5.09 с. (2H, CH ₂), 7.28-7.31 д. (3H, 3CH _{Ar}), 7.55-7.57 м. (2H, 2CH _{Ar}), 7.66-7.64 м. (3H, 3CH _{ArCN}), 7.83-7.86 д. (2H, 2CH _{ArCN} , <i>J</i> =7.8), 7.98 с. (1H, CH _{3Trz}), 8.70 с. (1H, CH _{5Trz}).	77	110-111
5б	**3.68 д. (2H, CH ₂ , <i>J</i> =3.7), 4.33 д. (2H, CH ₂ , <i>J</i> =4.3), 5.59 с. (2H, CH ₂), 6.83-6.91 м. (3H, 3CH _{Ar}), 7.25 д. (2H, 2CH _{Ar} , <i>J</i> =7.2), 7.77 д. (2H, 2CH _{ArCHN} , <i>J</i> =7.8), 7.47-7.56 м. (3H, 3CH _{ArCHN}), 7.87 с. (1H, CH _{3Trz}), 8.25 с. (1H, CH _{5Trz}), 8.58 с. (1H, CHN).	50	135-136
5в	**3.64 т. (2H, CH ₂ , <i>J</i> =3.6), 4.31 т. (2H, CH ₂ , <i>J</i> =4.3), 5.60 с. (2H, CH ₂), 6.79 д. (2H, 2CH _{ArCl} , <i>J</i> =6.8), 7.15-7.19 м. (2H, 2CH _{ArCl} , <i>J</i> =7.3), 7.45-7.55 м. (3H, 3CH _{ArCHN} , <i>J</i> =7.5), 7.75-7.78 д. (2H, 2CH _{ArCHN} , <i>J</i> =7.8), 7.88 с. (1H, CH _{3Trz}), 8.25 с. (1H, CH _{5Trz}), 8.58 с. (1H, CHN).	75	120-122
5г	**3.65 д. (2H, CH ₂ , <i>J</i> =3.6), 4.30 д. (2H, CH ₂ , <i>J</i> =4.3), 5.59 с. (2H, CH ₂), 6.74 д. (2H, 2CH _{ArBF} , <i>J</i> =6.7), 7.32 д. (2H, 2CH _{ArBF} , <i>J</i> =7.3), 7.47-7.54 м. (3H, 3CH _{ArCHN} , <i>J</i> =7.5), 7.74-7.77 д. (2H, 2CH _{ArCHN} , <i>J</i> =7.7), 7.87 с. (1H, CH _{3Trz}), 8.24 с. (1H, CH _{5Trz}), 8.57 с. (1H, CHN).	67	117-118
5д	**3.67 д. (2H, CH ₂ , <i>J</i> =3.7), 4.43 д. (2H, CH ₂ , <i>J</i> =4.4), 5.60 с. (2H, CH ₂), 6.95 д. (2H, 2CH _{ArNO2} , <i>J</i> =6.9), 7.45-7.57 м. (3H, 3CH _{Ar}), 7.78 д. (2H, 2CH _{ArNO2} , <i>J</i> =7.8), 7.87 с. (1H, CH _{3Trz}), 8.15 д. (2H, 2CH _{Ar} , <i>J</i> =8.1), 8.25 с. (1H, CH _{5Trz}), 8.56 с. (1H, CHN).	63	110-112

Синтезированные соединения **5а-д** были испытаны на фунгицидную активность *in vitro* по общеизвестной методике [4] на шести фитопатогенных грибах: *Venturia inaequalis* (*V.i.*), *Rhizoctonia solani* (*R.s.*), *Fusarium oxysporum* (*F.o.*), *Fusarium moniliforme* (*F.m.*), *Bipolaris sorokiniana* (*B.s.*), *Sclerotinia sclerotiorum* (*S.s.*). Изучали действие пре-

паратов на радиальный рост мицелия в концентрации 30 мг/л на картофеле-сахарозном агаре в сравнении с широко применяемым фунгицидом триадимефоном

Табл. 2. Ингибирование роста мицелия грибов-патогенов *in vitro* (с= 30 мг*л-1)

№	Соединение	Подавление развития фитопатогенных грибов, % (30 мг/мл)					
		<i>V. i.</i>	<i>R. s.</i>	<i>F. o.</i>	<i>F. m.</i>	<i>B. s.</i>	<i>S. s.</i>
1	5а	10	36	20	28	46	12
2	5б	21	53	29	30	58	14
3	5в	29	59	46	50	55	18
4	5г	33	65	49	60	67	27
5	5д	21	50	28	27	62	12
6	Эталон**	41	43	77	87	44	61

** - Триадимефон – 3,3-диметил-1-(1,2,4-триазол-1-ил)-1-(4-хлорфенокси)-бутанон-2

Исходя из представленных в Таблице 2 данных, можно сказать, что анализируемые соединения обладают активностью близкой к эталону.

В результате наших исследований было показано, что реакция S – алкилирования 4-бензилиденамино-5-(1,2,4-триазол-1-илметил)-1,2,4-триазол-3-тиона **4а** селективно протекает при использовании апротонных растворителей и сильных оснований, например, трет-бутилата калия в ТГФ удается достичь максимального выхода 77% на примере 5-бензилтио-4-бензилиденамино-3-(1,2,4-триазол-1-илметил)-1,2,4-триазола **5а**.

Разработанный нами способ модификации 4-арилиденамино-5-(1,2,4-триазол-1-илметил)-1,2,4-триазол-3-тионов позволяет получать соединения по своей фунгитоксичности близкие к эталону – триадимефону. Соединения **5в** и **5г** опережают эталон по фунгитоксичности в отношении *R. solani* и *B. sorokiniana*.

Список литературы

1. Постановлением Правительства Российской Федерации от 12 июня 2008 года № 450 «О Министерстве сельского хозяйства Российской Федерации» «Государственный каталог пестицидов и агрохимикатов»// "Собрание законодательства РФ", 23.06.2008, N 25, ст. 2983.

2. Xu L. Z. et al. 4-Amino-3-(1, 2, 4-triazol-1-yl)-1H-1, 2, 4-triazole-5 (4H)-thione //Acta Crystallographica Section E: Structure Reports Online. 2005. Т. 61. №. 7. С. 2061-2062.
3. Yang X. L. et al. 4-(4-Methylbenzylideneamino)-3-[(1H-1, 2, 4-triazol-1-yl) methyl]-1H-1, 2, 4-triazole-5 (4H)-thione monohydrate //Acta Crystallographica Section E: Structure Reports Online. 2006. Т. 62.№.1. С. 13-14.
4. Голышин Н.М. Фунгициды в сельском хозяйстве/ Н.М. Голышин.- М: Колос, 1970. 167 с.

УДК 547.9

ЯНТАРНАЯ КИСЛОТА В БИОФАРМАЦЕВТИКЕ

Иваненко О.И., Непряхина Е.Н., Юрова Е.В.

Новомосковский институт РХТУ им. Д.И. Менделеева

metelik71Olga@yandex.ru

Представлены результаты получения и анализа янтарной кислоты из природных материалов. Идентифицирована янтарная кислота методом ИК-спектроскопии. Предложена методика получения экстракта янтаря в этиловом спирте. Создана авторская композиция тоника с янтарной кислотой для усиления регенерации кожи. Проведено исследование влияния янтарной кислоты на фитообъекты.

Ключевые слова: янтарная кислота; экстракция; проверка на подлинность; физико-химический анализ; ИК-спектроскопия; фитообъекты.

SUCCINIC ACID IN BIOPHARMACEUTICALS

Ivanenko O.I., Nepryakhina E.N., Yurova E.V.

Novomoskovsk Institute of D. Mendeleev University

of Chemical Technology of Russia

The results of obtaining and analyzing succinic acid from natural materials are presented. Succinic acid was identified by IR spectroscopy. A technique for obtaining an extract of amber in ethyl alcohol is proposed. An author's composition of tonic with succinic acid has been created to enhance skin regeneration. A study of the effect of succinic acid on phytoobjects was carried out.

Keywords: succinic acid; extraction; authentication; physical and chemical analysis; IR spectroscopy; phytoobjects.

В настоящее время особой актуальностью обладают исследования в биофармацевтике, направленные на расширение ассортимента препаратов из природного сырья. Биологически активные соединения, входящие в состав таких лекарственных средств, по своим биологическим особенностям соответствуют естественным метаболитическим реакциям организма. Биологически активные вещества обладают малой токсичностью и могут использоваться в течение продолжительного времени, при этом редко возникают побочные и аллергические реакции.

Лекарственные вещества, содержащие две функциональные карбоксильные группы, имеют особые фармакологические свойства. Бутандионовая (этан-1,2-дикарбоновая кислота) – одна из наиболее известных биологически активных добавок [1]. Многие миллионы лет

она принимает участие в метаболизме живых организмов, и в больших количествах сохранилась до сегодняшних дней в виде янтаря. Многие живые организмы в экстремальных условиях начинают интенсивно синтезировать янтарную кислоту, которая помогает им успешно защищаться от неблагоприятных факторов внешней среды. Янтарная кислота является мощным регулятором защитных сил организма, улучшает энергетический обмен, активизирует иммунитет, повышает работоспособность, способствует выведению из организма токсических веществ, устраняет токсическое воздействие на организм радиации [2].

В лекарственных препаратах янтарная кислота применяется в качестве активного вещества как метаболическое средство, улучшающее обмен веществ и энергообеспечение тканей, уменьшающее гипоксию тканей. Гипоксия является основным патогенетическим фактором метаболических и функциональных расстройств, возникающих при сердечной недостаточности, различных видах шока, при локальных расстройствах кровотока и микроциркуляции в зоне развития воспаления, тромбоза, эмболии артериальных сосудов, длительного спазма. Для комплексного лечения гипоксии могут применяться биофармацевтические препараты, содержащие янтарную кислоту. Янтарная кислота – это внутренний реагент клетки, участвующий при гипоксии в цикле трикарбоновых кислот и окислительном фосфорилировании. Янтарная кислота ускоряет цепочку превращений сукцинат - фумарат - малат и снижает концентрацию лактата. Это важно для усиления энергообеспечения клетки. Янтарная кислота усиливает потребление кислорода тканями и улучшает тканевое дыхание за счет активации транспорта электронов в митохондриях, при этом начинает интенсивно работать протонный градиент на мембранах митохондрий и смещается кривая диссоциации оксигемоглобина вправо [3]. Янтарная кислота обладает уникальным действием: она скапливается именно в тех областях, которые в ней нуждаются, игнорируя здоровые ткани.

В ходе исследований была создана методика получения янтарной кислоты из не шлифованного, не подвергавшегося термической обработке янтаря путем экстракции в этиловом спирте различной концентрации. Экспериментально установлено, что наиболее оптимальным являются следующие условия экстракции: экстрагент - 95% этиловый спирт, время экстракции – 10 суток. Экстракт янтарной кислоты полученный в данных условиях имел более насыщенный цвет и запах, по сравнению с экстрактами в этиловом спирте меньших концентраций. Предполагается, что из-за нерастворимости янтаря в воде - экстракция спиртом большей концентрации происходит более эффективно.

При больших физических нагрузках, переутомлении, а также при естественном старении количество янтарной кислоты в организме человека становится меньше, чем требуется. Возникает ее дефицит, что сказывается на эффективности процессов окисления пищевых веществ и обеспечения организма энергией. В клетках в этом случае окажется доставленный кровотоком, но не востребованный кислород, и начинают возникать условия для появления весьма опасных для здоровья свободных радикалов. В этом случае особенно полезна янтарная кислота в спиртовом экстракте, которая, попадая в организм, обезвреживает свободные радикалы, т.к. обладает мощным антиоксидантным свойством. Янтарная кислота — не транквилизатор, не средство воздействия на психику человека. Она лишь усиливает защитные силы организма. И как следствие этого — продлевает жизнь. Природный янтарь - настоящий биостимулятор жизненных сил организма.

Идентификация образца экстракта янтарной кислоты проводилась на ИК-Фурье спектрометре ФСМ 1201, который обладает высокой чувствительностью и разрешающей способностью. ИК-спектр субстанции в области от 4000 до 400 см^{-1} , по положению полос поглощения соответствует спектру стандартного образца янтарной кислоты. [4]

В ИК-спектрах, полученной янтарной кислоты, присутствуют характеристические полосы фрагмента COO-H вал. – 3550–2500 см^{-1} . Интенсивность – переменная. В сильно разбавленных растворах проявляется узкая полоса при 3550—3500 см^{-1} . При образовании водородных связей частота понижается, а полоса уширяется. Пик 2360 см^{-1} характерен для связанной $-\text{OH}$ группы. Группа C=O вал. 1800—1650 см^{-1} . Интенсивность – сильная. Свободные группы поглощают при 1800—1740 см^{-1} , при наличии водородных связей частота понижается до 1740—1650 см^{-1} . Сигнал 2930–2860 см^{-1} соответствует наличию CH_2 - группы. Сигнал 1730–1750 см^{-1} соответствует наличию $-\text{CH}_2 - \text{COOH}$ группы. Ниже 900 (670–720) см^{-1} – область средней интенсивности идентифицирует полосы деформационных колебаний C-H в карбоновых кислотах. Во всех спектрах, исследованных образцов обнаружены полосы поглощения, отражающие общий химический состав. Особое внимание привлекает область деформационных колебаний (2930–2860 см^{-1}), так как именно в этой области для ряда характеристических полос поглощения установлены основные сходства. Сравнили полученные экспериментально ИК-спектры со спектрами из базы данных IRPal. Таким образом, был сделан вывод о содержании активного компонента - полученное вещество является янтарной кислотой.

В ходе исследований медико-биологической направленности на основе спиртового экстракта из янтаря были созданы две композиции, которые можно использовать для оздоровления организма:

1) фитонастойка янтаря для приема внутрь, содержащая листья шалфея, цветы ромашки аптечной, кору дуба, цветки василька полевого синего, плоды боярышника, листья мяты перечной; 2) тоник с янтарной кислотой для усиления регенерации кожи, в состав которого входят эфирные масла розмарина и иланг-иланга.

Янтарная кислота в настойке, попадая в организм, обезвреживает свободные радикалы, т.к. обладает мощным антиоксидантным свойством. Она усиливает клеточное дыхание, способствует усвоению кислорода, стимулирует в клетках выработку дополнительной энергии. Янтарная кислота, полученная из янтаря, практически безвредна для организма и не может вызывать нежелательных побочных явлений, является быстродействующим природным антиоксидантом.

Использование тоника на основе янтарной кислоты привело к быстрому заживлению поврежденных кожных поверхностей, без применения других антисептических средств. При этом нагноения раны не наблюдалось. Состав тоника рекомендуется к практическому использованию.

Янтарная кислота ускоряет рост растений и улучшает их вид. Обработанные растения более устойчивы к экстремальным условиям, например, к холодной погоде, жаркому лету. Янтарная кислота повышает урожай, помогает семенам прорасти, растения лучше приживаются в новой среде; улучшает сахаристость фруктов; предотвращает накопление вредных веществ в грунте.

В экспериментальной работе проведено исследование влияния янтарной кислоты на фитообъекты. В качестве тест-объекта были выбраны семена салата (для выращивания микрозелени). Были посажены одновременно две группы растений, одна из которых контрольная. Раствор янтарной кислоты применяли ее на разных этапах: перед посадкой семян; после пересадки для лучшей приживаемости; для профилактики болезней; во время подкормки. Всхожесть семян, развитие растений, площадь поверхности листовой пластинки, время жизни и потребительские свойства салата после обработки раствором янтарной кислоты, превосходят по всем показателям контрольный образец без обработки. Реакция популяции салата близка к прямо пропорциональной по отношению к степени воздействия раствором янтарной кислоты.



Рис. 1. Тест-объекты растений салата – 1 - контрольный образец, 2 – образец, обработанный янтарной кислотой.

Обработка тест-объектов янтарной кислотой – это действенный способ укрепить иммунитет и ускорить рост растений салата. Это органическое соединение благотворно влияет на растения на всех этапах их развития.

Список литературы

1. Беликов В.Г. Фармацевтическая химия: Учебное пособие. – М.: МЕДпресс-информ, 2007. 624 с.
2. Коваленко А.Л., Белякова Н.В. Янтарная кислота: фармакологическая активность и лекарственные формы/ Фармация, 2000. №5. С. 40-43
3. Научное обозрение. Медицинские науки. 2012. № 2. С. 64-66. <https://science-medicine.ru>
4. Тарасевич Б.Н. ИК спектры основных классов органических соединений. Справочные материалы М.: МГУ, 2012. — 54 с.

УДК 615.1:546.621

**АНТАЦИДНЫЕ ЛЕКАРСТВЕННЫЕ СРЕДСТВА
НА ОСНОВЕ НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ**

Сухинина О.А., Булатова Д.А., Барышников К.К., Пискарев Н.А.

Новомосковский институт РХТУ им. Д.И. Менделеева

sukhinina.o.a.@muctr.ru

Изучены свойства неорганических соединений, обладающие антацидными свойствами. Синтезированы гидроксид алюминия, гидроксид магния, полидиметилсилоксан, используемые при изготовлении лекарственного препарата под торговой маркой «Сималгель». Проведен физико-химический анализ согласно частным фармакопейным статьям. Проведены инструментальные методы исследования, подтверждающие подлинность лекарственных субстанций. Изготовлена лекарственная форма в виде суспензии. Определена кислотонейтрализующая способность промышленного лекарственного препарата и созданной лекарственной формы.

Ключевые слова: антацидные лекарственные средства, комбинированный лекарственный препарат, гидроксид алюминия, гидроксид магния, полидиметилсилоксан, фармакопейные статьи, лекарственная форма, кислотонейтрализующая способность.

**ANTACID MEDICINES
BASED ON INORGANIC COMPOUNDS**

Sukhinina O.A., Bulatova D.A., Baryshnikov K.K., Piskarev N.A.

Novomoskovsk Institute of D. Mendeleev University
of Chemical Technology of Russia

The properties of inorganic compounds with antacid properties have been studied. Aluminum hydroxide, magnesium hydroxide, polydimethylsiloxane, used in the manufacture of a drug under the Simalgel trademark, have been synthesized. Physical and chemical analysis was carried out according to private pharmacopoeial articles. Instrumental methods of research were carried out, confirming the authenticity of medicinal substances. A dosage form in the form of a suspension is made. The acid-neutralizing ability of an industrial drug and the created dosage form was determined.

Key words: antacid drugs, combination drug, aluminum hydroxide, magnesium hydroxide, polydimethylsiloxane, pharmacopoeial articles, dosage form, acid-neutralizing ability.

Человек обычно не задумывается о том, насколько сложные метаболические процессы протекают внутри каждого из нас. Но иногда наступают такие моменты, когда внимание полностью переключается, например, на наш желудок. Неприятные ощущения могут проявляться болями, спазмами, изжогой и все эти симптомы говорят о повышенной кислотности желудка. Как лечиться в такой ситуации, и какие лекарственные средства существуют для снижения кислотности желудка?

Следует отметить, что в лечении кислотозависимых заболеваний важную роль играет эффективное противодействие кислотному фактору. В комплексной терапии язвенной болезни желудка и хронического гастрита нашли широкое применение средства, которые обладают антацидным действием, так как они способны нейтрализовать соляную кислоту, адсорбировать пепсин и купировать спазмы [1]. В фармацевтической технологии для создания лекарственных препаратов, обладающих антацидными свойствами, нашли широкое применение различные комбинации неорганических соединений, включающих соединения магния и алюминия в качестве активных ингредиентов. Большинство методов лечения подразумевают нейтрализацию соляной кислоты желудочного сока и ощелачивание содержимого желудка, вследствие чего снижается раздражающее действие желудочного сока на слизистую, уменьшается болевой синдром и активируются процессы регенерации.

Антацидные лекарственные средства традиционно делят на всасывающиеся (растворимые) и невсасывающиеся (нерастворимые). Всасывающиеся антациды могут оказывать системные эффекты, невсасывающиеся – действуют преимущественно в желудочно-кишечном тракте. К всасывающимся антацидам относят такие вещества, как гидрокарбонат натрия, оксид магния, основной карбонат магния, основной карбонат кальция и их сочетания. К невсасывающимся антацидам относят: гидроксид алюминия, фосфат алюминия, трисиликат магния, гидроксид магния и их комбинации.

Антацидный эффект может рассматриваться либо как кислотонейтрализующий (если 1 молекула антацида нейтрализует 1 молекулу HCl), либо как кислотопоглощающий (если 1 молекула антацида нейтрализует более 1 молекулы HCl). При этом все препараты данной группы нейтрализуют только уже выделенную HCl, не влияя на ее секрецию.

Химизм нейтрализующего действия антацидов и кислотонейтрализующая активность действующих веществ, входящих в состав антацидных лекарственных препаратов, представлены в табл. 1 [2].

Табл. 1. Химизм нейтрализующего действия антацидов

Действующее вещество	Реакция в желудке	Реакция в кишечнике
Натрия гидрокарбонат	$\text{NaHCO}_3 + \text{HCl} \rightarrow \rightarrow \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$	$\text{NaCl} + \text{NaHCO}_3 \rightarrow$ нет реакции
Кальция карбонат	$\text{CaCO}_3 + 2\text{HCl} \rightarrow \rightarrow \text{CaCl}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$	$\text{CaCl}_2 + \text{NaHCO}_3 \rightarrow \rightarrow \text{CaCO}_3 + \text{NaCl} + \text{HCl}$
Магния оксид	$\text{MgO} + 2\text{HCl} \rightarrow \text{MgCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$	$\text{MgCl}_2 + \text{NaHCO}_3 \rightarrow \rightarrow \text{MgCO}_3 + \text{NaCl} + \text{HCl}$
Магния гидроксид	$\text{Mg}(\text{OH})_2 + 2\text{HCl} \rightarrow \rightarrow \text{MgCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{MgCl}_2 + \text{NaHCO}_3 \rightarrow \rightarrow \text{MgCO}_3 + \text{NaCl} + \text{HCl}$
Магния трисиликат	$2\text{MgO} \cdot 3\text{SiO} \cdot (\text{H}_2\text{O})_n + 4\text{HCl} \rightarrow \rightarrow 2\text{MgCl}_2 + 3\text{SiO}_2 + (\text{H}_2\text{O})_{n+2}$	$\text{MgCl}_2 + \text{NaHCO}_3 \rightarrow \rightarrow \text{MgCO}_3 + \text{NaCl} + \text{HCl}$
Алюминия гидроксид	$\text{Al}(\text{OH})_3 + 3\text{HCl} \rightarrow \rightarrow \text{AlCl}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$	$2\text{AlCl}_3 + 3\text{NaHCO}_3 \rightarrow \rightarrow \text{Al}_2(\text{CO}_3)_3 + 3\text{NaCl} + 3\text{HCl}$

Соединения алюминия усиливают синтез простагландинов, способствуют образованию защитной плёнки на поверхности повреждённых тканей, адсорбируют желчные кислоты. Соединения магния усиливают слизиобразование и резистентность слизистой оболочки желудка. Далее (табл. 2) показаны эффекты действия основных компонентов современных антацидных препаратов (– отсутствие эффекта, + низкая активность, ++ средняя активность, +++ высокая активность) [3].

Табл. 2. Эффекты действия основных компонентов современных антацидных препаратов

Характеристика некоторых компонентов современных антацидов				
Действие/катионы	Mg	Ca	Al	Bi
Нейтрализующее	+++	+	++/+++	–
Адсорбирующее	+	+	+++	+
Обволакивающее	–	–	+	–
Вяжущее	–	–	+	+++
Цитопротективное	–	–	+++	+

В настоящее время активно разрабатываются новые комбинированные антацидные препараты, которые, кроме кислотнейтрализации, выполняют адсорбирующие и обволакивающие функции. К таким современным лекарственным препаратам относится «Сималгель», обладающий выраженными кислотнейтрализующим и буферным действиями. Он эффективно адсорбирует пепсин и желчные кислоты, обволакивает слизистую оболочку и образует защитную пленку на ее поверхности. За счет эффективной высокодозовой комбинации гидроксида алюминия и гидроксида магния препарат полностью отвечает требованиям, предъявляемым к современным антацидным средствам; а входящий в его состав симетикон (полидиметилсилоксан) уменьшает клинические проявления, связанные с метеоризмом. Обладая низким поверхностным натяжением, полидиметилсилоксан проявляет способность пеногасителя. Растекаясь в пищеварительном тракте, разрушает пузырьки газа. Высвобождающиеся при распаде пузырьков газы поглощаются стенками кишечника или выводятся благодаря перистальтике. Полидиметилсилоксан химически инертен, не всасывается из ЖКТ, выводится в неизменном виде.

Таким образом, в качестве объектов исследования в данной работе были выбраны гидроксид алюминия, гидроксид магния и полидиметилсилоксан.

Синтез данных соединений проводили по методикам, позволяющим получить $Al(OH)_3$ в виде пасты, $Mg(OH)_2$ в виде мелкодисперсного порошка, $(CH_3)_3SiO[Si(CH_3)_2O]_nSi(CH_3)_3$ в виде геля. Качественный анализ полученных соединений был проведен согласно требованиям Государственной Фармакопеи [3], что подтвердило подлинность полученных соединений. Кроме этого, были проведены исследования методом ИК-спектроскопии (рис. 1, рис. 2), а также рентгенофлуоресцентный анализ на наличие примесей.

Пропись рецепта лекарственной формы была составлена по аналогии с инструкцией к лекарственному препарату «Сималгель», согласно которой 1 мл суспензии содержит следующие количества активных веществ:

алюминия гидроксида 0,08100 г,
магния гидроксида 0,02000 г,
полидиметилсилоксана 0,02500 г.

Далее проведена фармацевтическая экспертиза прописи рецепта, рассчитаны суточные и разовые дозы веществ и изготовлена лекарственная форма в виде суспензии.

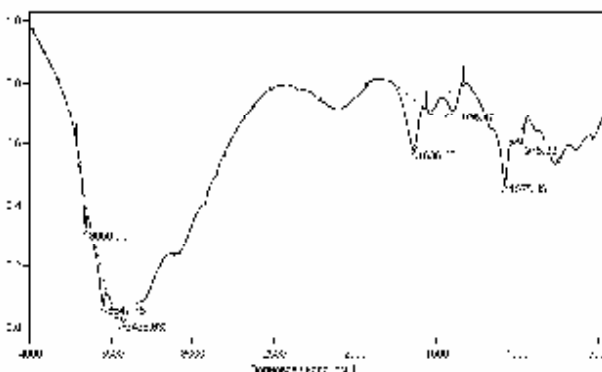


Рис.1. ИК-спектр гидроксида алюминия

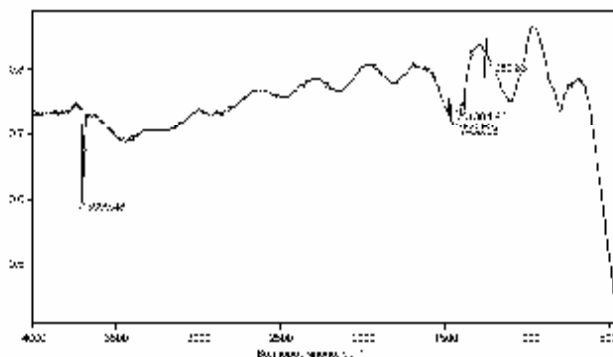


Рис.2. ИК-спектр гидроксида магния

Показатель «Кислотонейтрализующая способность» характеризует основные свойства препаратов-антацидов и определяется по способности связывать хлористоводородную кислоту. Кислотонейтрализующая способность (КНС), определяемая по методике [4], выражается количеством миллиграмм-эквивалентов хлористоводородной кислоты, связываемой 1 г препарата или его минимальной дозой. Расчет кислотонейтрализующей способности проводили по формуле приема обратного титрования:

$$KHC = \frac{V(NaOH) \cdot C_{NaOH} - V(NaOH) \cdot C_{NaOH}}{m}$$

V_{HCl} – объем кислоты, добавленной к навеске препарата, мл;

$C_{\text{экв}}(\text{HCl})$ – нормальность соляной кислоты, мг-экв/мл;

V_{NaOH} – объем щелочи, используемой для титрования избытка кислоты, мл;

$C_{\text{экв}}(\text{NaOH})$ – нормальность щелочи, мг-экв/мл;

m – масса навески антацидного препарата, г

В процессе проведенных исследований была определена КНС промышленного лекарственного препарата и созданной лекарственной формы. Расчет показал, что кислотонейтрализующая способность предложенной комбинации лекарственных веществ равна 24,5 мг/экв, что показывает высокую близость со значением кислотонейтрализующей способности лекарственного препарата «Сималгель», которое составляет 24 мг/экв.

Список литературы

1. Ушкалова Е.А. Клиническая фармакология современных антацидов // Фарматека. 2006. №11. С.1–6.
2. Лапина Т. Л., Ивашкин В. Т. Современные подходы к лечению язвенной болезни желудка и двенадцатиперстной кишки. — Библиотека русского медицинского журнала. Болезни органов пищеварения, 2001, т. 3, № 1, с. 10-15.
3. Чорбинская С.А., Булгаков С.А., Гасилин В.С. Современные противоязвенные препараты и их взаимодействие с другими лекарственными средствами. М., 2000. 140 с.
4. Государственная фармакопея Российской Федерации / МЗ РФ. XIV изд. Т.1. –Москва, 2015. 1282 с.

Секция 6. Экологические проблемы химической технологии

УДК 661.2

К ВЫБОРУ ТЕХНОЛОГИИ ПЕРЕРАБОТКИ ХВОСТОВЫХ ГАЗОВ УСТАНОВОК КЛАУСА

Платонов О.И., Цемехман Л.Ш.

ООО «Институт Гипроникель», г. Санкт-Петербург
oipla@yandex.ru

Применительно к переработке хвостового газа установок извлечения серы (SRU), по данным испытаний в каталитическом реакторе стендовой установки получения серы в диапазоне температур 200-600⁰С исследовали температурные зависимости каталитической конверсии водорода и карбонилсульфида на алюмооксидных катализаторах. По данным хроматографического контроля проанализирована работа узла гидролиза хвостовых газов при 330-350⁰С линии десульфуризации коксового газа цеха улавливания продуктов коксования коксохимического производства ПАО «Магнитогорский металлургический комбинат». Сделано заключение о возможности общего извлечения 96 % серы с использованием только одной стадии гидролиза отходящего газа SRU.

Ключевые слова: кислый газ; десульфуризация; переработка хвостового газа; гидрогенизация; гидролиз; температура; алюмооксидный катализатор.

TO THE CHOICE OF TECHNOLOGY OF THE TAIL GAS TREATMENT OF CLAUS UNITS

Platonov O.I., Tsemekhman L.Sh.

JS Gipronickel Institute

Applied to the processing of the tail gas treatment from the sulphur recovery units (SRU) in catalytic reactor of the pilot bench scale unite the temperature dependences of hydrogen and carbonyl-sulfide conversion under temperature range 200-600⁰C over alumina catalysts are investigated.

By using chromatographic control data the operation of the Coke Gas Desulphurization Circuit tail gases hydrolysis unit at the Coking Productions Recovery Shop of JSC “*Magnitogorsk Metallurgical Combine*” under 330-350⁰C has been analysed. It has been conclude out that about the chance to achieve 96% sulphur recovery by using only one stage tail gas SRU hydrolysis.

Keywords: acid gas; desulphurization; tail gas treatment; hydrogenation; hydrolysis; temperature; alumina catalyst.

Всё растущие требования к охране окружающей среды при условии максимально полного использования природных ресурсов [1] определяют необходимость защиты атмосферы от выбросов диоксида серы. При этом ежегодно на мировой рынок поступает более 20 млн. тонн серы, извлекаемой по способу Клауса из содержащих сероводород «кислых» газов предприятий газо- и нефтепереработки. Трёхступенчатые (с одной термической и двумя каталитическими стадиями переработки) установки получения серы (SRU) по способу Клауса позволяют извлекать ~90% серы [2], чего для выполнения требований по экосбережению зачастую оказывается недостаточно. Магистральным путём повышения эффективности десульфуризации кислого газа является переработка хвостового газа (TGT- tail gas treatment) установки извлечения серы [2,3] по одному из возможных вариантов [4].

Не касаясь здесь жидкофазных способов и процессов доочистки и переработки хвостовых газов SRU, которым присущи повышенные капитальные затраты и эксплуатационные расходы [5,6] и образование сопутствующих кислых стоков, требующих нейтрализации, коснёмся проблемных вопросов выбора процессов TGT, перспективных для промышленной реализации.

Технология SULFREEN, используемая на Астраханском и Оренбургском ГПЗ, основана на пропуске хвостового газа SRU через дополнительный реактор(ы) Клауса, периодически подвергаемые терморегенерации [6]. В силу периодичности этой технологии принципиально присущи повышенные капитальные и эксплуатационные (энергетические) затраты, что не даёт ей больших перспектив.

Из непрерывных процессов TGT наиболее привлекательными для десульфуризации газов представляются процесс SUPERCLAUS [7], хорошо совместимый с установкой извлечения серы, или аналогичный ему [13]. В обоих этих процессах хвостовой газ линии Клауса подогревается до 200-350⁰С и пропускается через дополнительный реактор, где на катализаторе протекают реакции гидролиза:



и гидрогенизации:



компонентов хвостового газа установки извлечения серы с последующим или сопутствующим окислением сероводорода по способу Клауса:



Целью каждого из этих двух процессов переработки хвостовых газов SRU является максимально возможная конверсия серосодержащих компонентов в сероводород, а критерием их эффективности, наряду с выходом сероводорода, может служить конверсия карбонилсульфида или срабатывание, т.е. использование водорода.

Для реализации процесса требуют уточнения температурные режимы каталитической конверсии хвостового газа SRU. Выбор температурного режима для дополнительного каталитического реактора по [7,8] фактически означает выбор типа процесса TGT: гидролиза или гидрогенизации. Если гидролиз элементной серы и сероорганики эффективно протекает уже при 330-350⁰С в первых каталитических реакторах установок Клауса [9], то водород во всём диапазоне рабочих температур реакторов SRU практически не срабатывается [2]. Т.е. реализация процесса гидрогенизации требует повышения температуры каталитического реактора переработки хвостовых газов SRU и/или использования здесь специального высокоактивного катализатора гидрогенизации, как например TG-107 [10].

Чтобы оценить реальные возможности технологии переработки хвостового газа установки извлечения серы из газа ПВ МЗ и уточнить температурные режимы его каталитической конверсии, по результатам испытаний на пилотной установке исследовали температурные зависимости каталитической конверсии водорода и карбонилсульфида. По данным хроматографического контроля реактора линии десульфуризации коксового газа ПАО «*Магнитогорский металлургический комбинат*» оценили реальную эффективность процесса гидролиза хвостовых газов при средней температуре 330-360⁰С.

Испытания процесса каталитической конверсии водорода и серосодержащих компонентов газа проводили в каталитическом реактор-конверторе пилотной установки ООО «*Институт Гипроникель*» [11] при расходе газовой смеси 6,6÷13 ндм³/мин. При полной загрузке каталитического реактора (объёмом засыпки катализатора 0,38 дм³) указанным расходам соответствовала объёмная скорость: W~1000÷2000 час⁻¹, - которая несколько превышает, как принятую в каталитическом конверторе Р-1-1 УПЭС МЗ, так и типичную для промышленности газопереработки. Масштаб эксперимента обеспечивал внутридиффузионное подобие при тестировании образцов реальных промышленных катализаторов с размерами гранул 5-6 мм [11].

Данные испытаний сопоставляли с результатами термодинамического анализа, определявшего предельный равновесный выход и конверсию компонентов перерабатываемого газа.

Эффективность равновесной конверсии каждого компонента i ($i \equiv \text{H}_2$; COS) оценивали коэффициентом его равновесной конверсии η_i^{eq} , определявшимся из равновесного содержания в газовой смеси N_i^{eq} (N_i – число молей данного компонента i) относительно его исходного мольного содержания в газе N_i :

$$\eta_i^{\text{eq}} = 1 - N_i^{\text{eq}} / N_i . \quad (8)$$

Коэффициенты каталитической конверсии η_i испытуемого компонента i (i – индекс компонента: H_2 ; H_2S ; COS;) определяли из исходных $[i]_{\text{in}}$ и конечных $[i]_{\text{out}}$ концентраций компонентов технологического газа и азота, измеренных в осушенных пробах газа из соответствующих точек на входе (индекс: in) и на выходе (out) каталитического реактора:

$$\eta_i = 1 - [i]_{\text{out}} [N_2]_{\text{in}} / ([i]_{\text{in}} [N_2]_{\text{out}}) ; \quad (9)$$

Зависимость получаемых эмпирических значений коэффициентов конверсии η_i от температуры интерполировали простейшей функционально-адекватной моделью на основе уравнения Аррениуса [12], описывающей кинетические ограничения активности катализатора безразмерной функцией абсолютной температуры T ($0 \leq \eta_k \leq 1$):

$$\eta_k = 1 - \{ 1 + \tau c_o^{1/2} A_o \exp[-E_a / (RT)] \}^{-2} , - \quad (10)$$

где: $\chi = \tau c_o^{1/2} A_o$ - безразмерный параметр, определяемый эмпирически; $R=8,31$ Дж/(моль град).

Результаты испытаний в каталитическом реакторе пилотной установки процесса конверсии водорода иллюстрирует Рис.1, где чёрными точками показаны значения коэффициента конверсии η_{H_2} , т.е. использования, водорода, а светлыми кружочками – их средние по ближайшим на интервалах температуры значения. Вертикальные и горизонтальные отрезки на Рис.1. соответствуют дисперсии, т.е. среднеквадратичному отклонению средних, соответственно для функции и аргумента. Сплошной кривой 1 на Рис.1 показана температурная зависимость $\eta_{\text{H}_2}(t_{\text{cat}})$, рассчитанная по (10) при значении энергии активации $E_a=99,6$ кДж/моль. Для сравнения пунктирной кривой 2 здесь показана температурная зависимость (10) конверсии карбонилсульфида в том же пилотном реакторе, построенная по осреднённым значениям η_{COS} , показанным ромбами, при $E_a=59$ кДж/моль. Результаты термодинамических расчётов, показанные на Рис.1 прерывистой (точечной) линией 3, предсказывают полную (более 99%) для водорода и глубокую (свыше

95%) равновесную конверсию карбонилсульфида во всём исследованном диапазоне температуры (200÷600⁰C).

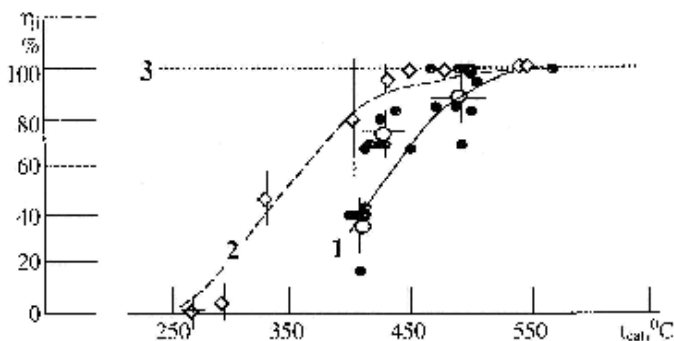


Рис. 1. Значения коэффициентов конверсии водорода η_{H_2} (1) и карбонилсульфида η_{COS} (2) в зависимости от температуры t_{cat} в пилотном реакторе при $W \sim 1600$ час⁻¹ на катализаторе АОК-78-57

Как видно из Рис.1, при одних и тех же условиях конверсия сероорганического компонента – карбонилсульфида наблюдается при значениях температуры t_{cat} на 30-50⁰C меньших, чем срабатывание водорода. Следовательно, эффективный гидролиз сероорганики и элементарной серы протекает более активно, нежели срабатывание водорода в процессе гидрогенизации. Достаточно высокая степень усвоения водорода в процессе гидрогенизации серосодержащих компонентов достигается лишь при температурах свыше 500⁰C, технологически и экономически невыгодных.

Не добавляет привлекательности процессу гидрогенизации и ускоренное старение катализатора при повышенной температуре, сопровождающееся потерей его активности (деактивацией). С учётом высокой взрывоопасности и себестоимости водорода эти различия в температурных режимах дают дополнительные технико-экономические аргументы к реализации в установке TGT процесса именно гидролиза, но не гидрогенизации хвостовых газов установки извлечения серы (SRU).

По этим причинам для глубокого извлечения серы предпочтительным представляется проведение процесса каталитического гидролиза хвостовых газов SRU, реализуемого при меньшей температуре слоя рядового алюмооксидного катализатора

(Рис.1). Необходимый для гидролиза водяной пар в избытке присутствует в хвостовом газе любой SRU.

Этот вывод из результатов испытаний в малом масштабе верифицировали промышленным экспериментом.

Промышленные испытания и определение реальных режимных характеристик процесса гидролиза хвостовых газов проводили в каталитическом реакторе конверсии хвостовых газов установки извлечения серы (SRU) цеха улавливания и переработки химических продуктов коксования (ЦУПХП-2) коксохимического производства (КХП) ПАО «Магнитогорский металлургический комбинат» при 330-350⁰С и $W \sim 600 \text{ час}^{-1}$ [13].

Процесс переработки хвостового газа линии Клауса ЦУПХП-2 КХП ПАО ММК основан на каталитической конверсии путём гидролиза серосодержащих компонентов газа водяным паром при 350-450⁰С [13]. Для этого в ЦУПХП-2 ММК используется узел гидролиза хвостового газа SRU, содержащий: газоподогреватель; каталитический реактор-конвертор и насадочный охладитель сбросного газа, - детальная схема которого опубликована [13]. Процесс гидролиза хвостовых газов SRU ММК непосредственно осуществляется в каталитическом конверторе - реакторе гидролиза R-6301, в котором хвостовой газ SRU, предварительно подогретый в газоподогревателе, пропускается снизу - вверх через слой катализатора.

Мониторинг эффективности узла гидролиза осуществляли по данным хроматографического контроля узла гидролиза хвостовых газов ММК в течение первых 4 лет (2004-2008 гг.) эксплуатации. В этот период в реакторе гидролиза – каталитическом конверторе R-6301 использовался комбинированный катализатор, основной слой которого был представлен активным оксидом алюминия (Al_2O_3) марки CR-31 фирмы “*La Roche Chemicals*” в форме сферических гранул диаметром 4,5-6,5 мм. Насыпной вес катализатора CR-31 - не более 0,9 г/см³. Этот катализатор для экономии времени и средств был взят из партии, эксплуатировавшейся ранее в реакторе Клауса SRU с августа 2000 по март 2003г. Объём засыпки основного слоя катализатора в реакторе R-6301 составляет около 12 м³, что при нормальном расходе газа SRU КХП ММК соответствует объёмной скорости $W \sim 1000 \text{ час}^{-1}$. Для защиты от сульфатации кислородом ниже основного слоя имела прослойка (2т) защитного железистооксидного ($\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$) катализатора ЗАО-К1, производства ЗАО «Новомичуринский катализаторный завод» (г. Новомичуринск, Рязанской обл.) по ТУ 217891-М451- 04819820-03.

Технологическая эффективность узла гидролиза ЦУПХП-2 КХП ПАО ММК оценивается величиной относительного выхода целевого продукта конверсии серосодержащих компонентов – сероводорода:

$$Y_{\text{H}_2\text{S}} = \frac{[H_2S]_2}{\sum_i [i]_2} = \frac{[H_2S]_2}{[SO_2]_2 + [COS]_2 + [H_2S]_2}, \quad (11)$$

где: $\sum_i [i]_2 = ([SO_2]_2 + [COS]_2 + [H_2S]_2)$ - сумма концентраций серосодержащих компонентов газовой смеси $[i]_2$ ($i \equiv SO_2; COS; H_2S$, - индекс компонента), измеренных в контрольной точке на выходе реактора гидролиза R-6301.

Активность катализатора в реакторе R-6301 оценивали степенью конверсии серосодержащих компонентов, в первую очередь – коэффициентом (степенью) конверсии карбонилсульфида η_{COS} :

$$\eta_{\text{COS}} = 1 - \frac{[COS]_2 F_2}{[COS]_1 F_1}, \quad (12)$$

которая определяется из исходных $[COS]_1$ и конечных $[COS]_2$ концентраций серооксида углерода, а также соответствующих расходов: F_1 и F_2 , - «сухой» части газа в контрольных пробоотборных точках на входе узла гидролиза (индексируемых: 1) и выходе конвертора R-6301 (соответственно: 2). При этом значения концентраций газовых компонентов, подставляемые в соотношения (11)-(12), определяют как средние арифметические из результатов хроматографического анализа двух осушенных проб газовой смеси, отобранных для большей достоверности поочерёдно в упомянутых контрольных точках узла гидролиза ЦУПХП-2 КХП ОАО «ММК».

Полученные таким образом значения коэффициента конверсии η_{COS} представляли в форме температурных зависимостей $\eta_{\text{COS}}(t)$.

Влияние температуры иллюстрирует на Рис.2 эмпирическая зависимость эффективности конверсии карбонилсульфида от средней температуры слоя катализатора t в реакторе R-6301, построенная по данным первых трёх лет эксплуатации катализатора CR 31 в реакторе R 6301 КХП ММК.

Различными значками на Рис.2 показаны средние на интервалах температуры катализатора t значения конверсии η_{COS} , относящиеся к разным периодам обследований, а отрезками прямых – их дисперсия, т.е. среднеквадратичное отклонение σ . Чёрными точками показаны отдельные результаты определений конверсии η_{COS} , не обеспеченные

статистически. Причём следует заметить, что в диапазоне температур: $t > 330^{\circ}\text{C}$, - в котором по проекту должен работать реактор гидролиза [13] и для которого получена основная часть данных, на Рис.2 показаны (светлыми кружочками) значения η_{COS} , полученные по выборке только за один период обследований: с 16.07.04 по 15.08.2004. Другие имеющиеся многочисленные данные, полученные до 26.03.2005 г. в рабочем диапазоне температуры ($t > 330^{\circ}\text{C}$), на рисунке не обозначены, поскольку в пределах статистического разброса, т.е. дисперсии средних, совпадают с показанными.

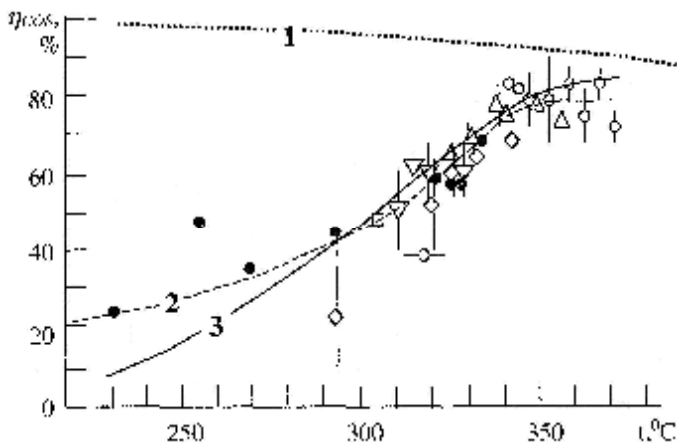


Рис.2. Зависимость степени конверсии карбонилсульфида η_{COS} от температуры катализатора t в реакторе гидролиза R-6301 ЦУПХП-2 КХП ОАО ММК за разные периоды эксплуатации с 16.07.2004 по 25.03.2007

Точечная линия 1 на Рис.2 соответствует равновесной конверсии карбонилсульфида, рассчитанной по термодинамической модели ИВ-ТАНТЕРМО [14] при 1 атм=0,10197 МПа для осушенных проб хвостового газа SRU КХП ММК, содержавшего в среднем, % объёмн.: 29 CO_2 ; 0,6 H_2S ; 3,5 H_2 ; 4,9 CO ; 0,1 COS ; 0,1 SO_2 ; остальное - N_2 , - с добавлением расчётных концентраций водяного пара (26 % объёмн.), элементной серы (1 г/м^3) и требуемых для разогрева расходов топлива (коксового газа) и окислителя (технического кислорода). В диапазоне рабочих температур R-6301 коэффициент равновесной конверсии карбонилсульфида снижается от $\eta_{\text{COS}}^{eq} \approx 99\%$ при 200°C до $\eta_{\text{COS}}^{eq} \approx 90\%$ при 400°C .

Эмпирическая температурная зависимость для коэффициента (степени) конверсии карбонилсульфида в реакторе гидролиза показана на Рис.2 пунктирной линией 2; для сравнения сплошной кривой 3 показана зависимость $\eta_{COS}(t)$, рассчитанная по полуэмпирической модели (11) при энергии активации $E_a=74,8$ кДж/моль.

Как очевидно, температурная зависимость конверсии карбонилсульфида $\eta_{COS}(t)$ в реакторе R 6301 КХП ММК (Рис.2) качественно аналогична зависимости $\eta_{COS}(t_{cat})$, выявленной в пилотном реакторе (Рис.1). Несколько большие наблюдаемые значения энергии активации в конверсии карбонилсульфида в промышленном реакторе можно объяснить использованием здесь несвежего катализатора, ранее отработавшего 2,5 года в реакторе Клауса ЦУПХП-2 КХП ОАО «ММК». При этом, как и в пилотном эксперименте, при температурах от 350⁰С и выше достигается достаточно глубокая (свыше 80%) переработка карбонилсульфида. Незначительное снижение конверсии η_{COS} с ростом температуры свыше 350⁰С качественно соответствует равновесной температурной зависимости $\eta_{COS}^{eq}(t)$.

Выводы

1. Наиболее эффективным способом глубокой десульфуризации кислых газов представляется переработка путём гидролиза хвостового газа установок извлечения серы.

2. Кинетические характеристики процесса гидролиза, установленные по данным как пилотных экспериментов, так и промышленных испытаний, позволяют достичь конверсии свыше 80% карбонилсульфида с выходом сероводорода более 90% при средней температуре 340-360⁰С и объёмной скорости $W \sim 600$ час⁻¹ на обычных промышленных алюмооксидных катализаторах. При переработке хвостового газа трёхстадийной установки извлечения серы это позволяет достичь общего «сквозного» коэффициента десульфуризации газа свыше 95%.

3. Каталитическая конверсия на алюмооксидном катализаторе при температуре 340-370⁰С обеспечивает полную очистку хвостового газа линии Клауса от элементной серы, позволяет уменьшить выбросы серосодержащих соединений в окружающую среду и соответственно снизить потери серосодержащих компонентов.

В целом представленные результаты исследований показывают возможность глубокой переработки кислого газа с извлечением ~96 % серы при использовании даже одной ступени гидролиза хвостового газа установки извлечения серы.

Список литературы

1. Oruzheynikov A.I., Borbat V.F., Anshits A.G. Realizing the Sulphur-closed technological processes of metallurgical production//Chemistry for Sustainable Development. 2004. Vol.12. No. 6. P.701-708.
2. Грунвальд В.Р. Технология газовой серы. М.: Химия, 1992. – 272 с.
3. Sala L. RAR: a multipurpose technology // Sulphur. 2005. Iss.301. P. 40-46.
4. Набоков С.В., Моргун Л.В., Саенко Д.Н. Технологии доочистки отходящих газов процесса Клауса //Технологии нефти и газа. 2013. № 2. С. 3-9.
5. Mahdipoor H.R., Yousefian H., Naderyi H., Kakavand M. The effective parameters and choosing an appropriate tail gas treatment process. // The Indian Journal of Chemical Technology. 2012. Vol. 7. No 3. p. 82-86.
6. Шкляр Р.Л., Мокин В.А., Голубева И.А. Проблемы доочистки хвостовых газов производства серы и пути их решения // Нефтегазохимия. 2016. № 2. С. 23-29.
7. Производство серы (SUPERCLAUS). Справочник процессов переработки газов. // Нефтегазовые технологии. 1997. № 1. С. 78.
8. Jangra S., Bhardwaj A. Sulphur recovery by tail gas treating technology (MCRC process) maximum Claus // International Journal of Science, Environment and Technology. 2014. Vol. 3, No 4. P. 1609-1613.
9. Grancher P. Advances in Claus technology. Part 1: Studies in reaction mechanics // Hydrocarbon processing. Vol. 57. 1978. N 7. P. 155-160.
10. Roisin E., Ray J.-L., Nedes C. New catalyst boosts TGTU efficiency. // Sulphur. 2007. Iss.310. P. 32-34.
11. Власов В.А., Платонов О.И., Терентьев А.О., Цемехман Л.Ш. Испытания процесса каталитической конверсии восстановленного сернистого газа // Цветные металлы. 2021. № 1. С.25-31.
12. Егоров В.Н., Платонов О.И., Яценко С.П. О температурной зависимости Клаус-конверсии сероводорода на промышленных алюмооксидных катализаторах // Катализ в промышленности. 2004. № 4. С. 41-44.
13. Платонов О.И., Егоров В.Н., Криницын Е.Н., Лутохин Н.Н., Мельников И.И. Совершенствование технологии десульфуризации коксового газа //Кокс и химия. 2005. № 11. С. 26-29.
14. Иориш В.С., Белов Г.В., Юнгман В.С. Программный комплекс ИВ-ТАНТЕРМО для Windows и его использование в прикладном термодинамическом анализе/Препринт ИВТАН № 8-415//М.: ИВТАН, 1998. - 56 с.

УДК 664.2:661.7

ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА ПЛЕНОЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ КРАХМАЛА И КАРБОКСИМЕТИЛЦЕЛЛЮЛОЗЫ

Крюк Т.В., Тюрин Т.Г., Кудрявцева Т.А.

ГУ «Институт физико-органической химии и углехимии
им. Л.М. Литвиненко»
ktvl2010@mail.ru

Приведены данные по эксплуатационным свойствам пленок на основе крахмалов различного ботанического происхождения и натрий карбоксиметилцеллюлозы, полученных с использованием в качестве сшивающего агента лимонной, янтарной или глутаровой кислот. Установлено, что по величинам паро- и кислородопроницаемости пленки могут быть применимы в качестве упаковочных материалов и раневых повязок; по миграционной способности несвязанных компонентов – как упаковка для пищевых продуктов с высоким содержанием жиров. Под действием почвенных микроорганизмов пленки полностью разлагаются в течение 1-1,5 месяца.

Ключевые слова: крахмал, карбоксиметилцеллюлоза, пленочные материалы, паропроницаемость, кислородопроницаемость, миграция, химическая стойкость, биоразложение.

OBTAINING AND PROPERTIES OF FILM MATERIALS BASED ON STARCH AND CARBOXYMETHYL CELLULOSE

T.V. Kryuk, T.G. Tyurina, T.A. Kudryavtseva

Institute of Physical Organic and Coal Chemistry named L. M. Litvinenko

The data on the exploitative properties of films based on starches of various botanical origins and sodium carboxymethyl cellulose obtained using citric, succinic or glutaric acids as a crosslinking agent are presented. It has been established that, according to the values of vapor and oxygen permeability, films can be used as packaging materials and wound dressings; according to the migration ability of unbound components - as a package for food products with a high fat content. Under the action of soil microorganisms, the films completely decompose within 1-1.5 months.

Keywords: starch, carboxymethyl cellulose, film materials, vapor permeability, oxygen permeability, migration, chemical resistance, biodegradation.

Использование возобновляемых, безопасных и экологически чистых ресурсов в качестве источников питания, лекарственных препара-

тов, в производстве энергии, строительных материалов, посуды и пр. снижает зависимость человечества от продукции химической промышленности и продуктов на основе ископаемого топлива и, следовательно, уменьшает загрязнение окружающей среды. Широко распространенный в природе биоразлагаемый и биосовместимый крахмал (Кр) является особенно привлекательной заменой синтетическим полимерам и пластмассам из продуктов нефтепереработки [1].

Крахмал (как нативный, так и его модифицированные формы) демонстрирует отличную пленкообразующую способность; полученные на его основе пленки обладают хорошими органолептическими, оптическими, газопроницаемыми характеристиками [2, 3], однако, по своим механическим свойствам они значительно уступают распространенным пластмассам [4]. С целью улучшения эксплуатационных показателей пленочных материалов в качестве полимерной основы необходимо использовать крахмал в смеси с другими полимерами, например, с натрий карбоксиметилцеллюлозой (КМЦ) – водорастворимым производным целлюлозы. Известно, что сочетание КМЦ с различными видами крахмала положительно влияет на структурно-механические и барьерные свойства получаемых паст, пленок и гелей [5-8].

Целью данной работы было получение пленок на основе крахмалов различного ботанического происхождения и КМЦ с использованием в качестве сшивающего агента поликарбоновой кислоты (лимонной (ЛК), янтарной (ЯК) или глутаровой (ГК)), в качестве пластификатора – глицерина, и изучение свойств полученных материалов.

Для получения пленок крахмал предварительно желатинировали, выдерживая суспензию полисахарида (2,4 г крахмала в 100 мл воды) 40 мин при 95 °С. В полученный вязкий однородный раствор добавляли ЯК, ЛК или ГК (0,21 г), глицерин (1,2 мл) и 100 мл 0,6 % раствора КМЦ, перемешивали полученную смесь в течение 30 мин при 95 °С. После охлаждения до комнатной температуры полимерные растворы (31 мл) выливали на чашки Петри (диаметр 8,5 см) и сушили при 40 °С (18 ч) и далее по 1 ч при 60, 80, 100 °С. Соотношение Кр/КМЦ в образцах составляло 80:20 мас.%, содержание сшивающего агента и пластификатора – соответственно 7 и 50 % от массы полимеров.

Паропроницаемость (ПП) пленок определяли гравиметрическим методом в соответствии с [9], кислородопроницаемость (КП) – методом Винклера [10], миграционную способность несвязанных компонентов (М) в модельные пищевые среды (10 % этанол, 3 % уксусная кислота, рафинированное подсолнечное масло) – гравиметрическим методом в соответствии с [11], химическую и биологическую стойкость – визуально.

Схема реакции между крахмалом, карбоксиметилцеллюлозой и поликарбоновой кислотой включает как ковалентные взаимодействия между полимерами и сшивающим агентом, так и образование межмолекулярных водородных связей между свободными гидроксильной и карбоксильной группами Кр и КМЦ соответственно (рис. 1). Поскольку ввиду пространственных затруднений все карбоксильные группы ЛК не могут участвовать в реакции с полисахаридами [12], механизм реакции для всех выбранных кислот одинаков.

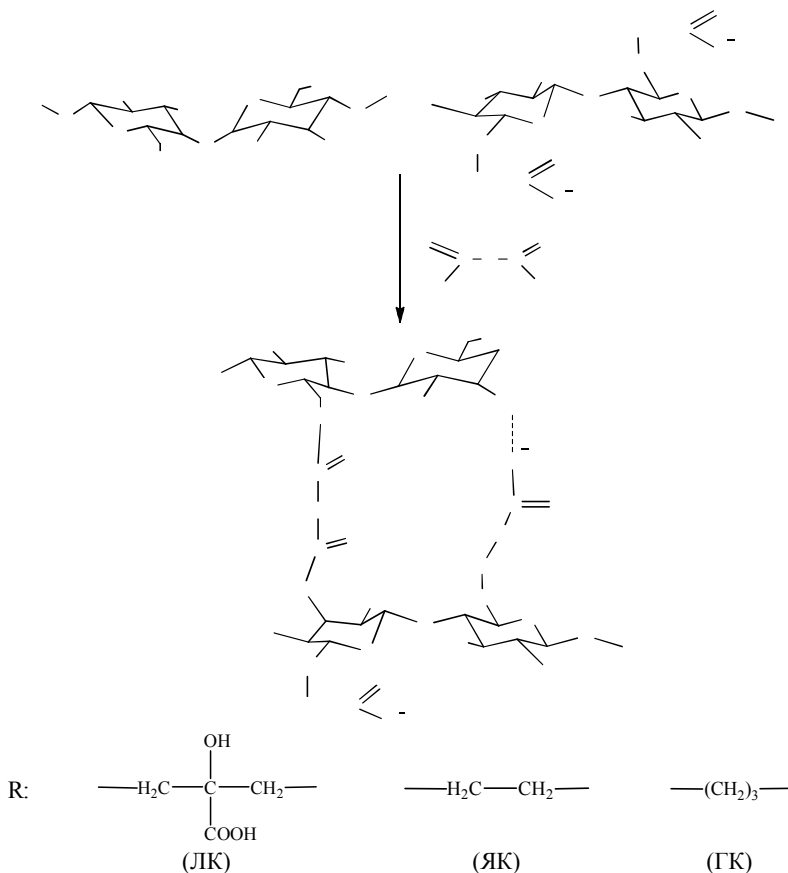


Рис. 1. Схема взаимодействия между Кр, КМЦ и поликарбоновой кислотой

Полученные образцы можно рассматривать как потенциальные материалы медицинского назначения или одноразовую биоразлагаемую

упаковку. Важным показателем как упаковочных материалов, так и раневых повязок является паропроницаемость: пропускание влаги пленкой позволяет предотвратить формирование благоприятной среды для преждевременного микробиологического разложения пищевых продуктов и гниения раневого ложа.

Результаты определения паропроницаемости пленок представлены в табл. 1. Как видно, все образцы пропускают водяной пар, при этом максимальной способностью к ПП обладают пленки на основе рисового и картофельного Кр, сшитые лимонной кислотой. Паропроницаемость образцов, приготовленных из клубневого крахмала, несколько выше (в 1,2-1,7 раза) по сравнению с образцами из злаковых крахмалов. Закономерность между ПП и природой сшивающего агента не прослеживается. Значение паропроницаемости наших пленок не превышает 300 г/м²·сут, что согласуется с требованиями нормативного документа [13], согласно которому наши образцы относятся к типу 5 – полученные путем смешения биоразлагаемых полимерных материалов.

Табл. 1. Результаты определения паро- и кислородопроницаемости образцов

Крахмал	ЛК		ЯК		ГК	
	ПП, г/м ² ·сут	КП, мг/л	ПП, г/м ² ·сут	КП, мг/л	ПП, г/м ² ·сут	КП, мг/л
Картофельный	63,2	26,0	71,2	17,2	66,6	24,2
Кукурузный	48,0	18,8	43,5	22,6	54,9	16,8
Пшеничный	49,9	17,2	42,1	25,2	–	–
Рисовый	58,5	25,2	89,4	17,2	–	26,0

Кислородопроницаемость также является важным показателем для упаковочного материала и пленок медицинского назначения. Кислород обеспечивает лучшую среду для процесса заживления ран, увеличивает устойчивость к вирусным и бактериальным инфекциям, особенно вызванными анаэробными штаммами.

Результаты определения кислородопроницаемости, представленные в табл. 1, говорят о том, что для всех пленок значения КП существенно не отличаются (находятся в интервале от 16,8 до 26,0 мг/л). Поскольку в аналогичных условиях эксперимента поглощение кислорода бидистиллятом в открытой колбе составило 188,5 мг/л, а в закрытой – 13,4 мг/л, можно говорить, что наши образцы являются эффективным барьером для проникновения O₂, при этом поверхность под пленкой будет способна к аэробному дыханию.

Из данных, имеющихся в литературе, следует, что пленки на основе полисахаридов характеризуются значениями КП от 6,5 мг/л (из ка-

меди акации и карбопола [14]) до 9 мг/л (из смеси хитозана с различными полимерами [10]). Причиной повышенной способности пропускать O_2 наших образцов может быть большое содержание в них глицерина (50 мас.%), способного притягивать влагу, в результате чего пленки становятся более проницаемы как для воды, так и для кислорода.

Для пленочных материалов, которые используются в качестве пищевой упаковки, важным является индифферентность по отношению к контактирующему с ней продукту, поэтому необходимо проводить оценку возможности миграции химических составляющих упаковки в пищевые среды. При проведении исследования в качестве модельных использовали среды, имитирующие гидрофильные (водный раствор этанола), гидрофобные (растительное масло) и кислые продукты (раствор уксусной кислоты). Установлено, что в гидрофобной среде изменение массы образцов незначительное (менее 2,5 %), а в гидрофильной среде количество выделяемых пленкой веществ достаточно высокое – от $\square 200$ до 500 мг/дм^2 (15-40 %). Это обусловлено, очевидно, вымыванием глицерина (после набухания пленки теряют эластичность) и сшивающего агента (содержание остаточной кислоты по данным алкалиметрического титрования составляло от 2 до 5 %).

Величина M зависит от природы крахмала и органической кислоты: в наибольшей степени вещества выделяются из пленок на основе картофельного Кр, в наименьшей – при использовании ЛК (рис. 2), что говорит о большей эффективности лимонной кислоты как сшивающего агента выбранной полисахаридной матрицы. Результаты миграционного анализа указывают на возможность использования образцов в качестве упаковки для пищевых продуктов с высоким содержанием жиров, а для обезжиренных продуктов сроки эксплуатации должны быть минимальными.

Для предотвращения разрушения материала во время эксплуатации необходимо знать, как он будет вести себя в различных внешних условиях, поэтому показатель «химическая стойкость» также регламентируется ГОСТ Р 57432-2017.

Данные по химической стойкости образцов представлены в табл. 2. Как видно, в щелочной среде и в концентрированной сильной кислоте пленки растворяются менее, чем за 1 ч. В разбавленных растворах кислот и спирта пленки набухают, наименьшая скорость набухания отмечается в уксусной кислоте. Для образцов, которые выдерживались в абсолютном этаноле и концентрированной уксусной кислоте, изменения внешнего вида не наблюдалось. Таким образом, контакт пленоч-

ных материалов с щелочными растворами и растворами сильных кислот нежелателен.

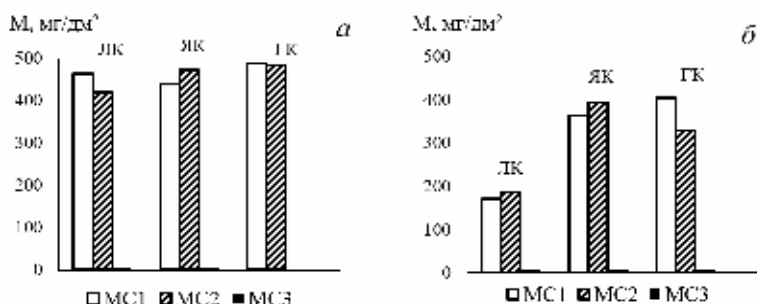


Рис. 2. Результаты исследования миграции несвязанных компонентов в модельные среды из пленок на основе картофельного (а) и пшеничного (б) крахмала. Модельные среды: этанол (МС1), уксусная кислота (МС2), растительное масло (МС3).

Табл. 2. Результаты исследования химической стойкости образцов

Растворитель	Поведение пленок в растворителе
NaOH, 0,25 М	растворяются в течении 10 мин
CH ₃ COOH, 0,2 М	набухают, но не растворяются в течение 10 дней
CH ₃ COOH, 16,8 М	не изменяются в течение 24 ч
H ₂ SO ₄ , 0,1 М	набухают, но не растворяются в течение 24 ч
H ₂ SO ₄ , 12,8 М	растворяются в течении 10-60 мин
C ₂ H ₅ OH, 1 %	набухают, но не растворяются в течение 24 ч
C ₂ H ₅ OH, 96 %	не изменяются в течение 24 ч

В процессе изучения биологической стойкости было установлено, что уже через неделю после депонирования в грунт (рН 7,0) пленки подверглись значительной деструкции (рис. 3). Через месяц произошло полное разложение образцов, в которых в качестве сшивающего агента использовались ЯК или ЛК. За этот период в случае пленок, сшитых ГК, наблюдался небольшой сохранивший целостность остаток, составляющий 5 % от исходного размера. Таким образом, выбранный состав позволяет получать пленочные материалы, быстро разлагающиеся в естественных условиях.

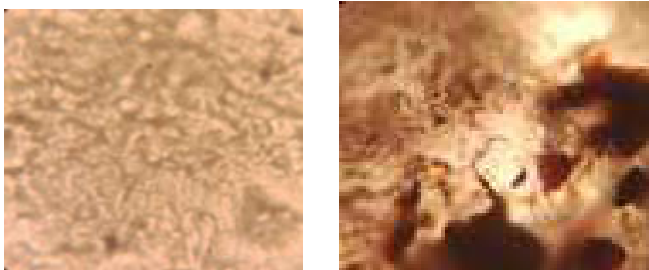


Рис. 3. Пленка исходная (слева) и через 7 дней выдержки в компосте (справа) (увеличение в 1000 раз).

Полученные результаты показывают, что пленочные материалы состава крахмал/карбоксиметилцеллюлоза 80:20 мас.% с добавлением 7 мас.% сшивающего агента (поликарбонической кислоты) и 50 мас.% пластификатора (глицерина) по значениям паро- и кислородопроницаемости могут быть применимы в качестве упаковочных материалов и раневых повязок; по миграционной способности несвязанных компонентов – как упаковка для пищевых продуктов с высоким содержанием жиров. Установлено, что пленки полностью разлагаются в течение 1-1,5 месяца под действием почвенных микроорганизмов.

Список литературы

1. Song Y., Zheng Q. Ecomaterials based on food proteins and polysaccharides // *Polym. Rev. J.* 2014. Vol. 54. N 3. P. 514-571.
2. Cassava starch biodegradable films: Influence of glycerol and clay nanoparticles content on tensile and barrier properties and glass transition temperature / A. C. Souza [et al.] // *J. Food Sci. Technol.* 2012. Vol. 46. N 1. P. 110-117.
3. Incorporation of selected antimicrobial small molecule compounds into tapioca starch and the effects on thickness, moisture, and oxygen mass transfer, and mechanical properties of the films / Z. Wan [et al.] // *Starch–Stärke.* 2018. Vol. 70. N 5-6. P. 60-72.
4. Starch-based films: major factors affecting their properties / R. Thakur [et al.] // *Int. J. Biol. Macromol.* 2019. Vol. 132. P. 1079-1089.
5. Hydrogels of starch/carboxymethyl cellulose crosslinked with sodium trimetaphosphate via reactive extrusion / C. Cagnin [et al.] // *J. Appl. Polym. Sci.* 2021. Vol. 138. N 15. P. 50194.
6. pH sensitive phosphate crosslinked films of starch-carboxymethyl cellulose / C. Cagnin [et al.] // *Polym. Eng. Sci.* 2021. Vol. 61. N 2. P. 388-396.

7. Hameed A., Khurshid S., Adnan A. Synthesis and characterization of carboxymethyl cellulose based hydrogel and its applications on water treatment // *Desalination Water Treat.* 2020. N 196. P. 214-227.
8. Antosik A. K., Piątek A., Wilpiszewska K. Carboxymethylated starch and cellulose derivatives-based film as human skin equivalent for adhesive properties testing // *Carbohydr. Polym.* 2019. Vol. 222. P. 115014.
9. ГОСТ Р 21472-81. Материалы листовые. Гравиметрический метод определения паропроницаемости. Технические требования. – Введ. 1981-08-01. – М.: ИПК Издательство стандартов, 2008. – 29 с.
10. Wittaya-Areekul S., Praharn C. Development and in vitro evaluation of chitosan–polysaccharides composite wound dressings // *Int. J. Pharm.* 2006. Vol. 313. N 1-2. P. 123-128.
11. Influence of starch composition and molecular weight on physicochemical properties of biodegradable films / D. Domene-López [et al.] // *Polymers.* 2019. Vol. 11. N 7. P. 1084.
12. Hydrophilic films based on carboxymethylated derivatives of starch and cellulose / K. Wilpiszewska [et al.] // *Polymers.* 2020. Vol. 12. N 11. P. 2447.
13. ГОСТ Р 57432-17. Упаковка. Пленки из биоразлагаемого материала. Общие технические условия. Технические требования. – Введ. 2017-10-01. – М.: ИПК Издательство стандартов, 2019. – 23 с.
14. Singh B., Sharma S., Dhiman A. Acacia gum polysaccharide based hydrogel wound dressings: synthesis, characterization, drug delivery and biomedical properties // *Carbohydr. Polym.* 2017. Vol. 165. P. 294-303.

УДК 628.316

ОКИСЛИТЕЛЬНАЯ ОЧИСТКА СТОЧНЫХ ВОД ФАРМАЦЕВТИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДСТВ

Квиткова Е.Ю., Котова Ю.В., Гриневич В.И., Гуцин А.А.

Ивановский государственный химико-технологический университет
bur_1981@mail.ru

Приведены данные, показывающие возможность снижения негативного влияния фармацевтических производств на окружающую среду с помощью раствора феррата. Показано, что эффективность разложения ибупрофена под действием феррата натрия высока и достигает 99,9 %. Проведена оценка кинетических параметров процесса окисления ибупрофена, растворенного в воде. Определено, что одним из основных продуктов окислительной деструкции ибупрофена являются карбоновые кислоты.

Ключевые слова: ибупрофен, очистка воды, феррат (VI).

OXIDATIVE WASTEWATER TREATMENT FOR PHARMACEUTICAL INDUSTRY

Kvitkova E. Yu., Kotova Yu. V., Grinevich V. I., Gushchin A. A.

Ivanovo State University of Chemistry and Technology

The data showing the possibility of reducing the negative impact of pharmaceutical production on the environment using ferrate solution are presented. It was shown that the efficiency of ibuprofen decomposition under the action of sodium ferrate is high and reaches 99.9%. The kinetic parameters of the oxidation process of ibuprofen dissolved in water were evaluated. It was determined that one of the products of oxidative degradation of ibuprofen is carboxylic acids.

Keywords: ibuprofen, water treatment, ferrate (VI).

Ежегодный рост потребления фармацевтических препаратов, а следовательно всё увеличивающийся объем их производства, неминуемо приводит к загрязнению вод ксенобиотиками с широким спектром биологической активности. Сточные воды фармацевтических предприятий являются одним из источников попадания фармпрепаратов в окружающую среду, причем их концентрация в стоках может достигать несколько сотен и даже тысяч мг/дм³. Трансформация некоторых фармацевтических препаратов в воде, может привести к появлению соединений, проявляющих большую токсичность и повышенную стойкость, чем исходные вещества [1]. Большинство же лекарственных

препаратов попадая в окружающую среду обладают устойчивостью к биоразложению [2].

Лекарственные средства могут быть опасны для окружающей среды даже в следовых количествах, поэтому для предотвращения экологических проблем сточные воды, содержащие подобные соединения, обходимо подвергать очистке. Однако, многие современные очистные сооружения не предназначены для удаления фармпрепаратов из воды, что приводит к тому, что к миграции последних в поверхностные и подземные воды [1].

Особенностью производства лекарственных препаратов является то, что на одном предприятии производят несколько видов лекарств, что делает стоки фармацевтических предприятий многокомпонентными и затрудняет выбор метода очистки. В качестве опорных методов при очистке стоков фармацевтических производств в зависимости от типа производимого препарата традиционно применяются физико-химические методы очистки, биологическая очистка, нередко совмещенная с ультрафильтрацией, или термическое обеззараживание [3-4]. Традиционные методы очистки стоков фармацевтических предприятий не всегда оказываются эффективными в отношении специфических и трудноразлагаемых соединений, содержащихся в растворе.

Перспективными для использования являются методы очистки стоков, основанные на окислении загрязняющих веществ, поскольку обеспечивают высокую эффективность при удалении широкого круга устойчивых соединений. Одними из сильнейших окислителей, которые могут применяться для очистки воды, являются ферраты. В частности, феррат (VI) (это соль железной кислоты, содержащая анион FeO_4^{2-} , в котором железо проявляет степень окисления +6) рассматривается как альтернативный окислитель озону и другим сильным окислителям Феррат (VI) обладает высокой растворимостью в воде (приблизительно 15 г/л), а также высоким окислительным потенциалом (+2,20 В в кислой среде, +0,72 В в нейтральной и щелочной средах) [5, 6].

Имеется ряд исследований по использованию феррата (VI) для очистки воды от ряда фармпрепаратов, например антибиотиков [7] и ацетаминофена (парацетамола) [8].

Целью данной работы являлось изучение возможности применения феррата для очистки воды от фармпрепаратов на примере ибупрофена.

В экспериментах использовался феррат натрия, приготовленный из шестиводного хлорида железа с использованием гипохлорита натрия. Концентрация полученного раствора FeO_4^{2-} составляла 1 г/л. Время

обработки проб (модельные водные растворы ибупрофена с концентрацией 8,6-42,8 мг/л) достигало 30 минут с 5-ти минутным интервалом.

В ходе выполнения экспериментов обработка модельных растворов ибупрофена (объем пробы 100 мл) проводилась путем добавления феррата натрия в различных соотношениях объемов обрабатываемого раствора и раствора феррата (ИБ:Ф). Стехиометрическое соотношение объемов, рассчитанное по уравнению реакции полного окисления ибупрофена до CO_2 и H_2O , для начальных концентраций ибупрофена 8,6; 21,4 и 42,8 мг/л составляет 16:1; 7:1 и 3,5:1 соответственно. Эксперименты проводились также при добавлении меньших объемов феррата (1/2 и 1/4 от стехиометрического соотношения). Снижение количества феррата ниже стехиометрического в случае деструкции сложных органических молекул оправдано тем, что в процессе реакции образуется ряд дополнительных окислителей, снижающих требуемое количество феррата [9].

Было установлено, что даже при минимальном в условиях эксперимента времени обработки (5 минут) степень деструкции ибупрофена была высока (не ниже 99 %). Изменение соотношения объемов обрабатываемого раствора ибупрофена и добавляемого феррата также не сильно влияло на степень деструкции исследуемого вещества – она была высока в любом случае и составляла 99,3 - 99,9 %.

Эксперименты по варьированию добавляемого объема феррата в сторону уменьшения от стехиометрического соотношения ИБ:Ф (рис. 1) показали, что даже при соотношении ИБ:Ф равному 100:1 (1/16 от стехиометрии) степень разложения ибупрофена снижалась незначительно (до 97 %).

Высокая эффективность деструкции ибупрофена подтверждается результатами хроматографического анализа раствора ибупрофена. Пример хроматограммы для раствора ибупрофена с начальной концентрацией 21,4 мг/л приведен на рис. 2 – в исходном модельном растворе наблюдался отчетливый пик исследуемого вещества (линия 1), а после обработки ферратом - пик отсутствует (линия 2).

На основании анализа кинетических кривых деструкции ибупрофена были рассчитаны эффективные константы скорости и скорость процесса (табл.).

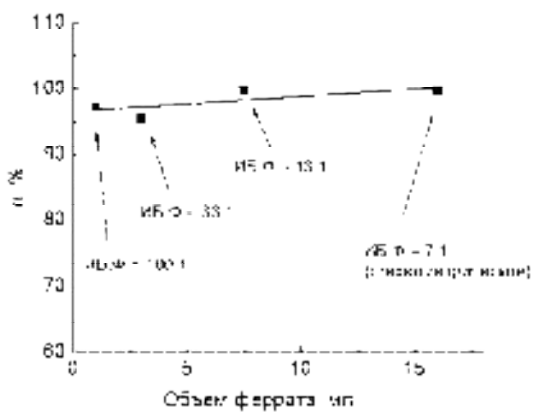


Рис. 1. Зависимость степени разложения ибупрофена ($C_n = 21,4$ мг/л) от объема добавляемого раствора феррата. Время обработки 15 минут.

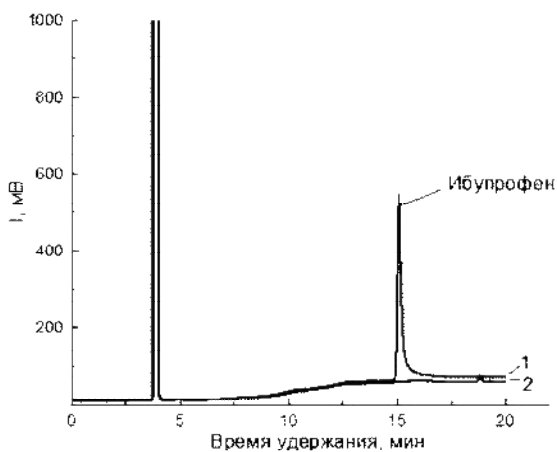


Рис. 2. Хроматограммы растворов ибупрофена ($C_n = 21,4$ мг/л): 1 – исходный модельный раствор, 2 – раствор после обработки ферратом.

Табл. Эффективные константы скорости разложения и скорость разложения различных веществ под действием ферратов

С _н , мг/л	Эффективная константа скорости, мин ⁻¹		Скорость процесса разложения W, ммоль/л·мин	
	Ибупрофен	2,4-дихлорфенол	Ибупрофен	2,4-дихлорфенол
8,6	1,033 ± 0,043	0,362 ± 0,110	0,043	0,011
21,4	1,405 ± 0,064	0,048 ± 0,007	0,146	0,007
42,8	0,764 ± 0,018	0,038 ± 0,004	0,159	0,012

Из табл. видно, что увеличение начальной концентрации ибупрофена в 5 раз практически не влияет на величину эффективной константы скорости, а скорость процесса разложения ибупрофена увеличивается в 3,7 раза.

Если сравнивать эти данные с ранее полученными результатами по обработке растворов 2,4-дихлорфенола ферратом, то очевидно, что эффективная константа для ибупрофена на порядок выше, чем для 2,4-ДХФ и ибупрофен окисляется более эффективно, чем 2,4-дихлорфенол.

В ходе проведения экспериментов выполнялся контроль величины рН обработанных растворов. Обнаружено, что после добавления феррата растворы имели щелочную среду (рН поднималась до 10,2-11,3), причем чем больше был объем добавляемого феррата, тем выше было значение рН у обработанных растворов.

Защелачивание раствора происходит в следствие разложения Fe(VI) в воде с образованием гидроксид-анионов [10]:



Одним из возможных продуктов окисления органических соединений могут быть слабые органические кислоты. Действительно, при обработке ибупрофена с начальной концентрацией 8,6 мг/л в растворе были обнаружены карбоновые кислоты. В максимуме их выход составляет 8 % от начального содержания «углерода» системы, следовательно есть другие неидентифицированные продукты окисления ибупрофена. При обработке растворов ибупрофена с концентрациями 21,4 и 42,8 мг/л карбоновых кислот в продуктах разложения обнаружено не было.

Представленные данные позволяют сделать вывод, что феррат (VI) может быть успешно использован для очистки сточных вод от фармацевтических соединений, в частности ибупрофена. Однако, для понимания механизма окислительной деструкции ибупрофена необходимо

проведение дальнейших исследований, в том числе изучение состава образующихся побочных продуктов.

Работа выполнялась в рамках государственного задания на выполнение НИР: тема № FZZW-2020-0009.

Список литературы

1. Лыков И. Н. Фармацевтическое загрязнение окружающей среды // Проблемы региональной экологии. – 2020. – №. 3. – С. 23-27.
2. Кузурман В. А. Влияние сточных вод фармацевтических производств на окружающую среду // Модели и методы повышения эффективности инновационных исследований: сборник статей Международной научно-практической конференции. 5 июня 2022г., г. Киров). - Уфа: Аэтерна, 2022. – 2022. – С. 37-40.
3. Методы очистки стоков фармацевтических предприятий [Электронный ресурс]. – Режим доступа: www.vo-da.ru/articles/stokipharma/osobennosti-stochnyh-vod (дата обращения 24.08.2022 г.)
4. Разработка технологии глубокой доочистки сточных вод фармзавода / Л. Н. Губанов, И. В. Катраева, М. Л. Гусаров, М. В. Колпаков // Приволжский научный журнал. – 2009. – № 4(12). – С. 148-152.
5. Jiang Y. et al. Comparison of ferrate and ozone pre-oxidation on disinfection byproduct formation from chlorination and chloramination //Water research. – 2019. – Т. 156. – С. 110-124.
6. Sharma V. K., Zboril R., Varma R. S. Ferrates: greener oxidants with multimodal action in water treatment technologies //Accounts of chemical research. – 2015. – Т. 48. – №. 2. – С. 182-191.
7. Feng M. et al. Degradation of fluoroquinolone antibiotics by ferrate (VI): Effects of water constituents and oxidized products //Water Research. – 2016. – Т. 103. – С. 48-57.
8. Wang H., Liu Y., Jiang J. Q. Reaction kinetics and oxidation product formation in the degradation of acetaminophen by ferrate (VI) //Chemosphere. – 2016. – Т. 155. – С. 583-590.
9. Емжина В. В. Окислительная деструкция модельных сточных вод, содержащих фармацевтические препараты, реактивом Фентона / Емжина В. В., Мирзоева С. Н. К., Иванцова Н. А. // Успехи в химии и химической технологии. – 2014. – Т. 28. – №. 5 (154). – С. 22-25.
10. Peings V. Mechanism for the oxidation of phenol by sulfatoferrate (VI): Comparison with various oxidants / Peings V., Frayret J., Pigot T. // Journal of environmental management. – 2015. – Т. 157. – С. 287-296.

УДК 66.081.3

ПРИРОДНЫЙ СОРБЕНТ НА ОСНОВЕ САПОНИТОВОЙ ГЛИНЫ

Панкратьева К.А., Зубкова О.С.

Санкт-Петербургский Горный университет

Kseni pank21001@mail.ru

При гидрометаллургической переработке металлосодержащего сырья образуется большое количество жидких техногенных отходов, представляющих собой отработанные растворы, требующие захоронения. Соответственно, изучение экономически целесообразного материала, обеспечивающее эффективное удаление ионов меди из сточных вод, является актуальным. Данная статья представляет собой анализ существующих подходов к исследованию адсорбционных свойств сапонитовой глины по отношению к ионам меди, описывает поставленные опыты на кинетику, изотерму и лимитирующую стадию процесса, с расчетом эффективности очистки. Адсорбция на сапонитовом сорбенте показывает высокую эффективность и используется как экономичный способ удаления тяжелого металла, что делает его конкурентоспособным по сравнению с традиционными технологиями.

Ключевые слова: сапонитовая глина, сорбент, гидрометаллургия, сорбционная способность, удельная поверхность, металлургические стоки

NATURAL SORBENT BASED ON SAPONITE CLAY

Pankratyeva K.A., Zubkova O.S.

St. Petersburg Mining University

During hydrometallurgical processing of metal-containing raw materials, a large amount of liquid technogenic waste is formed, which are waste solutions requiring burial. Accordingly, the study of an economically feasible material that ensures the effective removal of copper ions from wastewater is relevant. This article is an analysis of existing approaches to obtaining and studying the adsorption properties of saponite clay in relation to copper ions, describes the experiments on the kinetics, isotherm and limiting stage of the process, with the calculation of the purification efficiency. Adsorption on saponite sorbent shows high efficiency and is used as an economical way to remove heavy metal, which makes it competitive compared to traditional technologies.

Keywords: saponite clay, sorbent, hydrometallurgy, sorption capacity, specific surface area, metallurgical effluents

Гидрометаллургия – процесс извлечения металлов из руд с помощью растворов химических реагентов (их водных растворов). Процесс включает следующие стадии: выщелачивание водой с добавлением серной кислоты, отделение от породы, очистка полученного раствора [1]. Важной проблемой гидрометаллургического процесса является загрязнение сточных вод тяжелыми металлами путем выбросов стоков процесса в открытые водоемы [2]. В то же время, выделение металлов из руд накладывает нагрузку на регион непосредственного металлургического процесса, является прямым нарушением экологической безопасности.

С целью очистки сточных вод и дальнейшего извлечения тяжелых металлов применяют сорбционные методы очистки-сорбенты на основе неорганических веществ. В настоящее время в качестве основы для производства природных неорганических материалов используют алюмосиликаты, в частности бентонит, монтмориллонит, кембрийскую глину [4].

Тем не менее, для повышения эффективности процесса адсорбции необходимы новые разработки природных сорбентов. Мало изученной областью исследований является использование в качестве основы для сорбента сапонитовой глины. Текущие исследования сапонитовой глины в основном направлены на изучение её как мелиоранта, строительного материала [9,8,7]. Сапонит относится к слоистым силикатам монтмориллонитовой группы, обладает природными фильтрационными, катионно-обменными и сорбционными свойствами, что говорит о возможности ее применения в качестве основы для сорбента с целью извлечения катионов Cu^{2+} и других тяжелых металлов.

Удельная поверхность сапонитовой основы составляет $S_{\text{уд}}=35-40 \text{ м}^2/\text{г}$ с объемом пор $V_{\text{пор.общ.}}=0,40 \text{ см}^3/\text{г}$, пластичность глинистой основы равна 28,4%.

Сапонит, как и бентонит (ранее использовавшийся в производстве природных металлосорбентов), относится к группе слоистых монтмориллонитовых силикатов, что обуславливает схожие свойства, данные представлены в табл. 1.

По данным таблицы можно сделать вывод, что сапонит, как и бентонит, обладает природными адсорбционными, ионообменными свойствами. Для сапонитового сорбента свойственна физическая и химическая сорбция, поглощение ионов по причине наличия избыточного отрицательного заряда на гранях кристаллической решетки.

Исследование минерального состава проводилось на сапонитовой глине, декантированной на установке Flottweg, глубина забора 1,5 м,

одного из месторождений Архангельской области, с помощью рентгеноструктурного анализатора. Согласно исследованиям декантированной сапонитовой глины, состав представлен масс. %: доломит- 20; каолинит-22; сапонит-45; бейделлит -14.

Таблица 1. Сравнения свойств сапонитовой и бентонитовой глины

	Сапонитовая глина	Бентонитовая глина
Состав, группа	$(Ca,Na)_{0,3}(Mg,Fe)_3(Si,Al)_4O_{10}(OH)_2 \cdot 4H_2O$ Является разновидностью обширного семейства бентонитов и относится к группе монтмориллонитов	$Al_2[Si_4O_{10}](OH)_2 \cdot nH_2O$ Принято называть тонкодисперсные глины, состоящие не менее чем на 60-70 % из минералов группы монтмориллонита
Набухание	5,6-6,0%	5,1-5,8%
Удельный вес	2700-3150 кг/м ³	2500 – 2760 кг/м ³
Пластичность	28,4%	42%
pH	6,5-7,0	6-9,5

Исследования химического состава проводились с помощью рентгенофлуоресцентного спектрометра Shimadzu EDX-7000P. Говоря о химическом составе, можно сделать вывод, что в глинистой основе преобладают оксиды масс. %: MgO -26,25; Fe₂O₃ - 7,3; Al₂O₃ -5,59; CaO -2,56.

Технология приготовления сорбентов предусматривает обработку указанных глины соляной кислотой с целью кислотной активации - включение активных кислотно-щелочных центров сапонитовой основы и увеличение удельной поверхности. Затем, после кислотной активации, пасту подвергают нейтрализации цементом (также цемент является связующим компонентом) и щелочному гидролизу с добавлением пептида, для предотвращения набухания глины [3,5].

Сорбент в виде вязко-пластинчатой пасты формовался экструзионным способом. Оптимальная температура обжига, исходя из экспериментальных данных, составляет 550 К, что позволяет сохранить пористость сорбента и механическую прочность [6].

Исследование текстурных характеристик сорбента проводились, используя методики определения влагоемкости, удельной поверхности и прочности гранул [7]. Результаты представлены в таблице 2.

Определение влагоёмкости и прочности экспериментальным путем осуществлялись с использованием методики ГОСТ 17219-71 «Угли

активные [9,10,11]. Метод определения суммарного объема пор по воде и с помощью ASTM D6175-определение прочности путем раздавливания гранул. Анализ удельной поверхности и пористости сорбента на анализаторе сорбции газов NOVA 1000e Quantachrome при 73 К в среде азота [15].

Таблица 2. Результаты измерения текстурных характеристик образцов сапонитовой основы после высокотемпературной обработке

Образец №	Удельная поверхность $S_{уд}$, м ² /г	Общий объем пор $V_{пор}$, см ³ /г	Распределение пор по диаметрам, %					Прочность гранул, кг/мм ²
			0-20, Å	20-50, Å	50-100, Å	100-320, Å	>320, Å	
Сапонитовая основа	30,4	0,21	0,081	12,5 7	10,6 7	11,9	64,76	14,1
Обработка при T = 400 К	36,7	0,61	0	0,51	0,43	0,51	98,4	23,6
Обработка при T = 500 К	21,2	0,48	0	0,44	0,92	0,5	98,54	22,3
Обработка при T = 550 К	22,8	0,44	0	3,86	5,0	5,68	85,45	34,1
Обработка при T = 600 К	18,5	0,49	0	3,06	4,9	4,49	87,55	44,96

По данным таблицы можно наблюдать прямую зависимость удельной поверхности от температуры обжига. С повышением температуры удельная поверхность снижается, но при этом повышается прочность сорбента [11]. Распределение пор по диаметрам и общий объем пор для разных температур обжига меняется незначительно.

Исследование сорбционных свойств и эффективности сорбента проводилось с использованием медьсодержащего модельного раствора, приготовленного на основе медного купороса. С построением кинетик зависимости концентрации и водородного показателя от времени по ГОСТу «Вода питьевая. Методы определения массовой концен-

трации меди», с помощью цветной шкалы концентраций и спектрометрического метода определения концентрации содержания меди, мг/л [14,15]. Опыт проводился в течении 14 суток, путем пропускания через сорбент модельного раствора концентрацией 10 мг/л.

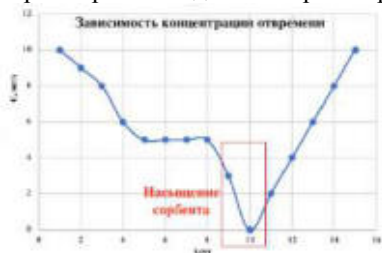


Рис. 1. Зависимость концентрации от времени

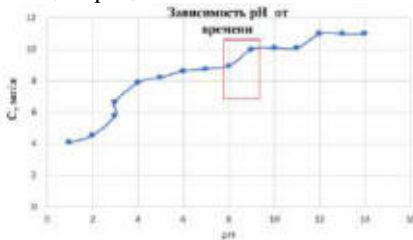


Рис. 2. Зависимость водородного показателя от времени

По данным рисунков можно сделать вывод, что в точке 10 происходит пик, который показывает полное насыщение сорбента, концентрация ионов меди составляет 1-2 мг/л. График водородного показателя показывает, что в зависимости от времени, сорбент стабилизируется до $pH=8$ на протяжении 3 дней, но с течением времени значение поднимается до 10 за счет гидратации минералов, входящих в цементный клинкер.

Проверка эффективности очистки сорбента производилась с помощью расчёта изотермы сорбции в статических условиях [13].

Вносили навеску сорбента в соотношении 1/50 [12]. Концентрации модельного раствора медного купороса, составили от 0,25 мг/дм³ до 2,1 мг/дм³. Навески сорбентов перемешивали в течение 20 мин, оставляли в состоянии статики в течение 30 мин с периодическим встряхиванием 1-2 мин в колбе. Результаты представлены в таблице 3.

Табл. 3. Проверка эффективности очистки сорбента с помощью расчёта изотермы сорбции в статических условиях

	Концентрация меди до сорбции, мг/л	Концентрация меди после сорбции, мг/л
Сорбент 400	Отсутствует механическая прочность гранул	
Сорбент 500	0,25	0,032
	0,5	0,005
	1,25	0,013
	1,75	0,172
	2,1	0,614
Сорбент 550	0,25	0,047

	0,5	0,005
	1,25	0,075
	1,75	0,120
	2,1	0,488

По результатам, представленным в таблице 3, построен график. Методы определения массовой концентрации меди» и составила 94% (рис. 3).

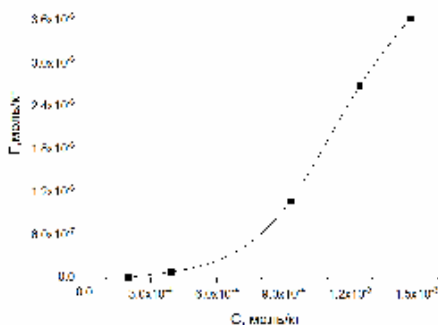


Рис. 3. Изотерма сорбции ионов Cu^{2+} на глинистом сапонитовом сорбенте

Исходя из данных опыта был сделан вывод, что сапонитовый сорбент относится к изотерме типа V – БЭТ-многослойная изотерма адсорбции (согласно данным Quantachrome), также относящуюся к изотермам типов II и III, в которых адсорбция ограничена мезопорами [7].

Исследования кинетики молекулярной адсорбции и статистической сорбционной ёмкости, лимитирующей стадии процесса ионного обмена проводилось с помощью экспериментального метода и дальнейшее расчета статической адсорбционной емкости (COE) и константы скорости (k_s) путем пересечения графиков зависимости $\ln(C_0/C_t)$ от τ для различных концентраций (таблица 4) [16, 17].

Таблица 4. Данные для кинетики молекулярной адсорбции

C_0 , моль/л	C_t , моль/л	α , %	COE, моль/кг	R^2	K
0,036	0,012	72,1	0,043	0,94	0,004
0,028	0,013	53,6	0,028	0,85	0,003
0,022	0,009	61,4	0,021	0,88	0,003
0,016	0,007	56,3	0,015	0,65	0,002

Начальные концентрации при построении кинетической зависимости представлены на легенде гистограммы [4]. Кинетические результаты для сорбента показаны на рис. 4, в виде зависимости концентрации ионов меди по достижению адсорбционного равновесия от времени [8,12].

Из графика видно, что адсорбционное равновесие достигается для концентрации 0,0281 моль/л - на 80 минуте; для концентрации 0,0155 моль/л - на 40 минуте; для концентраций 0,043 и 0,022 моль/л – на 130 минуте. Таким образом, к 130 минуте опыта равновесие достигается всеми растворами с рассматриваемыми концентрациями ионов меди (II), при соотношении сорбента и модельного раствора 1:50.

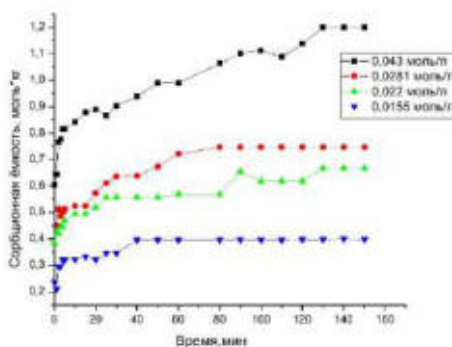


Рис. 4. Концентрация соли металла от продолжительности перемешивания

Адсорбционное равновесие достигается для всех концентраций медного раствора на 130 минуте опыта, что описывает непосредственную лимитирующую стадию процесса.

Заключение

Сравнивая сапонитовую и бентонитовую глину как основу для сорбентов, можно сделать вывод, что глины обладают схожими свойствами-природными фильтрационными, ионообменными и адсорбционными свойствами.

Температура обжига 550° является оптимальной для обжига сорбента с целью предотвращения спекания гранул.

Сорбент полностью насыщается в течении 14 суток, согласно данным кинетики, рН водного стока после насыщения равен 12 по причине выхода цементного кинкера.

По расчетам удельной поверхности можно сделать вывод, что сапонитовый сорбент относится к мезопористым сорбентам с образова-

нием полемолекулярной сорбции на стенках пор, тем самым отвечающий капиллярной конденсации; сапонитовый сорбент относится к изотерме типа V – БЭТ-многослойная изотерма адсорбции.

Данные, полученные по лимитирующей стадии процесса, свидетельствуют о «пленочной» кинетике, что визуализируется по истечении сорбционного времени на поверхности гранул. Эффективность сорбции сапонитового сорбента, исходя из данных изотермы, составила 94%.

Список литературы

1. Атаманова О.В. Повышение сорбционной способности модифицированного бентонита при очистке сточных вод путем его активации /О.В. Атаманова, Е.И. Тихомирова, Ж.К. Касымбеков, А.А. Подоксенов// Вода и экология: проблемы и решения. -2020. - № 1(81). DOI: 10.23968/2305-3488.2020.25.1.3-12.
2. Иванов М.В. Изучение ионного обмена в грунтах с целью их очистки от тяжелых металлов /М.В. Иванов, Д.Э. Чиркст// Записки Горного института. -2002. -№ 1 (150). -С. 116.
3. Каграманов, Г.Г. Удаление тяжелых металлов из шахтных сточных вод /Г.Г. Каграманов, Е.Н. Фарносова, М.М. Лин, А.М. Бланко-Педрахон// Химическая промышленность сегодня. -2018. - №1. -С. 44.
4. Кошелев А.В. Разработка технологии получения сорбентов на основе бентонитовых глин для систем очистки воды /А.В. Кошелев, Н.В. Веденева, В.А. Заматырина, Е.И. Тихомирова, Е.В. Скиданов// Вода и экология: проблемы и решения. 2018. №2(74). С. 32-39. DOI: 10.23968/2305-3488.2018.20.2.32-39.
5. Лебедев А.Б. Использование спеченного сорбента для удаления серо-водорода из отходящего промышленного газа при грануляции металлургических шлаков /А.Б. Лебедев, В.А. Утков, А.А. Халифа// Записки Горного института. 2019. Т. 237. С. 292-297. DOI: 10.31897/PMI.2019.3.292.
6. Миненко В.Г. Обоснование и разработка электрохимического метода извлечения сапонита из оборотных вод /В.Г. Миненко// Физико-технические проблемы разработки полезных ископаемых. 2014. № 3. С. 180–186.
7. Наквасина Е.Н. Применение сапонит-содержащих материалов в качестве минерального удобрения при выращивании картофеля в Архангельской области /Е.Н. Наквасина// Вестник Красноярского государственного аграрного университета. 2019. №1. С. 60-68.
8. Облицов А.Ю. Перспективные направления утилизации отходов обогащения алмазоносной породы месторождения имени М. В. Ло-

- моносова /А.Ю. Облицов, В.А. Рогалев// Записки Горного института. 2012.Т. 195. С. 163-167.
9. Пашкевич М.А. Перспективы повторного использования хвостов алмазных глин Ломоносовского рудника /М.А. Пашкевич, А.В. Алексеенко// Минералы Северо-Запада России, 2020. №10. С. 517–517. DOI: 10.3390/min10060517.
 10. Сорбционное извлечение ионов никеля (II) и марганца (II) из водных растворов /В.Р. Курдюмов, К.Л. Тимофеев, Г.И. Мальцев, А.Б. Лебедь// Записки Горного института. 2020. Т.242. С.209-217. DOI: 10.31897/PMI.2020.2.209.
 11. Сорбция координационных соединений редкоземельных элементов /О.В.Черемисина, Е.Черемисина, М.А. Пономарева, А.Т. Федоров// Записки Горного института. 2020. Т.244. С.474-481. DOI:10.31897/PMI.2020.4.10.
 12. Феденко Ю.Н. Влияние дозы бентонита на сорбционное извлечение $Pb\{2+\}$ и $Cd\{2+\}$ /Ю. Н. Феденко, И. Ю. Печончик // Современные тенденции в развитии водоснабжения и водоотведения: материалы Международной конференции, посвященной 145-летию УП «Минскводоканал», Минск, 13-14 февраля 2019 г. : в 2 ч. - Минск : БГТУ, 2019. Ч. 2. С. 118-119.
 13. Alandis N.M. Adsorptive Applications of Montmorillonite Clay for the Removal of Ag(I) and Cu(II) from Aqueous Medium /N.M. Alandis, W. Mekhamer, O. Aldayel, Jameel A.A. Hefne, M. Alam// Journal of Chemistry. 2019. P.1–7. DOI:10.1155/2019/7129014.
 14. Besselink R. Mechanism of saponite crystallization from a rapidly formed amorphous intermediate /R. Besselink, T.M. Stawski, H.M. Freeman, J. Hövelmann, D.J. Tobler, L.G. Benning// Crystal Growth & Design. 2020. DOI:10.1021/acs.cgd.0c00151.
 15. Cardinale A.M. Layered Double Hydroxides for Remediation of Industrial Wastewater from a Galvanic Plant /A.M. Cardinale, C. Carbone, S. Consani, M. Fortunato, N. Parodi// Crystals. 2020. №10(6), 443. DOI:10.3390/cryst10060443.
 16. Cheremisina O. Application of the Organic Waste-Based Sorbent for the Purification of Aqueous Solutions /O. Cheremisina, T. Litvinova, V. Sergeev, M. Ponomareva, J. Mashukova// Water. 2021. №13, 3101. DOI:10.3390/w13213101.
 17. Chirkst D.E. Isotherm of Strontium Sorption on Clay /D.E. Chirkst, T.E. Litvinova, O.V. Cheremisina, M.V. Ivanov, N.A. Mironenkova// Russian Journal of Applied Chemistry. 2003. Vol.76. P.727–730.

УДК 547.391.2:542.952:541.182

ЭКОЛОГИЧНОЕ ПРОИЗВОДСТВО НАНОДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ ПАМ

Балашова Р.В.

Новомосковский институт РХТУ им. Д.И.Менделеева

Синтезированы нанодисперсные системы на основе винилацетата и ПАМ – алкилетоксималеинатов. Исследованы свойства синтезированных нанодисперсных систем: сухой остаток, pH среды, вязкость, средний размер частиц, агрегативная устойчивость при хранении. Изучено влияние количества ПАМ, числа этоксигрупп в ПАМе на процесс получения нанодисперсных систем. В результате полученных данных сделан вывод об устойчивости нанодисперсных систем при хранении.

Ключевые слова: винилацетат, модифицированные нанодисперсные системы, алкилетоксималеинаты, агрегативная устойчивость.

ENVIRONMENTALLY FRIENDLY PRODUCTION OF NANODISPERSIVE SYSTEMS MODIFIED WITH PAM

Balashova R. V.

Novomoskovsk Institute of D. Mendeleev University of
Chemical Technology of Russia

Synthesized nanoparticulate systems based on vinylacetate and PAM - alkiletoksimaleinатов. The properties of the synthesized nanodisperse systems: dry residue, pH of the medium, the viscosity, average particle size, aggregate stability during storage. The effect of the amount of the AMP, the number of ethoxy groups in PAME in the process of obtaining nanodispersed systems. It is shown that nanoparticulate systems stable in storage.

Keywords: vinylacetat, the modified nanodisperse systems, alkiletoksimaleinata, aggregate stability

Эмульсионная полимеризация продолжает привлекать внимание ученых и производителей в связи с тем, что возможности этого интересного, удобного и экономически выгодного метода далеко не исчерпаны. Получила широкое практическое развитие сополимеризация с функционально замещенными мономерами, ассортимент которых с каждым годом возрастает. Однако в некоторых случаях присутствующие в полимере после коагуляции низкомолекулярные соединения – эмульгатор и стабилизатор ухудшают эксплуатационные свойства полимера. Перспективно использование непердельных ПАВ – алкилетоксималеинатов в эмульсионной полимеризации. Синтез полимеров

на основе мономеров, которые бы обладали и эмульгирующими свойствами – актуальная задача в области эмульсионной полимеризации. Использование сополимерных пленкообразующих высокомолекулярных соединений даст возможность исключить стадию пластификации низкомолекулярными веществами, в частности наиболее распространенным – дибутилфталатом. Это приведет к сокращению материальных и энергетических затрат, увеличению срока службы изделия, т.к. в этом случае не происходит выпотевание пластификатора, ухудшающее качество покрытия, а именно старение, потеря эластичности, растрескивание, и, как следствие, миграция несвязанного химически пластификатора в атмосферу, вызывающее загрязнение окружающей среды.

В работе приведены результаты разработки экологичного производства нанодисперсных систем, модифицированных непредельными ПАВ – алкилэтоксималеинатами и исследование их свойств.

Нами было разработано экологичное производство непредельных ПАМ – ненасыщенных неионогенных поверхностно-активных веществ этоксиалкил-алкилмалеинаты, этоксиалкилмалеинаты с различной длиной углеводородного радикала и разной степенью оксиэтилирования. Синтез осуществляли в две стадии. Первая стадия – получение моноэфира проводили с использованием реакционноспособного малеинового ангидрида при температуре 100-110°C. Время синтеза – 2 часа. Окончание процесса контролировали определением бромного числа. Выход составлял 99,0-99,5%. Вторая стадия проводилась в аппарате, снабженном Соклетом, заполненным цеолитом марки NaA. Реакция протекала при температуре близкой к температуре кипения соответствующего спирта в течение 3-4 часов. Контроль осуществляли по кислотному числу. После завершения реакции избыток спирта отгонялся под вакуумом. Выход составлял 95-96%. Преимущество этого метода - отсутствие сточных вод.

По разработанной методике были синтезированы анионные, неионные и смешанного типа поверхностно-активные вещества с разной длиной алкильного радикала, с различным количеством этокси-групп и содержащие двойную связь – поверхностно-активные мономеры (ПАМ) - алкилэтоксималеинаты.

Исследованные ПАМ обладают высокой поверхностной активностью на разных границах раздела: воздух/водный раствор и мономеры [стирол (СТ), винилацетат (ВА)]/водный раствор. Рассчитанные коллоидно-химические характеристики ПАМ характеризовались закономерностями, аналогичными для типичных ПАВ и для предельных аналогов.

Синтез нанодисперсных систем проводили в атмосфере аргона с постепенным дозированием смеси мономеров при постоянном пере-

мешивании. В качестве инициатора использовали предварительно растворенный в воде персульфат калия — в количестве 0,5% от суммы мономеров. Синтез проводили при постоянной температуре, контроль за процессом осуществляли по бромному числу. Спектрофотометрический анализ подтвердил количественное протекание реакции сополимеризации в эмульсии. Для всех синтезированных нанодисперсных систем были определены сухой остаток, степень конверсии и ряд эксплуатационных характеристик: относительная твердость, прочность при ударе и изгибе, адгезия.

Для выяснения структуры синтезированных нанодисперсных систем, был проведен спектральный анализ дважды пересаженных из гептана полимеров на приборе ИКС-29. По ИК-спектрам нанодисперсных систем, полученных при различном соотношении сомономеров, установлено, что алкилэтоксималеинаты непосредственно участвуют в реакции сополимеризации.

В обычной эмульсионной полимеризационной системе, в которой в качестве эмульгатора используется мицеллообразующее неактивное поверхностно-активное вещество, процесс зарождения полимерной цепи происходит в водной среде, если инициатор реакции водорастворимый, или непосредственно в мицеллах, если инициатор растворим в углеводородной мономерной фазе. В первом случае, после гомолитического распада инициатора, активный радикал должен дать зарождение цепи при взаимодействии с молекулой мономера, находящейся в водной среде, затем мономер-радикал должен сольобилизоваться в мицеллах эмульгатора, в которых в дальнейшем будет развиваться цепная реакция вплоть до обрыва цепи реакции. Наиболее медленная стадия такой реакции — это сольобилизация мономер-радикалов в мицеллах, тормозящая зарождение кинетической цепи. Как показывают исследования процесса получения нанодисперсных систем в присутствии предельных эмульгаторов, после мицеллярной стадии происходит формирование полимерно-мономерных частиц, в которых протекает заключительная стадия синтеза латекса. При использовании непредельных неионогенных ПАМ процесс синтеза нанодисперсных систем до глубоких степеней конверсии (90% и более) протекает в мицеллах. Непредельный неионогенный ПАМ, после столкновения с активным радикалом в водной среде, вследствие своей дифильной структуры легко проникает в мицеллы, ускоряя весь процесс синтеза. Например, процесс получения нанодисперсных систем на основе стирола до степени конверсии 98-99 % в присутствии неионогенных эмульгаторов протекает в течение 3-5 часов, в зависимости от температуры реакционной системы, степени оксиэтилирования эмульгатора и его концентрации в реакционной системе. При тех же

условиях, но с использованием неопределенных неионогенных ПАМ реакция завершается за 1,5-2 часа.

Было установлено, что эффективность химически локализованного стабилизатора выше, чем у адсорбированного ПАВ. Локализованный стабилизатор не может смещаться по поверхности наночастиц и удаляться при их слипании, поэтому устойчивость таких систем определяется прочностью сольватных оболочек, а коагуляция может произойти при их ослаблении и частичной или полной деструкции под действием внешних факторов (температуры, добавок электролитов и неэлектролитов).

Применение ПАМ в качестве эмульгатора-сомономера позволит сохранить высокую устойчивость нанодисперсных частиц к коагулирующему воздействию электролитами, улучшить свойства покрытия: эластичность, прочность при ударе и изгибе, т.к. немодифицированные нанодисперсные системы очень хрупкие, а также решить проблему очистки сточных вод в процессе эмульсионной полимеризации. Использование ПАМ соответствующего строения при сополимеризации с разными мономерами позволяет получать нанодисперсные системы, водная фаза которых не содержит ПАМ, что дает возможность создавать экологически чистые технологии синтеза нанодисперсных систем.

Было исследовано влияние температуры на гидратацию наночастиц, модифицированных ПАМ - алкилэтоксималеинатами.

Очень часто представления об электростатическом факторе агрегативной устойчивости, с одной стороны, и неэлектростатических - с другой, противопоставляют друг другу как взаимоисключающие. Однако устойчивость нанодисперсных систем, определяется совместным действием нескольких разнородных факторов. Относительная роль каждого из них может изменяться и зависит от конкретных обстоятельств, из которых необходимо отметить: тип эмульгатора, степень адсорбционной насыщенности поверхности наночастиц, их концентрацию и др. [1]. Более общая точка зрения о механизме агрегативной устойчивости, основанная на представлении о способности коллоидных частиц к гидратации в водных средах, развита в работах Дерягина [2, 3]. Он связывает устойчивость лиофобных систем с наличием полимолекулярных слоев среды, гидратирующих адсорбционный слой коллоидной фазы. Поэтому существенным для понимания проблемы является изучение влияния гидратации химически связанных слоев ПАМ на агрегативную устойчивость нанодисперсных систем.

Эффективность локализованного стабилизатора оказывается выше, чем у адсорбированного неионогенного ПАМ с эквивалентным количеством атомов кислорода.

Локализованный стабилизатор не может смещаться по поверхности частиц и удаляться при их слипании, поэтому устойчивость таких систем определяется прочностью сольватных оболочек, а коагуляция может произойти при их ослаблении и частичной или полной деструкции под действием внешних факторов (температуры, добавок электролитов и неэлектролитов).

Так как дисперсные системы получались с использованием водорастворимого инициатора - персульфата калия [4], способного создавать концевые заряженные группы в полимерных цепях, в результате чего поверхность частиц может приобрести отрицательный потенциал, то нами была определена электрофоретическая подвижность и рассчитан электрокинетический потенциал. Для всех полученных дисперсных систем ξ -потенциал имел отрицательное значение < 20 мВ и при разбавлении оставался практически неизменным. Отрицательный знак электрокинетического потенциала, вероятно, обусловлен наличием связанных с макромолекулами и присутствующих в водной фазе ионов SO_4^{2-} в результате разложения инициатора персульфата калия. Небольшой электрический заряд и потенциал частиц синтезированных дисперсных систем не могут оказать защитного действия. Агрегативная устойчивость этих систем в значительной степени обусловлена стабилизирующими факторами неэлектростатической природы и в первую очередь гидратированными слоями поверхностно-активного мономера –алкилэтоксималеината.

Список литературы

1. Нейман Р.Э. Коагуляция синтетических латексов. Воронеж: Изд-во Воронежск. ун-та, 1967.-187с.
2. Дерягин Б.В. Теория устойчивости коллоидов и тонких пленок. М.: Наука, 1986.-203 с.
3. Вода в дисперсных системах / Под ред. Б.В. Дерягина, Н.В. Чураева, Ф.Д. Овчаренко и др.- М.:Химия, 1989.- 288 С.
4. Родионова Р.В. Синтез и исследование свойств нанодисперсных систем на основе винилацетата // Изв.вузов. Хим.и хим.технология. 2020. Т.63. Вып.9. С.56-62.

УДК 504.75.06

ДЕСТРУКЦИЯ ФЕНОЛА В ПЛАЗМЕННО-КАТАЛИТИЧЕСКОМ РЕАКТОРЕ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОГО БАРЬЕРНОГО РАЗРЯДА

*Гущин А.А., Горберг Б.Л., Гриневич В.И., Шильке М.А.,
Гусев Г.И., Бабурина Е.М.*

ФГБОУ ВО «Ивановский государственный
химико-технологический университет»
grisha.gusev.05@mail.ru

В работе представлены результаты по деструкции фенола в плазменно-каталитическом реакторе диэлектрического барьерного разряда, с использованием в качестве катализатора диоксида титана, нанесенного на углеродное волокно. В качестве плазмообразующего газа использовался технический кислород, расход газа во всех опытах составлял 8.3 мл/с. Полученные в работе результаты показывают, что в плазменно-каталитической системе наблюдается синергетический эффект воздействия, позволяющий существенно увеличить экологические параметры процесса очистки сточных вод. Кинетические кривые удовлетворительно описываются уравнениями псевдопервого порядка. Эффективные константы скоростей, скорости процесса разложения и эффективность деструкции возрастают при использовании TiO_2 в зоне горения плазмы.

Ключевые слова: плазма, диэлектрический барьерный разряд, водочистка, фенол, катализатор.

DESTRUCTION OF PHENOL IN A PLASMA-CATALYTIC REACTOR WITH A DIELECTRIC BARRIER DISCHARGE

*Gushchin A.A., Gorberg B.L., Grinevich V.I., Shilke M.A.,
Gusev G.I., Baburina E.M.*

Ivanovo State University of Chemistry and Technology", Russia, Ivanovo

The paper presents the results on the destruction of phenol in a plasma-catalytic reactor of a dielectric barrier discharge, using titanium dioxide deposited on carbon fiber as a catalyst. Commercial oxygen was used as the plasma-forming gas; the gas flow rate in all experiments was 8.3 ml/s. The results obtained in the work show that a synergistic effect is observed in the plasma-catalytic system, which makes it possible to significantly increase the environmental parameters of the wastewater treatment process. Kinetic curves are satisfactorily described by pseudo-first order equations. The effective rate constants, the rates of the decomposition process, and the destruction efficiency increase when TiO_2 is used in the plasma combustion zone.

Keywords: plasma, dielectric barrier discharge, water purification, phenol, catalyst.

Фенол и его производные относятся к одним из наиболее опасных загрязняющих природные воды веществ. Поэтому, разработка методов и технологий удаления подобных соединений, которые должны отвечать современным требованиям - является актуальной задачей. Качественно новым направлением в плазмохимических системах защиты окружающей среды, позволяющим существенно интенсифицировать процессы разложения органических соединений и снизить энергозатраты, является применение совмещенных плазменно-каталитических процессов (СПКП) [1, 2]. Поэтому, изучение кинетики трансформации органических соединений (на примере фенола, растворенного в воде) под действием ДБР и в совмещенных плазменно-каталитических процессах является актуальным. В качестве катализаторов в работе использовался диоксид титана, нанесенный на углеродное волокно.

Начальная концентрация фенола в воде во всех опытах составляла 100 мг/л. Расход модельного раствора варьировался в пределах 0.1-0.5 мл/с. Схема экспериментальной установки для обработки водных растворов фенола в плазме диэлектрического барьерного разряда представлена на рис. 1., основным элементом которой являлся реактор диэлектрического барьерного разряда [3]. В качестве плазмообразующего газа использовался технический кислород, расход газа во всех опытах составлял 8.3 мл/с. Барьерный разряд возбуждался от высоковольтного трансформатора. Среднеквадратичное значение напряжения в экспериментах составляло 16.5 кВ. При этом ток разряда составлял 13 мА. Частота напряжения, приложенного к электродам, составляла 800 Гц [4]. Контроль значений первичного напряжения осуществлялся вольтметром марки Д 5015. Входная мощность составляла 8.6 Вт/см³ и определялась как мощность, прикладываемая к 1 см³ разрядной зоны. Время контакта с разрядной зоной реактора τ_k изменялось в диапазоне приблизительно 1.2 – 2.42 с. Концентрация фенола в водных растворах до и после обработки определялась флуориметрическим методом [5].

Кинетические кривые деструкции фенола были обработаны в соответствии с соотношением, которое было применено в работе [3] и справедливо для реактора идеального вытеснения:

$$n_k = n_n \times \exp(-K \times \tau_r) \quad (1)$$

где n_n - концентрация фенола на входе в реактор, мкмоль/л, n_k - концентрация фенола на выходе из реактора, мкмоль/л, K - эффективная константа скорости разложения, с⁻¹.

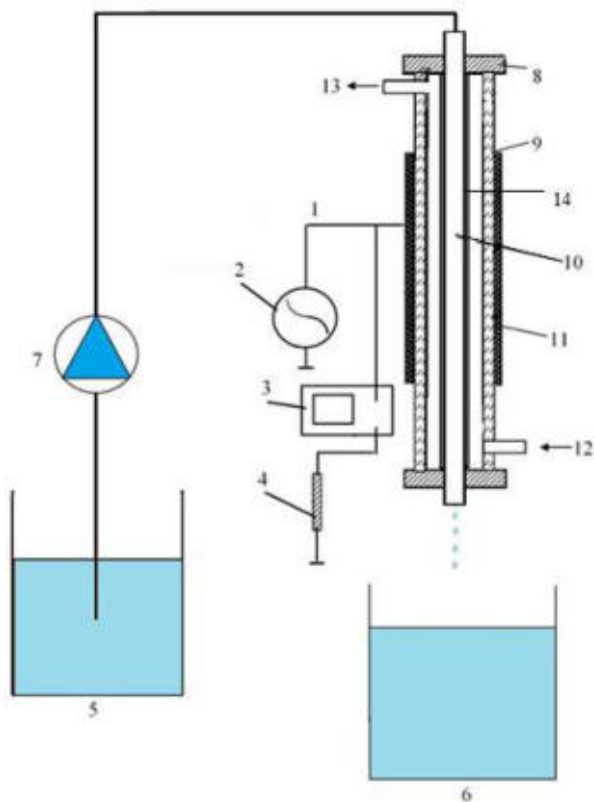


Рис. 1. Схема экспериментальной установки.

1 – реактор; 2 – источник напряжения; 3 – осциллограф GW Instek GDS-2072; 4 – сопротивление (100 Ом); 5 – емкость с модельным раствором; 6 – емкость для раствора, прошедшего обработку; 7 – перистальтический насос; 8 – втулки из фторопласта; 9 – диэлектрик (пирексное стекло); 10 – внутренний электрод; 11 – внешний электрод; 12 – вход газа; 13 – выход гидрофобного материала (в случае работы плазменно-сорбционного реактора гидрофобный материал заменялся сорбентом).

Кинетические кривые (рис. 1) удовлетворительно описываются уравнениями псевдопервого порядка с эффективными константами скоростей (0.44 ± 0.1) и $(1.13 \pm 0.11) \text{ с}^{-1}$ при обработке модельных растворов без катализатора и с TiO_2 соответственно. Скорости и энергетические затраты разложения фенола были оценены для времени контакта раствора с зоной плазмы $\tau_k = K^{-1}$, как предложено в работе [4].

Скорости процесса разложения составили 1383.65 мкмоль/л·с с TiO_2 и 537.29 мкмоль/л·с без катализатора, а энергетические затраты - 0.074 и 0.029 молекул/100 эВ при обработке модельных растворов с катализатором в разрядной зоне и без него соответственно. Таким образом, использование TiO_2 увеличивает как степень разложения (с 70 до 91 % при заданных параметрах обработки), так и скорости, и энергетические вклады в процесс деструкции. Следует отметить, что при обработке водных растворов в СПКП наблюдалось также увеличение степени минерализации исходного соединения, что подтверждается как снижением в системе после обработки содержания общего органического углерода, так и увеличением концентрации диоксида углерода на выходе из реактора в газовой фазе.

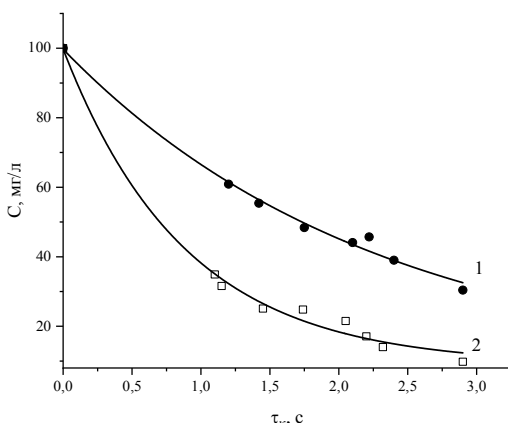


Рис. 1. Изменение концентрации фенола от времени обработки в ДБР (1 – без катализатора, 2 – в присутствии TiO_2).

Полученные в работе результаты показывают, что в плазменно-каталитической системе наблюдается синергетический эффект воздействия, позволяющий существенно увеличить экологические параметры процесса очистки сточных вод.

Работа выполнена в рамках государственного задания на выполнение НИР (Тема №FZZW-2020-0010) с использованием ресурсов Центра коллективного пользования научным оборудованием ИГХТУ (при поддержке Минобрнауки России, соглашение № 075-15-2021-671). Работа выполнена в рамках гранта Президента Российской Федерации для государственной поддержки молодых российских ученых - кандидатов наук (МК-3784.2022.1.3).

Список литературы

1. Gushchin A. A. et al. Destruction of 2, 4-Dichlorophenol in Water Solution Using a Combined Process of Sorption and Plasma Exposure to DBD //Plasma Chemistry and Plasma Processing. – 2021. – V. 41. – №. 1. – P. 421-431.
2. Butman M. F. et al. Synergistic Effect of Dielectric Barrier Discharge Plasma and TiO₂-Pillared Montmorillonite on the Degradation of Rhodamine B in an Aqueous Solution //Catalysts. – 2020. – V. 10. – №. 4. – P. 359.
3. Gushchin, A. A. Destruction kinetics of 2, 4 dichlorophenol aqueous solutions in an atmospheric pressure dielectric barrier discharge in oxygen / A.A. Gushchin, V.I. Grinevich, V.Ya. Shulyk et al. // Plasma chemistry and plasma processing. – 2018. – Vol. 38. – №. 1. – P. 123-134.
4. Gushchin, A. A. Removal of oil products from water using a combined process of sorption and plasma exposure to DBD / A.A. Gushchin, V.I. Grinevich, G.I. Gusev, E.Yu. Kvitkova, V.V. Rybkin // Plasma Chemistry and Plasma Processing. – 2017. – Vol. 38. – №. 5. – P. 1021-1033.
5. ПНД Ф 14.1:2:4.182-02. Методика выполнения измерений массовой концентрации фенолов в пробах питьевых, природных и сточных вод флуориметрическим методом на анализаторе жидкости «Флюорат-02».

УДК 669.054.82

**РАЗРАБОТКА НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИХ ОСНОВ
ТЕХНОЛОГИЙ ПЕРЕРАБОТКИ ОТХОДОВ
МЕТАЛЛУРГИЧЕСКОГО ПРОИЗВОДСТВА И ПОЛУЧЕНИЕ НА
ИХ ОСНОВЕ ВЫСОКОТЕХНОЛОГИЧНЫХ ПРОДУКТОВ И
МАТЕРИАЛОВ**

Никишина М.Б., Симонов Р.В., Атрощенко Ю.М.

Тульский государственный педагогический университет

им. Л.Н. Толстого

reaktiv@tspu.ru

Определены физико-химические характеристики и особенности металлургических сталеплавильных шлаков (конверторных) ПМХ «Тула-Сталь». Определен фракционный состав конвертерного шлака: фракция, мм / %: 5-2/18,51; 2-1/18,87; 1-0,5/14,61; 0,5-0,25/29,01; 0,25-0,1/17,62; □0,1/1,38. Определен химический (оксидный) состав конвертерного шлака, %: SiO₂ - 18,11; Al₂O₃ - 2,56; CaO - 45,44; MgO - 3,10; FeO - 22,33; MnO - 1,88; TiO₂ - 0,57; V₂O₅ - 0,11; Cr₂O₃ - 0,22. Содержание подвижной влаги в образце шлака конвертерного составила W = 11,87%. Проведена оценка активности шлака по ряду химических классификационных признаков: модуль основности M_{осн} 2,35 (шлаки относятся к основным M_{осн} ≥ 1, шлаки обладают вяжущими свойствами); модуль активности M_{акт} 0,14 (соответствует основным шлакам M_{акт} = 0,12...0,25); коэффициент качества K 2,735 (шлаки являются ценными K > 1,9); I германский модуль M_I 2,49 (активный шлак M_I > 1.0); II германский модуль M_{II} 2,82 (шлак активный M_п > 1.0). Полученные результаты испытаний образцов цементно-шлаковых смесей (прочность на изгиб, прочность на сжатие) позволяют сделать предварительный вывод о возможности использования конвертерного шлака (фракция 0-5 мм) без предварительной активации в качестве мелкозернистого наполнителя в смесях с цементом взамен речного песка. Только при высоком соотношении наполнитель: цемент 3:1 песчано-цементная смесь превосходит цементно-шлаковую смесь по показателю прочность на сжатие. В то же время, прочность на изгиб образца со шлаком в 1,5 раза выше. При уменьшении содержания цемента в смесях до 15%, показатели смесей становятся сопоставимыми.

Ключевые слова: отходы металлургического производства, сталеплавильные шлаки, строительные материалы, цементно-шлаковые смеси

DEVELOPMENT OF SCIENTIFIC AND TECHNICAL FOUNDATIONS METTALLURGICAL WASTE PROCESSING TECH-

NOLOGIES AND OBTAINING HIGH-TECH PRODUCTS AND MATERIALS ON THEIR BASIS

Nikishina M.B., Simonov R.V., Atroshchenko Y.M.
Tula State Lev Tolstoy Pedagogical University

The physicochemical characteristics and features of metallurgical steel-smelting slags (converter) "Tula-Stal" are determined. Fractional composition of converter slag was determined: fraction, mm/%: 5-2/18.51; 2-1/18.87; 1-0.5/14.61; 0.5-0.25/29.01; 0.25-0.1/17.62; □0.1/1.38. The chemical (oxide) composition of the converter slag was determined, %: SiO₂ - 18.11; Al₂O₃ - 2.56; CaO - 45.44; MgO - 3.10; FeO - 22.33; MnO - 1.88; TiO₂ - 0.57; V₂O₅ - 0.11; Cr₂O₃ - 0.22. The content of mobile moisture in the converter slag sample was W = 11.87%. The activity of the slag was assessed according to a number of chemical classification features: basicity modulus M_{osn} 2.35 (slags are basic Moss ≥ 1, slags have astringent properties); activity module M_{akt} 0.14 (corresponds to basic slags M_{akt} = 0.12...0.25); quality factor K 2.735 (slags are valuable K > 1.9); I German module MI 2.49 (active slag MI > 1.0); II German module MII 2.82 (active slag Mn > 1.0). The results of testing samples of cement-slag mixtures (flexural strength, compressive strength) allow us to make a preliminary conclusion about the possibility of using converter slag (fraction 0-5 mm) without prior activation as a fine-grained filler in mixtures with cement instead of river sand. Only at a high ratio of filler:cement 3:1, the sand-cement mixture surpasses the cement-slag mixture in terms of compressive strength. At the same time, the bending strength of the sample with slag is 1.5 times higher. With a decrease in the content of cement in mixtures up to 15%, the performance of mixtures becomes comparable.

Key words: wastes of metallurgical production, steel-smelting slags, building materials, cement-slag mixtures

Сталеплавильные шлаки в мире рассматриваются как нетоксичные и пригодные для захоронения, однако их стремятся не захоранивать из-за высоких платежей. В отличие от доменных шлаков, уровень переработки сталеплавильных шлаков не достигает и 40% [1]. Низкая степень утилизации сталеплавильных шлаков обусловлена специфической и разнообразием свойств, отличающих их от природных материалов и шлаков других производств. Сталеплавильные шлаки имеют короткий интервал температур нарастания вязкости, что затрудняет их переработку в жидком состоянии, содержат включения металла, имеют высокую абразивность, интенсивно изнашивают оборудование, а при

хранении в отвалах схватываются в прочные монолиты или разрушаются за счет протекающих процессов распада.

В период с 2013 года по настоящий момент на ПМХ «Тула-Сталь» реализуется инвестиционная программа по строительству литейно-прокатного комплекса по выплавке качественной углеродистой стали конвертерным способом. Первая очередь производства стального проката была запущена весной 2019 года, к 2026 году планируется запуск второй очереди. Предприятие располагается на производственной площадке ПАО «Тулачермет», используя в качестве исходного сырья жидкий чугун, произведенный доменным цехом этого завода. Таким образом, два завода интегрированы в единый производственный комплекс. В состав «Тула-Сталь» входит конвертерное производство с одним кислородным конвертером емкостью 160 тонн, установкой печь-ковш, вакууматором и шестиручьеваой МНЛЗ для разлива квадратной заготовки. В течение одного года функционирования первой очереди производства образуется 258 тыс. тонн черного шлака, 30 тыс. тонн белого шлака.

Таким образом, проблема утилизации отходов металлургии на современном этапе является крайне актуальной исходя из осознания необходимости защиты окружающей среды и рационального использования природных ресурсов. для решения проблемы комплексной утилизации отходов металлургии необходимо:

- вовлечь в структурообразование композитов различного назначения металлургические отходы, обладающие строительно-технологическим потенциалом;

- по результатам комплексного тестирования и диагностики предложить эффективные инженерные решения по использованию конвертерных шлаков в стройиндустрии.

На данном этапе исследования определены физико-химические характеристики и особенности техногенных металлургических материалов (шлаков), используемых в получении вяжущих систем, шлаковых щебеночно-песчаных смесей, химических добавок для активации шлака; был установлен фракционный состав образцов шлака, проведен химический анализ с целью определения содержания оксидов, определена влажность.

Фракционный состав представленных образцов устанавливали ситовым методом без промывки водой по ГОСТ 12536-2014 [2]. Данные о содержании различных фракций представлены в табл. 1.

Табл. 1 Фракционный состав образцов шлака конвертерного

Массовая доля, %

Фр. □ 0,1 мм	Фр. 0,25-0,1 мм	Фр. 0,5-0,25 мм	Фр. 1-0,5 мм	Фр. 2-1 мм	Фр. 5-2 мм
1,38	17,62	29,01	14,61	18,87	18,51

Конвертерный шлак - побочный продукт сталеплавильных процессов, состоящий из оксидов и сульфидов, образующихся при взаимодействии с кислородом примесей, содержащихся в чугунах и металлургическом ломе, шлакообразующих, миксерного и доменного шлака, поступающих с чугуном, а также от футеровки плавильных агрегатов. Анализируя химический и минералогический составы шлаков, можно спрогнозировать его активность, основность и предварительно судить о возможности применения в тех или иных композициях. Анализировали по ГОСТ 5382-2019 [3], ГОСТ 2642.9-2018 [4] и ГОСТ 25542.6-93 [5] содержание в образце шлака оксидов: кремния, алюминия, кальция, магния, железа (II), марганца (II), титана (IV), ванадия (V), хрома (III), фосфора (V). Данные представлены в табл. 2.

Табл. 2 Химический состав образцов шлака конвертерного

Массовая доля, %								
SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	FeO	MnO	TiO ₂	V ₂ O ₅	Cr ₂ O ₃
18,11	2,56	45,44	3,10	22,33	1,88	0,57	0,11	0,22
M _{осн} = 2,35		M _{акт} = 0,14		K = 2,735		M _I = 2,49		
M _{II} = 2,82								

Относительно большое содержание оксида кремния (18,11%) позволяет рекомендовать шлак конвертерный в качестве наполнителя при производстве цементных смесей. Значительная массовая доля оксида кальция (45,44%) указывает на высокие вяжущие свойства шлака.

В качестве химических классификационных признаков шлаков наибольшее распространение получили [6]:

- модуль основности $M_{осн} = (CaO + MgO) / (SiO_2 + Al_2O_3)$; при $M_{осн} \geq 1$ шлаки обладают вяжущими свойствами, при $M_{осн} < 1$ - могут служить гидравлической добавкой;

- модуль активности $M_{акт} = Al_2O_3 / SiO_2$; для основных шлаков $M_{акт} = 0,12...0,25$, для кислых $M_{акт} = 0,3...0,5$;

- коэффициент качества $K = (CaO + MgO + Al_2O_3) / (SiO_2 + TiO_2)$; наиболее ценными являются шлаки, у которых $K > 1,9$;

- I германский модуль $M_I = (CaO + MgO + 1/3 Al_2O_3) / (SiO_2 + 2/3 Al_2O_3) \geq 1,0$; шлак обладает наибольшей активностью, если $M_I > 1,0$;

- II германский модуль $M_{II} = (CaO + MgO + Al_2O_3) / SiO_2 > 1$; шлак обладает активностью, если $M_{II} > 1.0$;

Проведена оценка активности шлака по ряду химических классификационных признаков (табл. 2): модуль основности $M_{осн} 2,35$ (шлак относится к основным $M_{осн} \geq 1$, шлак обладает вяжущими свойствами); модуль активности $M_{акт} 0,14$ (соответствует основным шлакам $M_{акт} = 0,12...0,25$); коэффициент качества $K 2,735$ (шлак является ценным $K > 1,9$); I германский модуль $M_I 2,49$ (активный шлак $M_I > 1.0$); II германский модуль $M_{II} 2,82$ (шлак активный $M_{II} > 1.0$). Основываясь на полученных значениях модулей (табл. 2) можно констатировать, что исследуемые шлаки НТМЗ являются активными, а их основность соответствует среднему показателю.

Влажность образцов шлака конвертерного определяли в соответствии с ГОСТ 3476-2019 [7]. Содержание подвижной влаги в образце шлака конвертерного составила $W = 11,87\%$.

Одним из эксплуатационных показателей изделий из цемента являются их прочностные характеристики. Проводились испытания прочности на изгиб и сжатие образцов смесей шлака с песком и цементом в различных соотношениях по массе. Составы пробных образцов представлены в табл. 3.

Табл. 3 Состав образцов для испытания прочностных характеристик

№ образца	Состав смеси, % по массе		
	Песок полифракционный	Шлак конвертерный	Цемент товарный М500
1	75	0	25
2	35	40	25
3	0	75	25
4	83,3	0	16,7
5	0	83,3	16,7
6	85	0	15
7	0	85	15

Приготовление цементного раствора осуществляли согласно ГОСТ 30744-2001 [8]. В качестве исходных компонентов использовали полифракционный песок, цемент марки М500, шлак конвертерный и воду. Для проведения испытаний на прочность формировались образцы в виде призмы (балочки) с размерами 40x40x160 мм. Образцы изготавливали с помощью стальных форм ЗФБ-40, выполненных в соответствии с ГОСТ 22685-89 [9]. Испытание на прочность образцов - балочек на сжатие и изгиб проводилось согласно ГОСТа 30744-2001 [8] через 7, 21 и 28 суток

с момента приготовления цементного раствора с использованием прессы ИП 1000. Результаты испытаний прочности на изгиб и сжатие образцов, изготовленных из смесей шлака с песком и цементом в различных соотношениях по массе представлены в таблице 4.

Данные, представленные в табл. 4, позволяют сделать предварительный вывод о возможности использования конвертерного шлака (фракция 0-5 мм) без предварительной активации в качестве мелкозернистого наполнителя в смесях с цементом взамен речного песка. Только при высоком соотношении наполнитель: цемент 3:1 песчано-цементная смесь (образец №1) превосходит цементно-шлаковую смесь (образец №3) по показателю прочность на сжатие. В то же время, прочность на изгиб образца №3 в 1,5 раза выше. При уменьшении содержания цемента в смесях до 15%, показатели смесей становятся сопоставимыми.

Табл. 4 Прочностные характеристики образцов – балочек 40x40x160 мм, изготовленных из смеси шлака, цемента и песка, смешанных в разном соотношении

№ образца	7 сутки		14 сутки		28 сутки	
	$R_{изг},$ МПа	$R_{сж},$ МПа	$R_{изг},$ МПа	$R_{сж},$ МПа	$R_{изг},$ МПа	$R_{сж},$ МПа
1	-	-	< 0,5	14,5	1,0	18,5
2	< 0,5	5,5	< 0,5	7,5	1,0	9,5
3	-	-	< 0,5	12,5	1,5	14,0
4	-	-	< 0,5	6,5	-	-
5	< 0,5	4,5	< 0,5	5,0	< 0,5	7,5
6	< 0,5	3,0	< 0,5	4,5	< 0,5	6,0
7	< 0,5	3,5	< 0,5	5,0	< 0,5	6,5

Таким образом, для того чтобы появилась возможность широкого использования конвертерных шлаков в качестве вторичных минеральных ресурсов в стройиндустрии необходимо преодолеть ряд специфических особенностей таких материалов, препятствующих решению этой проблемы (относительно низкая активность, нестабильность их химических, механических и физических свойств, неустойчивость структуры, большое количество металлических примесей). Физико-механические свойства конвертерных шлаков связаны со сложным комплексом факторов, важнейшими из которых являются минералогический состав и характер кристаллизации, в том числе степень закристаллизованности, форма и размер кристаллов, пространственное со-

отношение кристаллической и стекловидной фаз, термические и фазовые напряжения. По результатам проведенных исследований можно сделать ряд промежуточных выводов:

1. Определены физико-химические характеристики и особенности металлургических сталеплавильных шлаков ПМХ «Тула-Сталь». Определен фракционный состав конвертерного шлака: фракция, мм / %: 5-2/18,51; 2-1/18,87; 1-0,5/14,61; 0,5-0,25/29,01; 0,25-0,1/17,62; □0,1/1,38
2. Определен химический (оксидный) состав конвертерного шлака, %: SiO₂ - 18,11; Al₂O₃ - 2,56; CaO - 45,44; MgO - 3,10; FeO - 22,33; MnO - 1,88; TiO₂ - 0,57; V₂O₅ - 0,11; Cr₂O₃ - 0,22.
3. Содержание подвижной влаги в образце шлака конвертерного состава W = 11,87%.
4. Проведена оценка активности шлака по ряду химических классификационных признаков (табл. 2): модуль основности M_{осн} 2,35 (шлаки относятся к основным M_{осн} ≥ 1, шлаки обладают вяжущими свойствами); модуль активности M_{акт} 0,14 (соответствует основным шлакам M_{акт} = 0,12...0,25); коэффициент качества K 2,735 (шлаки являются ценными K > 1,9); I германский модуль M_I 2,49 (активный шлак M_I > 1,0); II германский модуль M_{II} 2,82 (шлак активный M_{II} > 1,0).
5. Полученные результаты испытаний образцов цементно-шлаковых смесей (прочность на изгиб, прочность на сжатие) позволяют сделать предварительный вывод о возможности использования конвертерного шлака (фракция 0-5 мм) без предварительной активации в качестве мелкозернистого наполнителя в смесях с цементом взамен речного песка. Только при высоком соотношении наполнитель: цемент 3:1 песчано-цементная смесь превосходит цементно-шлаковую смесь по показателю прочность на сжатие. В то же время, прочность на изгиб образца со шлаком в 1,5 раза выше. При уменьшении содержания цемента в смесях до 15%, показатели смесей становятся сопоставимыми.

Работа поддержана грантом Правительства Тульской области ДС/270 от 25.10.2021 г.

Список литературы

1. Вяжущие свойства конвертерных шлаков/ А.А. Кондрашенков, И.В. Никитин, Ф.А. Алферов, И.Д. Бошман // Рациональное использование шлаков и продуктов шлакопереработки в строительстве. Воронеж, 1977.
2. ГОСТ 12536-2014. Грунты. Методы лабораторного определения гранулометрического (зернового) и микроагрегатного состава.
3. ГОСТ 5382-2019. Межгосударственный стандарт. Цементы и материалы цементного производства. Методы химического анализа.

4. ГОСТ 2642.9-2018. Межгосударственный стандарт. Огнеупоры и огнеупорное сырье. Методы определения оксида хрома (III).
5. ГОСТ 25542.6-93. Глинозем. Методы определения оксида ванадия.
6. Боженев П.И. Комплексное использование минерального сырья и экология // Учебное пособие. М.: Изд-во АСВ, 1994. 264 с.
7. ГОСТ 3476-2019. Межгосударственный стандарт. Шлаки доменные и электротермофосфорные гранулированные для производства цемента.
8. ГОСТ 30744-2001. Цементы. Методы испытаний с использованием полифракционного песка.
9. ГОСТ 22685-89. Межгосударственный стандарт. Формы для изготовления контрольных образцов бетона. Технические условия.

УДК 661.183.2:66.092

**ИЗУЧЕНИЕ КИНЕТИКИ И РАВНОВЕСИЯ АДСОРБЦИИ
Н-БУТАНОЛА ИЗ ЕГО ПАРОВОЗДУШНЫХ СМЕСЕЙ
АКТИВНЫМ УГЛЕМ ИСКОПАЕМОГО УГЛЯ
МЕСТОРОЖДЕНИЯ «ТИДЖИТ»**

Зо Е Наинг, Нистратов А.В., Клушин В.Н.

Российский химико-технологический университет
имени Д.И. Менделеева,
zawye7@mail.ru

В статье показывают результаты аналитических исследований ископаемого угля месторождения Тиджит (Мьянма). Раскрываются результаты исследований активации химической. Охарактеризованы побочные продукты названных стадий, кинетика и равновесие адсорбции полученными активными углями н-бутанола из его паровоздушных смесей.

Ключевые слова: ископаемый уголь, химическая активация, технические характеристики.

**STUDY OF KINETICS AND EQUILIBRIUM OF ADSORPTION OF
N-BUTANOL FROM ITS VAPOR -AIR MIXTURES BY
ACTIVATED CARBON OF FOSSIL COAL
OF THE TIGYIT DEPOSIT**

Zaw Ye Naing, Nistratov A.V., Klushin V.N.

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia

The article reveals the results of analytical studies of the fossil coal of the Tigyit deposit (Myanmar). The results of chemical activation studies are revealed. The by-products of these stages, the kinetics and the equilibrium of adsorption by the obtained active carbons of n-butanol from its vapor-air mixtures are characterized.

Keywords: fossil coal, chemical activation, technical specifications.

Специфика страны Республика Союз Мьянма заключается в её тропическом климате, что благодаря богатым природным ресурсам даёт возможность производства качественных углеродных адсорбентов, для производства которых возможно использование дешёвого растительного сырья. В качестве такого сырья могут выступать отходы переработки древесины твёрдых пород, отходы от переработки сельскохозяйственных культур, таких как кокосовый орех и иных кормовых и технических культур. Эффективность использования такого вида сырья с

указанной целью достаточно детально освещена в многочисленных публикациях [1-6]. Согласно проведенным предварительным исследованиям эффективным для производства адсорбентов также может оказаться и использование ископаемых углей из месторождений, расположенных в различных регионах страны. В настоящий момент в Мьянме разведано и разрабатывается 16 месторождений угля с ориентировочным общим запасом в 258 млн. т [7]. С точки зрения экономической привлекательности можно отметить тот факт, что большинство углей в разведанных месторождениях добываются открытым способом. К их числу относится месторождение Тиджит (Tigyit), функционирование которого весьма значимо для государственной экономики.

В практике углеадсорбционной защиты атмосферы от токсичных антропогенных поступлений весьма распространены задачи глубокой очистки эвакуируемых в виде паровоздушных смесей (ПВС) вентиляционных потоков от паров летучих органических растворителей (ЛОР) [8-11]. В России и ряде соседствующих с ней стран в последние десятилетия в названных технологиях наиболее часто используют хорошо зарекомендовавшие себя активные угли на каменноугольной основе марки АГ-3 и серии АР [12]. Доступность этих поглотителей предопределяет целесообразность сопоставления с их представителями эффективности использования активного угля, полученного из ископаемого угля месторождения «Тиджит», в решении названных задач.

При сопоставлении активного угля, полученного из представительного образца ископаемого угля месторождения «Тиджит», в решении поставленной задачи, применена оценка на примерах извлечения паров *n*-бутанола из их смесей с воздухом при комнатной температуре с использованием активного угля СКО, полученного в лабораторных условиях из скорлупы кокосовых орехов Мьянмы [13], и активных углей российского коммерческого производства [14]. Во время проведения исследований указанные адсорбенты использованы в виде специально подготовленных практически одинаковых по массе навесок зерен фракции 1-2 мм. Такие навески поочередно помещали в выполненную из тонкой проволоки легкую сетчатую корзиночку объемом около 0,15 см³, фиксируя ее к нижнему крючку калиброванной кварцевой пружины, верхний крючок которой был продет во внутреннюю петлю крышки трубчатого стеклянного реактора, размещая затем в последнем всю охарактеризованную конструкцию. Через нижний и верхний штуцеры реактора, снабженные трехходовыми кранами, обеспечивали периодический транспорт ПВС задаваемого отдельным оборудованием состава с удельным расходом 2,5 л/(мин•см²), практически исключая влияние на процесс адсорбции паров *n*-С₄Н₉ОН факто-

ра внешней диффузии [15]. Из-за сильного горизонтального и вертикального раскачивания пружины потоком ПВС периодическую оценку изменения положения ее репера, обусловливаемую процессом адсорбции, выполняли с использованием катетометра, перекрывая названные трехходовые краны и обеспечивая транспорт ПВС по байпасной линии под тягу, после успокоения пружины. Длительность эксперимента фиксировали секундомером.

При изучении целесообразных условий химической активации образца угля месторождения Тиджит с использованием щелочного агента – гидроксида калия, широко применяемого с данной целью [16, 17]. При этом достаточно удачным оказывается использование массового отношения сырьё:щелочь, составляющего 1:1. В проведенных экспериментах его обеспечивали тщательном механическом смешиванием сухих зерен ископаемого угля указанной выше фракции с порошком с размером частиц менее 400 мкм, полученным растиранием чешуек щелочи, извлеченных из тарного барабана. Пиролиз сырьевой композиции изучен в условиях, близким таковым охарактеризованного выше обычного пиролиза, лишь предельная температура составляла 900 °С. Его результаты привели к заключению, что рациональными условиями реализации химической активации с использованным агентом КОН являются сочетания интенсивности нагревания 10°С/мин, предельной температуры 900 °С и длительности изотермической выдержки при ней 60 мин. Активные угли, полученные в этих условиях с выходом 18 %, характеризовали величины V_{Σ} и V_s по парам H_2O , CCl_4 , C_6H_6 , поглощения J_2 и $MГ$, составляющие соответственно 0,44, 0,32, 0,25, 0,43 $см^3/г$, 1209 и 292 мг/г. Для целевого продукта названной переработки выполнены оценки его указанных выше показателей [18].

Результаты изучения кинетики адсорбции паров н-бутанола из его паровоздушных смесей при 20 °С активным углем химической активацией характеризуют данные рис. 1.

Данные рис. 1 указывают на технологически приемлемые показатели времени полного насыщения адсорбента в изученных системах и значительные его величины в области относительно низких р/ps.

На рисунке 1 отображены ветви зависимостей использования исследуемых углей в аналогичных условиях с использованием активных углей марок АГ-3, АР-А и СКО. Рисунок описывает формально привлекаемое уравнение $a = A(1-e-B \cdot \tau)$, значения коэффициентов А и В которого характеризует информация табл. 1.

Из приведенных данных видно, что интенсивность насыщения парами н-бутанола зерен сопоставленных активных углей указанной

фракции закономерно зависит от их концентрации и качества адсорбента, в целом практически, будучи в пределах 50 и 55 минут.

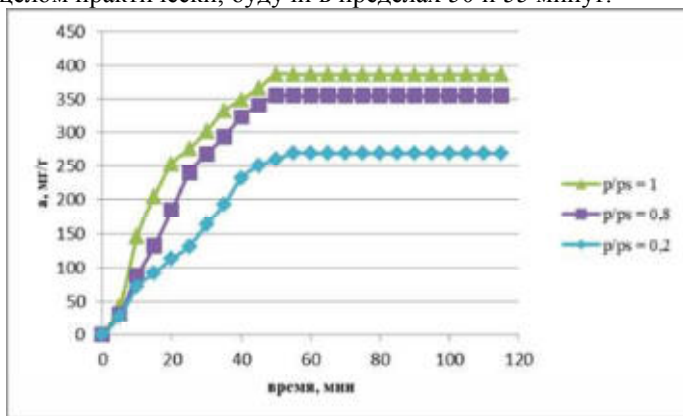


Рис. 1. Кинетика адсорбции паров n-бутанола активным углем химической активации из их ПВС различной концентрации

Таблица 1. Величины коэффициентов А и В уравнения $a = A(1 - e^{-B\tau})$

Активный уголь	Значения коэффициентов А (числитель) и В (знаменатель) при P/Ps		
	0,2	0,8	1
ИУ(КОН)	269,15/0,10	355,12/0,08	386.1/0,07
АГ-3	168/0,20	263/0,22	279/0,22
АР-А	42/0,055	198/0,06	234/0,05
СКО	80/0,05	197/0,05	208/0,05

Построенные по данным предельного насыщения для кинетических зависимостей рис. 1 равновесные кривые сопоставлены на рис. 2 с изученными кривыми адсорбционного равновесия для названных выше активных углей.

Данные, показанные на рис.2 характерно показывают то, что активный уголь, полученный химической активацией ископаемого угля месторождения «Тиджит» по своим характеристикам значительно превосходит уголь марки АГ-3, АР-А и СКО. Указанные данные позволяют сделать вывод о целесообразности применения такого метода получения активного угля для решения поставленных задач.

Величины коэффициентов уравнений, формально описывающих изотермы рисунка 2, представлены в табл. 2.

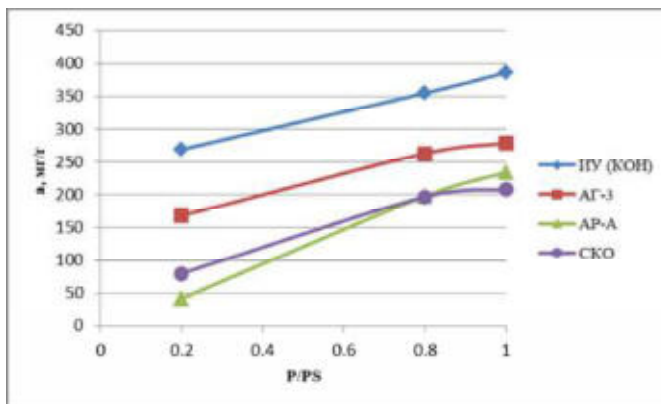


Рис. 2. Изотермы адсорбции при 20 °С паров н-бутанола из его смесей с воздухом для активных углей марок СКО (●), АГ-3 (■), АР-А (▲) и полученных из ископаемого угля химической активацией (◆)

Таблица 2. Величины коэффициентов уравнения $a = K(P/P_s)^n$

Параметр	Величины коэффициентов уравнения $a = K(P/P_s)^n$			
	ИГУ	АГ-3	АР-А	СКО
K	222	246	289	374
n	0,608	1,07	0,28	0,219

Активный уголь химической активации, полученный из ископаемого угля, потенциально может представлять собой эффективный и конкурентоспособный агент для решения задач защиты окружающей среды. В первую очередь это касается задач очистки воздуха от опасных компонентов промышленных выбросов, а именно задач рекуперации паров летучих органических соединений.

Вышеописанные технологические аспекты переработки ископаемого угля месторождения «Тиджит» с применением процесса химической активации, а также дальнейшее использование полученных активных углей при улавливании паров н-бутанола из их смесей с воздухом представляют собой практически значимую информацию для оценки целесообразности организации производства этих адсорбентов в условиях Республики Союз Мьянма.

Список литературы

1. Nameed B.H., Ahmad A.L., Latiff K.N.A. Adsorption of basic dye (methylene blue) onto activated carbon prepared from rattan sawdust // Chemical Engineering Journal, 2011, v. 172, issue 1, pp. 326–334.

2. Akpen G.D., Nwaogazie I.L., Leton T.G. Optimum condition of color removal from waste water by mango seed shell based activated carbon // *Indian Journal of Science and Technology*, 2011, v. 4, No. 8, p. 890–894.
3. Omri Abdessalem, Benzina Mourad. Characterization of activated carbon prepared from a new raw lignocellulosic material: ziziphus spuna-christi seeds // *Journal de la Société Chimique de Tunisie*, 2012, v. 1-4, pp. 175–183.
4. Pandharipade S.L., Moharkar Yogesh, Thakur Raj. Synthesis of Adsorbents From Waste Materials Such As Ziziphus Jujube Seed & Mango Kernel // *International Journal of Engineering Research and Applications (IJERA)*, 2012, v. 2, issue 4, pp. 1337–1341.
5. Pyas Mohammad, Khan Nadir, Sultana Qamar. Thermodynamic and Kinetic Studies of Chromium (VI) Adsorption by Sawdust Activated Carbon // *Journal Chemical Society of Pakistan*, 2014, v. 36, pp. 1003–1012.
6. George Z. Kyzas, Eleni A. Deliyanni, Kostas A. Matis. Activated carbons produced by pyrolysis of waste potato peels: Cobalt ions removal by adsorption // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 490, No 5, February 2016, pp. 74–83.
7. Сырьевой комплекс зарубежных стран. Мьянма [Электронный ресурс], режим доступа: <http://www.mineral.ru/facts/world/116/145/index.html> (дата обращения: 15.02.2019).
8. Кельцев Н.В. Основы адсорбционной техники. - М.: Химия, 1984. - 592 с.
9. Мухин В.М., Клушин В.Н. Производство и применение углеродных адсорбентов / Учебное пособие. - М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2012. - 308 с.
10. Смирнов Д.А. Сорбционная очистка воды. Л.: Химия, 1982. - 168 с.
11. Николаевский К.М. Проектирование рекуперации летучих растворителей с адсорберами периодического действия. М.: Гос. н.т.и. «Оборонгиз». - 239 с.
12. Активные угли. Эластичные сорбенты. Катализаторы, осушители и химические поглотители на их основе: Каталог/Под общ. ред. В. М. Мухина. □ М.: Издательский дом <Руда и металлы>, 2003. □ 280 с.
13. Со Вин Мьянт Переработка скорлупы орехов кокоса республики Мьянма в активные угли. Дисс. к.т.н. М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2017. - 212 с.
14. Семенищева Е.Л., Старостин К.Г., Клушин В.Н., К анализу эффективности десорбции бутанола из активного угля с использованием СВЧ-излучения // в журнале *Успехи в химии и химической технологии*, издательство Федеральное государственное бюджетное обра-

зовательное учреждение высшего образования "Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева" (Москва), 2014, том 28, с. 66-69.

15. Тимофеев Д.П. Кинетика адсорбции. М.: Изд-во АН СССР, 1962 – 250 с.
16. Тамаркина Ю.В., Кучеренко В.А., Шендрик Т.Г. Буроугольные нанопористые адсорбенты, полученные щелочной активацией с тепловым ударом // Химия твердого топлива. 2012. № 5. С. 13-18.
17. Perrin A., Celzard A., Albinia A., Kaczmarczyk J., Maréché J.-F., Furdin G. NaOH activation of anthracites: effect of temperature on pore textures and methane storage ability // Carbon. 2004. V. 42. P. 2855-2866.
18. Зо Е Наинг, Нистратов А.В., Клушин В.Н. Условия термических переделов технологии активных углей на базе ископаемого угля месторождения Тиджит // Успехи в химии и химической технологии: сб. науч. Тр. Том. XXXV, У78 № 13(247). -М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева. 2021. С. 69 -72.

Секция 7. Задачи и перспективы подготовки кадров для химической промышленности

УДК 378.1

ИНДИВИДУАЛИЗАЦИЯ КАК ОБЯЗАТЕЛЬНОЕ УСЛОВИЕ ТВОРЧЕСКОЙ УЧЕБНОЙ ДЕЯТЕЛЬНОСТИ СТУДЕНТА

Цыцора В.Я., Кизим Н.Ф.

Новомосковский институт РХТУ им. Д.И. Менделеева
tsytsora_vya@mail.ru

Рассмотрены вопросы индивидуализации самостоятельной работы обучающихся. Предложены варианты реализации способов индивидуализации самостоятельной работы и контроля учебной деятельности студента. Показано, что умелое использование индивидуализации самостоятельной работы позволит улучшить формирование каждым обучающимся компетенций, предусмотренных образовательной программой.

Ключевые слова: деятельность учебная, индивидуализация внешняя, индивидуализация внутренняя, самостоятельная работа обучающегося.

Tsitsora V.Ya., Kizim N.F.

Novomoskovsk Institute of D. Mendeleev University
of Chemical Technology of Russia

INDIVIDUALIZATION AS A PREREQUISITE CREATIVE EDUCATIONAL ACTIVITY OF THE STUDENT

The issues of individualization of independent work of students are considered. The variants of the implementation of the methods of individualization of independent work and control of the student's educational activity are proposed. It is shown that the skillful use of individualization of independent work will improve the formation of each student's competencies provided by the educational program.

Key words: educational activity, external individualization, internal individualization, independent work of the student.

Т.В. Бурлакова [1] выделяет две стороны понятия индивидуализации: внешнюю и внутреннюю. При внешней индивидуализации преподаватель адаптирует содержание и формы учебного процесса к индивидуальным особенностям студента, оказывает студентам педагогическую поддержку с целью развития их индивидуальности и мотивации, которые и побуждают студента к изменению себя и к переменам в своей учебной деятельности. При внутренней индивидуализации преподаватель ориентирует

студента на самостоятельную реализацию целей учёбы и становление в своей учебной деятельности индивидуальной позиции.

Т.В. Бурлакова считает, что обе стороны индивидуализации надо использовать в комплексе [1]. Благодаря этому преподаватель, отслеживая организацию и характер учебной деятельности студента, степень самостоятельности и творческой активности, наличие умений самооценки и самоконтроля, то есть, определяя изменения личностных качеств и учебных возможностей студента на различных этапах образовательного процесса, имеет возможность варьировать соотношение между внешней и внутренней индивидуализацией. По мере становления субъектной позиции студента уменьшается необходимость внешней и возрастает роль внутренней индивидуализации.

Рассмотрим возможности индивидуализации и формирования условий для творческой учебной деятельности студента в условиях поточно-группового обучения. Ведь «в российских вузах сохранено поточно-групповое обучение, тогда как для большинства университетов мира характерна индивидуально-ориентированная организация обучения, при которой каждый студент имеет возможность выбрать из учебного плана модули для изучения в следующем семестре, а также преподавателей и время занятий» [2].

При этом сделаем оговорку, что чисто творческой и чисто репродуктивной учебной деятельности не бывает. Имеется в виду или преимущественно творческая или преимущественно репродуктивная деятельность.

На традиционном информационно-объяснительном занятии, которое в условиях поточно-группового обучения и сегодня является основной формой образовательного процесса, главным, а зачастую единственным субъектом образовательного процесса является сам преподаватель. Студенты работают вслед за ним, репродуктивно, их деятельность опосредована, их интересы нивелированы. Возможности индивидуализации, главными признаками которой являются свобода выбора студентом содержания, способа и темпа работы, соответствующие способностям студента, отсутствуют. Ограничивается взаимодействие студентов не только с преподавателем, но и между собой. Преподаватель определяет содержание и способы работы, общие для всех, а скорость представления информации (решения задачи) рассчитывает, ориентируясь на способности среднего студента. Такой темп работы является для одних слишком низким, для других – слишком высоким, поэтому творческая работа студента на таких занятиях не возможна.

В связи с вышесказанным и переносом акцентов в образовательном процессе на СРС, а также учитывая, что любую новую деятельность, любые новые способности, умения, черты личности студент сможет

сформировать только самостоятельно, только изнутри, основное внимание следует уделять индивидуализации СРС.

Т.В. Бурлакова [1] предлагает разрабатывать для СРС не менее трёх разно уровневых вариантов методических материалов и сложности заданий:

- методические материалы и задания повышенной степени трудности, требующие творческой работы студентов;
- стандартные методические материалы и задания для студентов со средним уровнем готовности к самостоятельной работе;
- методические материалы и задания пониженной степени трудности для слабых, инертных, безынициативных студентов.

Разно уровневые по сложности задания используются в процессе курсового проектирования. Особенности индивидуализации учебной деятельности студентов при курсовом проектировании рассмотрены в [3,4,5,6].

Однако мы сомневаемся, что такая дифференциация заданий сможет способствовать творчеству «инертных, безынициативных» студентов. Она лишь облегчает их работу, но не затрагивает их позицию, их отношение к учёбе, не способствует активизации их учебной деятельности. Для таких сомнений есть несколько причин. Во - первых, для такой дифференциации необходима систематическая диагностика индивидуальных способностей студентов, но способности принято считать гибкими, они зависят от интереса студента к дисциплине, тематики и способа работы над заданием и т.д. Во-вторых, выдавая студенту задание пониженной степени трудности, преподаватель признаёт, что студент не способен на большее. Это вырабатывает у студента комплекс неполноценности, что потом может сказаться на его профессиональной деятельности. Поскольку сложность задания должен выбирать студент самостоятельно, то нетрудно догадаться, какой вариант выберут студенты, обучающиеся по контракту. К тому же, это может снизить мотивацию выбора заданий повышенной трудности успевающими студентами.

На наш взгляд, все студенты должны испытать определённые, преодолимые с некоторой помощью преподавателя и сокурсников, затруднения, должны овладеть общим минимумом знаний, выполнять стандартные индивидуальные задания на самостоятельную работу. А если затруднения для того или иного студента окажутся выше «разумных пределов», можно сократить объём или снизить сложность работы, но сделать это надо не публично, а в ходе выполнения задания. При этом надо обязательно комментировать, почему студент не сумел самостоятельно преодолеть возникшие затруднения и дать ему соответствующие советы по корректировке своей работы. Только наиболее успешным студентам (с их согласия) и студентам, которые хотят проявить себя, следует выдавать задания повышенной трудности, считая

их научно-исследовательской работой студента, за которую может быть назначена повышенная стипендия.

Организовать СРС в форме учебной самостоятельности, добиться осознанной рациональной самоорганизации и эффективного самоуправления студентом своей работой не просто.

Казалось бы, преподаватели формируют ориентировочную основу внеаудиторной самостоятельной работы студента, им предоставлена свобода выбора времени, продолжительности, способа, содержания и темпа работы, однако мы убедились, что при отсутствии индивидуального непосредственного взаимодействия с преподавателем они работают меньше положенного, не лучшим образом, не продуктивно. Так, многие из них стремятся выполнить индивидуальное задание (в частности, курсовой проект) без ознакомления с соответствующими разделами учебной дисциплины, без приобретения необходимых знаний, используют репродуктивные способы деятельности, готовые алгоритмы без их осмысливания [7].

Причины этого подробно проанализированы нами в монографии [7] и в статье [8]. Назовём две из них.

Во-первых, низка профессиональная мотивация студентов к будущей профессиональной деятельности, что связано с тем, что существующие правила набора в вузы абитуриентов не обеспечивают декларируемую «свободу выбора профессии по склонностям и способностям».

Во-вторых, в связи с переносом акцентов в образовательном процессе на СРС и снижением уровня управления учебной деятельностью студентов возросла трудоёмкость СРС, увеличилась и дифференциация затрат времени студентов на выполнение индивидуальных заданий. А главной задачей высшей школы сегодня является развитие личности студента, формирование его способности к непрерывному образованию, готовности к быстрой адаптации к постоянно меняющимся условиям и видам профессиональной деятельности. Поэтому ключевой составляющей индивидуализации учебной деятельности студентов сегодня является внутренняя индивидуализация, а реализовать её без интерактивного взаимодействия студента с преподавателем невозможно.

В процессе такого сотрудничества преподаватель приспособливает собственную деятельность к постоянно меняющейся в ходе совместной учебной деятельности ситуации, оказывает студенту помощь в преодолении возникающих затруднений. Используя приёмы внутренней индивидуализации, он обеспечивает «направленность учёбы студента на саморазвитие, осознанное приобретение профессионального образования и становление позитивной индивидуальной позиции относительно будущей профессии» [1]. По мере формирования у студента соответствующих учебных умений, мотивации и готовности к само-

образованию удельный вес соучастия преподавателя по руководству и помощи постепенно снижается.

Ю.С. Дорохин [9] отмечает, что «в настоящий момент в образовательных организациях высшего образования подготовка учителей технологии ведется при осуществлении контактной (аудиторной) и внеаудиторной самостоятельной работы. Наиболее значимой из них является контактная работа, в рамках которой происходит непосредственное взаимодействие преподавателя и обучающегося».

Высокая эффективность индивидуального сотрудничества подтверждается педагогической практикой. Так, С.Д. Смирнов утверждает, что «передовая педагогическая практика давно переводит учебно-воспитательный процесс на уровень межличностных отношений в полном смысле этого слова, то есть превращает его во взаимодействие, в диалог как источники личностного роста обоих участников процесса. Именно так строили свои взаимоотношения с учениками выдающиеся педагоги во все времена» [10].

Однако Б.А. Сазонов считает, что эффективность аудиторной индивидуальной работы студентов, предусматривающей возможность непосредственного сотрудничества студента с преподавателем, оказалась не очень высокой. Основной причиной этого, по его мнению, является «низкая осведомлённость наших методистов и преподавателей о возможностях и преимуществах индивидуально ориентированной организации обучения» [2].

На наш взгляд, не менее значимой причиной является и низкая готовность студентов к реализации повышенного объёма самостоятельной работы, низкая заинтересованность их в хорошей учёбе. Ведь ожидать от «инертных, безынициативных» студентов творческой работы вряд ли возможно. Именно для этих студентов характерна низкая посещаемость контролируемой преподавателем аудиторной СРС. Они даже не скрывают, что не посещают занятия потому, что «своевременно не выполняют индивидуальные задания, поэтому и избегают встреч с преподавателем» [7].

Это не случайно. Ю.С. Дорохин [9] справедливо отмечает, что индивидуализация СРС вызывает «повышенную трудоемкость научно-педагогических работников, т.к. требуется более тщательная работа в плане организации и сопровождения индивидуализированной СРС». Соглашаясь с этим, от себя добавим, что реализация такого подхода требует радикальных изменений в планировании учебной нагрузки НПП.

Так же считают авторы монографии [11, с.8], утверждая, что «Никакая технология не может заменить живого, эмоционального человеческого общения. Любая педагогическая технология, её разработка и применение требуют высочайшей творческой активности педагога и учащихся. Активность обучаемых проявляется в возрастающей само-

стоятельности, в осуществлении на основе технологического инструментария взаимобучения».

Список литературы

1. Бурлакова Т.В. Индивидуализация подготовки студента как педагогическое явление. // Высшее образование сегодня. 2007. № 9. С. 43 – 45.
2. Сазонов Б.А. Организация образовательного процесса: возможности индивидуализации обучения // Высшее образование в России. 2020. Т. 29. № 6. С. 35–50.
3. Петрунева Р.М., Васильева В.Д., Дулина Н.В. Проблемы учебно-инженерного проектирования в современной практике технического вуза // Сибирский педагогический журнал. 2010. № 9. С. 70-76.
4. Цыцора В.Я., Лукиенко Л.В., Каменский М.Н.. Возможности и способы индивидуализации учебной деятельности студентов в процессе курсового проектирования. // Известия Тульского государственного университета. Педагогика. 2022. № 2. С. 56-60.
5. Кизим Н.Ф., Цыцора В.Я. Инновации в курсовом проектировании // Высшее образование в России. 2009. № 12. С. 90–94.
6. Куликова Е.В. Педагогическое сопровождение научно-исследовательской работы студентов педвузов в процессе выполнения курсовой работы с использованием облачных технологий. // Поволжский педагогический вестник. 2014. № 4 (5). С. 22-25.
7. Цыцора В.Я., Кизим Н.Ф., Лукиенко Л.В. Организация учебно-воспитательного процесса в современном вузе / ГОУ ВПО РХТУ им. Д.И. Менделеева, Новомосковский институт. Новомосковск, 2010. 146 с.
8. Цыцора В.Я., Кизим Н.Ф. Индивидуализация внеаудиторной самостоятельной работы как фактор творческой учебной деятельности студента. // Высшее образование сегодня. 2011. №2. С. 73 – 75.
9. Дорохин Ю.С. Индивидуализация самостоятельной работы будущих учителей технологии как инструмент повышения качества их профессиональной подготовки. // Педагогика. Вопросы теории и практики. 2021. Т. 6. № 6, с. 1035-1044.
10. Смирнов С.Д. Педагогика и психология высшего образования: от деятельности к личности. – М.: Аспект Пресс, 1995. – 271 с.
11. Современные образовательные технологии: монография. Книга 4 / Е.Г. Гравицкая, В.А. Даниленкова, Ю.В. Дулепова и др. – Новосибирск: Издательство ЦРНС, 2016. – 182 с.

УДК 378.147

**ФОРМИРОВАНИЕ ПРОФЕССИОНАЛЬНЫХ КОМПЕТЕНЦИЙ
И ПРАКТИЧЕСКИХ НАВЫКОВ АНАЛИТИЧЕСКОГО
ЭКСПЕРИМЕНТА С УЧЕТОМ СТАНДАРТОВ WORLDSKILLS**

Ускова Е.Н., Окина Е.В.

Национальный исследовательский Мордовский государственный
университет им. Н.П. Огарёва
uskova-en@yandex.ru

Обобщены результаты исследования влияния участия студентов специальности 04.05.01 Фундаментальная и прикладная химия в вузовском чемпионате WorldSkills на формирование профессиональных компетенций специалиста по профилю подготовки Аналитическая химия.

Ключевые слова: аналитическая химия, профессиональные компетенции, аналитический эксперимент, стандарты WorldSkills, лабораторный химический анализ.

**DEVELOPMENT OF PROFESSIONAL COMPETENCES
AND PRACTICAL SKILLS OF ANALYTICAL EXPERIMENT
IN CONSIDERATION OF WORLDSKILLS STANDARDS**

Uskova E.N., Okina E.V.

Ogarev Mordovia State Univesity

The results of a study of the influence of the participation of students of the specialty 04.05.01 Fundamental and Applied Chemistry in the WorldSkills University Championship on the formation of professional competencies of a specialist in the Analytical Chemistry profile are summarized.

Keywords: Analytical chemistry, professional competencies, analytical experiment, WorldSkills standards, laboratory chemical analysis.

Вызовы современной действительности требуют значительного повышения качества подготовки специалистов высокой квалификации для базовых направлений развития отечественной экономики. Особое место среди специалистов широкого профиля занимают химики-аналитики. Усложнение технологических процессов на предприятиях, увеличение количества производств полного цикла, использование инновационных технологий требует от специалистов-химиков глубоких знаний и умений в плане организации, проведении и интерпретации результатов аналитического эксперимента. Работа высококвалифицированного специалиста в области аналитической химии является основой для обеспечения качества производимой продукции во многих

отраслях промышленности. Химический анализ необходим для контроля соответствия свойств входного сырья, промежуточных продуктов технологического процесса и готовой продукции нормативным документам, регламентирующим качество выпускаемой продукции на всех этапах производства.

В структуре подготовки химиков на базе химического отделения института физики и химии ФГБОУ ВО «Национальный исследовательский Мордовский государственный университет им. Н.П. Огарёва» сохранена специальность 04.05.01 Фундаментальная и прикладная химия, что позволяет осуществлять подготовку высококвалифицированных кадров для потребностей Республики Мордовия и, в целом, для предприятий России. По сравнению с уровнем подготовки бакалавров по аналогичному профилю студенты, получившие образование по программе специалитета обладают более глубокими знаниями, умениями и навыками, позволяющими им быстро и успешно пройти этап адаптации на начальном этапе профессиональной деятельности. Выпускники специальности Фундаментальная и прикладная химия профиля подготовки Аналитическая химия наиболее востребованы работодателями предприятий и организаций Республики Мордовия. Важное внимание в процессе обучения занимает формирование навыков проведения высокотехнологичного аналитического эксперимента, а также обработки и интерпретации результатов аналитических определений. Объем и сложность выполняемых исследований зависят от характера поставленных работодателем задач.

Подготовка специалистов подразумевает не только формирование комплекса теоретических знаний, но и обучение навыкам проведения лабораторных анализов, испытаний, измерений, направленных на определение качественного и количественного химического состава вещества, обработкой полученных данных, оформлением результатов анализов и других видов лабораторных работ в соответствии с требованиями различных видов нормативной документации, используемой в химическом анализе.

В процессе преподавания дисциплины Аналитическая химия, являющейся базовой в формировании профессионального мировоззрения специалиста-аналитика, было замечено, что в ходе выполнения работ лабораторного практикума наблюдается определенная отстраненность тематики выполняемых работ от реалий рутинного аналитического эксперимента, сниженная мотивация студентов на получение точных и надежных результатов в выполняемых лабораторных работах. В связи с этим было изменено наполнение практической части курса Аналитической химии, что выразилось в увеличении в лабораторном практикуме заданий практической направленности, их персонификации, изменении формы отчетности на наиболее приближенную к стандартным протоколам анализа. В этом случае отчет по выполняемым студентами лабора-

торным работам представляется в виде протокола анализа, включающего как правильное представление полученных экспериментальных данных с заданной степенью точности, так и блок статистической обработки результатов анализа, расход реагентов для аналитического эксперимента. Описание методик лабораторного практикума [1,2] адаптировано к форме различных видов нормативной документации (ГОСТы, технические регламенты, фармакопейные статьи и т.п.). В отчет по лабораторной работе включается также три практических вопроса, направленных на формирование навыков аналитических расчетов (расчет навесок анализируемого объекта для проведения аналитического цикла и единичного определения, расчет объема стандартного раствора при проведении титрования), расчеты при приготовлении реагентов с заданной концентрацией действующего вещества, расчеты результатов аналитических определений. Одним из видов контрольных точек является онлайн тестирование по изучаемым темам, для проведения которого используются зарегистрированные базы данных [3], на основе которых сформирован банк тестовых заданий, размещенных в электронной информационно-образовательной среде ФГБОУ ВО «МГУ им. Н.П. Огарёва». В рейтинг-план дисциплины Аналитическая химия включена курсовая работа, причем в последние годы предлагаемая тематика данной формы контактной работы все более ориентируется на получение и закрепление практических навыков анализа реальных объектов различных типов: пищевые продукты, лекарственные препараты, растительное сырье, горные породы, сплавы и т.п.

Выработка навыков аналитического эксперимента параллельно с курсом аналитической химии производится и в ходе подготовки и выполнения заданий Вузовского этапа чемпионата по стандартам WorldSkills по компетенции Лабораторный химический анализ, который проходит базе кафедры неорганической и аналитической химии МГУ им. Н.П. Огарёва в течение пяти лет. Компетенция Лабораторный химический анализ применима во многих отраслях химической промышленности: в фармацевтическом производстве, нефтяной, газовой и продовольственных отраслях. Знания и умения, полученные студентами, обучающимися по специальности Фундаментальная и прикладная химия, в процессе подготовки и участия в чемпионате WorldSkills по компетенции «Лабораторный химический анализ», позволяют им сформировать комплекс профессиональных компетенций, направленных на подготовку высококвалифицированного химика-аналитика. В связи с этим, обучение студентов специальности «Фундаментальная и прикладная химия» по дисциплине Аналитическая химия осуществляется с учетом стандартов WorldSkills [4].

В частности, в ходе прохождения курса «Аналитическая химия» студенты овладевают навыками Hardskills, которые легко определяют количественно и могут быть наглядно продемонстрированы. К ним

относятся овладение теоретическим материалом по современным методам количественного анализа, умение определять оптимальные средства и методы анализа, а также опыт эксплуатации базового лабораторного оборудования. Студенты учатся составлять и реализовать алгоритм выполнения аналитического исследования, приготавливать необходимые реактивы для проведения анализа, проводить расчеты.

Особое внимание уделяется навыкам Softskills, которые определяются индивидуальными качествами, приобретаемыми с личным опытом: аккуратность, ответственность, грамотность, аналитический склад ума, стрессоустойчивость. Будущие аналитики должны уметь действовать логически и систематически, соблюдая санитарно-гигиенические требования и нормы охраны труда.

С учетом требований WorldSkills прохождение лабораторного практикума по дисциплине Аналитическая химия осуществляется в соответствии с основными умениями и навыками: соблюдение принципов безопасной работы с химическими реактивами и химической посудой, грамотное обращение с современным лабораторным оборудованием; знание принципов планирования эксперимента, способов выстраивания эффективной работы и распределения рабочего времени; умение подбирать оптимальные средства и методы анализа природных, фармацевтических и промышленных материалов, позволяющие эффективно выполнять поставленные задачи в сфере химического анализа; знание правил отбора проб и образцов для проведения анализа химическими и физико-химическими методами; умение анализировать и применять техническую документацию, необходимую для проведения анализа. В ходе выполнения анализа студенты заполняют соответствующие формы отчетов, обучаясь правильно оформлять полученные результаты, проводить расчеты заданных величин и математическую обработку результатов проведенных анализов; аккуратно вести записи в отчете, четко и однозначно формулировать выводы о приемлемости результатов, правильно указывать размерность всех физических величин.

Особое внимание уделяется принципам установки и проверки концентрации растворов, эффективным способам расчета всех видов концентрации веществ в растворе, поправочных коэффициентов; переводу концентрации из одного вида в другие.

С каждым годом возрастает доля студентов специальности Фундаментальная и прикладная химия, принимающих активное участие в выполнении конкурсных модулей чемпионата WorldSkills, за прошедшие пять лет она возросла от 15 до 30% контингента обучающихся. При выполнении конкурсных модулей чемпионата WorldSkills конкурсанты должны владеть различными методами количественного анализа, указанными в задании: титриметрический, фотометрический, потенциометрический, кондуктометрический, рефрактометрический,

хроматографический анализ, поэтому при прохождении курса аналитической химии лабораторный практикум строится на изучении всех выше перечисленных методов.

Участие в соревнованиях раскрывает потенциал участников по выбору стратегии проведения аналитического эксперимента, по выполнению анализа различных объектов и обработки результатов. По итогам чемпионата экспертами подводятся итоги, анализируются результаты конкурсных дней с выявлением слабых сторон конкурсантов при проведении основных этапов эксперимента с целью дальнейшей корректировки.

Позитивными изменениями в сочетании изучения аналитической химии и выполнением практических заданий конкурсных заданий являются, прежде всего, формирование повышенной персональной ответственности за результаты проведенного аналитического эксперимента, навыков профессиональной деятельности в условиях стресса, внимательном отношении к методическим мелочам, обуславливающим качество аналитического эксперимента.

Список литературы

1. Химические методы анализа: учебно-методическое пособие и лаб. журн. к практикуму по аналитической химии. Часть 1. Базовый блок /Е.Н. Ускова, Е.В. Окина, А.А. Седова и др. - Саранск: Изд-во Мордов. ун-та, 2018. – 120 с.
2. Физико-химические методы анализа : учеб.-метод. пособие и лаб. журн. к практикуму по аналит. химии [Электронный ресурс] / авт.-сост.: Е. Н. Ускова, Е. В. Окина, Ю. И. Магюшкина [и др.]. – Саранск : Изд-во Мордов. ун-та, 2021.
3. Ускова Е. Н. Тестовые задания для контроля текущей успеваемости и промежуточной аттестации по дисциплине «Аналитическая химия» //ФГБОУ ВО «Национальный исследовательский Мордовский государственный университет им. Н. П. Огарёва». – Саранск, 2021 г. – Объем: 1,3 МБ. Свидетельство о регистрации базы данных № 2021621638 от 08 августа 2021г. (Роспатент).
4. <https://nationalteam.worldskills.ru/skills/laboratoryy-khimicheskiy-analiz/>

**ИЗУЧЕНИЕ НАУЧНОГО НАСЛЕДИЯ
И ГРАЖДАНСКОГО ПОДВИГА АКАДЕМИКА
В. А. ЛЕГАСОВА В ПРОЦЕССЕ ПОДГОТОВКИ
ИНЖЕНЕРОВ ХИМИКОВ-ТЕХНОЛОГОВ**

Ермаков Д.С., Жиркова Ю.Н., Журавлев В.И.

Новомосковский институт РХТУ им. Д. И. Менделеева
f_chemistry_technology@nirhtu.ru

Представлены предыстория, основное содержание и перспективы проекта «Легасовская лекция», предусматривающего проведение учебно-воспитательных мероприятий в учреждениях среднего и высшего профессионального образования, осуществляющих подготовку кадров в области химической технологии. В рамках мероприятий студенты знакомятся с гражданским подвигом и научным наследием Героя Российской Федерации, доктора химических наук, профессора, академика АН СССР Валерия Алексеевича Легасова, принимавшего непосредственное участие в ликвидации последствий аварии на Чернобыльской АЭС и заложившего научно-методологические основы концепции техносферной безопасности.

Ключевые слова: В.А. Легасов, Новомосковский институт Российского химико-технологического университета им. Д. И. Менделеева, Легасовские чтения, Легасовская лекция, безопасность.

**THE STUDY OF THE SCIENTIFIC HERITAGE AND CIVIL FEAT
OF ACADEMICIAN V. A. LEGASOV IN THE PROCESS OF
TRAINING CHEMICAL ENGINEERS-TECHNOLOGISTS**

Ermakov D.S., Zhirkova Yu.N., Zhuravlev V.I.

Novomoskovsk Institute of D. Mendeleev University
of Chemical Technology of Russia

The background, the main content and prospects of the V. A. Legasov Lecture project, which provides for educational activities in institutions of secondary and higher vocational education that train personnel in the field of chemical technology, are presented. Within the framework of the events, students get acquainted with the civil feat and scientific heritage of the Hero of the Russian Federation, Doctor of Chemical Sciences, Professor, Academician of the USSR Academy of Sciences Valery Alekseevich Legasov, who took a direct part in the elimination of the consequences of the Chernobyl accident and laid the scientific and methodological foundations of the concept of technosphere safety.

Keywords: V.A. Legasov, Novomoskovskiy Institute of D. I. Mendeleev Russian University of Chemical Technology, Legasov readings, Legasov lecture, safety.

Традиция увековечения памяти Героя Российской Федерации, уроженца и почётного гражданина Тульской области, академика Академии наук СССР Валерия Алексеевича Легасова, в том числе проведения Легасовских чтений-встреч [1], зародилась в Туле. В настоящее время к ней присоединился и Новомосковск, в частности, Новомосковский институт (филиал) Российского химико-технологического университета им. Д. И. Менделеева (НИ РХТУ).

Во-первых, В.А. Легасов, как известно, был выпускником физико-химического инженерного факультета нашего университета 1961 г. (в то время – Московский химико-технологический институт им. Д.И. Менделеева). Во-вторых, в 1984 г. В.А. Легасов посетил Новомосковск, в частности, НПО «Азот», в составе делегации Московского государственного университета им. М. В. Ломоносова. Одним из пунктов программы визита была организация производственной практики студентов кафедры химической технологии [2].

12 мая 2016 г. в НИ РХТУ им. Д.И. Менделеева состоялась межрегиональная научно-практическая конференция «Уроки академика В.А. Легасова: проблемы экологии, безопасности, гуманитаризации», посвящённая 30-летию Чернобыльской аварии и приуроченная ко Дню экологического образования [3].

11 сентября 2018 г. на VII Легасовских чтениях в Тульской торгово-промышленной палате [4], было принято решение об увековечении памяти В.А. Легасова в Новомосковске, а именно: оформить экспозицию, посвящённую академику В.А. Легасову в НИ РХТУ им. Д.И. Менделеева (срок 2019 г.), провести торжественное мероприятие по открытию бюста академика В.А. Легасову в НИ РХТУ им. Д.И. Менделеева (срок 2019 г.) [5].

20 марта 2019 г. в НИ РХТУ им. Д.И. Менделеева прошли Легасовские встречи-чтения, приуроченные к 60-летию института [6]. Чтениям предшествовало торжественное открытие бюста В. А. Легасова, которое провёл директор НИ РХТУ им. Д.И. Менделеева В.Л. Первухин. Бюст расположен перед входом в институтскую библиотеку, там же размещен стенд с информацией об академике [7].

Ещё одна причина имеет не столько историко-мемориальный, сколько социально-педагогический характер. Академик В.А. Легасов – автор концепции безопасности ядерных реакторов [8] и в целом новой методологии обеспечения безопасности [9]. По его мнению, совершен-

ствование техносферы должно обеспечить комфортное и безопасное процветание человечества [10].

К концу 1970-х гг. мировое сообщество пришло к пониманию вероятностного характера реальной действительности, где всегда остаётся элемент случайности. Невозможность создания «абсолютно» безопасной технологии привела к необходимости разработки концепции «приемлемого» риска, а также переориентации системы контроля за воздействием опасных техногенных факторов на ответную реакцию человека на возникающие проблемы окружающей его среды. В.А. Легасов подчёркивал глубокую озабоченность возрастающей опасностью для человека и биосферы со стороны техногенных систем и ещё до Чернобыльской катастрофы выступал инициатором проведения развёрнутых исследований в области промышленной безопасности [11].

Анализ техногенных рисков, осмысление глобальных проблем безопасности цивилизации позволили В.А. Легасову предвидеть пути развития мирового сообщества [12]. В 1987 г. он формулирует приоритеты, объединяемые общим термином «безопасность» [13]:

- безопасность как выживаемость, недопущение любой ценой военной конфронтации;
- безопасность от возможности экономически нерентабельного ведения народного хозяйства;
- безопасность от возможного ухода в сторону от намеченного курса;
- безопасность от разжигания любых форм межнациональной или религиозной вражды и обособленности.

Основу современной концепции обеспечения безопасности составляют следующие принципы:

- формирование новых целей, связанных с улучшением здоровья человека, общества в целом, качества окружающей среды;
- разработка методов оценки факторов риска и опасностей;
- разработка методов количественной оценки безопасности по состоянию здоровья человека и качеству среды обитания.

Значительное внимание В. А. Легасов уделял не только теории, но и практике подготовки инженерных кадров, в том числе в области безопасности. По его мнению, химико-технологическая культура должна охватывать все отрасли промышленности [14]. В пятилетний период заведования кафедрой радиохимии и химической технологии в Московском государственном университете им. М.В. Ломоносова он внёс серьёзные изменения в содержание лекций и семинаров, программу производственной практики. Описательная дисциплина «Ох-

рана природы» была превращена в современный учебный курс «Техногенные системы и экологический риск». Именно в этот период В.А. Легасов посетил г. Новомосковск, производственное объединение «Азот». Предприятие было выбрано в качестве площадки для отработки инновационных подходов в подготовке химиков-технологов не случайно – новомосковский «Азот» был одним из крупнейших химических предприятий страны, с современными технологиями и высококвалифицированными кадрами [15].

При этом «Образование должно стать настолько фундаментальным, чтобы выпускник вуза мог сориентироваться в любой специальной области знания, на основе базовых дисциплин: физики, химии, математики и экономики. Необходимо введение связывающих курсов по общим проблемам: “Проблема транспорта”, “Проблемы материалов”, “Проблемы безопасности” [2, с. 370]. Таким образом, опередив время, В.А. Легасов обосновал необходимость обязательного обучения населения, в том числе учащихся и студентов образовательных учреждений всех типов и видов безопасности жизнедеятельности, которое через не-сколько было установлено федеральными законами Российской Федерации от 19.12.1991 г. № 2060-1 «Об охране окружающей природной среды», от 17.07.1999 г. № 181-ФЗ «Об основах охраны труда в Российской Федерации», от 12.02.1998 г. № 28-ФЗ «О гражданской обороне», от 21.12.1994 г. № 68-ФЗ «О защите населения и территорий от чрезвычайных ситуаций природного и техногенного характера» (вопросы экологической безопасности, охраны труда, защиты в чрезвычайных ситуациях).

Поскольку дисциплина «Безопасность жизнедеятельности» (БЖД) является обязательной для изучения всеми студентами (в том числе в НИ РХТУ им. Д.И. Менделеева), изучение научного наследия академика В.А. Легасова в процессе подготовки инженерных кадров может быть реализовано в виде проекта «Легасовская лекция» – открывать новый учебный год лекцией, посвящённой жизни и деятельности академика-менделеевца В.А. Легасова, его научному наследию в области техносферной безопасности и устойчивого развития. Основное содержание лекции:

- жизнь и деятельность Героя Российской Федерации, почётного гражданина Тульской области академика АН СССР В.А. Легасова;
 - В.А. Легасов – менделеевец;
 - техногенные риски, концепция приемлемого риска;
 - техносферная безопасность;
 - концепция устойчивого развития, цели устойчивого развития.
- Первая Легасовская лекция о научно-методологическом обеспече-

ние техносферной безопасности была прочитана в НИ РХТУ им. Д.И. Менделеева 1 сентября 2021 г., в 85-ю годовщину со дня рождения В.А. Легасова, деканом химико-технологического факультета канд. хим. наук, доц. В. И. Журавлёвым. Инициатива была представлена на IX Легасовских чтениях-встречах, посвящённых 85-летию со дня рождения В.А. Легасова (Тульский государственный университет, г. Тула, 24.09.2021 г.), и получила одобрение [16]. Вторая Легасовская лекция, прочитанная д-ром пед. наук, канд. хим. наук, ведущим научным сотрудником, профессором Д.С. Ермаковым 2 сентября 2022 г., была посвящена гражданскому подвигу В.А. Легасова по ликвидации последствий аварии на Чернобыльской АЭС.

Проект будет продолжен. Приглашаем присоединиться учреждения среднего и высшего профессионального образования, в которых ведётся подготовка кадров в области химической технологии.

Список литературы

1. Традиция «Легасовских чтений» (30.04.2020). URL: <https://news.myseldon.com/ru/news/index/228819207>.
2. Легасова М. М. Академик Валерий Алексеевич Легасов. М. : Спектр, 2014. 400 с.
3. Дело Легасова живет (20.05.2016). URL: <https://xne1abcgakjmf3afc5c8g.xnp1ai/communication/forums/science/delo-legasova-zhivet>.
4. В Тульской ТПП прошли VII Легасовские чтения (11.09.2018). URL: <https://tula.tpprf.ru/ru/news/267629>.
5. VII Легасовские чтения (13.09.2018). URL: <https://kobranet.ru/index.php/novosti/468-vii-legasovskie-chteniya>.
6. В Новомосковске прошли «Легасовские чтения-2019» (20.03.2019). URL: <https://tula.tpprf.ru/ru/news/296587>.
7. В среду в Новомосковском институте РХТУ прошли «Легасовские чтения 2019» (25.03.2019). URL: <https://www.nirhtu.ru/news/3269-v-sredu-v-novomoskovskom-institute-rkhtu-proshli-legasovskie-chteniya-2019.html>.
8. Легасов В. А., Новиков В. М. Безопасность и эффективность ядерной энергетики: критерии, пути совершенствования. М. : ЦНИИ информ. и техн.-экон. исслед. по атом. науке и технике, 1987. 13 с.
9. Легасов В. А. Проблемы безопасного развития техносферы // Коммунист. 1987. № 8. С. 92–101.
10. Легасов В. А. Химия. Энергетика. Безопасность. М. : Наука, 2007. 412 с.
11. Легасова М. М. Крутые перевалы // Проблемы анализа риска. 2005. Т. 32. № 2. С. 159–166.

12. Легасова М. М. В. А. Легасов – учёный, гражданин мира // Академик В. А. Легасов. Жизнь во благо будущего. М.-Тула : Аквариус, 2020. С. 9–13.
13. Легасов В. А. Из сегодня – в завтра // Правда. 05.10.1987. № 219.
14. Зволинский В. П., Устынчук Ю. А., Мелконян Р. Г. Принципы академика В. А. Легасова в области техносферной безопасности // Академик В. А. Легасов. Жизнь во благо будущего. М.-Тула : Аквариус, 2020. С. 26–46.
15. Богомолов В. А. В. А. Легасов и развитие химической отрасли // Академик В. А. Легасов. Жизнь во благо будущего. М.-Тула : Аквариус, 2020. С. 80–83.
16. IX Легасовские чтения-встречи (27.09.2021). URL: <https://www.nirhtu.ru/news/3963-ix-legasovskie-chteniya-vstrechi.html>.

УДК 378.147.88: 66.02

**ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ПОСОБИЯ
С ИННОВАЦИОННЫМИ ЭЛЕМЕНТАМИ ПРИ ИЗУЧЕНИИ
ПРОЦЕССОВ И АППАРАТОВ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ**

Калишук Д.Г., Саевич Н.П., Вилькоцкий А.И.

Белорусский государственный технологический университет,
г. Минск, Республика Беларусь
dkadima15@gmail.com

Приведена информация о учебно-методической работе по процессам и аппаратам химической технологии со студентами-заочниками в Белорусском государственном технологическом университете. Указаны недостатки ранее использованных методических разработок по данной дисциплине для студентов факультета заочного образования. Описано содержание нового учебно-методического пособия по процессам и аппаратам химической технологии с указанием его инновационных особенностей. Дан анализ использования пособия в учебном процессе с указанием положительных факторов и недостатков.

Ключевые слова: пособие, процессы и аппараты, химическая технология, студент, заочное образование, контрольная работа, инновационный элемент, описание алгоритма.

**THE USE OF THE HANDBOOK
WITH INNOVATIVE ELEMENTS IN THE STUDY OF PROCESSES
AND EQUIPMENT IN CHEMICAL TECHNOLOGY**

Kalishuk D.G., Saevitch N.P., Vilkocki A.I.

Belarusian State Technological University, Minsk, Republic of Belarus

The information about the educational and methodical work with correspondence students of the Processes and Equipment of Chemical Technology at the Belarusian State Technological University is given. The disadvantages of the previously used methodological developments in this discipline for the correspondence students are indicated. The contents of a new training and methodological textbook on the processes and devices of chemical technology with the indication of its innovative features is described. The analysis of the use of manual in the educational process with the pointing out of the positive factors and shortcomings.

Keywords: textbook, processes and apparatuses, chemical technology, student, extramural education, control work, innovative element, description of the algorithm.

Дисциплина «Процессы и аппараты химической технологии (ПиАХТ)» входит в цикл общепрофессиональных и специальных дисциплин и изучается в Белорусском государственном технологическом университете (БГТУ) студентами химико-технологических специальностей факультетов химической технологии и техники, технологии органических веществ и заочного образования. При подготовке инженеров-химиков-технологов и инженеров-химиков-экологов изучение дисциплины позволяет приобрести знания в области процессов и аппаратов, общих при производстве и переработке различных химических продуктов, материалов и веществ. В ходе изучения процессов и аппаратов химической технологии студенты овладевают вопросами их фундаментальной теории и практической реализации, методами их расчетов, проектирования, исследования, моделирования и анализа.

Особое место в изучении студентами дисциплины уделяется практическим занятиям. Общеизвестно, что решение конкретных задач способствует успешному освоению методов расчета процессов и аппаратов, умению применять теоретические закономерности в инженерной практике. Для студентов-заочников данный вид занятий долгое время был связан с выполнением нескольких контрольных работ.

Печатные методические разработки для выполнения контрольных работ, использованные на кафедре процессов и аппаратов химических производств БГТУ до 2011 года имели небольшой объем. Они включали краткие методические указания по выбору задания, выполнению и оформлению контрольных работ, а также условия контрольных задач в соответствии с содержанием основных разделов курса ПиАХТ. При этом общее количество задач не превышало тридцати. Условия задач имели всего 10 вариантов исходных данных, что существенно сужало вариативность контрольных заданий.

Ограничение объемов методических указаний и учебно-методических пособий не позволяло включить в их состав вспомогательные материалы (специальный методический, теоретический, справочный и др.), необходимые для решения контрольных задач при минимальном применении дополнительной литературы. Поэтому студентам-заочникам при выполнении контрольных работ преподаватели рекомендовали придерживаться следующего порядка действий:

- изучить теоретические основы явлений, процессов и аппаратов, соответствующие условиям контрольных задач, воспользовавшись для этого одним из учебников, например [1–3];
- при необходимости внимательно ознакомиться с соответствующими условиям задач конструкциями аппаратов и установок, принци-

пом их действия (информация такого рода имеется в учебниках и пособиях по ПиАХТ);

– внимательно проанализировать условия задач, четко уяснить при этом, какие величины заданы, значения каких величин необходимо рассчитать, а также какие величины следует определить как справочные, используя одно из пособий по ПиАХТ, например, [4];

– для закрепления усвоения материала и правильного выполнения в последующем контрольных задач следует изучить примеры решения типовых задач, которые приведены в пособиях.

С целью оптимизации учебной работы студентов заочной формы обучения и устранения недостатков ранее изданных методических разработок на кафедре процессов и аппаратов химических производств было подготовлено и издано в БГТУ учебно-методическое пособие [5]. Оно является руководством для выполнения контрольных работ по дисциплине ПиАХТ студентами факультета заочного образования химико-технологических специальностей. При написании указанного пособия выполнялась задача максимально облегчить работу студентов при самостоятельном выполнении ими контрольных работ, и авторами был использован ряд методических инноваций.

Структура данной учебно-методической разработки следующая.

В первой главе изложены содержание и программа дисциплины ПиАХТ с описанием ее учебного плана.

Во второй главе содержатся методические рекомендации по самостоятельному изучению учебного материала со ссылкой на основные учебники и пособия по дисциплине.

В третьей главе студенту предлагаются методические указания и рекомендации к выполнению контрольных заданий (содержание контрольных заданий, указания по выбору задания и варианта исходных данных, требования к оформлению контрольных работ и порядок представления их на рецензирование).

В четвертой главе, содержащей 21 подраздел, в сжатом виде, но в то же время в достаточном объеме представлены определения и расчетные зависимости для решения задач. Эта глава является важнейшей, поэтому она имеет наибольший из всех объем (более 110 страниц). В ней также изложены пояснения к сложным для студенческого восприятия вопросам.

В пятой и шестой главах содержатся задачи к контрольным работам № 1 и № 2 соответственно. В каждой из этих глав – по 75 задач, каждая задача имеет 100 вариантов исходных данных. При этом условия почти всех задач включают расчетную схему соответствующего аппарата, устройства или установки.

В седьмой главе в виде описания алгоритмов решения к каждой из контрольных задач изложены методические указания и рекомендации к их практическому выполнению. Ни в одном из известных авторам учебников и пособий аналогичный методический материал не содержится.

Пример условия задачи и описания алгоритма ее решения из разработанного авторами статьи пособия приведен ниже.

Задача 21

По межтрубному пространству теплообменника типа «труба в трубе» (рис. 1) движется газ, имеющий среднюю температуру t и абсолютное давление P . Кожуховая труба теплообменника имеет наружный диаметр D , внутренняя – d . Толщины стенок труб: кожуховой – δ_k , внутренней – δ_v . Средняя скорость газа в межтрубном пространстве w_m .

Определить:

- 1) объемный расход газа, приведенный к нормальным условиям;
- 2) режим движения этого же газа во внутренней трубе теплообменника при тех же, что и в межтрубном пространстве, массовом расходе, средних температуре и давлении.

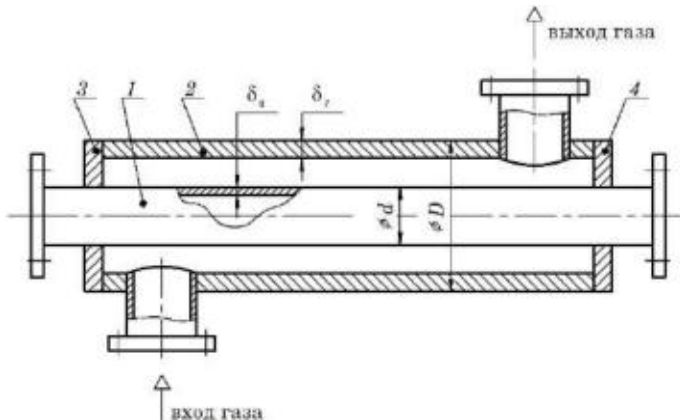


Рис. 1. Схема движения газа в межтрубном и трубном пространствах теплообменника «труба в трубе»:
1 – внутренняя труба; 2 – кожуховая труба; 3 и 4 – кольцевые заглушки

Исходные данные по последней цифре учебного шифра выбирают из табл.1, по предпоследней цифре – из табл.2.

Таблица 1. Исходные данные для расчета

Показатель	Вариант									
	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Газ	Метан	Этан	Пропан	Пропилен	Аммиак	Моноксид углерода	Диоксид углерода	Азот	Диоксид серы	Воздух
P , кПа	600	350	200	250	700	400	450	500	150	550
D , мм	89	76	63	57	76	63	108	108	89	133
d , мм	38	32	28	25	38	25	57	63	45	76
$w_{вз}$, м/с	3,8	4,5	4,8	4,7	3,7	4,4	4,2	4,1	4,9	3,9

Таблица 2. Исходные данные для расчета

Показатель	Вариант									
	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
t_c , °С	60	70	80	90	100	110	120	130	140	150
$\delta_{кв}$, мм	3,0	3,0	3,0	3,5	3,5	3,5	3,5	4,0	4,0	4,0
$\delta_{вз}$, мм	2,0	2,5	3,0	2,0	2,5	3,0	2,0	2,5	3,0	2,5

Описание алгоритма решения задачи 21. Последовательно выполняются следующие действия: определение (расчет) молярной массы газа; расчет плотности газа при средних давлении и температуре; определение динамической вязкости газа при средней температуре; расчет внутренних диаметров кожуховой и внутренней трубы; расчет площади поперечного сечения кольцевого межтрубного пространства; расчет площади поперечного сечения внутренней трубы; расчет объемного расхода газа при средних давлении и температуре; расчет объемного расхода газа при нормальных условиях; расчет скорости газа во внутренней трубе; расчет числа Рейнольдса при движении газа во внутренней трубе с целью определения режима.

В приложении пособия представлен значительный объем справочного материала. Он полностью покрывает потребности в справочных данных для решения всех контрольных задач.

Пособие также содержит обширный список литературы по курсу ПиАХТ. Подавляющая часть поименованных литературных источников имеются в библиотеке БГТУ и доступны в Интернете.

После выхода учебно-методического пособия из печати оно прошло успешную апробацию при работе со студентами факультета заочного образования БГТУ. В последствии учебные планы для студентов-заочников были изменены и согласно им контрольные работы по

ПиАХТ были упразднены. Однако это не сказалось на актуальности и востребованности пособия в учебном процессе на факультете заочного образования, особенно при проведении занятий в системе дистанционного обучения. Кроме того данное учебно-методическое пособие широко используется преподавателями кафедры процессов и аппаратов химических производств и студентами дневной формы обучения при проведении практических и лабораторных занятий. Используют это пособие студенты и в ходе курсового проектирования на данной кафедре, а также в ходе курсового и дипломного проектирования на выпускающих химико-технологических кафедрах. Этому способствуют следующие факторы:

- наличие в пособии большого количества разнообразных задач, охватывающих материал подавляющей части курса ПиАХТ;
- наличие в условии задач вспомогательных рисунков – расчетных схем, существенно упрощающих понимание условия задачи и способствуют успешному ее решению;
- многовариантность исходных данных всех задач пособия, что позволяет при проведении практических занятий обеспечить каждого студента учебной группы индивидуальным заданием;
- наличие фундаментальной теоретической четвертой главы (материал ее позволяет получить требуемые для решения задач знания без привлечения дополнительной литературы);
- описание алгоритмов решения всех контрольных задач;
- обширный справочный материал.

Совокупность указанного выше позволяет сделать выводы: реализованные в пособии структура и содержание оказались удачными, их можно рекомендовать к использованию при подготовке и издании учебных пособий для практических занятий в ВУЗах для различных форм обучения, а также для самостоятельного изучения дисциплины.

При использовании пособия были выявлены и некоторые его недостатки, а именно:

- отсутствие примеров решенных типовых задач;
- большой формат книги.

Указанные недостатки пособия существенно не влияют на эффективность его использования в качестве как основного, так и дополнительного на практических занятиях. Эти недочеты устранимы при последующем переиздании книги.

Учебно-методическое пособие [5] представляет собой комплексную работу: руководство по изучению теоретического материала дисциплины ПиАХТ и сборник контрольных заданий по ней для студентов химико-технологических специальностей. Оно успешно использу-

ется в настоящее время на кафедре процессов и аппаратов химических производств БГТУ. Пособие также получило признание и применяется в учебном процессе в вузах Казахстана и Узбекистана.

Список литературы

1. Касаткин А.Г. Основные процессы и аппараты химической технологии. М.: Альянс, 2004. 751 с.
2. Дытнерский Ю.И. Процессы и аппараты химической технологии: Учебник для вузов. В 2-х кн. М.: Химия, 1995. 399 с. + 368 с.
3. Фролов В.Ф. Лекции по курсу «Процессы и аппараты химической технологии». СПб.: ХИМИЗДАТ, 2008. 608 с.
4. Павлов К.Ф., Романков П.Г., Носков А.А. Примеры и задачи по курсу процессов и аппаратов химической технологии. М.: Альянс, 2007. 576 с.
5. Калишук Д.Г., Саевич Н.П., Вилькоцкий А.И. Процессы и аппараты химической технологии: учеб.-метод. пособие для студентов специальностей 1-48 01 01, 1-48 01 02, 1-48 01 04, 1-48 02 01. Минск: БГТУ, 2011. 426 с.

УДК 378.14

ПРОБЛЕМЫ ФОРМИРОВАНИЯ ГОТОВНОСТИ СТУДЕНТОВ К САМООБРАЗОВАНИЮ

Цыцора В.Я., Каменский М.Н.

Новомосковский институт РХТУ им. Д.И. Менделеева

tsytsora_vya@mail.ru

Проанализированы сущность понятия «самообразование», раскрыты причины ориентации самостоятельной работы студентов на репродуктивную деятельность и низкой саморегуляции учения студентов, показаны актуальность формирования готовности к самообразовательной деятельности студентов, сформулированы педагогические условия, обеспечивающие ориентацию образовательного процесса на формирование готовности студентов к самообразованию.

Ключевые слова: самообразование, самостоятельная работа студентов, саморегуляция, педагогическое содействие, педагогические условия, курсовое проектирование, индивидуализация, мотивация, активизация.

PROBLEMS OF FORMATION OF STUDENTS' READINESS FOR SELF-EDUCATION

Tsitsora V.Ya., Kamensky M.N.

Novomoskovsk Institute of D. Mendeleev University
of Chemical Technology of Russia

The essence of the concept of "self-education" is analyzed, the reasons for the orientation of students' independent work on reproductive activity and low self-regulation of students' teaching are revealed, the relevance of the formation of readiness for self-educational activity of students is shown, pedagogical conditions are formulated that ensure the orientation of the educational process to the formation of students' readiness for self-education.

Key words: self-education, independent work of students, self-regulation, pedagogical assistance, pedagogical conditions, course design, individualization, motivation, activation.

«Впервые в истории человечества общество столкнулось с ситуацией, когда образование должно подготовить новые поколения людей к жизни в условиях, которых пока нет, к решению задач, которые ещё не сформулированы. Ответ на вопрос, почему дело обстоит именно так, очевиден: то, на что раньше уходило столетия, сегодня происходит за несколько лет» [1].

Гребнев Л.С. [2] выражает озабоченность тем, что растёт неопределённость жизни в целом, в глобальном масштабе. Принцип «делай, как я» здесь уже не может быть основой образования. Оно всё больше становится самообразованием, причём уже в детские и молодые годы.

Готовность к самообразованию в соответствии с Федеральным законом «Об образовании в Российской Федерации» необходимо формировать в вузе, так как в условиях рыночной экономики работодателям нужны специалисты, способные к быстрой адаптации к постоянно меняющимся условиям и видам профессиональной деятельности.

Только выявив сущность термина «самообразование», можно говорить о способах формирования готовности к самообразовательной деятельности студентов. Самообразование рассматривают как целенаправленную познавательную деятельность, управляемую самой личностью; как приобретение систематических знаний в какой-либо области науки, техники, культуры, как образование, приобретаемое в процессе самостоятельной работы без обучения в учебном заведении, как связующее звено между базовым образованием и периодическим повышением квалификации специалистов и т.д. [3].

Мы используем термин «самообразование», сформулированный Кузнецовой И.М. [4], который, на наш взгляд, наиболее полно объёме отражает его сущность. По её мнению, «самообразованием является самостоятельная целенаправленная систематическая познавательная деятельность по расширению знаний, умений и навыков в теории и организации профессиональной деятельности на основе глубоких перспективных внутренних мотивов».

Кузнецова И.М. [4] рассматривает три уровня готовности студентов технических вузов к самообразованию: первый уровень – студенты готовы к копирующей деятельности; второй – к воспроизводящей и третий – к собственно самообразовательной деятельности.

На первом уровне у студентов преобладает внешняя мотивация учения и низкий уровень саморегуляции. Студенты лишь осмысленно подражают, копируют действия и рекомендации преподавателей.

На втором уровне у студентов преобладает внешняя мотивация и средний уровень саморегуляции. Они в состоянии самостоятельно воспроизвести усвоенные совместно с преподавателем профессиональные действия и использовать их в аналогичных условиях.

Только на третьем уровне готовности у студентов присутствует достаточная внутренняя мотивация к самообразованию, а также высокий уровень саморегуляции. Только эти студенты готовы к самообразованию, то есть к творческой деятельности, в ходе которой они будут не только осваивать профессиональные знания, но и создавать новые, формировать умения и навыки самостоятельной работы.

Гнездилова Л.Б. [5] выявила, что: «Большинство выявленных опросом учебных мотивов студентов относятся к группе внешних. Это является сигналом для преподавателей к поиску подходов, направленных на развитие внутренней мотивации студентов, так как именно внутренние мотивы обучения могут рассматриваться в качестве смыслообразующих мотивов учебной деятельности».

Превалирование внешних мотивов действительно является «сигналом для преподавателей», так как оно характерно для репродуктивной деятельности студентов. Репродуктивное учение было характерно для советской высшей школы, целью которой было формирование специалистов под заранее обозначенные ориентиры, ценности и идеалы. Существенных качественных перемен в личности обучающихся при этом не наблюдается. При отсутствии специального соучастия преподавателя в СРС, руководство которой осуществляется опосредованно с помощью традиционных методических указаний, и сейчас характер деятельности студентов остаётся по большей части репродуктивным. Это связано, отчасти и с тем, что в методических пособиях, как правило, отражается лишь специфика конкретных дисциплин, даются лишь предметные методические указания. Такие пособия не ориентируют студентов на «расширение знаний, умений и навыков в теории и организации профессиональной деятельности», мало способствуют формированию готовности к самообразованию. Они широко использовались в советской высшей школе. Это являлось одной из причин того, что в учебном процессе сформировался явный перекокс в сторону самостоятельных работ, выполняемых студентами по готовому алгоритму, нередко формально, без понимания смысла выполняемых операций. Это подтвердил и проведенный нами опрос 106 студентов второго курса [6]. Многие студенты действуют не лучшим образом, не продуктивно. Например, некоторые из них стремятся выполнить задание формально, без ознакомления с соответствующими разделами учебной дисциплины, без «расширения» знаний, пытаются использовать готовые алгоритмы и т.п.

«Пособия должны содержать полную информацию по рациональной организации СРС над предметом, содержать сведения, обеспечивающие реализацию функции управления процессом образования, контроля и самоконтроля самостоятельной работы, способствовать её оптимизации, достижению лучших дидактических результатов. Они должны обеспечивать связь усваиваемых знаний и способов учебной деятельности с будущей профессиональной деятельностью» [7]. Однако, на наш взгляд, учебно-методические разработки должны не заменять, а дополнять «живое» обучение. Это замечание относится и к программированному обучению.

Особо значимы для формирования готовности к самообразованию такие пособия по курсовому проектированию – самому важному и одновременно самому трудоёмкому виду СРС.

Это не случайно. Курсовое проектирование, как правило, предусматривается на старших курсах, является завершающим этапом усвоения соответствующей учебной дисциплины (нескольких дисциплин), а работа студента часто представляет собой квази-профессиональную деятельность. Для выполнения задания студенту требуется самостоятельно применять знания соответствующих учебных дисциплин, работать с различными носителями информации и информационными технологиями, оформлять техническую документацию, публично защищать принятые решения. При этом не только углубляются и систематизируются ключевые знания освоенных дисциплин, но приобретаются новые знания и одновременно формируются умения творческого их применения, то есть формируются важные навыки, без которых невозможно самообразование. Студенты работают в оптимальном для себя темпе. Конечный результат такой работы зависит от самостоятельности работы студента, её осознанности, мотивации, уровня усвоения учебной дисциплины, наличия навыков самостоятельной работы. В связи с этим основное внимание в пособиях по курсовому проектированию необходимо уделять не рекомендациям по отдельным дисциплинам, а формированию обще учебных умений и навыков самостоятельной работы, которые обеспечивают эффективную работу студента над курсовым проектом и формируют готовность студента к самообразованию вне зависимости от специфики учебной дисциплины [7].

Чтобы заниматься самообразованием, студенту надо не просто владеть навыками самостоятельной работы, а владеть ими рефлексивно, т.е. уметь выбирать наиболее эффективные способы учебы, уметь рационально организовать свою работу, самостоятельно контролировать ее результаты. Такими способностями студенты, как правило, не владеют, они используют нерациональные способы учебы, не умеют организовать свою учебу, низка культура умственного труда. К тому же, и в организации СРС имеются серьезные изъяны, поэтому. Это же отмечает и С.Д. Смирнов. «Результаты специальных обследований показывают, что у большинства студентов уровень развития таких интеллектуальных операций, как сравнение, классификация, определение, весьма невысок. Лишь немного более половины студентов повышают показатели интеллектуального развития от первого курса к пятому, и, как правило, такое повышение наблюдается у слабых и средних студентов, а лучшие студенты уходят из вуза с тем же уровнем интеллектуальных способностей, с которыми пришли в вуз» [8].

Чтобы студент формировал способность к самообразованию в процессе усвоения учебной дисциплины, надо знать какой учебный процесс способствует их формированию, надо знать, готовы ли студенты (и не только студенты, но и преподаватели) к такой организации образовательного процесса. Далеко не любая организация образовательного процесса и СРС способствуют формированию готовности к самообразованию. Известно, что в первую очередь развиваются те умения, те качества личности, которые испытывают особую нагрузку в деятельности. Любые новые умения, навыки, в том числе способность к самообразованию передать извне невозможно, студент может сформировать только изнутри, только непосредственно самостоятельно выполняя то, чему учится. Реализовать это студент сможет лишь в том случае, если сложность работы студента соответствует его возможностям, студент осознаёт личностную значимость их формирования, а успешность достижения поставленных целей находится под его постоянным самоконтролем. Иными словами, успешность формирования готовности к самообразованию определяется не только внешними условиями (усваиваемыми знаниями, выполняемыми студентом функциями, влиянием личности преподавателя), а, в первую очередь, усердной работой, целеполаганием, активностью, жизненной позицией самого студента. Задача преподавателя – создать условия для такой работы студента и ориентировать и мотивировать его учебную деятельность на достижение соответствующих целей.

В работе [9] показано, что эффективность формирования учебной деятельности студентов определяется организацией сотрудничества и функциями, которые выполняет студент в «совместной с преподавателем учебной деятельности». Авторы утверждают, что «сама способность учиться – легко осваивать новый опыт – определяется системой социальных отношений и взаимодействий преподавателя и студентов». Именно характер этих отношений и форм взаимодействия определяют тип формируемой учебной деятельности студента – адаптивный, репродуктивный или продуктивный, творческий. Так, при полном управлении студент действует по образцу, проявляет лишь исполнительскую активность. При этом легко достижима одна цель – формирование узко предметных знаний, умений и навыков, но развитие ограничивается лишь скоростью и точностью выполнения приобретаемых навыков. Для формирования самых значимых качеств личности, прежде всего широких обще учебных умений и навыков, творческого мышления, без которых невозможно самообразование, непременно требуется уменьшение доли соучастия преподавателя в совместной учебной деятельности, предоставление студенту большей самостоятельности. Для всестороннего развития личности студента необходимо многообразие форм сотрудничества, взаимодействий и отношений студента с преподавателями, варьирование уровнем управления в за-

висимости от поставленных целей, структуры и этапа усвоения учебного материала. В каждой новой ситуации студент будет выполнять новые функции, и, следовательно, будет формировать новые умения и способности. Преподаватель соучаствует в работе студента, приспособив собственную деятельность к постоянно меняющейся учебной ситуации, оказывает студенту помощь в преодолении возникающих затруднений, обеспечивает «направленность учёбы студента на саморазвитие, осознанное приобретение профессионального образования и становление позитивной индивидуальной позиции относительно будущей профессии» [9]. По мере формирования у студента соответствующих учебных умений, мотивации и готовности к самообразованию уровень соучастия преподавателя постепенно снижается. Однако снижать уровень соучастия преподавателя надо постепенно, лишь по мере формирования у студентов соответствующих способностей и мотивации. Для ускорения перевода студентов на более высокие уровни самостоятельности основное внимание необходимо уделять мотивации и формированию навыков самостоятельной работы. «Здесь главной проблемой является узко дисциплинарное мышление преподавателей-предметников, слабая готовность их к обучению учебным действиям в процессе преподавания своей дисциплины» [5].

После переноса акцентов на СРС и снижения уровня «живого» общения оказалось, что студенты не готовы к повышенному объёму самостоятельной работы из-за низкой её эффективности, а «низкий уровень саморегуляции учения не позволяет студентам повышать качество использования свободного времени» [1].

Главная причина низкого уровня саморегуляции – репродуктивный характер учебной деятельности студентов, ориентация образовательного процесса на формирование предметных знаний. Эта цель осознаётся студентом и контролируется преподавателем. Вторая же цель – интеллектуальное развитие, формирование способности к самообразованию преподавателем обычно не контролируется и студентом как цель учебы не осознаётся. А без осознанной постановки задачи способность к саморегуляции учения не совершенствуется. А ведь саморегуляция учения является основой продуктивного использования студентами времени, отводимого на самостоятельную работу.

В связи с этим Кузнецова И.М. [4] напоминает о «противоречии между высокими требованиями, предъявляемыми к знаниям, навыкам, умениям выпускников технических вузов и отсутствием научной технологии педагогического руководства их самообразованием».

Карпова О.Л. [3] утверждает, что «практически отсутствует целостное теоретическое обоснование потенциальных возможностей самообразовательной деятельности студентов высшей школы, отвечающих новым потребностям модернизации системы профессионального образования в стране».

По мнению Ляудис В.Я. [9], «для формирования личности, способной к самообразованию, необходимо «отказаться от трактовки высшего образования как процесса, сводящегося лишь к потреблению и присвоению знаний, а не его производству», то есть, надо переориентировать репродуктивную деятельность студента в творческое познание им учебного материала.

Итак, обобщим сказанное. Образовательный процесс формирует готовность к самообразованию, если:

- содержание СРС и соответствует требованиям учебной программы дисциплины, и учитывает учебные возможности студентов;

- преподаватели представляют учебный материал творчески, проблемно, дифференцируют сложность заданий на СРС в соответствии с индивидуальными возможностями студентов, формируют ориентировочную основу предстоящей СРС по усвоению студентами отобранного учебного материала;

- студент осознаёт личностную и профессиональную значимость самостоятельного усвоения учебного материала, у него сформированы внутренние мотивы и он занимает субъектную позицию в учёбе;

- преподаватель принимает «живое» соучастие в работе студента, контролируя не только результаты, но и сам процесс учения, оперативно оказывая ему помощь в преодолении возникающих затруднений и мобилизуя потенциальные возможности студента не только на самостоятельное преодоление этих затруднений, но и на повышение уровня саморегуляции учения, рациональную организацию СРС.

Актуальность переориентации репродуктивной деятельности студента в творческое освоение учебного материала показана нами в работе [10]. Здесь подчеркнём особую значимость для формирования готовности к самообразованию систематического «живого» взаимодействия с преподавателем. Ведь «Результаты учения, сопровождаемого преподавателем, как правило, намного лучше, чем результаты учения, лишённого систематического и непосредственного контроля со стороны преподавателя» [1]. Реализовать такое взаимодействие можно при индивидуальных консультациях, при выполнении курсового проекта в зале курсового проектирования, в ходе соответствующим образом организованной аудиторной СРС, сопровождаемой преподавателем. Мы считаем, что большую часть курсовых проектов студенты должны выполнять в залах курсового проектирования, в котором присутствует дежурный консультант, готовый при необходимости соучаствовать в работе студента. Кстати, такое «соучастие» традиционно используется в МГТУ им. Н.Э. Баумана [11-13].

Список литературы

1. Куписевич Ч. Основы общей дидактики. / Пер. с польск. О.В. Долженко. М.: Высш. шк., 1986. 368 с.

2. Гребнев Л.С. Обучение. Что оценивать студенту? // Высшее образование в России. 2022. Т. 31. № 2. С. 68–81.
3. Карпова О.Л. Теоретические основания развития самообразовательной деятельности студентов вуза. Педагогико-психологические и медико-биологические проблемы физической культуры и спорта. 2013. №3(28). С. 60–67.
4. Кузнецова И.М. Технология педагогического руководства самообразованием студентов экономического вуза. Научно-теоретический журнал «Учёные записки университета им. П.Ф. Лесгафта». 2009. №1(47). С. 64–68.
5. Гнездилова Л.Б., Гнездилов М.А. Учебная мотивация как основа эффективного образовательного процесса в вузе // Вестник Кемеровского государственного университета. Серия: Гуманитарные и общественные науки. 2017. №2. С. 4–11.
6. Цыцора В.Я., Кизим Н.Ф., Лукиенко Л.В. Организация учебно-воспитательного процесса в современном вузе / ГОУ ВПО РХТУ им. Д.И. Менделеева, Новомосковский институт. Новомосковск, 2010. 146 с.
7. Кизим Н.Ф., Цыцора В.Я. Инновации в курсовом проектировании // Высшее образование в России. 2009. № 12. С. 90–94.
8. Смирнов С.Д. Педагогика и психология высшего образования: от деятельности к личности. М.: Аспект Пресс, 1995. 271 с.
9. Формирование учебной деятельности студентов / Под ред. В.Я. Ляудис. М.: Изд-во Моск. ун-та, 1989. 240 с.
10. Цыцора В.Я., Лукиенко Л.В., Каменский М.Н. Проблемы переориентации репродуктивной учебной деятельности студентов в творческое познание учебного материала // Известия Тульского государственного университета. Педагогика. 2021. №3. С. 42–48.
11. Ниберг Н.Я. Методические указания по преподаванию курса «Детали машин». М.: Изд-во МВТУ им. Н.Э. Баумана, 1977. 50 с.
12. Цыцора В.Я., Лукиенко Л.В., Каменский М.Н. Активизация познавательной деятельности студентов как обязательное условие формирования компетенций // Известия Тульского государственного университета. Педагогика. 2020. № 4. С. 71–75.
13. Цыцора В.Я., Лукиенко Л.В., Каменский М.Н. Формирования у студентов универсальных компетенций в процессе курсового проектирования // Известия Тульского государственного университета. Педагогика. Тула: ТулГУ, 2020. № 3. С. 76–82.

УДК 378.14

**ГИБКИЕ КОМПЕТЕНЦИИ В ПОДГОТОВКЕ
ВЫСОКОКВАЛИФИЦИРОВАННЫХ КАДРОВ
ДЛЯ ХИМИЧЕСКОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ**

Борисова О.А., Кунин А.В.

Ивановский государственный химико-технологический университет
ob857291@gmail.com

Представлен новый формат образования как гибкие обучающие системы, непрерывность профессиональной подготовки, перехода от узкоспециализированных отраслевых квалификаций к набору ключевых компетенций («активных знаний», «знаний в действии»).

Ключевые слова: кейс технологии, компетенция, гибкие навыков, soft skills, компетентностно-ориентированные задания.

**FLEXIBLE COMPETENCIES IN THE TRAINING OF HIGHLY
QUALIFIED PERSONNEL FOR THE CHEMICAL INDUSTRY**

Borisova O.A., Kunin A.V.

Ivanovo State University of Chemical Technology
ob857291@gmail.com

A new format of education is presented as flexible learning systems, continuity of professional training, transition from highly specialized industry qualifications to a set of key competencies (“active knowledge”, “knowledge in action”).

Key words: technology case, competence, soft skills, soft skills, competence - oriented tasks.

Необходимо отметить важность развития химического образования и науки в подготовке высококвалифицированных кадров химической промышленности. Это тот потенциал, который может помочь преодолеть проблему импортозамещения. Поэтому необходимо усилить интеграцию науки и производства, обеспечить созвучность исследований потребностям химических предприятий.

Усугубление химических проблем делает необходимым оптимизацию химического образования и, в этой связи, формирование целостного мировоззрения у студентов. Методические задачи преподавания должны быть направлены на воспитание активной, инициативной, творческой личности.

Кафедра технологии неорганических веществ ведет подготовку обучающихся по направлениям, связанным с химической и газовой

отраслями, программам профессиональной подготовки, переподготовки и повышения квалификации в интересах предприятий химической промышленности.

Спрос на навыки будущего динамично растет. На первый план выходят развитие у выпускников вузов гибких (надпрофессиональных) навыков или *soft skills*, обучение которым востребовано уже сегодня. Основные из них – это навыки коммуникации, креативности, критического мышления, умения комплексно решать проблемы. Их освоение поможет выпускнику вуза вписаться в новую реальность и преуспеть.

Современные педагогические методики обучения, средства и формы обучения позволяют формировать творчески знающих специалистов, способных самостоятельно решать сложные профессионально-производственные задачи. Методики должны разрабатываться на основе особенностей процесса усвоения студентами учебных дисциплин и включать в себя познавательные стратегии, как наиболее эффективные способы самоорганизации познавательной деятельности.

В структуре познавательной стратегии выделяют макро- и микро-стратегии. Значительная роль при реализации педагогического подхода для формирования профессиональной химико-технологической компетенции студентов технологического профиля принадлежит решению различного типа задач с применением инновационных методов обучения. Среди них можно выделить моделирование практических ситуаций, метод сотрудничества-соперничества, «учебные пакеты», химико-материаловедческие проекты, обсуждение практико-ориентированных заданий (кейс заданий, эссе), методы проблемного обучения (эвристический, исследовательский, метод программированных действий), отражающие интеграцию технических знаний, умений и способностей. Такая сформированность практико-ориентированных заданий направлена на развитие профессиональных и химико-технологических компетенций выпускников.

Использование этих методов позволяет заинтересовать студентов в более глубоком изучении основных положений тех отраслей знаний, которые они осваивают в рамках учебного процесса. Преподавательский состав должен быть сориентирован на применение таких методик. Их последовательное внедрение в преподавательскую деятельность создает благоприятную творческую среду, которая притягательна для молодого поколения, осваивающего наиболее важные аспекты разнообразных знаний, что создает необходимую базу для подготовки востребованных современным российским обществом специалистов.

Формирование профессиональных гибких химико-технологических компетенций у студентов происходит в ходе решения «кейсов» – типо-

вых практических задач, что также в интересах предприятий химической отрасли. Так, ежегодно среди магистров 1 и 2 курсов кафедры технологии неорганических веществ проходят кейс - турниры «Решение эксплуатационных технологических задач с учетом экономической эффективности». Организаторами турнира выступают крупные химические компании, такие как ЕвроХим, ООО Объединенная химическая компания «Щекиназот» и др. Конкурсанты решают задачи, требующие проявления навыков сразу из нескольких профессиональных областей, демонстрируют не только владение технологиями в рамках своих компетенций, но и повышают уровень soft skills, который особенно ценен в будущем.

Для бизнеса решение таких задач – это возможность получить альтернативный взгляд на представленную в задаче ситуацию.

Для студентов такой формат взаимодействия может завершиться приглашением на стажировку в компанию с последующим трудоустройством. Вузы же, со своей стороны, получают возможность продемонстрировать уровень преподавания и подготовки студентов по компетенциям будущего.

Таким образом, командное обучение существенно повышает общую продуктивность всего образовательного процесса.

**ПРОФЕССИОНАЛИТЕТ. ДУАЛЬНОЕ ОБУЧЕНИЕ.
ДЕМОНСТРАЦИОННЫЙ ЭКЗАМЕН**

Белова Н.П.¹, Леонов В.Т.², Рассохина Л.Ю.²

¹Новомосковский политехнический колледж

²Новомосковский институт РХТУ им. Д.И.Менделеева
htnv@mail.ru

Рассмотрены вопросы осуществляемой в России реорганизации среднего и высшего профессионального образования.

Ключевые слова: среднее профессиональное образование, высшее профессиональное образование, профессионалитет, дуальное образование, демонстрационный экзамен.

**PROFESSIONALS. DUAL TRAINING.
DEMONSTRATION EXAM**

Belova N.P.¹, Leonov V.T.², Rassokhina L.Yu.²

¹Novomoskovskiy Polytechnic College,

²Novomoskovsk Institute of D. Mendeleev University
of Chemical Technology of Russia

The issues of reorganization of secondary and higher professional education carried out in Russia are considered.

Keywords: secondary vocational education, higher vocational education, professionalism, dual education, demonstration exam.

В развитии современной цивилизации химическая наука и технология имеет всё возрастающее значение. Однако внимание к проблемам химического образования в последние годы снижалось.

В 2012 году на 1 Всероссийском съезде учителей химии были поставлены задачи: повышение интереса к химии у подрастающего поколения, привлечение их к активному научному творчеству в рамках этой науки, профессиональная ориентация на деятельность в области химии [1].

В СССР подготовка кадров для химической промышленности осуществлялась на разных ступенях образования:

- в производственно-технических училищах (ПТУ), где учащиеся в течение 2-х лет получали рабочую специальность;
- в химических техникумах, где обучение происходило в течение 4-х лет и выпускники получали среднее специальное

образование – специальность техника-технолога, техника-механика, и др.;

- в институтах или университетах (высших учебных заведениях), которые в течение пяти, реже шести лет готовили инженеров, а также на заводах-втузах.

Быстро изменяющиеся технологии во всех отраслях человеческой деятельности, а также жесткие условия конкуренции на рынке труда потребовали принципиально нового специалиста как с высшим, так и со средним профессиональным образованием.

С 2006 года стремление России присоединиться к мировому образовательному сообществу (Болонская система) привело к реконструкции существовавшей структуры образования.

ПТУ и техникумы стали называть колледжами; это размывало понятия рабочего профессионального образования и среднего специального образования. Институты стали называть университетами, время получения высшего образования составило 4 года для бакалавриата и 6 лет – для магистратуры. Получив диплом бакалавра, выпускник шёл работать на предприятие. В магистратуре студенты готовились в основном для научной деятельности, хотя значительная часть также шла работать на предприятия. Одинаковое время обучения в колледже и в бакалавриате (4 года) снижало ценность высшего образования. Да и предприятия рассматривали бакалавров как недоучившихся инженеров.

Согласно ФГОС третьего поколения результатом освоения профессиональных образовательных программ является формирование общих и профессиональных компетенций. В связи с этим акцент профессионального образования сдвигается с формирования у выпускника определенного набора знаний и умений на подготовку компетентного конкурентоспособного специалиста, способного вписаться в мобильный рынок труда.

Согласно статистике, в нашей стране насчитывается более 3,6 тысяч средних учебных заведений. В них учится порядка 3,3 миллионов студентов: причем больше 2 миллионов бесплатно, за счет бюджета. Если в начале 2000-х в ссузы после школы поступали всего 10-12 процентов выпускников девятых классов, то сегодня эта цифра достигает 60 процентов. [2]

Сегодня студенты в ссузах учатся четыре года. Эта система признается Министерством просвещения России устаревшей и затратной для госбюджета.

1 сентября 2022 года в качестве эксперимента в России стартовала разработанная Министерством просвещения новая программа для

средних учебных заведений «Профессионалитет» - это один из этапов вновь проводимой реструктуризации системы среднего профессионального образования. Государственные инвестиции в программу запланированы в размере 30 млрд руб. на 2022–2024 годы.

Во внедряемой системе «Профессионалитет» обучение рабочим специальностям будет проходить в течение 2-х лет, среднее специальное образование студент получит за 3 года. По словам заместителя председателя правительства России Т. Голиковой, новую программу требуется «обкатать», прежде чем принять к исполнению повсеместно. Главное при этом — вовлечение в среднее специальное образование представителей профессиональных сообществ, которые также станут инвесторами системы образования. Второе — сокращение сроков обучения при увеличении его интенсивности.

Министерство просвещения выделило 8 приоритетных отраслей промышленности, по которым студенты будут получать рабочие специальности, в т.ч. химическую отрасль. С 2023 года в этот перечень планируется включить еще 9 отраслей.

С 1 сентября 2022 года профессионалитет опробуют в 17 вузах и в 52 сузуах. Они войдут в образовательно-производственные кластеры федерального проекта. Кластеры проходят конкурсный отбор на получение субсидий в размере 100 млн рублей. Их предоставляют на модернизацию материально-технической базы сузуа в соответствии с оснащением базового предприятия. Уже 1 сентября более 150 тыс. студентов приступили к обучению по практико-ориентированным программам.

Особенностью «Профессионалитета» является резкое увеличение доли практической подготовки в программах профессионального обучения. Она будет составлять от 50 до 70%. Такое практико-ориентированное обучение подобно дуальному образованию, существующему в Германии, опыт которой служит образцом для всего Европейского Союза, а также активно развивается в Казахстане [3]. Считается, что дуальное образование в Германии появилось в 60-х годах прошлого века в результате анализа и адаптации советского профессионально-технического образования. Сейчас оно вернулось под новым названием. Фирмы ФРГ заранее составляют прогноз потребностей в рабочей силе, и выпускник германской школы, желающий получить экономическое или техническое образование, начинает не с выбора учебного заведения, а с поиска предприятия, которое возьмет его на обучение. Если выпускник успешно проходит собеседование, предприятие заключает с ним договор на обучение.

Основы профессии закладываются в специально созданных для этого центрах компетенций, теоретический курс осваивается в профессиональных школах, практические навыки – на предприятии.

Учебная программа формируется по заказу и при участии работодателей, которые, помимо этого, имеют возможность распределять объем учебного материала по дисциплинам в рамках одной специальности. На теоретическую и практическую части отводится примерно равное количество времени.

На предприятии в роли преподавателей выступают сотрудники компании. Конечно, не каждый из них является прирожденным педагогом, но только такие преподаватели могут рассказать и показать, как и что надо делать практически.

Очень важно, что выпускники остаются работать на обучающем предприятии. Изучив особенности производств, сдав квалификационный и другие экзамены, выпускники приступают к выполнению профессиональных обязанностей в той самой компании, в которой обучались. И на рабочем месте они чувствуют себя уверенно, так как владеют необходимыми компетенциями.

В Германии срок программы дуального обучения варьируется в промежутке от двух до трех с половиной лет.

Дуальное обучение в ФРГ введено в строгие законодательные рамки и осуществляется с помощью торгово-промышленных и ремесленных палат. Из 3,6 млн. предприятий Германии в программе профессионального обучения задействованы 500 тыс., причем более половины характеризуются как мелкие и средние. Сумма инвестиций составляет более 23 млрд евро ежегодно. Еще 3 млрд выделяет для этого государство[3].

Российские колледжи о таком золотом дожде даже не мечтают. Например, на организацию «Профессионалитета» в Новомосковском политехническом колледже государство выделило 100 млн рублей, 20 млн выделило Министерство образования Тульской области. Базовое предприятие Новомосковская АК «Азот» - тоже 20 млн. рублей.

В Казахстане при введении дуального обучения выделили отрасли, которые наиболее нуждаются в кадрах и учебные заведения, где их могут подготовить.

В Казахстане проблемы, тормозящие введение дуального обучения, во многом связаны с предприятиями:

- во-первых, для практической подготовки будущих работников бизнесу приходится выделять людей (наставников) и финансы;

- во-вторых, дуальная форма обучения требует от предпринимателя умения планировать развитие трудовых ресурсов компании на длительный срок;
- в-третьих, при формировании единых профессиональных стандартов без участия бизнеса не обойтись.

Чтобы повысить заинтересованность предприятий в совместной подготовке кадров, в Казахстане из государственного бюджета выделено более миллиона долларов. Вдобавок к этому Министерство образования Казахстана, предложило уменьшить налогооблагаемый доход предприятий, работающих по дуальной системе, на сумму расходов на подготовку, переподготовку и повышение квалификации кадров с коэффициентом 1,5.

Элементы дуального обучения проникли и в систему российского образования. Первопроходцем среди учреждений СПО по праву можно считать Калужский колледж информационных технологий и управления. Его опыт показал, что для организации дуального обучения одних желаний образовательной организации мало, нужны еще и соответствующие экономические меры. В Калужской области за сравнительно небольшой промежуток времени были созданы максимально выгодные условия для крупных зарубежных инвесторов («Фольксваген», «Магна» и др.). Они вкладывали средства в производство грузового, легкового транспорта и сельскохозяйственной техники. Благодаря такой политике увеличился спрос на соответствующие профессии и специальности.

Но организовать подготовку кадров с необходимыми компетенциями не позволяли устаревшая материально-техническая база учреждений СПО, неподготовленность преподавателей и слабое взаимодействие между системой образования и отраслями экономики.

Отдел по развитию персонала компании «Фольксваген Групп Рус» считал, что дешевле и перспективнее осуществлять не подготовку и переподготовку взрослого населения, а подготовку студентов последних курсов колледжа под конкретное производство, и начал вкладывать средства в это дело

С 2010 по 2012 годы инвестирование этой компании в образование увеличилось в три раза и составило около 9,3 млн рублей. Примерно половина затрат составили стипендии, 6% пошло на повышение квалификации преподавателей и мастеров, 8,8% - на питание, около 1% - на обеспечение спецодеждой. Более 31,5% составили затраты на учебно-производственное оборудование. В 2012 году было обучено 82 студента по 5 специальностям [3].

Предприятие выделяет для колледжа преподавателей специальных дисциплин, а также расходные материалы и при необходимости – транспорт. Студенты обеспечиваются спецодеждой и ежемесячной стипендией в размере МРОТ. Эти условия записываются в договоры, которые заключаются с обучающимися. Трудоустраиваются примерно 87 процентов выпускников, прошедших дуальное обучение.

Опыт реализации дуального обучения в российских вузах описан профессором Л.М.Семёновой [4]. Проведённый автором опрос показал, что большой процент участвовавших студентов высоко оценивают практико-ориентированный и профессионалогический подходы к обучению, совместную работу с практиками, выполнение проектов по заказу предприятия. Однако студенты отмечают недостаточное использование таких подходов в практике вузов. Т.е. необходимо специально готовить преподавательские кадры для обучения по подобному подходу.

Главное, что тормозит развитие дуального обучения в России, – инвестиции. Отечественные предприниматели в большинстве не готовы вкладывать средства в подготовку кадров. Им сложно делать долгосрочные прогнозы о потребностях в кадрах. А у многих владельцев малых и средних предприятий просто нет денег, чтобы вложиться в образование.

Президент В.В. Путин отметил: очень важно добиться, чтобы материальное обеспечение учреждений СПО было адекватным современным требованиям; необходимо создать правовую базу, регулирующую взаимоотношения государственных учебных заведений и частных предприятий, кадры для которых готовят колледжи и техникумы. На съезде РСПП 17 декабря 2021 года Владимир Путин поддержал идею налогового вычета для частных вложений в учреждения СПО [5].

На текущий момент явно просматриваются следующие очевидные препятствия и противоречия на пути к внедрению «Профессионалита»:

- необходимость создания новых рабочих (учебных) программ, пересматривающих соотношения теории и практики в сторону последней. Одновременно с учебных заведений не снимается ответственность за разностороннее образование, в том числе по естественнонаучным и гуманитарным дисциплинам, программированию, иностранному языку, финансовым и экологическим вопросам. У выпускников должна быть возможность и дальше продолжать обучение, чтобы соответствовать быстро меняющимся технологиям [5];

- слабая готовность действующих учебных заведений к новшествам, а именно, необходимость ремонта или закупки соответствующего оборудования, создания лабораторных, мастерских и др.;
- необходимость подготовки педагогического состава к организации нового учебного процесса; необходимость педагогической подготовки сотрудников-совместителей со стороны предприятия-партнера;
- законодательный запрет выпускникам, не достигшим совершеннолетия, работать на ряде сложных производств (например, химических), что может произойти при сокращении сроков обучения по программам «Профессионалитета»;
- сложность в рамках массового выпуска учебной группы осуществить индивидуальный подход к обучению будущего работника с уникальными компетенциями; следует предусмотреть возможность предоставлять для части будущих выпускников индивидуальные образовательные маршруты;
- ограниченное государственное финансирование проекта обязательно потребует инвестиционных вложений со стороны предприятий-партнеров;
- отсутствие правовых механизмов минимум двухлетней целевой работы выпускников на базовых предприятиях - участниках проекта;
- отсутствие минимум двухлетней отсрочки от армии для выпускников, обучавшихся по вышеуказанным программам.

Как видим, вопросов по организации программы «Профессионалитет» пока значительно больше, чем ответов.

Важным этапом обучения является окончательная оценка его результатов.

Например, в настоящее время выпускники ссузов и вузов по специальности 18.02.03 «Химическая технология неорганических веществ» выполняют и защищают дипломный проект по современным химическим производствам. Перед дипломным проектированием студенты проходят преддипломную практику на предприятии. В состав Государственной экзаменационной комиссии входят ведущие преподаватели. Председателем ГЭК является один из руководителей предприятия.

В 2015 году Министерство труда и социальной защиты РФ приказом №831 приняло перечень 50 наиболее востребованных на рынке труда новых и перспективных профессий, требующих среднего профессионального образования — ТОП-50. По этим профессиям и спе-

циальностям были разработаны новые ФГОС, которые определяют демонстрационный экзамен как обязательную процедуру, включаемую в Государственную итоговую аттестацию.

В стандартах нового поколения пытаются разделить процедуры оценки знаний и умений студентов и оценки профессиональных компетенций. С 2017 года стали развиваться два способа решения этой проблемы: по стандартам WorldSkills Russia (WSR) и независимая оценка квалификации (НОК).

Обе процедуры (НОК и WSR) претендуют на объективность, независимость и достоверность оценивания результативности выпускников и их готовности к самостоятельной профессиональной деятельности [6].

За организацию и качество процедуры по модели НОК отвечают советы по профессиональным квалификациям, которые устанавливают требования к квалификациям, утверждают оценочные средства и гарантируют их качество. Также эти советы наделяют полномочиями центры оценки квалификации. Эта форма оценки наиболее близка к существующей, например, в Германии.

Одновременно с НОК стало развиваться конкурсное движение WorldSkills Russia (WSR).

Наша страна присоединилась к международному движению WorldSkills International в 2012 году. Изначально оно имело целью повышение престижа рабочих профессий и развитие профессионального образования путём создания стандартов и проведения на их основе конкурсов профессионального мастерства. Участвовать в этих конкурсах могли студенты и рабочие возрастом не более 22 лет.

К числу базовых принципов WSR объективной оценки результатов подготовки рабочих кадров относятся: применение единых заданий и критериев оценки; оценивание выполнения заданий независимыми экспертами; выполнение требований к оборудованию площадки проведения демонстрационного экзамена.

В 2017 году около 14 тысяч выпускников колледжей и техникумов в 26 регионах России осуществили пилотную апробацию демонстрационного экзамена по модели WSR в рамках государственной итоговой аттестации.

Анализ статей, бесед с преподавателями, принимавшими участие в подобной форме демонстрационного экзамена, отзывов студентов-выпускников в Интернете позволяет сделать вывод о неготовности массового проведения демонстрационного экзамена (ДЭ) по стандартам WSR. Были отмечены, например, следующие проблемы:

- отсутствие в большинстве учебных заведений сертифицированных площадок для ДЭ;
- за проведение ДЭ на чужой площадке учебное заведение должно платить немалые деньги;
- экзамен был не подготовлен, и студентам приходилось самим закупать необходимое оснащение;
- отсутствие представителей работодателей примерно на каждом третьем экзамене;
- некоторые эксперты были неквалифицированными в оценке процессов, проводимых студентами;
- участвовать в ДЭ заставляли всех учащихся под предлогом отчисления из учебного заведения, хотя предполагалось, что участие в пилотном проекте будет для студентов добровольным;
- подготовка к ДЭ заняла много времени как у студентов, так и у преподавателей;
- сам ДЭ продолжался очень долго, до 10-12 часов;
- большинство отмечает, что экзамен явился очень большим стрессом даже для сильных студентов.

Во ФГОС СПО для профессий и специальностей ТОП-50 нет привязки к конкретной форме демонстрационного экзамена, но идея закрепления именно модели WSR активно продвигается и лоббируется Союзом «Молодые профессионалы».

С 1 сентября 2022 года Министерство просвещения в приказном порядке предлагает от исходно конкурсного процесса WS перейти к сдаче всеми студентами демонстрационного экзамена именно в соответствии со стандартами WSR.

Демонстрационный экзамен в соответствии со стандартами WSR начинают внедрять и в ряде вузов, несмотря на отсутствие у большинства ссузов и вузов оборудованных площадок для его проведения.

Наряду с наиболее главным (финансовым) вопросом необходимо отметить некоторые дополнительные проблемы при внедрении демонстрационного экзамена (ДЭ) по стандартам WSR:

- отсутствует единая методика разработки оценочных материалов;
- задания могут не соответствовать программе подготовки выпускников;
- в учебном графике отсутствует время на подготовку и проведение ДЭ;
- при одновременном проведении дипломного проектирования и демонстрационного экзамена не решён вопрос о приоритете;

- необходимо провести подготовку Главного эксперта и линейных экспертов для независимой оценки экзамена. Они не должны быть связаны с преподаванием в данном учебном заведении;
- большое количество всяческой документации.

По нашему мнению перенесение конкурсного процесса на учебный нецелесообразно. Возникают противоречия между подготовкой выпускника к определённым компетенциям, необходимым на конкретном производстве, и требованиями стандартов WSR. Стираются различия между профессиями и специальностями.

Список литературы

1. Всероссийский съезд учителей химии в МГУ. - URL: <http://chem.teacher.msu.ru/> (дата обращения 01.08.2022).
2. «Комсомольская правда». Профессионалитет 2022. - URL: <https://www.kp.ru/putevoditel/obrazovanie/professionalitet/> (дата обращения 01.08.2022).
3. Опыт дуального обучения в Германии, Казахстане, России// Журнал «Аккредитация в образовании», №6, 2020 г.
4. Семёнова Л.М. Дуальный подход к обучению в высшей школе как ответ на социальный заказ.- //«Мир науки. Педагогика и психология» –2022, т.2, №10. - URL: <https://mir-nauki.com/issue-2-2022.html> (дата обращения 01.09.2022).
5. Официальный сайт Президента Российской Федерации. Заседание наблюдательного совета Агентства стратегических инициатив. - URL: <http://kremlin.ru/events/president/news/19625> (дата обращения 01.08.2022).
6. Демонстрационный экзамен как инструмент независимой оценки качества профессионального образования. Сборник статей Всероссийской научно-практической конференции. Губернский колледж, Сызрань. 2021. - URL: <https://gksyzran.ru/images/09.03.2021./SBORSTAT.pdf> (дата обращения 01.09.2022).

Научное издание

**Всероссийская научно-техническая конференция
"Проблемы науки.
Химия, химическая технология и экология"**

Сборник материалов

Редактор *Е.Н. Голубина*
Компьютерная верстка *Е.Н. Голубина*

2022 г. (научные издания). Поз. №
Подписано в печать . Формат 60x84 1/16. Бумага .
Гарнитура Times. Печать офсетная. Усл. печ. л.

Тираж 100экз. Заказ №