

Министерство образования и науки Российской Федерации
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего профессионального образования
«Национальный исследовательский
Томский политехнический университет»



ISSN 1684-8519

ИЗВЕСТИЯ

ТОМСКОГО ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО УНИВЕРСИТЕТА

Том 320, № 3, 2012

Химия

ИЗДАТЕЛЬСТВО  ТПУ

г. Томск

ИЗВЕСТИЯ ТОМСКОГО ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО УНИВЕРСИТЕТА

Редакционный совет:

Чубик П.С. (председатель), д.т.н., ректор ТПУ (г. Томск)
Власов В.А. (зам. председателя), д.ф.-м.н.,
проректор ТПУ по НИИ (г. Томск)
Алексеенко С.В., д.ф.-м.н.,
чл.-корр. РАН (г. Новосибирск)
Болдырев В.В., д.х.н., академик РАН, (г. Новосибирск)
Боровиков Ю.С., к.т.н. (г. Томск)
Гвоздев Н.И., к.т.н. (г. Томск)
Гуляев Ю.В., д.ф.-м.н., академик РАН (г. Москва)
Дамамм Ж., д.н. (Франция)
Ершов Ю.Л., д.ф.-м.н., академик РАН (г. Новосибирск)
Клименов В.А., д.т.н. (г. Томск)
Конторович А.Э., д.г.-м.н., академик РАН (г. Новосибирск)
Крёнинг М., д.н. (Германия)
Кривобоков В.П., д.ф.-м.н. (г. Томск)
Летников Ф.А., д.г.-м.н., академик РАН (г. Иркутск)
Лопатин В.В., д.ф.-м.н. (г. Томск)
Мазуров А.К., д.г.-м.н. (г. Томск)
Месяц Г.А., д.ф.-м.н., академик РАН (г. Москва)
Михайленко Б.Г., д.ф.-м.н.,
чл.-корр. РАН (г. Новосибирск)
Накоряков В.Е., д.т.н., академик РАН (г. Новосибирск)
Панин В.Е., д.ф.-м.н., академик РАН (г. Томск)
Сигов А.С., д.ф.-м.н., академик РАН (г. Москва)
Сигфуссон Т.И., д.н. (Исландия)
Сонькин М.А., к.т.н. (г. Томск)
Третьяков Ю.Д., д.х.н., академик РАН (г. Москва)
Турнаев В.И., д.и.н. (г. Томск)
Филиппов Г.А., д.т.н., академик РАН (г. Москва)
Шень Джаоли, д.н. (Китай)

Редакционная коллегия:

Власов В.А. (гл. редактор), д.ф.-м.н.
Коробейников А.Ф. (зам. гл. редактора), д.г.-м.н.
Могильницкий С.Б. (ученый секретарь), к.ф.-м.н.
Барышева Г.А., д.э.н.
Заворин А.С., д.т.н.
Григорьев В.П., д.ф.-м.н.
Корниенко А.А., д.ф.н.
Кривобоков В.П., д.ф.-м.н.
Лисицын В.М., д.ф.-м.н.
Погребной В.К., д.т.н.
Потылицын А.П., д.ф.-м.н.
Усов Ю.П., д.т.н.
Филимонов В.Д., д.х.н.

Журнал зарегистрирован Министерством
Российской Федерации по делам печати,
телерадиовещания и средств массовых коммуникаций.
Свидетельство ПИ № 77-16615 от 24 октября 2003 г.
Учредитель: Томский политехнический университет

Издается с 1903 г.

© ФГБОУ ВПО НИ ТПУ, 2012

BULLETIN OF THE TOMSK POLYTECHNIC UNIVERSITY

Editorial Board:

Chubik P.S. (Chairman), D.E., rector of TPU (Tomsk)
Vlasov V.A. (Deputy chairman), Phys. and Math. D. Sc.,
pro-rector of TPU for Research and Innovation (Tomsk)
Alekseenko S.V., Phys. and Math. D. Sc.,
corresponding member of RAS (Novosibirsk)
Boldyrev V.V., D. Chem., member of RAS (Novosibirsk)
Borovikov Yu.S., Candidate of Science (Tomsk)
Gvozdev N.I., Candidate of Science (Tomsk)
Gulyaev Yu.V., Phys. and Math. D. Sc., member of RAS (Moscow)
Damamme G., Phys. and Math. D. Sc. (France)
Ershov Yu.L., Phys. and Math. D. Sc., member of RAS (Novosibirsk)
Klimenov V.A., D.E. (Tomsk)
Kontorovich A.E., Geol. and Mineral. D. Sc., member of RAS (Novosibirsk)
Kröning M., Dr.h.c. (Germany)
Krivobokov V.P., Phys. and Math. D. Sc. (Tomsk)
Letnikov F.A., Geol. and Mineral. D. Sc., member of RAS (Irkutsk)
Lopatin V.V., Phys. and Math. D. Sc. (Tomsk)
Mazurov A.K., Geol. and Mineral. D. Sc. (Tomsk)
Mesyats G.A., Phys. and Math. D. Sc., member of RAS (Moscow)
Mikhailenko B.G., Phys. and Math. D. Sc.,
corresponding member of RAS (Novosibirsk)
Nakoryakov V.E., D. E., member of RAS (Novosibirsk)
Panin V.E., Phys. and Math. D. Sc., member of RAS (Tomsk)
Sigov A.S., Phys. and Math. D. Sc., member of RAS (Moscow)
Sigfusson T.I., Ph. D. (Island)
Sonkin M.A., Candidate of Science (Tomsk)
Tretyakov Yu.D., D. Chem., member of RAS (Moscow)
Turnaev V.I., Ph. D. (Tomsk)
Filippov G.A., D.E., member of RAS (Moscow)
Shen Zhaoli, Ph. D. (China)

Editorial:

Vlasov V.A. (Editor in Chief), Phys. and Math. D. Sc.
Korobeinikov A.F. (Deputy Editor in Chief), Geol. and Mineral. D. Sc.
Mogilnitsky S.B. (Science Secretary), Candidate of Phys. and Math. Sc.
Barysheva G.A., Ec. D.
Zavorin A.S., D.E.
Grigoriev V.P., Phys. and Math. D. Sc.
Kornienko A.A., Ph. D.
Krivobokov V.P., Phys. and Math. D. Sc.
Lisitzyn V.M., Phys. and Math. D. Sc.
Pogrebnoy V.K., D.E.
Potylitzin A.P., Phys. and Math. D. Sc.
Usov Yu.P., D.E.
Filimonov V.D., D. Chem.

Подписной индекс по каталогу
Агентства «Роспечать» – 18054

Журнал рассылается в адреса 50-и библиотек РФ,
США, ФРГ, Великобритании, Франции
и 9-и стран ближнего зарубежья

Полнотекстовый доступ к электронной версии
журнала возможен на сайтах ТПУ: portal.tpu.ru/izvestiya/;
ООО «Научная электронная библиотека»:
www.elibrary.ru, www.e-library.ru,
а также поисковой системы scholar.google.com

Импакт-фактор РИНЦ 0,121

© Tomsk Polytechnic University, 2012

СОДЕРЖАНИЕ

CONTENTS

ХИМИЯ

- Каталитическое действие добавок оксида хрома (III) на процесс горения нанопорошка алюминия в воздухе**
Рот Л.О., Сморгина К.С., Звягинцева Е.С., Ильин А.П.
- Особенности дисперсного состава и морфологии частиц взрывчатых порошков металлов**
Коршунов А.В.
- Размерная зависимость параметров структуры частиц взрывчатых порошков металлов**
Коршунов А.В.
- Влияние структуры сплава Zr-1 % Nb на его электрохимическое поведение**
Божко П.В., Коршунов А.В., Грабовецкая Г.П., Степанова Е.Н.
- Формирование математической модели каталитических процессов с переменным реакционным объемом на основе теоретико-графового подхода**
Степашина Е.В., Мустафина С.А.
- Фильтрующий материал для очистки воды от железа, марганца и сероводорода**
Гончиков В.Ч., Губайдулина Т.А., Каминская О.В., Апкарян А.С.
- Магнитная сепарация шлаков производства сплавов РЗМ-Fe (Co)-B и лигатур РЗМ-Fe**
Софронов В.Л., Буйновский А.С., Макаеев Ю.Н., Макаеев А.Ю., Догаев В.В.
- Технологические свойства и спекание глинистого сырья Южного Прибайкалья**
Сафонова Т.В., Верещагин В.И., Байандина Е.В.
- Влияние хлористого натрия и углекислого кальция на реологические характеристики синтетических пенообразователей в производстве пенобетона**
Лотов В.А., Сударев Е.А.
- Моделирование процесса перемешивания струйным методом жидких радиоактивных отходов в цилиндрических емкостях**
Балясников А.В., Зарипова Л.Ф., Пищулин В.П., Сваровский А.Я.
- Изучение состава бинарного электролитического осадка индий-платина**
Устинова Э.М., Горчаков Э.В., Колпакова Н.А.
- Использование математического разрешения для оценки состава электролитического осадка Pt-Bi**
Шеховцова Н.С., Глызина Т.С.
- Фототравление пленок диоксида кремния в донорно-акцепторных композициях**
Гудимович Е.Н., Ванифатьева Е.Ю.
- Влияние сопутствующих элементов на экстракцию серебра тиосемикарбазидом в расплаве стеариновой кислоты**
Тосмаганбетова К.С., Досмаганбетова С.С., Ташенов А.К.
- Влияние сопутствующих элементов на спектроскопическое определение серебра с тиосемикарбазидом в расплаве стеариновой кислоты**
Тосмаганбетова К.С., Досмаганбетова С.С., Ташенов А.К.
- Математическое моделирование процесса синтеза метанола с помощью квантово-химических методов расчета**
Кравцов А.В., Попок Е.В., Юрьев Е.М.
- Анализ полистационарности процессов фракционирования нефти и нефтепродуктов**
Самборская М.А., Кравцов А.В., Вольф А.В.
- Оптимизация аппаратного оформления процесса дегидрирования высших алканов с использованием метода математического моделирования**
Долганов И.М., Киргина М.В., Ивашкина Е.Н., Иванчина Э.Д., Долганова И.О.
- Исследование состава и свойств Pt-катализаторов промышленного процесса риформинга бензинов**
Шарова Е.С., Фалеев С.А., Иванчина Э.Д., Полубоярцев Д.С., Кравцов А.В.
- Оценка эффективности реконструкции однопроходной схемы установки Л-35-11/300 с использованием математической модели**
Горда Е.О., Чеканцев Н.В., Иванчина Э.Д., Гынгазова М.С.

CHEMISTRY

- 5 Catalytic effect of chromium (III) oxide additives on aluminum nanopowder combustion process in the air**
Root L.O., Smorygina K.S., Zvyagintseva E.S., Ilyin A.P.
- 9 Features of disperse composition and morphology of particles of the metal powders produced by the method of wires electric explosion**
Korshunov A.V.
- 16 Size dependence of particle structure parameters of electroexplosive metal powders**
Korshunov A.V.
- 23 The influence of Zr-1 % Nb alloy structure on its electrochemical behavior**
Bozhko P.V., Korshunov A.V., Grabovetskaya G.P., Stepanova E.N.
- 31 Forming mathematical model of catalytic processes with variable reaction volume based on theoretical-graph approach**
Stepashina E.V., Mustafina S.A.
- 37 Filter material for purifying water from iron, manganese and hydrogen sulphide**
Gonchikov V.Ch., Gubaydulina T.A., Kaminskaya O.V., Apkaryan A.S.
- 41 Magnetic separation of slags of REM-Fe (Co)-B and REM-Fe alloys production**
Sofronov V.L., Buynovsky A.S., Makaseev Yu.N., Makaseev A.Yu., Dogaev V.V.
- 45 Processing characteristics and sintering of clay raw material in South Baikal region**
Safonova T.V., Vereshchagin V.I., Bayandina E.V.
- 50 The influence of sodium chloride and calcium carbonate on rheological characteristics of synthetic foaming agents in manufacturing foam concrete**
Lotov V.A., Sudarev E.A.
- 53 Modeling the mixing process by the jet method of liquid radioactive waste in cylinder reservoirs**
Balyasnikov A.V., Zaripova L.F., Pishchulin V.P., Svarovsky A.Ya.
- 56 The research of composition of binary electrolytic indium-platinum deposit**
Ustinova E.M., Gorchakov E.V., Kolpakova N.A.
- 59 Using the step-by-step method of mathematical resolution for estimating the composition of electrolytic deposit Pt-Bi**
Shekhovtsova N.S., Glyzina T.S.
- 62 Photoetching of silicon dioxide films in donor-acceptor compositions**
Gudymovich E.N., Vanifatyeva E.Yu.
- 67 The influence of accompanying elements on silver extraction with thiosemicarbazide in stearic acid melt**
Tosmagambetova K.S., Dosmagambetova S.S., Tashenov A.K.
- 70 The influence of accompanying elements on silver spectroscopic determination with thiosemicarbazide in stearic acid melt**
Tosmagambetova K.S., Dosmagambetova S.S., Tashenov A.K.
- 73 Mathematical modeling of methanol synthesis by quantum-chemical computational techniques**
Kravtsov A.V., Popok E.V., Yuryev E.M.
- 79 The analysis of polystationarity of oil and oil product fractionation**
Samborskaya M.A., Kravtsov A.V., Volf A.V.
- 84 Optimization of higher alkane dehydrogenation instrumentation using the mathematical simulation technique**
Dolganov I.M., Kirgina M.V., Ivashkina E.N., Ivanchina E.D., Dolganova I.O.
- 89 Studying the composition and the properties of Pt-catalysts of benzene reforming industrial process**
Sharova E.S., Faleev S.A., Ivanchina E.D., Poluboyartsev D.S., Kravtsov A.V.
- 93 Estimating the reconstruction efficiency of a one-pass circuit of L-35-11/300 device using the mathematical model**
Gorda E.O., Chekantsev N.V., Ivanchina E.D., Gyngazova M.S.

Термодинамическая совместимость растворителей и кинетика их испарения при термообработке электроизоляционных пропиточных составов Шуликин С.Н., Шуликина М.С., Марьин С.С.	96	Thermodynamic compatibility of solvents and kinetics of their evaporation at heat treatment of insulating impregnating compounds Shulikin S.N., Shulikina M.S., Marin S.S.
Хроматография переменной геометрии Жданеев О.В.	100	Chromatography of the variable geometry Zhdaneev O.V.
Хроматография переменной геометрии в случае прямоугольных хроматографических колонок Жданеев О.В.	104	Chromatography of the variable geometry in the case of rectangular chromatographic columns Zhdaneev O.V.
Свойства и применение золотоуглеродсодержащих композитных электродов в электрохимических методах анализа Носкова Г.Н., Захарова Э.А., Чернов В.И., Заичко А.В., Елесова Е.Е., Кабакаев А.С.	109	Properties and application of gold-carbon-bearing composite electrodes in electrochemical analysis technique Noskova G.N., Zakharova E.A., Chernov V.I., Zaichko A.V., Elesova E.E. Kabakaev A.S.
Потенциметрическое определение серебра с использованием математической модели процесса Шумар С.В.	116	Potentiometric determination of silver using the process mathematical model Shumar S.V.
Атомно-абсорбционное определение содержания кремния в природных водах Камбалина М.Г., Пикула Н.П.	120	Atomic adsorption determination of silicon content in natural waters Kambalina M.G., Pikula N.P.
Марганецсодержащие катализаторы переработки попутных нефтяных газов в олефины Галанов С.И., Сидорова О.И., Литвак Е.А., Косырева К.А.	124	Manganiferous catalysts for processing passing oil gases into olefins Galanov S.I., Sidorova O.I., Litvak E.A., Kosyrev K.A.
Изучение кинетических закономерностей полимеризации гексена на гетерогенном микросферическом катализаторе в нестационарных условиях Станкевич В.С., Несын Г.В., Романенко С.В.	129	Studying the kinetic laws of hexene polymerization on heterogenic microsphere catalyst in unsteady conditions Stankevich V.S., Nesyn G.V., Romanenko S.V.
Метод определения удельной поверхности полимерных адсорбентов Дмитриева З.Т., Бондалетов В.Г., Троян А.А.	134	The method for determining specific surface of polymer adsorbents Dmitrieva Z.T., Bondaletov V.G., Troyan A.A.
Низкомолекулярные азотсодержащие основания высокопарафинистой нефти Герасимова Н.Н., Сагаченко Т.А., Аюрова А.М.	137	Low-molecular nitrogen-containing bases of highly paraffinic crude Gerasimova N.N., Sagachenko T.A., Ayurova A.M.
НАШИ ЮБИЛЯРЫ		ANNIVERSARIES
Профессору В.И. Верещагину – 70 лет	140	Professor V.I. Vereshchagin is 70
РЕФЕРАТЫ СТАТЕЙ	142	SUMMARIES
СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ	146	INFORMATION ABOUT AUTHOR

УДК 544.452.2

КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ДЕЙСТВИЕ ДОБАВОК ОКСИДА ХРОМА (III) НА ПРОЦЕСС ГОРЕНИЯ НАНОПОРОШКА АЛЮМИНИЯ В ВОЗДУХЕ

Л.О. Роот, К.С. Сморгина, Е.С. Звягинцева, А.П. Ильин

Томский политехнический университет
E-mail: genchem@mail.ru

Изучено влияние добавок оксида хрома (III) на процесс горения нанопорошка алюминия в воздухе и параметры его химической активности. Определено, что максимальная скорость окисления повышалась с увеличением содержания исследуемой добавки в смеси и достигала максимума (24,15 мас. %/мин) для смеси нанопорошка алюминия с 1,6 моль. % Cr_2O_3 . Установлено, что добавки оксида хрома (III) (0,1...1,6 моль. %) способствуют увеличению выхода нитрида алюминия, при этом снижая содержание несгоревшего алюминия. Сделан вывод о каталитическом действии добавок оксида хрома (III) на процессы окисления нанопорошка алюминия.

Ключевые слова:

Нанопорошки, нитрид алюминия, нитрид хрома, фазовый состав, термический анализ, горение, тепловой взрыв, синтез сжиганием.

Key words:

Nanopowders, aluminium nitride, chromium nitride, phase content, thermal analysis, burning, heat explosion, combustion synthesis.

Введение

В настоящее время прогресс в материаловедении связывают с применением керамики и металлокерамики, а также нанопорошков (НП) металлов, сплавов и химических соединений в различных областях науки и техники [1]. Перспективным направлением в получении новых материалов является энергосберегающий синтез сжиганием [2]. Для этого необходимы вещества, которые при сгорании дают большой тепловой эффект – энергоаккумулирующие смеси [3]. В середине 80-х гг. прошлого века было установлено, что сжигание ряда порошков металлов и их смесей с оксидами дает возможность получать нитриды в условиях горения в воздухе [4]. Химическое связывание азота воздуха при высоких температурах позволяет получать до 40...80 мас. % нитридов (AlN , TiN , ZrN , HfN и др.). Особый интерес представляет синтез нитрида алюминия, обладающего уникальными свойствами: высокими теплопроводностью и электроизоляционными свойствами [5].

Ранее было установлено, что добавки грубодисперсного порошка хрома оказывают влияние на процесс горения нанопорошка алюминия и на состав конечных продуктов его сгорания [6]. Интерес представляло изучение влияния добавки оксида хрома (III) в малых концентрациях на активность нанопорошка алюминия при его горении,

ее влияния на выход нитрида алюминия и на возможное образование нитридов хрома.

Целью данной работы являлось повышение параметров активности нанопорошка алюминия в смесях с малыми добавками порошка оксида хрома (III) и увеличение выхода нитрида алюминия в продуктах сгорания этих смесей в воздухе.

1. Характеристики исходных материалов

Основу исследуемых смесей составлял НП алюминия, полученный в условиях электрического взрыва алюминиевых проводников в среде газообразного аргона [7]. Микро- и наноструктурные характеристики НП алюминия были изучены с помощью сканирующей электронной микроскопии (JSM-6500F). НП алюминия представлял собой частицы преимущественно диаметром 100 нм, форма частиц была близка к сферической [6]. Площадь удельной поверхности (по БЭТ, газоанализатор AS-AP 2020, Philips) была равна $\sim 12 \text{ м}^2/\text{г}$, а насыпная плотность данного образца НП была равна $0,12 \text{ г}/\text{см}^3$. По данным рентгенофазового анализа (РФА) (дифрактометр Rigaku) НП алюминия состоял из одной фазы – металлического алюминия. При нагревании в воздухе согласно дифференциально-термическому анализу (ДТА) (термоанализатор SDT Q 600 Научно-аналитического центра ТПУ) НП алюминия был не активен до 500...550 °С.

Согласно данным термогравиметрического анализа (ТГ) заметна десорбция газообразных веществ, сорбированных частицами (~3 мас. %). Выше 550 °С НП проявлял высокую активность: происходило резкое увеличение скорости роста массы (ТГ) и выделение теплоты, носящие взрывоподобный характер (ДТА). Это пороговое явление связано с разрушением защитного двойного электрического слоя и изучено в работе [6].

Порошок оксида хрома (III) был получен с помощью разложения дихромата аммония, размер частиц от 30 до 80 мкм. Частицы представляли собой поликристаллические образования с характерным размером кристаллитов 0,5...1,0 мкм.

2. Результаты экспериментов

Приготовленные смеси исследовали методом ДТА: скорость нагрева 10 град/мин, атмосфера – воздух. На полученных термограммах (рис. 1, 2) видно, что процесс окисления протекал в две стадии. Стадии окисления нанопорошка алюминия в воздухе в условиях линейного нагрева отличаются по температуре и по своей природе от стадий горения, инициированного нагретой нихромовой спиралью. Если при инициировании горения первая стадия связана с выгоранием абсорбированного водорода, то вторая – с высокотемпературным горением самого алюминия [4]. При термическом анализе происходит плавное повышение темпера-

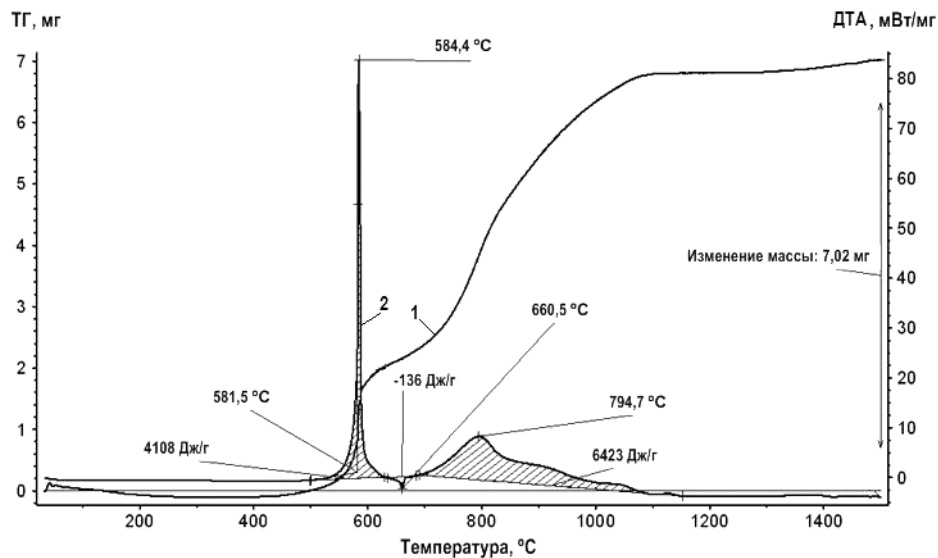


Рис. 1. Термограмма нанопорошка алюминия. Зависимости: 1) ТГ; 2) ДТА

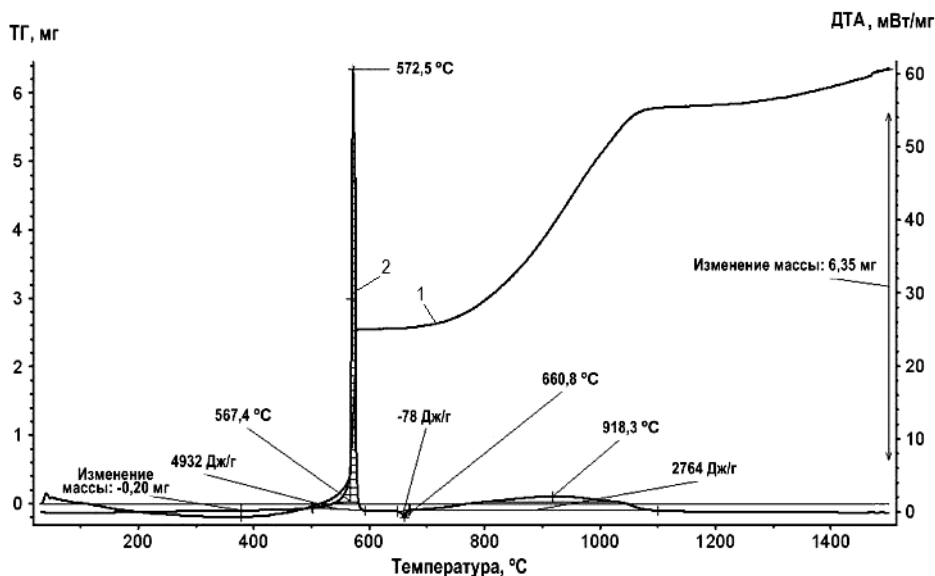


Рис. 2. Термограмма нанопорошка алюминия с добавкой 1,6 моль. % оксида хрома (III). Зависимости: 1) ТГ; 2) ДТА

туры образца, и согласно термограмме (ТГ) водород удаляется вместе с другими газообразными примесями при 100...300 °С (уменьшение массы на 3 %). Поэтому при 450 °С происходит воспламенение металлического алюминия в нагретом нанопорошке. В процессе горения одновременно протекает коалесценция расплавленных наночастиц алюминия и образование крупных капель, которые окисляются при более высоких температурах (вторая стадия окисления алюминия при ДТА) [4].

По данным термограмм были изучены процессы, протекающие при окислении, и рассчитаны параметры химической активности [6] нанопорошка алюминия и его смесей с оксидом хрома (III): температура начала окисления ($T_{н.о.}$, °С), максимальная скорость окисления ($V_{\max}$, мас. %/мин), степень окисленности образца при нагревании до 660 °С (α_{660} , %), тепловой эффект первой стадии ($Q_{\max1}$, Дж/г), степень окисленности образца при нагревании до 660 и 1550 °С (α_{1500} , %), тепловой эффект второй стадии ($Q_{\max2}$, Дж/г). Результаты расчетов приведены в таблице.

Таблица. Параметры химической активности нанопорошка алюминия и его смесей с оксидом хрома (III)

№ п/п	Добавка Cr_2O_3 , моль. %	$T_{н.о.}$, °С	$V_{\max}$, мас. %/мин	α_{660} , %	$Q_{\max1}$, Дж/г	α_{1500} , %	$Q_{\max2}$, Дж/г
1	0	410	6,84	25,5	4108	82,6	6423
2	0,1	410	9,56	25,4	4161	86,8	7704
3	0,2	430	9,05	25,2	3810	83,3	7645
4	0,4	415	10,33	22,3	3103	84,5	9119
5	0,8	405	14,65	25,6	3831	84,9	8040
6	1,6	400	24,15	35,8	4932	86,2	2764

По результатам расчета параметров химической активности было установлено, что добавка оксида хрома (III) не оказывает существенного влияния на температуру начала окисления смесей (415 ± 15 °С). В то же время, добавка Cr_2O_3 даже в минимальном количестве (0,1 моль. %) повышает скорость горения и приводит к перераспределению доли алюминия, сгоревшего во время первой и второй стадий в пользу первой стадии, а также увеличивается количество выделившейся теплоты: на первой стадии – 4108 и 4161 Дж/г, на второй стадии – 6423 и 7704 Дж/г, соответственно, для нанопорошка алюминия без добавки и с добавкой 0,1 моль. % оксида хрома (III) (образец № 2, таблица). В то же время, при добавлении 1,6 моль. % оксида хрома (III) различие увеличивается, и для этого образца составляет: на первой стадии – 4108 и 4932 Дж/г, на второй стадии – 6423 и 2764 Дж/г, соответственно, для нанопорошка алюминия без добавки и с добавкой 1,6 моль. % оксида хрома (III) (образец № 6, таблица).

Для изучения состава продуктов сгорания исследуемые смеси насыпали на подложку из нержавеющей стали и инициировали горение свободной навески нагретой электрическим

током нихромовой спиралью. Образованные в результате горения легкоразрушаемые спеки были дезагрегированы и подвергнуты РФА. На рентгенограммах образцов присутствовали рефлексы, соответствующие следующим фазам: нитриду алюминия, оксинитриду алюминия, оксиду алюминия и остаточному алюминию (рис. 3, 4).

Согласно результатам РФА введение в смесь добавки оксида хрома (III) снижало содержание несгоревшего алюминия и повышало относительное содержание нитрида алюминия в конечных продуктах: максимальный рефлекс нитрида алюминия увеличивался с 79 % при сгорании НП алюминия без добавок (рис. 3) до 100 % для смеси с содержанием 1,6 моль. % оксида хрома (III) (рис. 4). Одновременно максимальный рефлекс остаточного алюминия уменьшился для данных образцов со 100 до 75 %, соответственно.

В продуктах сгорания с добавкой 1,6 моль. % оксида хрома (III), по сравнению с продуктами сгорания НП алюминия без добавок, относительно максимального рефлекса нитрида алюминия возросли по интенсивности рефлексы всех остальных фаз, в то время как максимальный рефлекс {111} несгоревшего алюминия снизился.

В продуктах сгорания не обнаружены кристаллические фазы нитридов хрома и других кристаллических фаз соединений хрома, что наиболее вероятно связано с растворением соединений хрома и образованием различного вида шпинелей, которые сохраняют структуру Al_2O_3 . Вероятность образования шпинелей либо нитридов хрома может быть установлена при тщательном исследовании рефлексов кристаллических фаз в области 2θ 50...60 и 120...130°.

3. Обсуждение результатов

Согласно полученным результатам, введение добавки оксида хрома (III) повышает скорость окисления почти в 4 раза: с 6,84 по 24,15 мас. %/мин. С увеличением содержания добавки оксида хрома (III) доля окисленного алюминия при нагревании до 660 °С практически не меняется. В то время как остаточный после первой стадии алюминий, согласно полученным значениям степени окисленности образца при нагревании до 1500 °С, с увеличением содержания добавки – возрастает. Величины тепловых эффектов, полученных на первой и второй стадиях, подтверждают данные по степени окисленности. С увеличением содержания добавки оксида хрома (III) тепловой эффект первой стадии сначала снижается, а затем резко возрастает при содержании добавки Cr_2O_3 1,6 моль. %. Тепловой эффект, соответствующий второй стадии окисления при введении добавки оксида хрома (III) возрастает, что приводит к увеличению выхода нитрида алюминия.

Каталитическое действие добавки Cr_2O_3 установлено при анализе фазового состава продуктов сгорания: относительное содержание нитрида алюминия возрастало в соответствии с увеличением со-

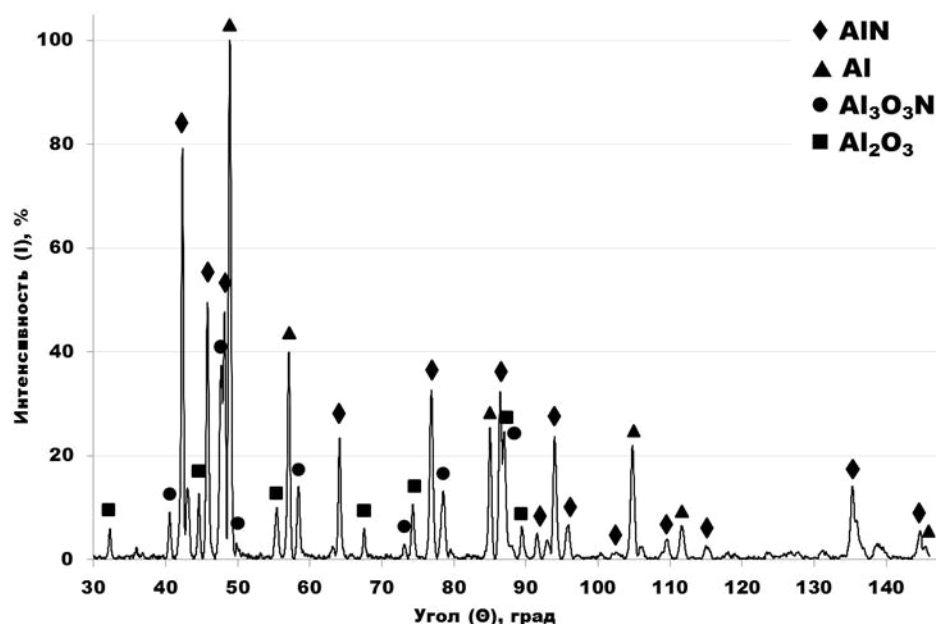


Рис. 3. Рентгенограмма продуктов сгорания нанопорошка алюминия

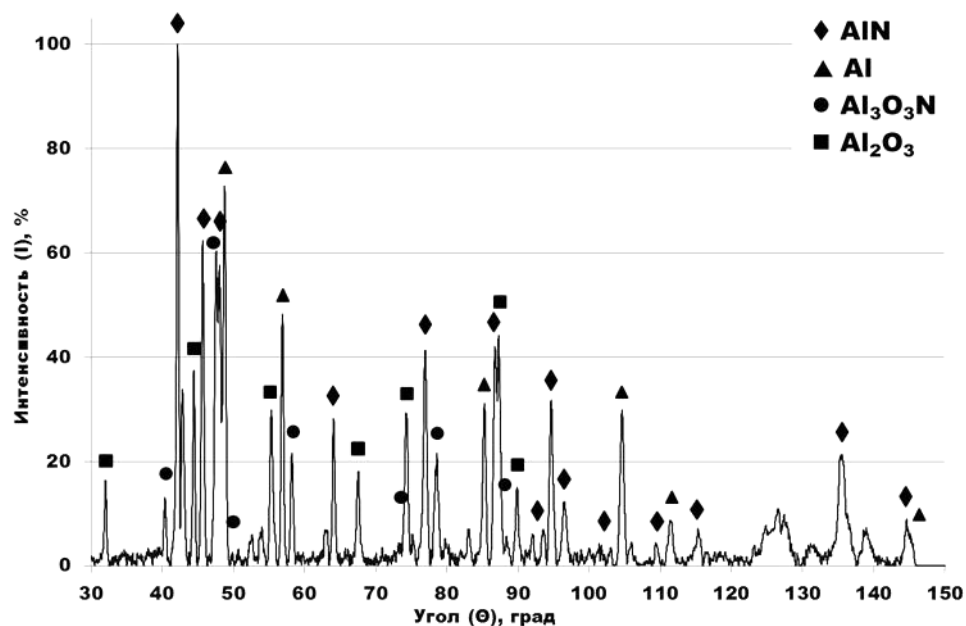


Рис. 4. Рентгенограмма продуктов сгорания смеси нанопорошка алюминия с оксидом хрома (III) (1,6 моль. %)

держания добавки. Возможным проявлением каталитического эффекта может быть снижение энергии активации процесса образования нитрида алюминия: нитриды хрома устойчивы до 3000 °С и могли являться зародышами в формировании менее термостойкого (до 2400 °С) нитрида алюминия из газовой фазы.

В отличие от ранее проведенных исследований продуктов сгорания смесей НП алюминия с порошком хрома, в которых были обнаружены фазы нитридов хрома, в случае добавки оксида хрома, они не были установлены. Необходимо отметить,

что в конечных продуктах сгорания не были зафиксированы и другие соединения хрома, что, наиболее вероятно, связано с растворением Cr_2O_3 в Al_2O_3 , в соответствии со сходством свойств соединений алюминия и трехвалентного хрома.

Выводы

1. Экспериментально установлено, что добавки порошкообразного оксида хрома (III) в процессе горения нанопорошка алюминия в воздухе повышают выход нитрида алюминия в конечных продуктах сгорания: максимальный ре-

- флекс нитрида алюминия увеличивался на 21 %, в то время как максимальный рефлекс остаточного алюминия уменьшился на 25 % для образца с содержанием 1,6 моль. % оксида хрома (III) по сравнению с образцом нанопорошка алюминия без добавок.
- Установлено, что при сгорании смесей нанопорошка алюминия с порошком оксида хрома (III) нитриды хрома не обнаружены, как и другие соединения хрома, что объясняется образованием различного вида шпинелей, которые сохраняют структуру оксида алюминия вследствие сходства свойств соединений алюминия и трехвалентного хрома.
 - Согласно полученным экспериментальным результатам, каталитическое действие добавок оксида хрома (III), связано с увеличением скорости окисления смесей и относительного выхода нитрида алюминия в конечных продуктах сгорания, а также с понижением энергии активации при образовании зародыша нитрида хрома как более тугоплавкого в сравнении с нитридом алюминия.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Андреевский Р.А. Получение и свойства нанокристаллических тугоплавких соединений // Успехи химии. — 1994. — Т. 63. — № 5. — С. 431–448.
- Тонкая техническая керамика / под ред. Х. Янагида. — М.: Металлургия, 1986. — 279 С.
- Марчук Г.И., Образцов И.Ф., Седов Л.И. и др. Научные основы прогрессивной техники и технологии. — М.: Машиностроение, 1976. — 376 с.
- Ильин А.П., Проскуровская Л.Т. Окисление алюминия в ультрадисперсном состоянии на воздухе // Порошковая металлургия. — 1990. — № 9. — С. 32–34.
- Самсонов Г.В. Нитриды. — Киев: Наукова думка, 1969. — 371 с.
- Ильин А.П., Толбанова Л.О. Температура начала окисления нанопорошков алюминия, молибдена, вольфрама, порошка хрома и их смесей // Известия Томского политехнического университета. — 2010. — Т. 317. — № 3. — С. 19–24.
- Назаренко О.Б. Электровзрывные нанопорошки: получение, свойства, применение. — Томск: Изд-во ТГУ, 2005. — 147 с.

Поступила 05.03.2012 г.

УДК 546.3:537.39:544.77.023.523

ОСОБЕННОСТИ ДИСПЕРСНОГО СОСТАВА И МОРФОЛОГИИ ЧАСТИЦ ЭЛЕКТРОВЗРЫВНЫХ ПОРОШКОВ МЕТАЛЛОВ

А.В. Коршунов

Томский политехнический университет
E-mail: korshunov@tpu.ru

С использованием комплекса методов, включающего растровую и просвечивающую электронную микроскопию, низкотемпературную адсорбцию аргона и динамическое рассеяние света изучен дисперсный состав и морфология частиц электровзрывных порошков металлов Al, Cu, Fe, Ni, Mo, W. Показаны особенности применения методов к образцам с полимодальным распределением частиц по диаметру, уточнена зависимость вида функции распределения по диаметру от плотности металла и условий электрического взрыва. На основании экспериментально установленных морфологических и структурных различий частиц наноразмерного диапазона с диаметром менее 50...80 нм, имеющих преимущественно полиэдрическую форму, и сферических частиц микронного диапазона, а также термодинамических расчетов предложено объяснение процесса формирования частиц различных размеров в условиях электрического взрыва на основе эффекта переохлаждения малых объемов расплавленного металла.

Ключевые слова:

Металлы; электровзрывные порошки; наночастицы; дисперсность, морфология, структура.

Key words:

Metals; powders produced by the method of electric explosion of wires; nanoparticles; dispersivity, morphology, structure.

Введение

Перспективы применения высокодисперсных порошков металлов (субмикронных и нанопорошков) связаны с возможностью их использования в качестве компонентов твердых топлив, при получении функциональных наноструктурированных материалов, в органическом и неорганическом синтезе [1–4]. Получение нанопорошков металлов, как правило, сопряжено с необходимостью высокоэнергетического

воздействия (плазмохимический синтез, лазерная абляция, электроразрядные методы, электрический взрыв проводников и др.) на вещества [2]. Неравновесные условия, в которых происходит формирование наночастиц, способствуют протеканию физико-химических процессов (фазовые переходы, химические реакции) с высокой скоростью при больших градиентах температуры и давления [2] и оказывают влияние на структуру частиц и свойства порошков.

Метод электрического взрыва проводников (ЭВП) в различных средах (газообразных, конденсированных) позволяет получать порошки металлов, сплавов и химических соединений (оксидов, карбидов, нитридов и др.) [2–6]. Известно, что дисперсность электровзрывных порошков в основном определяется отношением величины введенной в проводник энергии к энергии сублимации металла E/E_c , скоростью ввода энергии, плотностью окружающей среды и характеристиками металла [5–12]. Предложен ряд подходов к объяснению механизма формирования продуктов ЭВП, в соответствии с которыми образование частиц в условиях электрического взрыва может протекать путем испарения с поверхности перегретой жидкости, конденсации пара в паро-жидкостной системе, диспергирования капель расплавленного металла, слияния кластеров с образованием более крупных частиц [2, 6, 7].

Анализ работ по ЭВП [5–7, 10, 11] показал, что в качестве основной характеристики дисперсности электровзрывных металлических порошков использованы величины среднечислового или среднеповерхностного диаметра d_{cp} частиц, которые были определены при помощи методов просвечивающей электронной микроскопии и низкотемпературной адсорбции газов. На основе установления соответствия электрических параметров ЭВП и величин d_{cp} предложен ряд корреляционных зависимостей, позволяющих прогнозировать изменение размеров частиц при изменении E/E_c [5, 7].

Вместе с тем очевидно, что в случае полимодального распределения частиц по размерам [13] указанные усредненные характеристики дисперсности порошков не соответствуют соотношению числа (массы) частиц различных размерных диапазонов. Действительно, высокая погрешность определения вида функции распределения частиц по данным электронной микроскопии зачастую обусловлена как статистически малым числом измерений, так и особенностями пробоподготовки в этом методе. При этом присутствие частиц микронного диапазона в образцах практически не учитывается. Адсорбционные методы не позволяют охарактеризовать дисперсный состав порошков с широким полимодальным распределением частиц. Как следствие, использование величин d_{cp} приводит к существенному понижению прогностической ценности расчетных данных, а также к несоответствию расчетных и экспериментальных результатов.

Анализ литературных данных показал, что результаты определения дисперсного состава электровзрывных порошков металлов, полученные разными авторами, зачастую несопоставимы, особенно морфологии и структуры частиц различного размерного диапазона систематически не исследованы. В связи с этим целью настоящей работы являлось изучение дисперсного состава и морфологии частиц электровзрывных порошков металлов.

Материалы и методы исследования

В работе использованы электровзрывные порошки (ЭП) металлов (Al, Cu, Fe, Ni, Mo, W), полученные при помощи ЭВП в среде аргона при различных напряжениях ($U_0=14...30$ кВ) и при избыточном давлении газа 0,15...0,5 МПа. Детальное описание оптимальных условий ЭВП для получения ЭП металлов приведено в [5–8, 10]. Исследованные образцы порошков были получены с использованием оборудования ряда лабораторий Института физики высоких технологий (НИИ высоких напряжений) Томского политехнического университета, ООО «Передовые порошковые технологии» (г. Томск) и имели различный срок хранения (от 1 мес. до 8 лет). С целью предотвращения спекания и окисления ЭП хранили в среде гексана, либо подвергали пассивированию путем формирования на поверхности металлических частиц оксидной оболочки при низких парциальных давлениях кислорода.

Дисперсный состав образцов и морфологию частиц изучали при помощи методов растровой (РЭМ) и просвечивающей (ПЭМ) электронной микроскопии (JSM-5500, JEOL JEM-3010). В методе РЭМ на поверхность образцов напыляли платину. При подготовке образцов для ПЭМ навеску ЭП диспергировали в пропанол, затем каплю полученного золя с массовой долей частиц 0,03...0,05 % переносили на углеродную подложку и высушивали. Площадь удельной поверхности ЭП определяли с использованием метода низкотемпературной адсорбции аргона (метод БЭТ). Числовое распределение частиц по диаметру определяли при помощи метода динамического рассеяния света (ДРС, Nanosizer ZS с He-Ne лазером, $\lambda=632,8$ нм) при 25 °С в дисперсионных средах с различной вязкостью (вода, пропанол, этиленгликоль; динамическая вязкость равна $1,02 \cdot 10^{-3}$, $2,23 \cdot 10^{-3}$ и $19,9 \cdot 10^{-3}$ Па·с [14], соответственно) после предварительной обработки золь ультразвуком. Продолжительность анализа не превышала 2...3 мин.

Результаты и их обсуждение

Исследованные в работе образцы ЭП металлов Al, Cu, Fe, Ni, Mo, W представляют собой агрегированные полидисперсные системы с широким диапазоном распределения частиц по диаметру. В зависимости от типа металла и условий ЭВП вид функции распределения и соотношение фракций частиц в порошках изменяется (рис. 1). По виду функции распределения и ее зависимости от величины U_0 (при прочих равных условиях ЭВП) исследованные ЭП металлов могут быть разделены на две группы. К первой группе следует отнести ЭП Al и Cu, для которых применение совокупности методов позволяет установить определенную зависимость вида функции распределения частиц от величины U_0 , ко второй — остальные исследованные в работе ЭП.

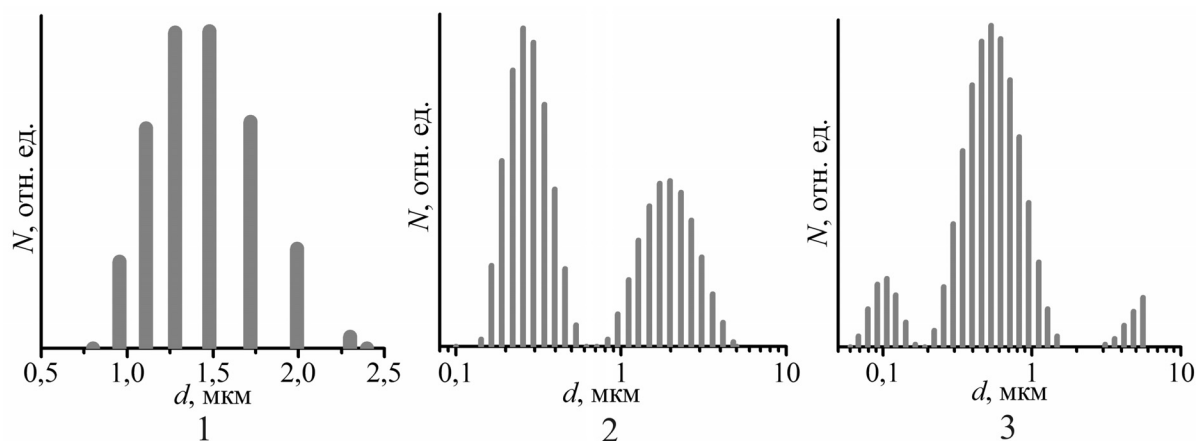


Рис. 1. Гистограммы числового распределения частиц взрывных порошков металлов по диаметру по данным метода динамического рассеяния света в среде этиленгликоля: 1) Fe ($U_0=19$ кВ); 2) Cu ($U_0=30$ кВ); 3) W ($U_0=22$ кВ)

Для ЭП Al величина $S_{уд}$ относительно монотонно изменяется в интервале $\sim 7...12$ м²/г при увеличении U_0 от 18 до 30 кВ. В соответствии с данными РЭМ и ПЭМ диаметр частиц ЭП Al принимает значения в среднем от 40 нм до 3 мкм, единичные крупные частицы могут достигать 10...20 мкм. Среднечисловой максимум при понижении U_0 от 30 до 18 кВ возрастает в интервале $d_{cp} \approx 90...250$ нм. Из данных метода ДРС для образца ЭП Al с $S_{уд}=12$ м²/г следует, что масса микронной фракции частиц (1...3 мкм), число которых $N \approx 2$ % от общего числа частиц, превышает массу фракции с $d < 1$ мкм в 2 раза и составляет ~ 68 мас. % от общей массы образца. Масса фракции с $0,5 \leq d < 1$ мкм ($N \approx 11$ %) составляет 25 мас. %, масса фракции с $d < 0,5$ мкм ($N \approx 87$ %) – 7 мас. %. Таким образом, хотя число субмикронных частиц в ЭП достигает ~ 98 %, основная масса порошка заключена в частицах микронного диапазона, составляющих единицы процентов от суммарного числа частиц.

Для ЭП Cu свойственно изменение вида распределения с мономодального при $U_0=18...24$ кВ на бимодальное при более высоких напряжениях взрыва, что позволяет объяснить немонотонность изменения $S_{уд}$ в интервале $\sim 5...10$ м²/г при изменении U_0 . Порошки, полученные при низких значениях E/E_c , характеризуются широким распределением по размерам в интервале $d \approx 100...2000$ нм, при этом с уменьшением величины U_0 значения среднечислового максимума, согласно данным метода ДРС, изменяются в интервале 400...980 нм. В ЭП Cu с бимодальным распределением (рис. 1) содержание частиц наноразмерного диапазона возрастает, но доля и диаметр частиц крупной фракции также увеличиваются. Для образца ЭП Cu, полученного при $U_0=30$ кВ, максимумы распределения соответствуют субмикронной ($d_{max,1}=290$ нм) и микронной ($d_{max,2}=2$ мкм) фракциям, тогда как среднечисловой максимум d_{cp} составляет 405 нм.

Анализ интегральных величин содержания числа частиц в составе двух фракций (рис. 1) показал, что число частиц Cu субмикронного диапазона

превышает суммарное число микронных частиц в $\sim 1,5$ раза. Вместе с тем, массовая доля частиц микронной фракции в ~ 310 раз превышает суммарную массу субмикронных частиц, из чего следует, что величина d_{cp} не коррелирует ни с одной из фракций исследуемого образца. Таким образом, применение метода ДРС с использованием вязких дисперсионных сред позволяет установить существенное отклонение вида распределения ЭП Cu от данных, полученных с использованием ПЭМ и БЭТ. Повышенное содержание частиц Cu микронного диапазона подтверждается результатами РЭМ, полученными при низком разрешении.

В отличие от ЭП Al и Cu определение дисперсности взрывных порошков Fe и Ni в дисперсионных средах приводит к плохо воспроизводимым результатам. Согласно результатам ДРС в среде с высокой вязкостью (этиленгликоль) ЭП Fe и Ni характеризуются узким интервалом распределения частиц с высокими значениями d_{cp} (рис. 1). Данные ПЭМ позволяют уточнить нижний предел диаметра частиц, составляющий 30...40 нм (рис. 2). Основным фактором, влияющим на результаты определения дисперсного состава ЭП Fe и Ni в жидких средах, является пониженная агрегативная устойчивость взвесей порошков этих металлов, которая может быть обусловлена остаточной намагниченностью частиц. Действительно, анализ микрофотографий, полученных при помощи РЭМ и ПЭМ показывает, что частицы нанодисперсной фракции находятся преимущественно в составе агрегатов с микронными частицами, не разрушающихся в процессе подготовки образцов к анализу (рис. 2). Из приведенных результатов следует, что существующие методики изучения распределения по размерам частиц высокодисперсных порошков, обладающих ферромагнитными свойствами, не позволяют с высокой точностью определить функцию распределения и требуют дальнейшего совершенствования.

Особенностью дисперсного состава ЭП тугоплавких металлов Mo и W является тримодальное

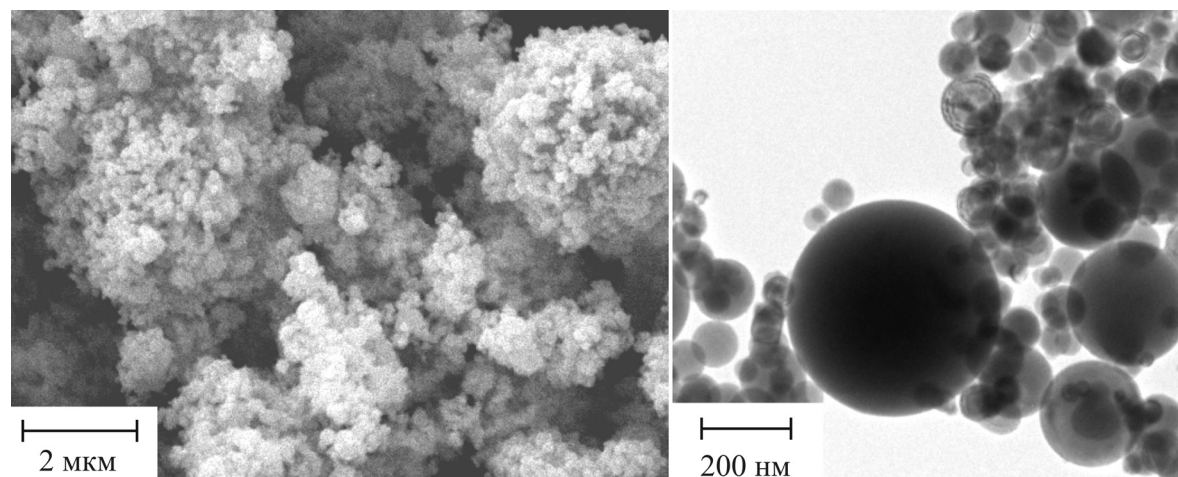


Рис. 2. Микрофотографии электровзрывного порошка железа, полученные с использованием методов растровой (1) и просвечивающей (2) электронной микроскопии

распределение (рис. 1, 3), соотношение между фракциями частиц, согласно данным метода ДРС, практически не зависит от условий ЭВП и природы металла. Необходимо отметить, что для ЭП Мо и W характерны наиболее мелкие частицы нанодисперсного диапазона с $d \approx 20$ нм по сравнению с ЭП других металлов. Вид функции распределения частиц в значительной степени зависит от характеристик дисперсионной среды (рис. 3): для одного и того же образца среднечисловой максимум распределения при использовании воды смещен в направлении существенного увеличения доли наноразмерных частиц, тогда как распределение в среде с более высокой вязкостью характеризуется возрастанием доли частиц субмикронного диапазона.

Результаты расчета массового распределения частиц ЭП показали, что для металлов с высокой плотностью несоответствие между величинами $d_{ср}$, найденными по данным БЭТ и ПЭМ, и действительным распределением частиц по числу и по

массе существенно возрастает. Основная масса вещества в электровзрывных порошках W с типичным для ЭП тугоплавких металлов тримодальным числовым распределением ($d_{ср} = 430$ нм) приходится на частицы микронных размеров (рис. 3): массовые доли частиц нанодисперсной ($d_{макс,1} = 100$ нм, $N = 9,5\%$), субмикронной ($d_{макс,2} = 530$ нм, $N = 86\%$) и микронной ($d_{макс,3} = 5,5$ мкм, $N = 4,3\%$) фракций составляют 0,002, 4,998 и 95,0 %, соответственно. Следовательно, закономерности протекания физико-химических процессов при использовании исходных полидисперсных образцов тяжелых металлов, а также их структурные характеристики будут определяться частицами микронного диапазона. Из анализа данных о дисперсном составе ЭП следует, что среди изученных образцов к нанопорошкам при определенных допущениях могут быть отнесены только ЭП Al.

В большинстве работ по получению и исследованию ЭП металлов частицы порошков характеризуют как сферические с гладкой поверхностью

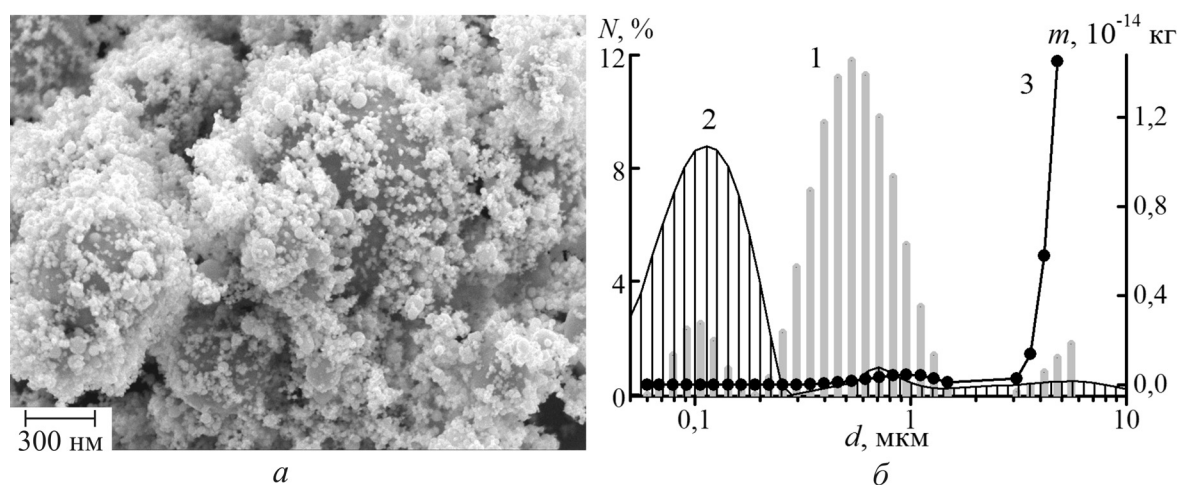


Рис. 3. Микрофотография электровзрывного порошка W ($U_0 = 22$ кВ) (а) и графики функций распределения (б) частиц: 1) по числу, метод динамического рассеяния света в среде этиленгликоля; 2) по числу, метод динамического рассеяния света в среде воды; 3) по массе

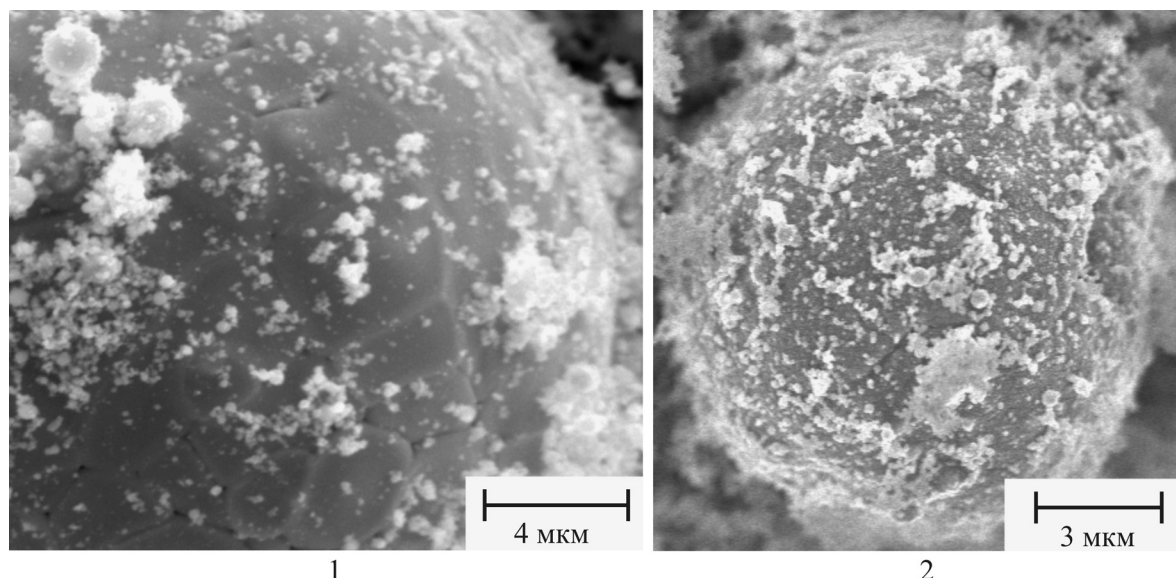


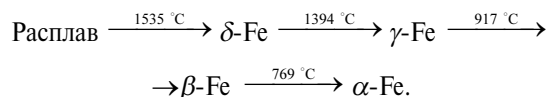
Рис. 4. Микрофотографии частиц микронного диапазона электровзрывных порошков: 1) Mo; 2) Cu

[5–12]. Вместе с тем, исследования с применением метода ПЭМ высокого разрешения показали, что для частиц микронного и нанодисперсного диапазонов характерны морфологические и структурные различия. Диаметр единичных наиболее крупных частиц ЭП может достигать 5...20 мкм, на их поверхности наблюдаются каверны и трещины (рис. 4).

Присутствие дефектов такого рода свидетельствует о протекании процесса затвердевания капель расплавленного металла с формированием на начальном этапе твердого поверхностного слоя (корки). Полная кристаллизация сопровождается существенным уменьшением объема частиц (например, до 12 об. % для Ni) по отношению к первоначальному объему капель жидкого металла (усадка), приводящим к растрескиванию частиц, и как следствие, к неоднородному распределению областей с напряженной структурой в объеме частиц. Кроме того, микронные частицы в ряде случаев могут иметь явно выраженную кристаллитную структуру с межкристаллитными границами значительной протяженности (рис. 4).

Формирование субмикронных частиц металлов с $100 < d < 1000$ нм в ходе охлаждения жидкой фазы также сопровождается образованием дефектов структуры, обусловленных изменением объема при фазовом переходе. Данные ПЭМ свидетельствуют о неоднородности профиля как поверхностного оксидного слоя, так и металлического ядра наночастиц (рис. 5). Из рисунка следует, что граница металл/оксидная оболочка не является гладкой, поверхность металлического ядра представлена многочисленными выступами и бороздами, перепады которых по высоте могут достигать 1...2 нм, а также трещинами, ширина которых может составлять 3...5 нм, а длина — достигать величины диаметра частицы (рис. 5).

Следует отметить особенности протекания процесса затвердевания частиц Fe при охлаждении продуктов ЭВП. Известно, что для Fe характерно изменение объема не только при переходе «жидкость—твердое», но и при фазовых превращениях в кристаллическом состоянии. При охлаждении ниже температуры кристаллизации, в отличие от большинства других металлов, Fe претерпевает несколько последовательных полиморфных переходов, сопровождающихся изменением типа решетки [14]:



В ходе этих превращений молярный объем V_M металла при охлаждении от температуры 1538 °C (вблизи точки кристаллизации) до стандартной $T=298$ К уменьшается в соответствии с приведенной последовательностью фаз: 7,97; 7,56; 7,38; 7,30; 7,12 см³/моль (суммарная величина $\Delta V_M \approx 11\%$). Очевидно, что изменение типа упаковки кристаллических фаз от плотной (ОЦК для $\delta\text{-Fe}$) на плотнейшую (ГЦК для $\gamma\text{-Fe}$) и вновь на плотную, сопровождающееся уменьшением объема частицы, приводит к появлению областей с напряженной структурой металла и далее к зарождению и росту трещин.

Отличительным признаком морфологии частиц нанодисперсной фракции (условный диаметр $d_{\text{уд}} < (50...80)$ нм в зависимости от природы металла) является отклонение их формы от сферической и приближение к форме многогранников (кубооктаэдры), рис. 6. Такая форма наночастиц свидетельствует о формировании их из наиболее мелких капель расплавленного металла при условии сопоставимости скорости процессов кристаллизации и роста зародышей. Действительно, для малого

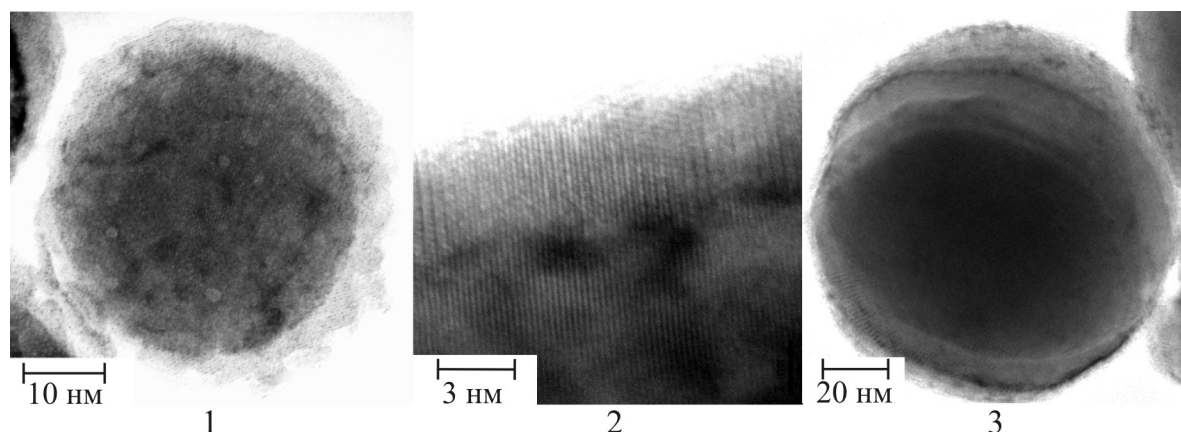


Рис. 5. Микрофотографии наночастиц Fe (1, 2) и Ni (3)

объема расплава вероятность образования нескольких зародышей мала и частица в форме правильного многогранника может сформироваться в случае образования и роста одного зародыша.

При образовании нескольких зародышей в объеме капли расплава их последующий рост приводит к формированию двойников, при этом форма частиц также будет отклоняться от сферической. В процессе кристаллизации относительно крупных капель расплавленного металла ($d > 100$ нм, рис. 2, 3, 5) объем жидкости достаточен для одновременного возникновения статистически значимого числа зародышей, взаимное ограничение роста которых способствует образованию частиц сферической формы. Кроме стерического фактора морфология частиц данного размерного

диапазона свидетельствует о том, что скорость затвердевания металла в условиях ЭВП превышала скорость роста зародышей.

Из проведенного анализа следует, что причиной наблюдаемых морфологических особенностей частиц ЭП различного размерного диапазона может являться различное соотношение скорости кристаллизации и роста зародышей определенного критического радиуса, зависящее от температурных условий процесса. Для малых объемов жидких металлов существенно возрастает вероятность проявления эффекта переохлаждения, заключающегося в сохранении жидкофазного состояния наиболее мелких капель расплавленного металла до температур ниже температуры кристаллизации массивного металла. Оценку размерной зависимости

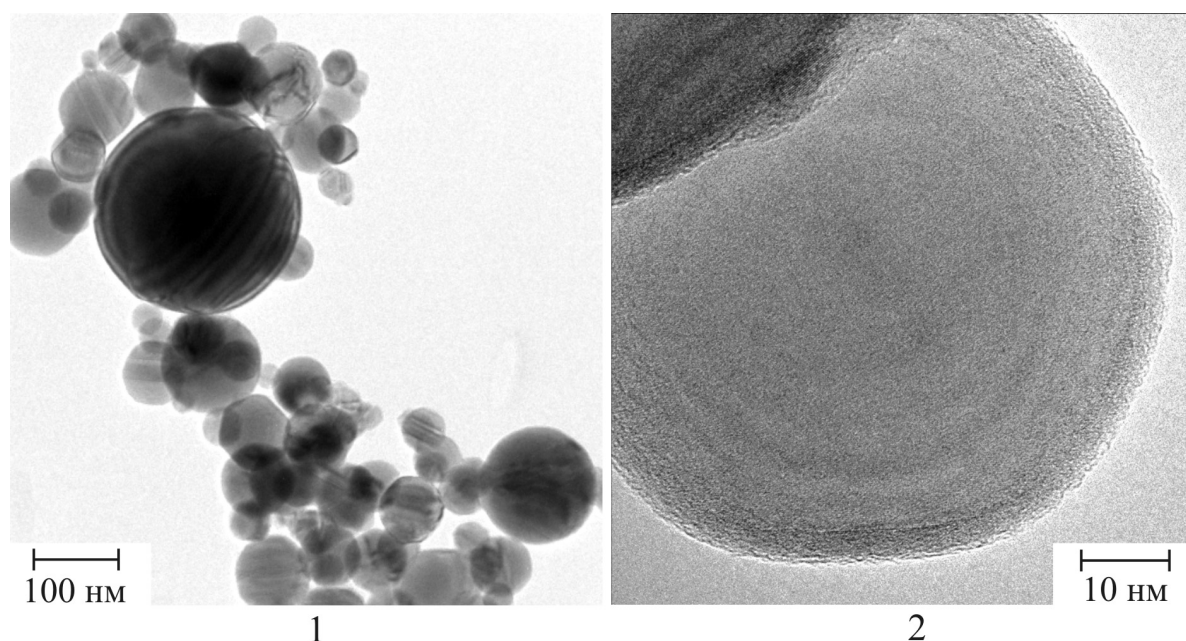


Рис. 6. Микрофотографии частиц нанодисперсной фракции взрывчатых порошков: 1) Ni; 2) Al

степени переохлаждения ΔT жидких капель металлов проводили с использованием уравнения для фазового перехода в рамках теории гомогенного зародышеобразования [14, 15]:

$$\Delta T = \frac{2MT_{\text{пл}}\gamma}{\rho\Delta H_{\text{пл}}r},$$

где M – молярная масса, кг/моль; $T_{\text{пл}}$ и $\Delta H_{\text{пл}}$ – температура (К) и энтальпия плавления (Дж/моль) массивного металла, соответственно; γ – поверхностное натяжение при $T_{\text{пл}}$ на границе жидкий/кристаллический металл, Н/м; ρ – плотность кристаллического металла, кг/м³; r – критический радиус, м.

Результаты расчетов показали (рис. 7), что большие величины степени переохлаждения малых объемов жидких металлов могут быть достигнуты при значениях критического радиуса менее 30...40 нм, что согласуется с данными электронной микроскопии по морфологии частиц такого размерного диапазона. Следовательно, в условиях ЭВП скорость перехода наноразмерных капель расплава в твердое состояние определяется влиянием степени переохлаждения на частоту зародышеобразования и скорость роста зародышей.

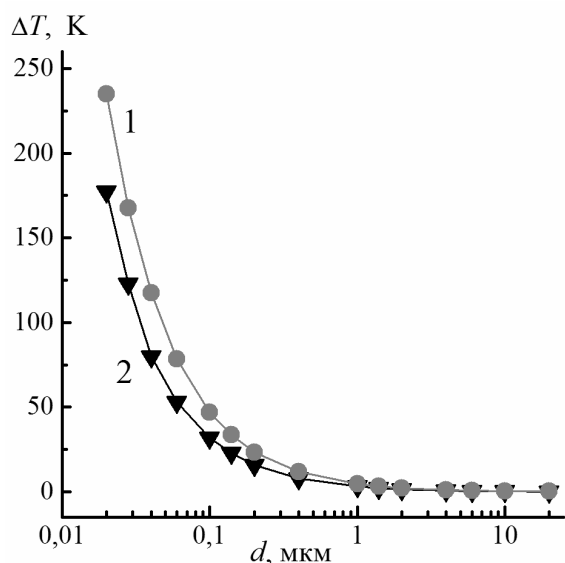


Рис. 7. Расчетная зависимость величины переохлаждения малых объемов жидкого металла ниже температуры кристаллизации массивного металла от диаметра капли: 1) Cu; 2) Al

При больших ΔT , обусловленных проявлением размерного фактора, происходит относительная стабилизация жидкофазного состояния, сопровождающаяся резким понижением частоты зародышеобразования [16]. В этих условиях формирование наиболее мелких частиц ЭП протекает при относительно низкой скорости роста зародышей и способствует образованию полиэдрических частиц. Данный процесс также зависит от соотношения скоростей охлаждения и выделения скрытой

теплоты кристаллизации. Увеличение диаметра капли до субмикронного и микронного диапазона приводит к существенному понижению величины ΔT при возрастании частоты зародышеобразования на несколько порядков [16]. При этом в объеме частиц происходит формирование большого числа зародышей, взаимное ограничение роста которых приводит к образованию сферических частиц.

Нужно отметить, что полученные данные по морфологии и структуре частиц ЭП нанодисперсного и микронного диапазона не позволяют сделать однозначного заключения об участии газобразной фазы металла при формировании частиц путем конденсации, а также о росте крупных частиц за счет слияния мелких. По всей видимости, при большой скорости охлаждения расширяющихся продуктов ЭВП влиянием процессов коагуляции или коалесценции на рост частиц можно пренебречь, формирование определенного дисперсного состава порошков происходит преимущественно в момент взрыва и определяется его условиями. Паровая фаза в составе продуктов ЭВП, вероятно, подвергается полному окислению, либо осаждается на поверхности элементов установок ЭВП, что обуславливает снижение выхода электровзрывных порошков по отношению к расчетным значениям.

Выводы

1. На основании результатов изучения дисперсного состава электровзрывных порошков Al, Cu, Fe, Ni, Mo, W показано, что в случае полимодального распределения частиц порошков по диаметру величины среднечислового (среднеповерхностного) диаметра, вычисленные по данным адсорбционных измерений или электронной микроскопии, не позволяют определить массовое соотношение фракций в полидисперсных образцах. Показано, что при увеличении плотности металлов от Al к W минимальная массовая доля частиц с диаметром более 1 мкм в образцах порошков возрастает от ~68 до 95 %.
2. Установлено существование порогового значения диаметра (50...80 нм), ниже которого наночастицы металлов, формирующиеся в условиях электрического взрыва, имеют равновесную полиэдрическую форму. С использованием термодинамических расчетов показано, что затвердевание наноразмерных капель жидких металлов сопровождается значительным переохлаждением, которое в сочетании с низкой скоростью зародышеобразования приводит к кристаллизации частиц в форме многогранников. При больших значениях диаметра происходит формирование сферических частиц с высокой степенью дефектности структуры за счет несоответствия объемов исходной жидкой и конечной кристаллической фаз.

Автор признателен проф. А.П. Ильину за ценные замечания и рекомендации.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Громов А.А., Хабас Т.А., Ильин А.П. и др. Горение нанопорошков металлов. — Томск: Дельтаплан, 2008. — 382 с.
2. Булгаков А.В., Булгакова Н.М., Бураков И.М. и др. Синтез наноразмерных материалов при воздействии мощных потоков энергии на вещество. — Новосибирск: ИТ СО РАН, 2009. — 462 с.
3. Ivanov Yu.F., Osmonoliev M.N., Sedoi V.S., et al. Productions of ultra-fine powders and their use in high energetic compositions // Propellants, Explosives, Pyrotechnics. — 2003. — V. 28. — № 6. — P. 319–333.
4. Назаренко О.Б. Электровзрывные нанопорошки: получение, свойства, применение. — Томск: Изд-во Том. ун-та, 2005. — 148 с.
5. Яворовский Н.А. Электрический взрыв проводников — метод получения ультрадисперсных порошков: дис. ... канд. техн. наук. — Томск, 1982. — 127 с.
6. Лернер М.И. Электровзрывные нанопорошки неорганических материалов: технология производства, характеристики, области применения: дис. ... д-ра техн. наук. — Томск, 2007. — 325 с.
7. Котов Ю.А. Электрический взрыв проволоки — метод получения слабоагрегированных порошков // Российские нанотехнологии. — 2009. — Т. 4. — № 1–2. — С. 40–49.
8. Давыдович В.И. Разработка технологического процесса и оборудования для электровзрывного получения порошков металлов с низкой электропроводностью: автореф. дис. ... канд. техн. наук. — Томск, 1987. — 24 с.
9. Гаврилов В.Н., Литвинов Е.А. Численное прогнозирование размера частиц, получаемых при ЭВП // Письма в ЖТФ. — 1993. — Т. 19. — № 2. — С. 18–23.
10. Лернер М.И., Давыдович В.И., Сваровская Н.В., Домашенко В.В. Зависимость дисперсных характеристик нанопорошков металлов от условий электрического взрыва проводников // Нанотехника. — 2009. — Т. 17. — № 1. — С. 57–61.
11. Sedoi V.S., Valevich V.V. Production of highly dispersed metal powders by electrical explosion in reduced-pressure nitrogen // Tech. Phys. Lett. — 1999. — V. 25. — № 7. — P. 584–585.
12. Ильин А.П., Тихонов Д.В. Диссипация энергии и диспергирование металлов в условиях электрического взрыва проводников // Физика и химия обработки материалов. — 2002. — № 6. — С. 60–62.
13. Kwon Y.-S., Jung Y.-H., Yavorovsky N.A., Ilyin A.P., et al. Ultra-fine powder by wire explosion method // Scripta mater. — 2001. — V. 44. — № 8/9. — P. 2247–2251.
14. Физические величины: Справочник / под ред. И.С. Григорьева, Е.З. Мейлихова. — М.: Энергоатомиздат, 1991. — 1232 с.
15. Горелик С.С., Дашевский М.Я. Материаловедение полупроводников и металловедение. — М.: Металлургия, 1973. — 496 с.
16. Скрипов В.П., Коверда В.П. Спонтанная кристаллизация пересохнувших жидкостей. — М.: Наука, 1984. — 232 с.

Поступила 27.02.2012 г.

УДК 546.3:537.39:544.778.4:539.26:537.533.35

РАЗМЕРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ПАРАМЕТРОВ СТРУКТУРЫ ЧАСТИЦ ЭЛЕКТРОВЗРЫВНЫХ ПОРОШКОВ МЕТАЛЛОВ

А.В. Коршунов

Томский политехнический университет
E-mail: korshunov@tpu.ru

С использованием методов рентгеноструктурного анализа и просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения исследована структура оксидной оболочки и металлического ядра частиц электровзрывных порошков металлов Al, Cu, Fe, Ni, Mo, W. Проанализировано влияние состояния оксидной оболочки и ее фазового состава на защитную функцию по отношению к окислению частиц металлов при хранении. Показано, что в случае больших значений соотношения молярных объемов поверхностного кристаллического оксида и металла оксидная оболочка не образует сплошного контакта с металлом и не предотвращает полного окисления частиц наноразмерного диапазона. Установлено, что параметр элементарной ячейки частиц металлов с диаметром 20 нм и более не является размерно-зависимой величиной и в пределах погрешности измерений принимает значения, свойственные металлам в массивном состоянии. Показано, что размерная зависимость проявляется в особенностях дефектности структуры частиц различного размерного диапазона, предложено объяснение наблюдаемой зависимости, учитывающее различие температурных условий формирования частиц порошков.

Ключевые слова:

Металлы, электровзрывные порошки, наночастицы, структура, рентгеноструктурный анализ, электронная микроскопия высокого разрешения.

Key words:

Metals, powders produced by the method of electric explosion of wires, nanoparticles, crystal structure, X-ray diffraction, high-resolution transmission electron microscopy.

Введение

В настоящее время накоплен значительный объем экспериментальных данных, свидетельствующих об изменении электрофизических, магнитных, оптических, физико-химических свойств

частиц и тонких пленок металлов при уменьшении их характерных размеров до нескольких десятков нанометров и менее [1]. Одной из причин размерной зависимости свойств наночастиц считают увеличение отношения доли атомов на их поверхно-

сти к доле атомов в объеме, приводящее к изменению структурных характеристик (межатомных расстояний, координационных чисел, типа упаковки, параметра решетки) по сравнению с характеристиками массивных материалов. Вместе с тем, единого мнения о характере размерной зависимости параметров структуры наноматериалов нет до сих пор.

Экспериментальные результаты исследования структуры частиц металлов наноразмерного диапазона противоречивы, применение различных методов исследования структуры (например, дифракционных и спектральных) к сходным объектам зачастую приводит к получению взаимоисключающих результатов [2–11]. Детальный анализ условий проведения эксперимента и графических материалов показал, что при обработке результатов авторы указанных работ зачастую не учитывали значительную окисленность частиц, пренебрегали псевдоморфным влиянием материала подложки, значительной величиной погрешности эксперимента, применяли эталонные образцы металлов с недостаточно охарактеризованной структурой. При использовании дифракционных методов исследования определение параметра решетки частиц ГЦК металлов в ряде работ проводили по одному отражению (111).

Многочисленные попытки теоретического обоснования изменения параметра решетки наночастиц металлов не вносят определенности в решение данной проблемы. В физической литературе наиболее распространены модели, основанные на заимствованных из физики капиллярных явлений представлениях о влиянии давления Лапласа на степень сжатия решетки наночастиц. При этом в качестве наночастиц рассматриваются бесструктурные изотропные тела с приписываемыми им свойствами (сжимаемость, модуль Юнга, поверхностная энергия и др.) соответствующих массивных материалов [9, 12, 13]. Вместе с тем, модельное представление частиц, изотропно сжатых под воздействием капиллярных сил, не соответствует действительности, поскольку кластеры и наночастицы металлов имеют кристаллическое строение, то есть анизотропны по своей структуре.

Несостоятельность таких подходов может быть показана на основе сопоставления работ, в одних из которых [12, 13] предложены модели уменьшения, в других [8, 9] – увеличения параметра решетки на основе теории упругости и уравнения Лапласа. В ряде случаев [14] противоречия между расчетами и экспериментальными данными приводят к абсурдным заключениям о математической абстрактности давления Лапласа и необходимости рассмотрения аналогии гидростатического растяжения при уменьшении радиуса наночастиц, сопровождающегося сжатием решетки с увеличением концентрации вакансий. Расчеты структуры частиц при помощи методов молекулярной динамики и Монте-Карло также приводят к неоднозначным результатам, что связано с использованием произ-

вольных параметров при вычислениях, а также с неопределенностью выбора парных потенциалов.

Таким образом, литературные данные по зависимости параметров структуры наночастиц от их размеров в диапазоне от нескольких десятков нанометров и менее не согласуются между собой, при моделировании структуры малых частиц зачастую используются недостаточно обоснованные подходы. В связи с этим целью работы являлось исследование размерной зависимости параметра элементарной ячейки и субструктурных характеристик частиц электровзрывных порошков металлов.

Материалы и методы исследования

В работе использовали электровзрывные порошки (ЭП) металлов (Al, Cu, Fe, Ni, Mo, W), полученные при помощи метода электрического взрыва проводников в инертной атмосфере. Фракционирование исходных полидисперсных ЭП проводили при помощи седиментационного разделения в органических жидкостях с различной вязкостью (пропанол, ацетон). Изучение структуры частиц порошков проводили при помощи методов просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМВР) высокого разрешения (JEOL JEM-3010, Институт неорганической химии АН Чехии, г. Прага) и рентгеноструктурного анализа (РСА) при 23 °С (дифрактометр Shimadzu XRD 6000, $\text{Cu}_{K\alpha}$ -излучение, СФТИ ТГУ) с использованием поверенного оборудования.

Параметр элементарной ячейки a ЭП определяли по четырем-пяти дифракционным отражениям в интервале углов 2θ 70...120° после предварительного вычитания фона и $K_{\alpha 2}$ -составляющей излучения. Оптимизацию экспериментальных значений межплоскостных расстояний $d_{\text{эксп}}$ проводили с использованием метода наименьших квадратов по результатам трех измерений [15]. Погрешность средних значений a вычисляли относительно стандарта ICDD PDF2 [16] с учетом допустимой систематической погрешности измерения углов дифрактометра $\Delta 2\theta = \pm 0,04^\circ$. Значения среднечисловых/среднеобъемных размеров областей когерентного рассеяния $D_{\text{окр}}$ и микроискажений $\Delta d/d$ определяли с использованием метода гармонического анализа профилей дифракционных отражений 1-го и 2-го порядков с учетом влияния инструментального уширения. Среднеквадратичные статистические смещения u вычисляли из соотношений интенсивностей дифракционных максимумов при малых 2θ относительно стандарта [15]. При обработке рентгеновских дифрактограмм использовали программные пакеты «PowderCell» и «Xpowder».

Результаты и их обсуждение

Частицы исследованных ЭП металлов, пассивированных путем контролируемого окисления при низких парциальных давлениях кислорода, представляют собой систему металлическое ядро/оксидная оболочка. Толщина оксидного слоя на поверхности частиц в зависимости от природы

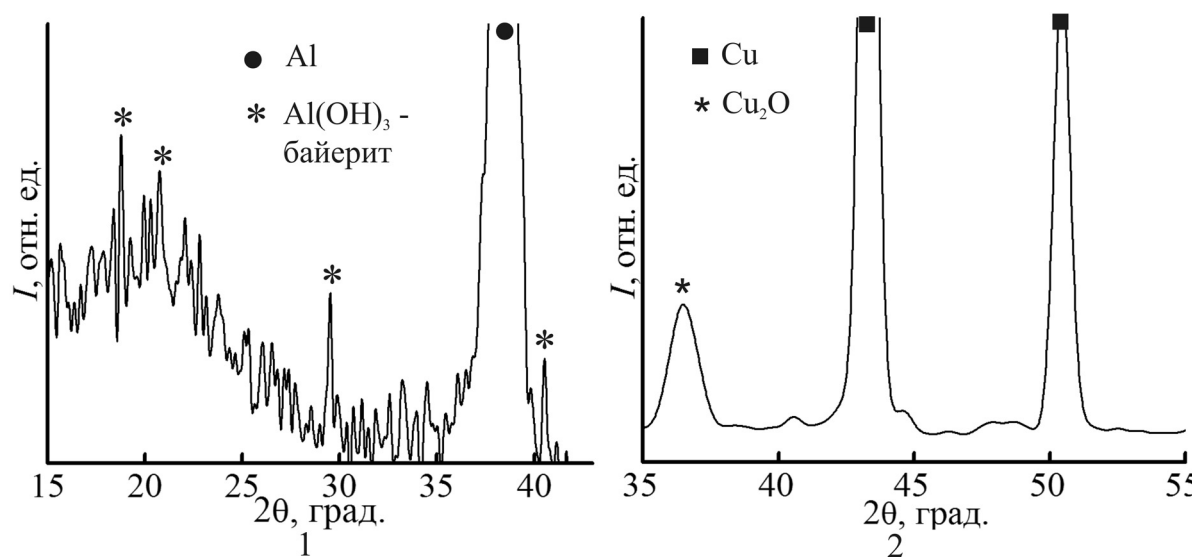


Рис. 1. Рентгенодифрактограммы образцов нанодисперсной фракции частиц (20...100 нм) электровзрывных порошков: 1) Al; 2) Cu

металла, условий получения и хранения порошков составляет 3...10 нм. Среди изученных образцов рентгеноаморфный оксидный слой образуется на поверхности частиц Al, для частиц ЭП Ni характерно формирование однофазного кристаллического оксидного слоя NiO со стандартной кубической структурой. Оболочка на поверхности частиц других металлов, как правило, представлена смесью кристаллических оксидных фаз.

Для аморфного поверхностного оксидного слоя частиц Al характерно присутствие областей с упорядочения со слоистой структурой гидроксида $\text{Al}(\text{OH})_3$ -байерита (рис. 1, 2), формирующегося в результате взаимодействия оксида с адсорбированной водой. Нужно отметить, что присутствие связанной воды в составе оксидно-гидроксидного слоя, в отличие от ЭП других металлов, может являться одним из факторов, влияющих на реакционную способность ЭП Al при нагревании.

Для металлов Cu, Fe, Mo, W, образующих несколько оксидных фаз, характерно изменение со-

става оксидов по толщине оксидной оболочки частиц ЭП. При помощи метода ПЭМВР на поверхности наночастиц Fe зафиксировано присутствие трех оксидов: прилегающий к металлическому ядру оксид по своим структурным характеристикам соответствует FeO – вюстит, во внешней части оксидного слоя содержатся кристаллиты Fe_3O_4 -магнетита и $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -гематита (рис. 2). Последовательность расположения оксидов в оксидном слое согласуется с принятым в литературе механизмом окисления железа. Вследствие термодинамической нестабильности FeO с течением времени протекает процесс его эвтектоидного распада с образованием Fe и Fe_3O_4 , при этом дисперсные включения Fe в составе оксидной оболочки могут являться причиной пирофорности нанопорошков. Аналогичная закономерность в строении оксидного слоя проявляется для частиц ЭП Cu: прилегающий к металлу слой имеет структуру куприта Cu_2O (рис. 1), при длительном хранении ЭП во внешнем слое вследствие окисления образуется CuO.

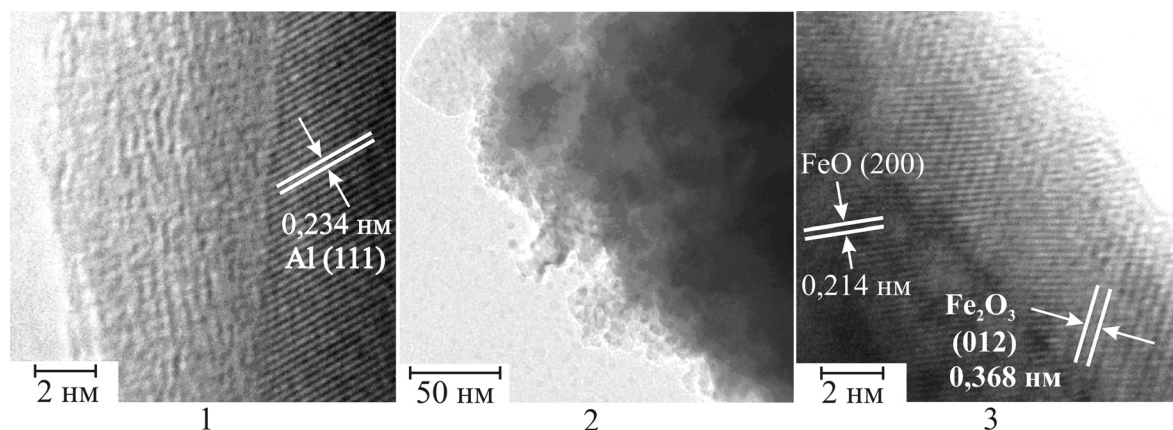


Рис. 2. Микрофотографии поверхности наночастиц: 1) Al; 2) Cu; 3) Fe

Состав и структурные характеристики оксидного слоя на поверхности частиц Mo определяются стабильностью промежуточных нестехиометрических оксидных фаз, а также временем хранения порошков и наличием сплошного контакта оксидного слоя с металлическим ядром частиц. По толщине слоя от границы раздела металл/оксид в направлении к поверхности происходит относительное увеличение доли кислорода в нестехиометрических оксидах. Тонкий сплошной оксидный слой, непосредственно прилегающий к металлу, образует фазу κ -Mo₁₇O₄₇ (MoO_{2,76}), отдельные кристаллиты оксида в составе внешней части слоя имеют структуру ξ -Mo₉O₂₆ (MoO_{2,89}) и α -MoO₃ (табл. 1). Необходимо отметить, что нестехиометрические оксиды, формирующиеся при пассивировании ЭП Mo и при их хранении, термически малостабильны и при нагревании в интервале температур 400...700 °C претерпевают полиморфные превращения с образованием промежуточных нестехиометрических фаз, фиксируемые в виде максимумов на ДТА, которым не соответствует изменение массы на ТГ-зависимостях. В ряде работ такой эффект интерпретирован как выделение запасенной в ЭП энергии.

Таблица 1. Параметры структуры оксидов, входящих в состав оксидного слоя частиц ЭП Mo, по данным ПЭМВР

Символ грани	Межплоскостное расстояние d , нм		Сингония	Фаза
	Эксперимент	Стандарт		
(021)	0,330	0,326	Ромбическая	α -MoO ₃
(441)	0,270	0,267	Ромбическая	κ -Mo ₁₇ O ₄₇
(015)	0,360	0,357	Триклинная	ξ -Mo ₉ O ₂₆
(023)	0,406	0,403	Триклинная	ξ -Mo ₉ O ₂₆

Особенностью наночастиц ЭП W является формирование на их поверхности низкотемпературной метастабильной кристаллической фазы W₃O (рис. 3). В ряде случаев эту фазу ошибочно относят к полиморфной модификации вольфрама β -W, образование которой объясняют проявлением размерного эффекта расширения решетки металла в наночастицах. Субоксид W₃O имеет кубическую решетку (пространственная группа $Pm\bar{3}n$, символ Пирсона $cP8$, тип Cr₃Si [16]), не характерную для металлов (среди оксидов близкую структуру имеет куприт). Экспериментальным доказательством метастабильного состояния W₃O являются результаты РСА продуктов нагрева нанодисперсной фракции частиц ЭП W в воздухе в узком интервале температур 100...350 °C. Прокаливание образцов при $t < 300$ °C приводит к увеличению доли W₃O (что не должно происходить, если эта фаза является модификацией металлического W), при $t > 300$ °C – к окислению W₃O до WO₃ (рис. 3).

Устойчивость пассивированных ЭП металлов к окислению при хранении определяется защитной функцией оксидного слоя на поверхности металлических частиц при наличии сплошного контакта

между оксидом и поверхностью металла. В случае больших отношений молярных объемов V_M оксида и металла (критерий Пиллинга-Бедворта), а также несоответствия типа решетки металла и оксида, а также значительной кривизны поверхности частицы сплошность контакта на границе оксидная оболочка/металл нарушается. Оксид при этом формируется в виде мелкокристаллического слоя и не проявляет защитной функции. Действительно, изучение термической стабильности ЭП показало, что наиболее выраженной защитной функцией обладает аморфная оксидно-гидроксидная оболочка на поверхности частиц Al, при формировании которой влияние величины V_M на сплошность контакта оксида с поверхностью металла не играет существенной роли.

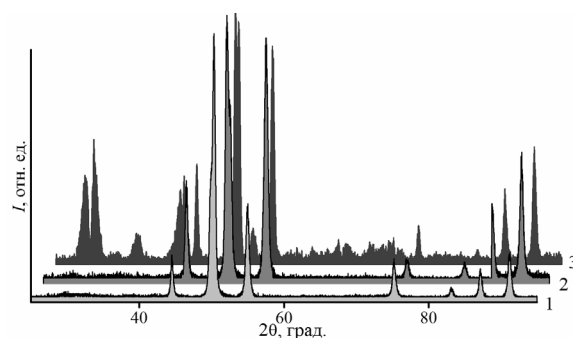


Рис. 3. Рентгенодифрактограммы образцов нанодисперсной фракции (20...100 нм) частиц W: 1) непрокаленного; 2) прокаленного в воздухе при 200 °C (1 ч); 3) прокаленного в воздухе при 350 °C (1 ч)

В случае кристаллических оксидных слоев на поверхности наночастиц металлов защитная функция оксида выражена в меньшей степени и определяет более низкую термическую стабильность нанопорошков. Для ЭП Ni, в сравнении с оксидными слоями на поверхности частиц других металлов, соотношение молярных объемов $V_M(\text{NiO})/V_M(\text{Ni})=1,5$ является одним из наиболее низких и входит в интервал значений, характеризующих защитные поверхностные оксидные слои. Вследствие этого нанопорошки Ni являются относительно устойчивыми при хранении. Наибольшие соотношения характерны для систем $V_M(\text{Cu}_2\text{O})/V_M(\text{Cu})=3,3$ и $V_M(\text{W}_3\text{O})/V_M(\text{W})=4,0$, в которых оксидный слой не образует сплошного контакта с поверхностью металлического ядра, не является защитным и не предотвращает полного окисления частиц наноразмерного диапазона при хранении ЭП (рис. 2, 3).

Из результатов РСА следует, что основными кристаллическими фазами в составе исследованных образцов ЭП являются металлы в термодинамически устойчивых кристаллических модификациях, свойственных массивному состоянию. Дифракционные максимумы характеризуются значительным уширением, в прецизионной области углов 2θ дублеты хорошо разрешены (рис. 4). Профиль максимумов дифрактограмм ЭП Al и Cu в области $2\theta < 100^\circ$ ассиметричен и характеризуется

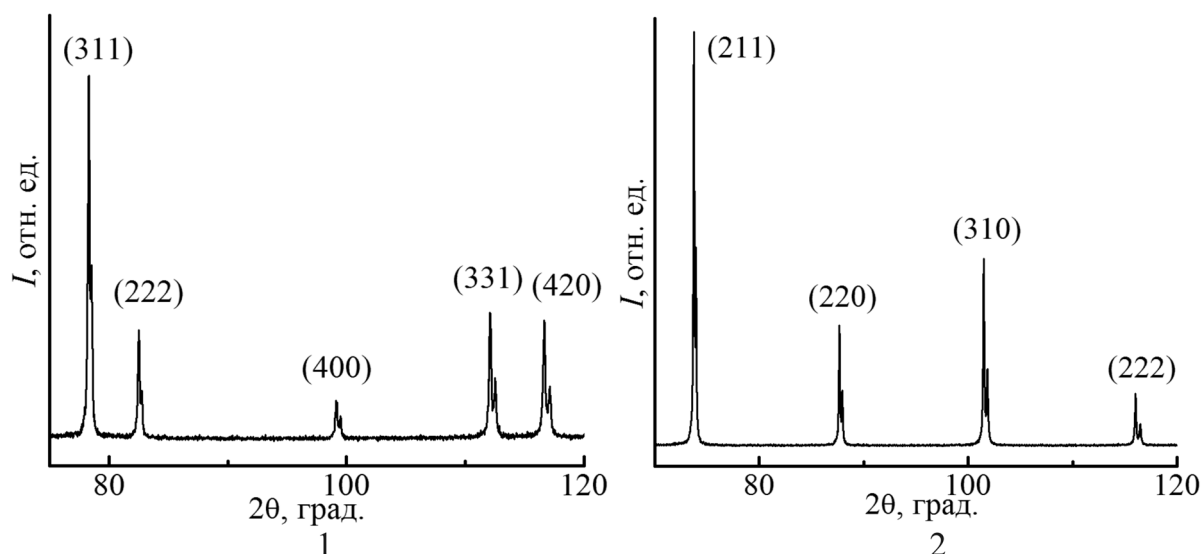


Рис. 4. Рентгенодифрактограммы образцов наноразмерной (20...100 нм) фракции частиц электровзрывных порошков: 1) Al; 2) Mo

смещением центра тяжести в сторону больших 2θ , что может быть связано с влиянием двойников [15], формирующихся в процессе кристаллизации частиц в условиях ЭВП. Общей особенностью рентгенодифрактограмм микронных фракций порошков Al и Cu является понижение интенсивностей отражений с большими индексами hkl по сравнению с таковыми для фракции 20...100 нм. Напротив, для наноразмерных фракций частиц порошков тугоплавких металлов (Mo, W) интенсивности максимумов при $2\theta > 70^\circ$ меньше стандартных, их профиль относительно симметричен. Указанные особенности свидетельствуют об отличиях дефектности структуры частиц разного размерного диапазона, а также о структурных особенностях порошков легкоплавких и тугоплавких металлов.

Рассмотрим более детально структуру частиц различного размерного диапазона на примере ЭП Al, Cu и Mo. Из результатов расчета периода идентичности решетки частиц Al (табл. 2) следует, что величины a частиц микронной и наноразмерной фракций Al незначительно отличаются от стандартных [16], погрешность определения a не выходит за пределы допустимой систематической погрешности установки угла гониометра (для Al $\Delta a_{2\theta} = 0,022\%$). Сопоставление величин субструктурных характеристик (табл. 2) показывает, что с уменьшением диаметра частиц Al происходит уменьшение степени искажения решетки: для частиц наноразмерного диапазона характерно понижение статических смещений, а также уменьшение различий между среднечисловым и среднеобъемным $D_{окр}$. Уменьшение среднечисловых $D_{окр}$ в случае частиц микронной фракции по сравнению с наноразмерными частицами согласуется с увеличением u и свидетельствует о возрастании степени разупорядочения структуры за счет увеличения доли границ ОКР.

Оценка степени отклонения d_{hkl} от стандартных величин для области малых углов $2\theta < 70^\circ$ показала, что для наночастиц Al характерно смещение отражений (200) и (220) в направлении меньших углов (на $\sim 0,07\%$ по шкале d), которое может быть связано с влиянием оксидного слоя. Хотя оксид в целом является рентгеноаморфным (низкая степень упорядочения не позволяет охарактеризовать его структуру при помощи дифракционных методов), при формировании на границе раздела металл/оксид низкотемпературной модификации $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ с кубической структурой шпинельного типа возможно тетрагональное искажение решетки Al в указанных кристаллографических направлениях вследствие ориентирующего влияния решетки оксида (энергии кристаллических решеток Al и Al_2O_3 соответственно равны 514 и 15520 кДж/моль [17]).

Таблица 2. Параметры структуры частиц электровзрывного порошка Al по данным PCA ($a_0 = 4,0494 \text{ \AA}$ при 25°C , PDF № 040787 [16])

hkl	$d_{\text{эксп}}, \text{ \AA}$	$d_{\text{гипт}}, \text{ \AA}$	$a, \text{ \AA}$	$\Delta a, \%$	$D_{\text{окр}}, \text{ нм}$ (числ./объемн.)	$\Delta d/d, \%$	$u \cdot 10^2, \text{ нм}$
Частицы микронного диапазона							
222	1,1690	1,1690	4,0495	0,002	15/45	0,09	2,7
400	1,0124	1,0123					
331	0,9289	0,9290					
420	0,9055	0,9055					
Частицы наноразмерного диапазона							
222	1,1690	1,1689	4,0490	0,010	35/48	0,08	1,9
400	1,0122	1,0123					
331	0,9288	0,9289					
420	0,9053	0,9054					

Параметр решетки частиц ЭП Cu (табл. 3) различного диапазона диаметра близок к стандартной величине, погрешность определения a не превышает погрешность измерения углов 2θ (для Cu

$\Delta a_{\Delta 2\theta} = 0,019 \%$). Характер изменения субструктурных параметров при уменьшении диаметра частиц Си аналогичен таковому для ЭП Al (табл. 2, 3). По своей величине статические смещения в ~ 2 раза больше, чем для частиц Al, что в совокупности с асимметричной формой дифракционных максимумов и большей величиной их смещения относительно стандарта свидетельствует о значительной дефектности структуры частиц ЭП меди. При этом степень искаженности структуры для микронных частиц значительно выше, чем для частиц нанодисперсной фракции. Преимущественного смещения дифракционных линий в области малых 2θ для образцов Си не наблюдается, что свидетельствует об отсутствии искажающего влияния оксидной оболочки на решетку металла. Данный вывод согласуется с результатами изучения морфологии и структуры поверхностного оксидного слоя (рис. 2).

Таблица 3. Параметры структуры частиц электровзрывного порошка Си по данным PCA ($a_0 = 3,6150 \text{ \AA}$ при 26°C , PDF № 040836 [16])

hkl	$d_{\text{эксп}}, \text{ \AA}$	$d_{\text{теор}}, \text{ \AA}$	$a, \text{ \AA}$	$\Delta a, \%$	$D_{\text{окр}}, \text{ нм}$ (числ./объёмн.)	$\Delta d/d, \%$	$u \cdot 10^2, \text{ нм}$
Частицы микронного диапазона							
220	1,2777	1,2781	3,6146	0,011	29/42	0,10	5,0
311	1,0898	1,0900					
222	1,0434	1,0436					
400	0,9038	0,9037					
Частицы наноразмерного диапазона							
220	1,2785	1,2781	3,6152	0,006	37/50	0,07	3,4
311	1,0901	1,0900					
222	1,0436	1,0436					
400	0,9037	0,9037					

Таблица 4. Параметры структуры частиц электровзрывного порошка Мо по данным PCA ($a_0 = 3,1472 \text{ \AA}$ при 26°C , PDF № 040809 [16])

hkl	$d_{\text{эксп.}}, \text{\AA}$	$d_{\text{теор.}}, \text{\AA}$	$a, \text{\AA}$	$\Delta a, \%$	$D_{\text{окр.}}, \text{нм}$ (числ./объёмн.)	$\Delta d/d, \%$	$u \cdot 10^2, \text{нм}$
Частицы микронного диапазона							
211	1,2844	1,2846	3,1467	0,016	39/84	0,05	0,7
220	1,1125	1,1125					
310	0,9951	0,9951					
222	0,9084	0,9084					
Частицы наноразмерного диапазона							
211	1,2844	1,2848	3,1471	0,003	22/60	0,06	1,1
220	1,1129	1,1127					
310	0,9950	0,9952					
222	0,9086	0,9085					

В отличие от ЭП Al и Си, характер изменения параметров структуры порошков Мо при уменьшении диаметра частиц не является однозначным (табл. 4). Для частиц микронной фракции максимумы на дифрактограммах в значительной степени смещены в направлении больших 2θ , что приводит к уменьшению экспериментального значения a относительно стандарта (для Мо $\Delta a_{\Delta 2\theta} = 0,025 \%$).

В отличие от микронных частиц для нанодисперсных образцов Мо такого смещения не наблюдается (табл. 4). С уменьшением диаметра частиц происходит уменьшение размеров ОКР, при этом среднечисловые $D_{\text{окр}}$ принимают значения, близкие к диаметру наиболее мелких частиц Мо, зафиксированных в ЭП при помощи ПЭМ. Анализ особенностей смещения дифракционных максимумов для образцов микронных частиц Мо, и в меньшей степени для Си, позволяет полагать, что для крупных частиц ЭП характерно формирование ориентированных напряжений, обусловленных неоднородностью структуры металлического ядра [15].

Из полученных результатов следует, что различия параметров структуры частиц ЭП микронного и наноразмерного диапазонов в основном определяются температурными условиями их формирования при ЭВП. Для наночастиц ЭП Al и Си характерна меньшая степень дефектности структуры с преобладанием дефектов типа двойников, что согласуется с данными ПЭМВР о преимущественно полиэдрической морфологии таких частиц, которая может быть связана со снижением скорости кристаллизации малых объемов расплава в условиях ЭВП. О сравнительно большей степени равновесности процесса кристаллизации наночастиц также могут свидетельствовать значения среднечисловых $D_{\text{окр}}$, близкие к среднеобъемным (табл. 2, 3). Высокая скорость охлаждения расширяющихся продуктов ЭВП приводит к возрастанию дефектности структуры микронных частиц вследствие существенного влияния изменения их объема при фазовых переходах.

Для частиц ЭП Мо различного размерного диапазона указанная закономерность менее характерна в связи с высокой температурой кристаллизации металла ($t_{\text{пл}} = 2623^\circ \text{C}$), при которой влияние переохлаждения капель малого объема не приводит к существенному изменению соотношения скоростей роста зародышей и отвердевания частиц. По-видимому, формирование ориентированных напряжений структуры микронных частиц Мо обусловлено образованием макродефектов (трещин, каверн) вследствие несоответствия объемов жидкой и кристаллической фаз при большой скорости охлаждения в процессе формирования частиц в условиях ЭВП.

Необходимо отметить, что существенная неоднородность распределения дефектов структуры, установленная для частиц микронной фракции, может являться одной из причин повышения реакционной способности ЭП металлов даже в случае относительно малой доли частиц наноразмерного диапазона в порошках в сравнении с нанопорошками, полученными при помощи других методов.

Выводы

1. Показано, что рентгеноаморфный оксидный слой на поверхности частиц электровзрывных порошков Al включает области упорядочения со структурой $\text{Al}(\text{OH})_3$ -байерита. Оксидная обо-

- лочка частиц Cu, Fe, Ni, Mo, W имеет кристаллическую структуру и, за исключением Ni, состоит из нескольких оксидных фаз. Защитная функция аморфного оксидного слоя частиц Al выражена в большей степени вследствие образования сплошного контакта с металлическим ядром. Кристаллические оксидные слои с большим отношением молярных объемов оксид/металл ($V_M(\text{Cu}_2\text{O})/V_M(\text{Cu})=3,27$; $V_M(\text{W}_3\text{O})/V_M(\text{W})=4$) не образуют сплошного контакта с поверхностью частиц нанометрового диапазона и не предотвращают их полного окисления при хранении порошков в условно герметичной упаковке.
2. С использованием метода рентгеноструктурного анализа установлено, что для частиц электровзрывных порошков металлов с $d \geq 20$ нм

параметр элементарной ячейки не является размерно-зависимой величиной и в пределах погрешности измерений принимает значения, характерные для металлов в массивном состоянии. Частицы нанодисперсной фракции ($d < 100$ нм) металлов с относительно низкой температурой плавления (Al, Cu) характеризуются меньшей степенью дефектности структуры по сравнению с частицами субмикронного и микронного диапазона. Дефектность частиц порошков тугоплавких металлов обусловлена образованием искажений ориентированного типа вследствие большей степени неравновесности условий кристаллизации.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Суздалев И.П. Нанотехнология: физико-химия нанокластеров, наноструктур и наноматериалов. – М.: КомКнига, 2006. – 592 с.
2. Montano P.A., Shenoy G.K., Alp E.E., et al. Structure of copper microclusters isolated in solid argon // *Phys. Rev. Lett.* – 1986. – V. 56. – № 19. – P. 2076–2079.
3. Johannessen B., Kluth P., Cookson D.J., et al. Size-dependent structural disorder in nanocrystalline Cu probed by synchrotron-based X-ray techniques // *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B.* – 2006. – V. 246. – № 1. – P. 45–49.
4. Nepijko S., Klimenkov M., Adelt M., et al. Structural investigation of palladium clusters on $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3(111)/\text{NiAl}(110)$ with transmission electron microscopy // *Langmuir.* – 1999. – V. 15. – № 16. – P. 5309–5313.
5. Klimenkov M., Nepijko S., Kühlenbeck H., et al. The structure of Pt-aggregates on a supported thin aluminum oxide film in comparison with unsupported alumina: a transmission electron microscopy study // *Surf. Sci.* – 1997. – V. 391. – № 1–3. – P. 27–36.
6. Goyhenex C., Henry C.R. In-situ measurements of the lattice parameter of supported palladium clusters // *Philosophical Magazine A.* – 1994. – V. 69. – № 6. – P. 1073–1084.
7. Sun Y., Frenkel A.I., Isseroff R., et al. Characterization of palladium nanoparticles by using X-ray reflectivity, EXAFS, and electron microscopy // *Langmuir.* – 2006. – V. 22. – № 2. – P. 807–816.
8. Champion Y., Bernard F., Millot N., Perriat P. Surface adsorption effects on the lattice expansion of copper nanocrystals // *Appl. Phys. Lett.* – 2005. – V. 86. – № 23. – P. 231914.
9. Wei Z., Xia T., Ma J., et al. Investigation of the lattice expansion for Ni nanoparticles // *Materials Characterization.* – 2007. – V. 58. – № 10. – P. 1019–1024.
10. Liu X.D., Zhang H.Y., Lu K., Hu Z.Q. The lattice expansion in nanometer-sized Ni polycrystals // *J. Phys.: Condens. Matter.* – 1994. – V. 6. – № 34. – P. L497–L502.
11. Datta M.K., Pabi S.K., Murty B.S. Thermal stability of nanocrystalline *fcc* and *hcp* Ni (Si) synthesized by mechanical alloying of $\text{Ni}_{90}\text{Si}_{10}$ // *Philosophical Magazine Letters.* – 2001. – V. 81. – № 2. – P. 77–84.
12. Qi W.H., Wang M.P. Size and shape dependent lattice parameters of metallic nanoparticles // *J. Nanopart. Res.* – 2005. – V. 7. – № 1. – P. 51–57.
13. Liang L.H., Li J.C., Jiang Q. Size-dependent melting depression and lattice contraction of Bi nanocrystals // *Physica B: Cond. Mat.* – 2003. – V. 334. – № 1–2. – P. 49–53.
14. Гладких Н.Т., Крысталь А.П., Богатыренко С.И. Температура плавления наночастиц и энергия образования вакансий в них // *Журнал технической физики.* – 2010. – Т. 80. – № 11. – С. 111–114.
15. Русаков А.А. Рентгенография металлов. – М.: Атомиздат, 1977. – 480 с.
16. PDF-2 Database, Version 1.3, 1997, International Centre for Diffraction Data, Newtown Square, Pennsylvania, USA.
17. Самсонов Г.В., Борисова А.Л., Жидкова Т.Г. и др. Физико-химические свойства окислов. – М.: Металлургия, 1978. – 472 с.

Поступила 27.02.2012 г.

ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРЫ СПЛАВА Zr-1 % Nb НА ЕГО ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ

П.В. Божко, А.В. Коршунов, Г.П. Грабовецкая*, Е.Н. Степанова

Томский политехнический университет

*Институт физики прочности и материаловедения СО РАН, г. Томск

E-mail: korshunov@tpu.ru

С использованием метода циклической вольтамперометрии исследовано электрохимическое поведение сплава Zr-1 % Nb с крупнозернистой ($d=6$ мкм) и субмикроструктурной ($d\approx 0,6$ и $0,15$ мкм), полученной в условиях интенсивной пластической деформации, в растворах H_2SO_4 , HCl, NaOH, искусственной морской воде, физиологическом растворе. Показано, что влияние структуры сплава на его электрохимические характеристики в большей степени проявляется в растворах H_2SO_4 вследствие большей скорости перехода материала с субмикроструктурной структурой в пассивное состояние. На основе термодинамических расчетов равновесных активностей продуктов взаимодействия металл – раствор, а также значений параметров анодного процесса предложено объяснение активирующего влияния ионов Cl^- на повышенную скорость анодного окисления Zr по сравнению с Ti.

Ключевые слова:

Цирконий, сплав с ниобием, интенсивная пластическая деформация, крупнозернистая и субмикроструктурная структура, водные растворы, электрохимическое поведение.

Key words:

Zirconium-niobium alloy, severe plastic deformation, coarse-grained and submicrocrystalline structure, aqueous solutions, electrochemical behavior.

Введение

Цирконий и его сплавы находят широкое применение в атомной энергетике в связи с малым сечением захвата нейтронов, высокой коррозионной стойкостью и механической прочностью при высоких температурах. Низколегированные сплавы Zr с другими вентильными металлами (Ti, Nb, Ta) являются перспективными материалами для использования в медицине (ортопедия, травматология) [1, 2]. Получение таких материалов с субмикроструктурной структурой в результате применения интенсивной пластической деформации позволяет улучшить прочностные характеристики сплавов. Вместе с тем, ограниченный объем экспериментальных данных об устойчивости пластически деформированного Zr в агрессивных средах не позволяет прогнозировать динамику изменения их характеристик металла при длительной эксплуатации. В связи с этим исследование влияния структурных характеристик Zr на его устойчивость в растворах является актуальным.

Цирконий при отсутствии внешней поляризации обладает высокой коррозионной устойчивостью в растворах, не содержащих фториды или плавиковую кислоту, вследствие формирования на поверхности металла сплошной защитной оксидной пленки. Из ранних работ известно [3–6], что в растворах H_2SO_4 с массовой долей менее 70 % при температурах $t < 60$ °C скорость коррозии Zr составляет $(5...6) \cdot 10^{-4}$ г/(м²·ч), в морской воде – на порядок ниже, в кипящих растворах HCl с концентрацией 5...20 % – $0,001...0,01$ г/(м²·ч). Исследования электрохимического поведения Zr в 0,5 М H_2SO_4 показали [4, 6], что пассивирующий оксидный слой на поверхности металла способствует смещению стационарного потенциала $E_{ст}$ от $-(0,2...0,3)$ В до $-(0,17...0,19)$ В (н.в.э.), при этом плотность тока обмена i_0 принима-

ет значения $(5...20) \cdot 10^{-7}$ А/см² [6]. Отжиг в воздухе Zr и сплавов приводит к понижению i_0 ; для сплава Zr-2,5 % Nb, предварительно отожженного при 740 К в воздухе (2 ч), показано [7], что в 70%-м растворе H_2SO_4 коэффициент Тафеля b_k принимает значения в среднем 0,14...0,15 В при $E_{ст} = -(0,20...0,26)$ В (х.с.э.), i_0 в сравнении с неотожженным материалом понижается до $\sim 2 \cdot 10^{-8}$ А/см². Из результатов [8] изучения влияния структуры Zr (моно- и поликристаллического) на его электрохимическую активность в растворах H_2SO_4 следует, что параметры электродных процессов изменяются незначительно при изменении структуры металла. Показано, что коэффициенты Тафеля a_k и b_k увеличиваются от 1,22 и 0,149 до 1,82 и 0,321 В, соответственно, при увеличении толщины оксидного слоя на поверхности электрода.

В растворах, содержащих галогенид-ионы, закономерности протекания анодного окисления Zr и его низколегированных сплавов существенно изменяются. При анодной поляризации ($E \approx 0,16...0,80$ В, х.с.э.) в Cl^- -содержащей среде происходит активирование поверхности Zr, сопровождающееся локальным растворением защитного оксидного слоя с образованием питтинга [9]. Потенциал активации $E_{акт}$ практически не зависит от pH и концентрации Cl^- -ионов [8], активирующее действие Cl^- связывают с миграцией ионов через оксидный слой под действием электрического поля. При $E \geq E_{акт}$ в [9] зафиксировано возрастание скорости выделения водорода (отрицательный разностный эффект), сопровождающееся увеличением выхода по току до 130 % в расчете на Zr(IV). Этот эффект авторы [9] связывают с образованием соединений Zr в низших степенях окисления, хотя аналогичный эффект может быть обусловлен параллельным протеканием химического растворения металла. Необходимо отметить, что в соответствии с данны-

ми [10] Zr и Zr–Ti сплавы с содержанием Ti менее 40 мас. % в растворах HCl в присутствии окислителя (HNO_3 , FeCl_3) по сравнению с Ti подвержены коррозионному разрушению в большей степени.

Устойчивость Zr и ряда сплавов (Zr–Nb, Zr–Ta) в биологических средах изучена менее подробно, зачастую результаты, полученные с применением различных электрохимических методов [1, 2], не согласуются между собой и приводят к взаимоисключающим выводам.

Из анализа литературных данных следует, что влияние структуры Zr и его низколегированных сплавов на состояние в растворах электролитов изучено недостаточно. В связи с этим целью работы являлось исследование закономерностей протекания электрохимических процессов на электродах из сплава Zr–1 % Nb с крупнозернистой и субмикроструктурной структурой.

Материалы и методы исследования

В работе использовали технически чистый низколегированный сплав циркония Zr–1 % Nb марки Э110 с крупнозернистой (КЗ) и субмикроструктурной (СМК) структурой. Для получения образцов с СМК структурой заготовки исходного КЗ образца (прутки $\varnothing 20$ мм) подвергали пластической деформации при 20 °С путем всестороннего прессования со сменой оси деформации за три цикла с промежуточными отжигами при давлении $P=5 \cdot 10^{-3}$ Па и 550 °С (1 ч), каждый цикл состоял из трех прессований. Суммарная величина деформации образца после обработки составляла ~3. Часть заготовок после всестороннего прессования прокатывали при температуре 20 °С в ручевых валках квадратного сечения до достижения степени деформации ~80 % по толщине.

Морфологические особенности структуры образцов сплава и элементный состав изучали с использованием растрового электронного микроскопа (РЭМ, Philips SEM 515). Размеры элементов зеренно-субзеренной структуры определяли по микрофотографиям, полученным при помощи просвечивающей электронной микроскопии тонких фольг (ПЭМ, ЭМ-125К), а также с использованием оптической микроскопии (Olympus GX71). Фазовый состав образцов определяли с использованием метода рентгенофазового (РФА) анализа (дифрактометр Shimadzu XRD 6000, $\text{Cu}_{K\alpha}$ -излучение).

Электрохимическое поведение сплава исследовали в водных растворах 1...5 М кислот H_2SO_4 , HCl, в физиологическом растворе (0,9 мас. % NaCl) и в искусственной морской воде ($\text{NaCl} - 27,2$; $\text{MgCl}_2 - 3,8$; $\text{MgSO}_4 - 1,7$; $\text{K}_2\text{SO}_4 - 1,3$ г/л) при $t=23$ °С с применением метода циклической вольтамперометрии (ЦВА, потенциостат ПИ-50-1) в условиях естественной аэрации. В эксперименте использовали трехэлектродную ячейку с разделенным электролитным пространством, рабочим электродом являлся Zr–1 % Nb в виде пластинок с площадью поверхности 1...2 см². Образцы предварительно шлифовали наждачной бумагой с убывающим размером зерна,

обезжиривали ацетоном и спиртом, затем промывали в дистиллированной воде. Вспомогательным являлся графитовый электрод, в качестве электрода сравнения использовали насыщенный хлорсеребряный (х.с.э.), относительно которого в работе приведены значения потенциалов. Для приготовления растворов использовали реагенты квалификации «х.ч.» и «ч.д.а.» без дополнительной очистки. Определение параметров электродных процессов проводили по методикам [11], для термодинамических расчетов равновесных активностей продуктов взаимодействия в системе «металл–раствор» использовали программу MINTEQ [12].

Результаты и их обсуждение

В результате деформационного воздействия на исходный сплав Zr–1 % Nb с КЗ структурой (средний размер зерна 6 мкм) были получены образцы со средними размерами элементов зеренно-субзеренной структуры 0,6 мкм после всестороннего прессования (СМК-1) и 0,15 мкм после прессования и дополнительной холодной прокатки (СМК-2) (рис. 1). По данным РФА основной фазой исследуемых образцов является α -Zr с ГПУ решеткой, исходный сплав Zr–1 % Nb содержит следовые количества фазы Nb (Zr), которая не фиксируется в пластически деформированных образцах. Значительная текстурированность исходного КЗ образца в направлении [100] после обработки прессованием и отжига становится менее выраженной. Из результатов ПЭМ следует, что для образца СМК-1 характерна структура с преимущественно большеугловыми границами и разориентированными неравноосными кристаллитами. После прокатки происходит измельчение элементов зеренно-субзеренной структуры с увеличением доли большеугловых границ. Анализ рентгеновских спектров поглощения показал, что для образцов с СМК структурой характерно более высокое содержание кислорода и азота в поверхностном слое металла по сравнению с исходным КЗ образцом.

Электрохимические исследования показали, что стационарные потенциалы $E_{\text{ст}}$ сплава Zr–1 % Nb с различной структурой в растворах кислот зависят от большого числа факторов (интенсивность механической обработки поверхности образцов, продолжительность нахождения в воздухе и в растворах) и принимают значения в интервале $-(0,60...0,45)$ В, близкие к известным из литературы [4, 6, 8, 9]. На рис. 2. приведены ЦВА сплава Zr–1 % Nb в крупнозернистом и субмикроструктурном состоянии в растворах 5 М H_2SO_4 , зарегистрированные в интервале потенциалов $E=-1,0...1,0$ В. В растворах H_2SO_4 сплав находится в пассивном состоянии в широком интервале потенциалов. При повышении концентрации кислоты в интервале 1...5 М происходит существенное увеличение плотности тока катодного процесса на электроде с КЗ структурой: при $E=-1,0$ В значение i выделения водорода в 1 М составляет $1,95 \cdot 10^{-4}$ А/см², в 5 М растворе – $5 \cdot 10^{-4}$ А/см².

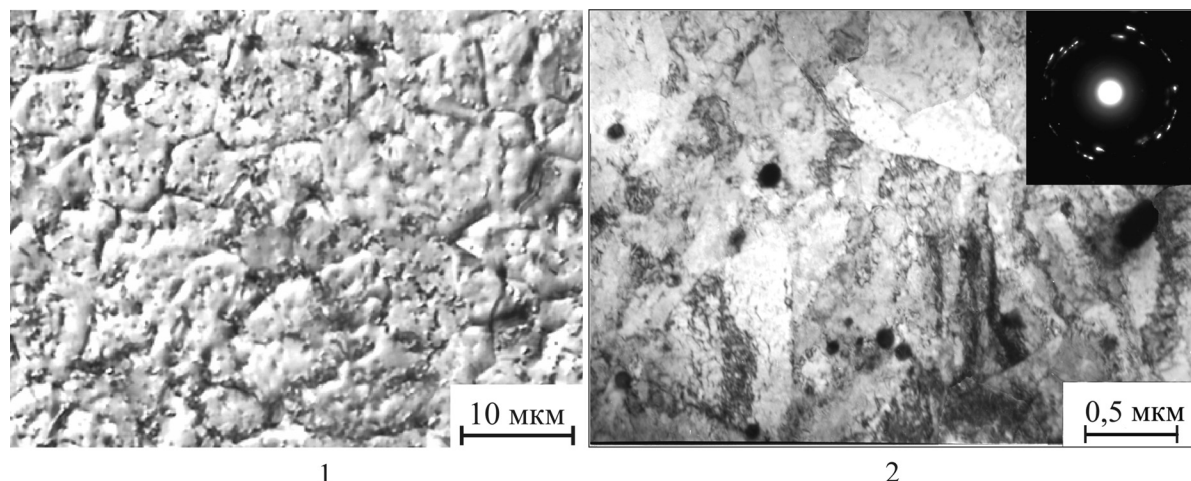


Рис. 1. Микрофотографии тонких фольг образцов сплава $Zr-1\%Nb$ с различной структурой: 1) КЗ, 2) СМК-1 (на врезке приведена электронограмма)

Анодный процесс окисления образца с КЗ структурой в разбавленных растворах в условиях линейной развертки потенциала происходит при более отрицательных $E \approx -0,55$ В, чем в 5 М растворе ($E \approx -0,40$ В). Для образца СМК-2 анодный процесс в 5 М H_2SO_4 протекает при $E > -0,5$ В. Область потенциалов $E > -0,4$ В начала окисления электрода с КЗ структурой в 5 М растворе, а также значение плотности предельного тока пассивации $i = 2,75 \cdot 10^{-4}$ А/см², которое достигается при $E = 0,05$ В, в отличие от соответствующих значений для электрода СМК-2 ($E = -0,13$ В, $i = 2,8 \cdot 10^{-4}$ А/см²), свидетельствуют о большей скорости перехода сплава с СМК структурой в пассивное состояние по сравнению с КЗ образцом. Необходимо отметить, что присутствие Nb

в сплаве практически не влияет на параметры электродных процессов, экспериментальные значения $E_{ст}$ и i близки к литературным для Zr без легирующих добавок.

Параметры катодного процесса на $Zr-1\%Nb$ электродах с КЗ и СМК структурой, предварительно запассивированных при положительных E , отличается от таковых для электродов с обновленной поверхностью. Электрод с СМК структурой при положительных E пассивируется в большей степени, вследствие чего величины i выделения водорода при на электродах с поверхностной пассивирующей оксидной пленкой $E = -1,0$ В составляют в среднем $2 \cdot 10^{-4}$ А/см², тогда как на электроде с КЗ структурой – $6,5 \cdot 10^{-4}$ А/см².

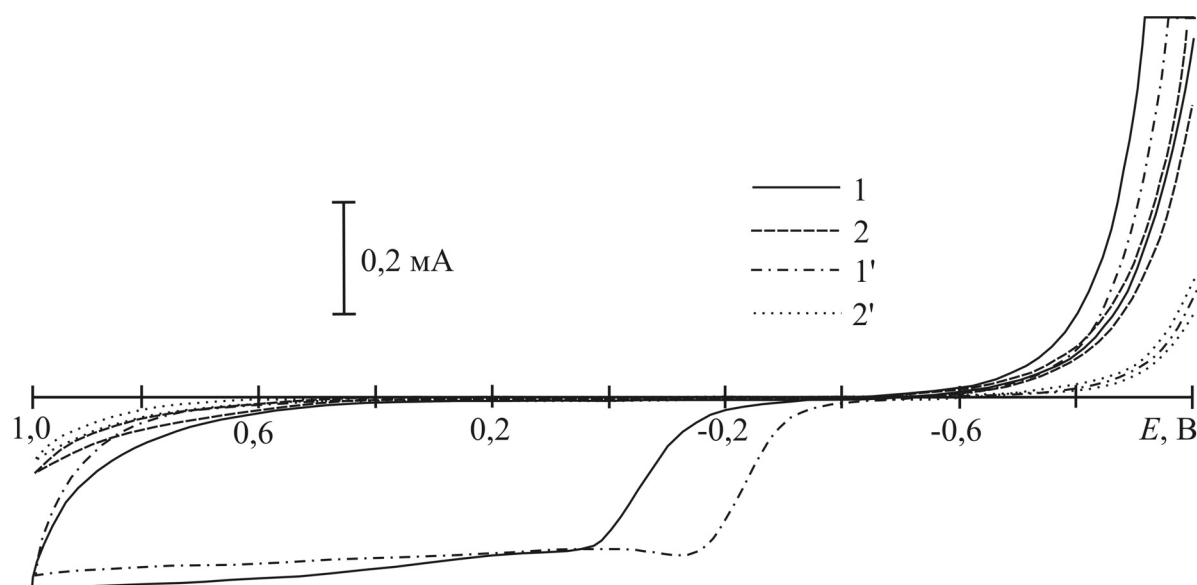


Рис. 2. Циклические вольтамперограммы электродов из сплава $Zr-1\%Nb$ с крупнозернистой (1, 2) и субмикрорекристаллической СМК-1 (1', 2') структурой в 5 М H_2SO_4 (последовательно зарегистрированные циклы, потенциал начала регистрации $E_n = -1,0$ В, скорость развертки $w = 50$ мВ/с)

Сопоставление параметров электродных процессов, протекающих с участием электродов из сплава Zr–1 % Nb и технически чистого титана [13] показывает, что материал на основе циркония обладает меньшей электрохимической активностью в растворах H_2SO_4 по сравнению с титаном. Для не-пассивированного КЗ Тi на анодном участке ЦВА наблюдается участок активного растворения в области $E=-(0,4...0,5)$ В, тогда как для Zr–1 % Nb сплава при равных условиях обработки поверхности электродов такой участок не фиксируется (рис. 2). Величины предельного тока пассивации для Тi и Zr–1 % Nb, поверхность которых была предварительно обработана механическим способом, составляли в среднем $(7...8) \cdot 10^{-4}$ и $(2,7...3,1) \cdot 10^{-4}$ А/см², соответственно.

Для электродов в пассивном состоянии после анодного окисления в условиях ЦВА при $E=-1,0...1,0$ В предельные анодные токи Тi [13] и Zr–1 % Nb понижаются в среднем до $1,5 \cdot 10^{-4}$ и $2,5 \cdot 10^{-6}$ А/см², соответственно. При этом значения плотностей токов выделения водорода при $E=-1,0$ В для КЗ Тi и Zr–1 % Nb в 5 М H_2SO_4 составляют в среднем $8 \cdot 10^{-4}$ и $5 \cdot 10^{-4}$ А/см². Таким образом, при аналогичных условиях скорость анодного окисления сплава на основе циркония в растворах H_2SO_4 , поверхность которого покрыта пассивирующим оксидным слоем, на 2 порядка ниже таковой для электродов из технически чистого Тi, на поверхности которых сформирован пассивирующий слой при аналогичных условиях ЦВА.

Определение параметров катодного и анодного процессов на электродах с КЗ и СМК структурой проводили по данным ЦВА (1 М H_2SO_4 , $w=5$ мВ/с), полученным в узком интервале потенциалов $-(0,8...0,2)$ В во избежание значительного влияния эффекта пассивирования поверхности электродов.

Сопоставление величин плотности токов катодного и анодного процессов показывает, что переход электродов с СМК структурой в пассивное состояние при прочих равных условиях протекает более интенсивно. Электрохимические характеристики образцов СМК-1 и СМК-2 близки.

Таблица 1. Параметры катодного процесса на Zr–1 % Nb электродах с различной структурой в 1 М H_2SO_4

Электрод	$E_{ст}, В$	Константы уравнения Тафеля		$i_0 \cdot 10^5, А/см^2$
		a_k	b_k	
КЗ	-0,46	1,15	0,12	0,13
СМК-1	-0,57	1,42	0,08	0,10

Характер изменения тафелевских коэффициентов b_k (табл. 1) позволяет полагать, что для образца с СМК структурой катодный процесс может быть связан с протеканием наводороживания материала электрода. Из поляризационной диаграммы электрода с СМК структурой (рис. 3) также следует изменение соотношения углов наклона катодного и анодного участков по сравнению с КЗ. Определение содержания водорода в сплаве показало, что при равных условиях катодной поляризации (1 М H_2SO_4 , $E=-1,0$ В, $\tau=15$ мин) степень наводороживания сплава с СМК структурой больше, чем КЗ. Коэффициент a_k для электродов с СМК структурой превышает таковой для КЗ образца вследствие формирования оксидного слоя большей толщины, приводящего к росту перенапряжения (табл. 1). Значения i_0 для исследуемого сплава на порядок меньше соответствующих значений для Тi [13] и подтверждают вывод о влиянии поверхностного пассивирующего слоя на снижение электрохимической активности циркония в растворах H_2SO_4 . Стационарные потенциалы независимо от струк-

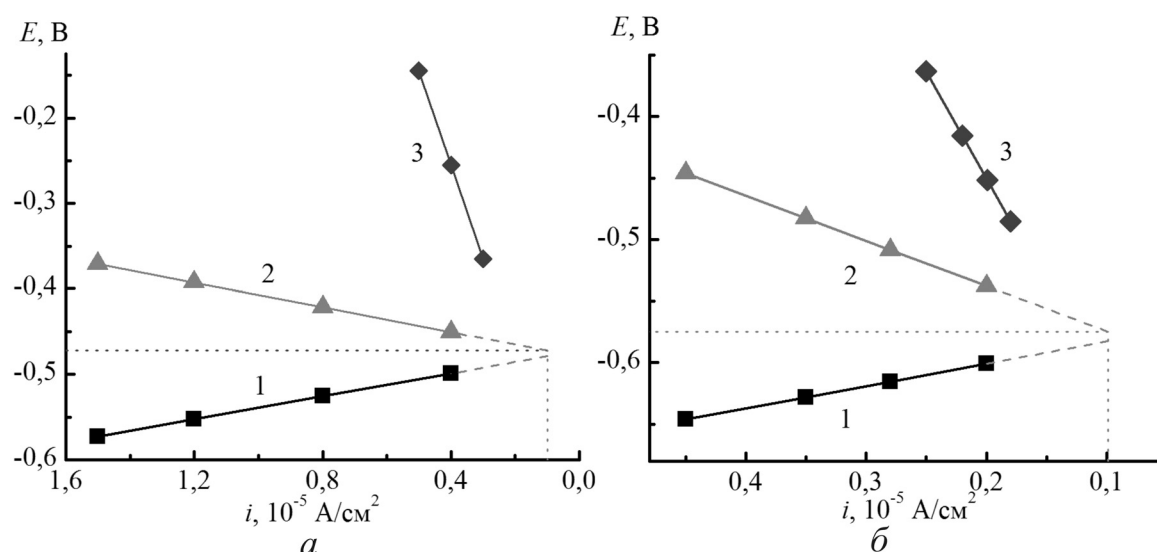


Рис. 3. Поляризационные диаграммы Zr–1 % Nb электродов с крупнозернистой (а) и субмикроструктурной СМК-2 (б) структурой в 1 М H_2SO_4 . Участки: 1) катодный; 2) анодный, соответствующий активному состоянию электрода; 3) анодный, соответствующий пассивному состоянию электрода

туры электродов сопоставимы и при регистрации ЦВА без обновления поверхности электродов изменяются незначительно.

Необходимо отметить определенные различия параметров катодного процесса для Zr–1 % Nb и Ti электродов в зависимости от их структуры. Для Ti с СМК структурой, в отличие от КЗ, характерны положительные значения $E_{\text{ст}}$ [13], в катодном процессе в среде H_2SO_4 состояние поверхности образцов определяется наличием адсорбированного кислорода. Значения $E_{\text{ст}}$ для Zr–1 % Nb электродов с СМК структурой в существенной мере смещены в катодную область (табл. 1). Отсутствие максимума (волны) катодного восстановления кислорода (рис. 2), наблюдаемого для СМК Ti, а также соотношения коэффициентов a_k и b_k позволяет полагать, что для Zr в кислой среде более характерно формирование поверхностной фазы оксида. Для анодных участков вольтамперограмм коэффициенты b_a и a_a практически не зависят от структуры электродов и принимают значения 0,14...0,15 и ~0,37 В, соответственно (для электродов с обновленной поверхностью). При повторной регистрации вольтамперограмм без обновления поверхности электродов значения b_a увеличиваются до 0,26...0,30 В, коэффициенты a_a — возрастают более чем на порядок. Характер изменения тафелевских коэффициентов для анодного процесса свидетельствует о существенном увеличении толщины оксидного слоя на поверхности электродов вследствие пассивирования.

В отличие от растворов H_2SO_4 , в которых оксидный пассивирующий слой относительно инертен, в растворах, содержащих галогенид-ионы, а также в щелочах, электрохимическое поведение металла изменяется. Из результатов эксперимента

следует, что структура сплава Zr–1 % Nb практически не влияет на закономерности протекания анодного и катодного процесса в хлоридных средах (соляной кислоте 1...5 М, искусственной морской воде, физрастворе). На рис. 4 приведены ЦВА Zr–1 % Nb электрода с СМК структурой в физрастворе. Анализ вольтамперограмм показывает, что катодный процесс на поверхности исследуемого электрода для ЦВА, зарегистрированных в широком интервале потенциалов, включает процессы восстановления адсорбированного кислорода и выделения водорода (рис. 4).

Особенностью анодного процесса в хлорид-содержащих средах является относительно узкая область потенциалов, в которой электроды находятся в пассивном состоянии (рис. 1, 4). При $E > 0,3$ В на катодно-анодном участке ЦВА (рис. 4) наблюдается область перепассивации, в которой материал электрода подвергается интенсивному окислению. Многократное повторение циклов приводит к смещению E перепассивации в направлении развертки потенциалов процесс окисления продолжается вплоть до $E = 0,15...0,17$ В. Необходимо отметить, что это значение практически не зависит от концентрации Cl^- -ионов в растворе и от структуры электродов. Из анализа поляризационной диаграммы следует, что значения $E_{\text{ст}}$ при возрастании степени пассивирования смещается от –0,8 до –0,7 В, при этом происходит понижение величин i_0 от $5,9 \cdot 10^{-6}$ до $2,35 \cdot 10^{-6}$ А/см² (рис. 4). Значения электрохимических параметров процессов на Zr–1 % Nb электродах в искусственной морской воде, а также закономерности их изменения при изменении толщины поверхностной оксидной пленки аналогичны.

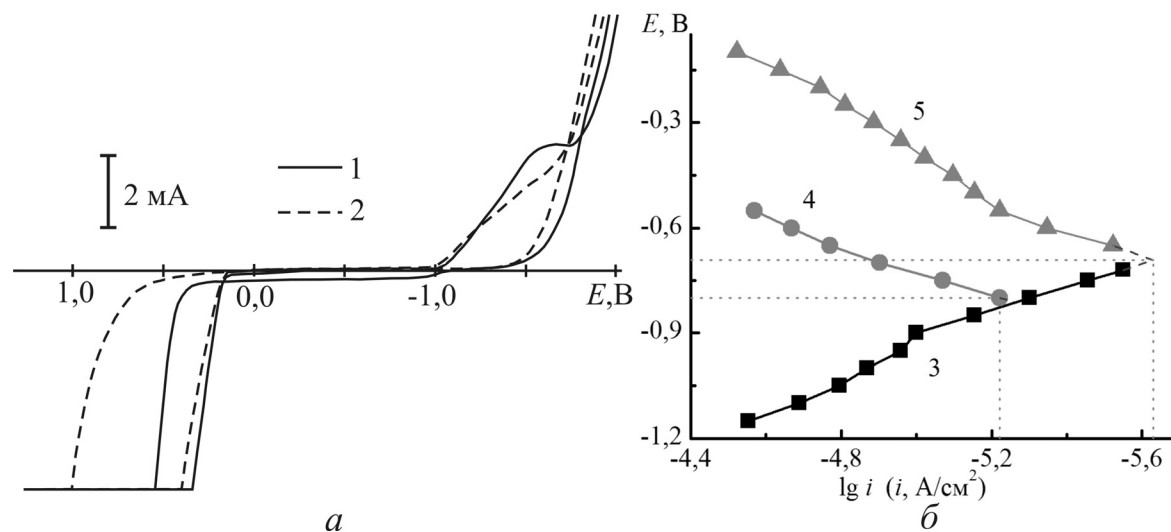


Рис. 4. Циклические вольтамперограммы (а) и поляризационная диаграмма (б) Zr–1 % Nb электрода с СМК-1 структурой в физиологическом растворе: 1) и 2) номера последовательно зарегистрированных циклов; 3) катодный участок, 4) анодный участок (активная поверхность), 5) анодный участок (пассивная поверхность) [для (а) $E_{\text{н}} = -2,0$ В, $E_{\text{к}} = 1,3$ В, $w = 50$ мВ/с; для (б) $E_{\text{н}} = -1,5$ В, $E_{\text{к}} = 0,0$ В, $w = 5$ мВ/с]

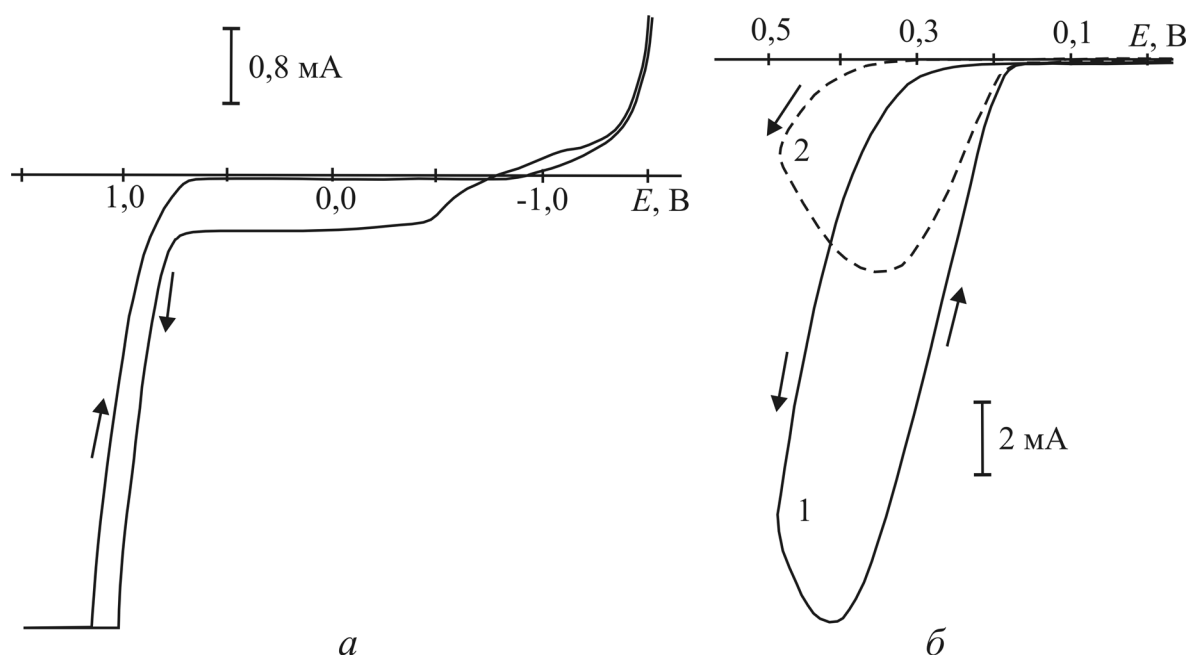


Рис. 5. Циклические вольтамперограммы Zr-1 % Nb электрода с CMK-1 структурой в растворах: а) 0,1 М NaOH, б) искусственная морская вода (1, 2 – последовательно зарегистрированные циклы, $E_{\text{н}} = -1,5$ В, $w = 50$ мВ/с)

Сопоставление параметров анодного процесса в хлорид-содержащих средах и в растворах щелочей или кислот свидетельствует об их принципиальном различии. Если в растворах H_2SO_4 исследуемый сплав, а также чистый Zr, находятся в пассивном состоянии до высоких положительных значений E , то в растворах щелочей переход металла в состояние перепассивации наблюдается при относительно низких $E \approx 0,8$ В (рис. 5). В этих условиях защитная функция оксидного слоя нарушается, окисление металла протекает с образованием гидроксокомплексов и при высоких плотностях тока сопровождается выделением кислорода.

Изменение направления развертки потенциала приводит к снижению скорости этих процессов вплоть до $i \rightarrow 0$ в области пассивного состояния. Взаимное расположение анодного и катодного участков ЦВА свидетельствует об их электрохимической обусловленности вследствие соблюдения функции $i=f(E)$ (рис. 5). Для Cl^- -содержащих растворов характер зависимости $i=f(E)$ при высоких E существенно изменяется: при изменении направления развертки E на вольтамперограмме фиксируется петлеобразный участок, для которого характерно увеличение анодного тока при изменении потенциала в катодном направлении. Наблюдаемое отличие поведения циркония в растворах хлоридов свидетельствует о возможном параллельном протекании химического процесса наряду с электрохимическим при высоких E .

Состояние поверхности электродов в области потенциалов перепассивации в растворах галогенидов принято объяснять формированием комплексов циркония с галогенид-ионами, приводящими к нарушению целостности пассивирующего оксид-

ного слоя и последующему увеличению скорости электрохимического окисления [9]. Вместе с тем, аналогичное объяснение применимо и к состоянию электрода в растворах щелочей, хотя, как следует из данных ЦВА, характер зависимости $i=f(E)$ в указанных средах существенно различается (рис. 5).

С целью объяснения наблюдаемых особенностей поведения Zr в растворах хлоридов были проведены расчеты равновесных активностей возможных продуктов взаимодействия в системах $\text{Zr}-\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Zr}-\text{H}_2\text{O}-\text{Cl}^-$ при различных потенциалах в сопоставлении с аналогичными данными для Ti. Из анализа диаграмм $\lg a-\text{pH}$ (рис. 6) следует, что состояние Zr и Ti в области потенциалов $-0,5 \dots 0,5$ В различается. Для Zr характерен более узкий интервал pH пассивного состояния за счет уменьшения роли формирования оксида при $\text{pH} > 10$ как при отрицательных, так и при положительных E по сравнению с Ti.

Из расчетов следует, что для Ti свойственно значительное возрастание активности окисленных форм при отрицательных E в кислой среде (что согласуется с экспериментальными данными [13]), тогда как для Zr – в щелочной среде (рис. 6). При смещении E в направлении положительных потенциалов активности окисленных форм Zr сохраняют низкие значения (на уровне продуктов диссоциации воды), в случае Ti активность TiO_2 и гидратированного оксида по отношению к растворимым ионным формам возрастает, что проявляется в более широком интервале pH, включая сильнокислую среду, и свидетельствует о возрастании устойчивости Ti при этих условиях вследствие проявления пассивирующей функции оксида. Из проведенного сопоставления следует, что термодинами-

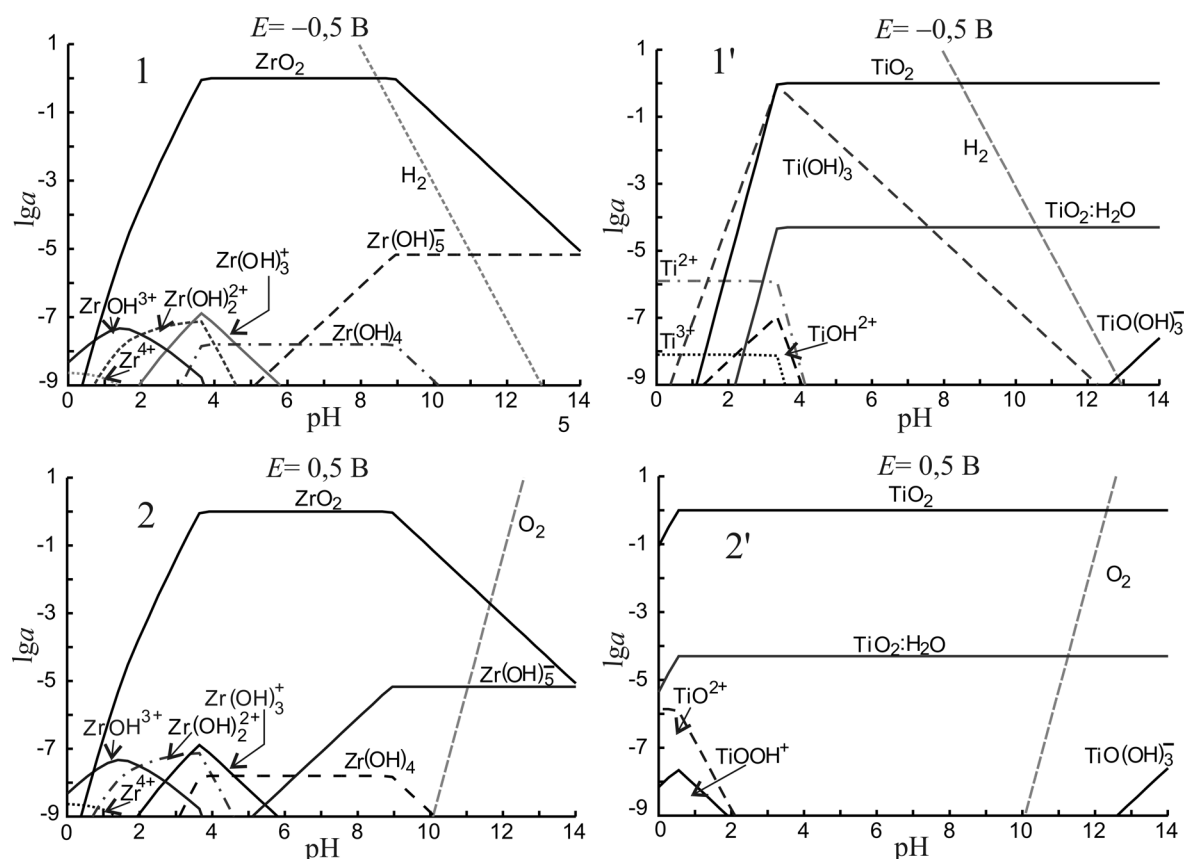


Рис. 6. Расчетные зависимости логарифмов равновесных активностей окисленных форм металлов от pH в системах Zr–H₂O (1, 2) и Ti–H₂O (1', 2') при различных потенциалах (х.с.э.) ($I=1$ М, $t=25$ °С)

ческие данные для рассматриваемого интервала потенциалов согласуются с результатами экспериментов для обоих металлов в случае растворов, не содержащих комплексообразователи.

Результаты термодинамических расчетов для Cl[–]-содержащих растворов не позволяют утверждать о влиянии Cl[–]-ионов на увеличение относительной активности ионных форм циркония в системе Zr–H₂O–Cl[–] за счет формирования растворимых комплексов (рис. 7), как указано в работах по электрохимическим свойствам и коррозионной устойчивости циркония и его низколегированных сплавов в хлоридных средах [9]. Более того, сопоставление констант нестойкости однокислотных комплексов ($pK_{1,2,3}(\text{Zr}(\text{OH})_3^+)=43,72$, $pK_{1,2,3}(\text{ZrCl}_3^+)=1,5$ [14]) свидетельствует о том, что ролью хлоридных комплексов в процессах анодного окисления Zr в водных растворах можно пренебречь (как и в случае Ti, Al и других вентильных металлов).

Особенность Cl[–] как активатора интенсивного анодного растворения Zr, по-видимому, обусловлена не комплексообразованием, а совокупным влиянием электрохимических параметров анодного процесса и диффузионных характеристик пассивирующего оксидного слоя. Известно, что ZrO₂ является полупроводником *n*-типа, его проводимость связана с движением электронов и миграцией анионных вакансий под действием элект-

рического поля. В условиях анодной поляризации анионы Cl[–], адсорбированные на поверхности электрода, при определенной величине градиента поля диффундируют через пассивирующий оксидный слой к поверхности Zr и подвергаются электрохимическому окислению с последующим химическим взаимодействием продуктов окисления с металлом. Возможность окисления хлорид-ионов при положительных потенциалах подтверждается термодинамическими расчетами (рис. 7), о наложении химического процесса на электрохимический свидетельствуют данные ЦВА (рис. 5). В связи с тем, что на границе раздела металл/оксид за счет параллельного протекания этих процессов происходит возобновление концентрации ионов Cl[–], окисление металла при определенных положительных значениях E приобретает автокаталитический характер, что позволяет объяснить отмеченное в [9] превышение практического выхода анодного окисления Zr по сравнению с теоретическим. При уменьшении E ниже определенного критического значения (в разбавленных водных растворах хлоридов $E \approx 0,2$ В, х.с.э.) окисление анионов Cl[–] прекращается, вследствие чего металл переходит в пассивное состояние. Очевидно, что в щелочной среде процесс перепассивации не связан с наложением химического взаимодействия (рис. 6).

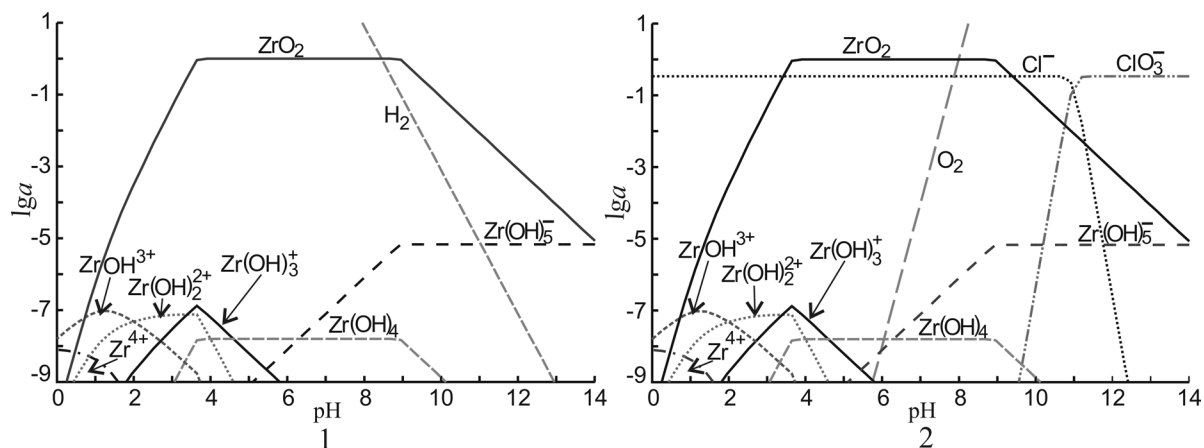


Рис. 7. Расчетные зависимости логарифмов равновесных активностей окисленных форм циркония в системе $Zr-H_2O-Cl^-$ от pH при потенциалах, В (х.с.э.): 1) $-0,5$; 2) $0,8$ ($c_0(Cl^-)=0,5$ М, $I=0,5$ М, $t=25$ °С)

Анализ полученных результатов показал, что влияние структуры сплава $Zr-1$ % Nb на его электрохимические свойства проявляется, в основном, в разбавленных растворах H_2SO_4 . Понижение электрохимической активности сплава с СМК структурой можно объяснить на основе повышения способности к окислению в кислородсодержащей атмосфере и в водных растворах за счет увеличения диффузионной проницаемости пластически деформированного металла по сравнению с недеформированным.

Таблица 2. Характеристики оксидов $\alpha-TiO_2$ и $\alpha-ZrO_2$ [15–17]

Оксид	$\Delta_f G_{298}^\circ$, кДж/моль	$\Delta_{св} H_{298}^\circ$, кДж/моль	$D_0(^{18}O) \cdot 10^4$, м ² /с (в оксиде)	$D_0(O) \cdot 10^4$, м ² /с (в металле)	c/a
$\alpha-TiO_2$	-889,3	644,8	$1,7 \cdot 10^{-2}$ (950...1400 К)	$5,08 \cdot 10^{-3}$ (963...1113 К)	0,64
$\alpha-ZrO_2$	-1037,0	1452,8	$2,34 \cdot 10^{-2}$ (600...1000 К)	5,4 (673...858 К)	0,97

$\Delta_f G_{298}^\circ$ – стандартная энергия Гиббса образования; $\Delta_{св} H_{298}^\circ$ – стандартная энтальпия разрыва связи $Me-O$; $D_0(^{18}O)$ – коэффициент диффузии изотопа ^{18}O в оксиде; $D_0(O)$ – коэффициент диффузии кислорода в металле; c/a – отношение параметров элементарной ячейки.

Вследствие образования пассивирующего слоя большей толщины катодные процессы на поверхности электродов с СМК структурой протекают с меньшей скоростью и большим перенапряжением. Анодный процесс также характеризуется меньшей скоростью вследствие односторонней проводимости оксидного слоя значительной толщины. В сравнении с титаном Zr в растворах H_2SO_4 проявляет в целом меньшую активность, что связано с большим сродством циркония к кислороду, величиной энергии связи металл–кислород и особенностями диффузионных процессов (табл. 2). В растворах щелочей и хлорид-содержащих средах (искусственная морская вода, физиологический раствор) электрохимическая активность $Zr-1$ % Nb практически не зависит от его структуры. Пониженная устойчивость Zr и его низколегированных

сплавов в хлоридных средах по сравнению с Ti, по всей видимости, определяется диффузионными характеристиками оксидного слоя (табл. 2).

Выводы

1. Показано, что при уменьшении размеров элементов зеренно-субзеренной структуры сплава $Zr-1$ % Nb от 6 мкм (исходный крупнозернистый материал) до $\sim 0,15$ мкм в пластически деформированном материале происходит возрастание скорости перехода в пассивное состояние в условиях циклической вольтамперометрии в 1...5 М растворах H_2SO_4 . Стационарные потенциалы сплава с крупнозернистой и субмикроструктурной структурой принимают сопоставимые значения в интервале $-(0,46...0,58)$ В (х.с.э.), увеличение толщины пассивирующего оксидного слоя приводит к их возрастанию.
2. На основе сопоставления параметров электродных процессов на электродах из $Zr-1$ % Nb и Ti с различной структурой показано, что при одинаковых условиях обработки поверхности электродов в 1...5 М H_2SO_4 электрохимическая активность материала на основе циркония значительно ниже, чем для Ti. Плотности токов обмена для электродов из $Zr-1$ % Nb с механически обработанной поверхностью на порядок меньше таковых для Ti электродов. Пассивирование $Zr-1$ % Nb электродов при положительных потенциалах приводит к дальнейшему их уменьшению.
3. Установлено, что степень деформации сплава циркония практически не влияет на его электрохимическую активность в растворах щелочей и хлорид-содержащих средах. На основе термодинамических расчетов равновесных активностей продуктов взаимодействия металл – раствор, а также значений параметров анодного процесса предложено объяснение активизирующего влияния ионов Cl^- на повышение скорости анодного окисления Zr по сравнению с Ti.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Branzoi I.V., Iordoc M., Codescu M. Electrochemical studies on the stability and corrosion resistance of new zirconium-based alloys for biomedical applications // *Surf. Interface Anal.* – 2008. – V. 40. – № 3–4. – P. 167–173.
2. Rosalbino F., Maccio D., Giannoni P., et al. Study of the in vitro corrosion behavior and biocompatibility of Zr–2.5 Nb and Zr–1.5 Nb–1 Ta (at %) crystalline alloys // *J. Mater. Sci.: Mater. Med.* – 2011. – V. 22. – № 7. – P. 1293–1302.
3. Дятлова В.Н. Коррозионная стойкость металлов и сплавов / Справочник. – М.: Машиностроение, 1964. – 352 с.
4. Балашова Н.А., Кабанов Б.Н. Электрохимическое поведение циркония в серной кислоте // Доклады АН СССР. – 1957. – Т. 121. – № 1. – С. 126–128.
5. Гильман В.А., Колотыркин Я.М., Малкина Р.И. Растворение циркония в концентрированной соляной кислоте // *Защита металлов.* – 1966. – Т. 2. – № 4. – С. 490–492.
6. Колотыркин Я.М., Гильман В.А. Влияние ионов хлора на электрохимическое и коррозионное поведение циркония // Доклады АН СССР. – 1961. – Т. 137. – № 3. – С. 642–645.
7. Поляков С.Г., Григоренко Г.М., Оноприенко Л.М. и др. Коррозионно-электрохимическое поведение сплава Zr–2,5 Nb и его сварных соединений в серной кислоте // *Защита металлов.* – 1989. – Т. 25. – № 3. – С. 419–426.
8. Шавкунов С.П., Толкачев А.Б. Электрохимическое поведение моно- и поликристаллических электродов циркония в растворах серной кислоты // *Защита металлов.* – 2003. – Т. 39. – № 3. – С. 253–258.
9. Атанасьянц А.Г., Никитин К.Н. Активация и пассивация при электрохимической обработке циркония в водных и неводных растворах хлоридов // *Электрохимия.* – 2001. – Т. 37. – № 9. – С. 1049–1056.
10. Глухова А.И., Андреева В.В. Влияние добавок окислителей в растворы соляной кислоты на коррозионное и электрохимическое поведение циркония и сплавов системы цирконий – титан // *Журнал прикладной химии.* – 1962. – Т. 35. – № 3. – С. 567–572.
11. Антропов Л.И. Теоретическая электрохимия. – М.: Высшая школа, 1984. – 519 с.
12. Felmy A., Girvin D., Jenne E. MINTEQA: A computer program for calculating aqueous geochemical equilibria. – Washington: US Environmental Protection Agency, 1984. – 98 p.
13. Божко П.В., Коршунов А.В., Ильин А.П. и др. Электрохимическое поведение пластически деформированного титана в растворах серной кислоты // *Известия Томского политехнического университета.* – 2011. – Т. 319. – № 3. – С. 17–24.
14. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. – М.: Химия, 1989. – 448 с.
15. Самсонов Г.В., Борисова А.Л., Жидкова Т.Г. и др. Физико-химические свойства окислов. – М.: Металлургия, 1978. – 472 с.
16. Черняева Т.П., Стукалов А.И., Грицина В.М. Поведение кислорода в цирконии // *Вопросы атомной науки и техники. Сер. Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение.* – 2000. – № 2. – С. 71–85.
17. Головин А.М., Потапов В.С. К расчету коэффициента диффузии кислорода в циркониевых сплавах методом растворения оксидной пленки // *Вестник Моск. ун-та. Сер. 2. Химия.* – 2006. – Т. 47. – № 6. – С. 421–424.

Поступила 06.03.2012 г.

УДК 544.43

ФОРМИРОВАНИЕ МАТЕМАТИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ КАТАЛИТИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ С ПЕРЕМЕННЫМ РЕАКЦИОННЫМ ОБЪЕМОМ НА ОСНОВЕ ТЕОРЕТИКО-ГРАФОВОГО ПОДХОДА

Е.В. Степашина, С.А. Мустафина

Стерлитамакская государственная педагогическая академия им. Зайнаб Бишевой
E-mail: zhenja05@mail.ru

На основе теории графов доказаны свойства решения кинетической модели химического процесса. Разработан алгоритм уточнения механизма химической реакции на основе метода анализа графа прямых связей с распространением ошибки. Численный алгоритм апробирован на каталитическом процессе димеризации α -метилстирола.

Ключевые слова:

Граф реакции, дифференциальные уравнения на графах, механизм реакции.

Key words:

Graph of the reaction, the differential equations on graphs, reaction mechanism.

Введение

Кинетические модели, основанные на детальных механизмах сложных химических реакций, как правило, представляют собой системы дифференциальных уравнений большой размерности. Размерность определяется списком веществ, который часто превышает 10^2 – 10^3 реагентов (например, нефтехимические процессы, некоторые реакции

горения). Для анализа механизма реакции большой размерности требуется точное описание поведения лишь нескольких веществ, которые называются целевыми. Возникает задача замены исходной системы системой меньшей размерности, в каком-то смысле эквивалентной исходной, сохраняющее при этом изменение концентраций целевых веществ.

Один из подходов к решению задачи сокращения механизма реакции – это анализ матрицы чувствительности веществ к константам скоростей элементарных реакций. Методами, реализующими данный подход, являются метод анализа главных компонент матрицы чувствительности [1] и прямой анализ чувствительности [2]. Для того чтобы применять эти алгоритмы, необходимо рассчитать матрицу чувствительности во всех анализируемых моментах времени реакции. Расчет такой матрицы представляет собой отдельную, достаточно ресурсоемкую задачу.

В настоящее время широко применяется геометрическая трактовка механизма реакции. На основе теории двудольных графов возможен анализ существования и свойств решения системы обыкновенных дифференциальных уравнений кинетической модели схемы реакции [3]. Одним из методов, реализующий графовый подход к механизму реакции, является метод анализа графа прямых связей [4]. Для того чтобы применять этот алгоритм необходимо знать скорости всех реакций в анализируемые моменты времени, то есть иметь только численное решение прямой кинетической задачи. Однако данный метод рассматривает только прямые связи между веществами. Но вещества могут быть связаны через промежуточные вещества, то есть косвенно. В связи с этим требуется использовать метод анализа графа прямых связей с распространением ошибки [5], который учитывает косвенное влияние веществ.

В ходе протекания химических реакций возможно изменение реакционного объема или числа молей реакционной среды. Например, при проведении реакции в цилиндре с подвижной стенкой (поршнем) объем системы можно произвольно менять вне всякой связи с происходящими в системе химическими превращениями. На практике с протеканием газовых реакций при переменном объеме приходится сталкиваться в тех случаях, когда в реакции изменяется число молекул, а давление в системе поддерживается постоянным. Поэтому при разработке математического описания сложного процесса необходимо учитывать изменение числа молей реакционной смеси (или реакционного объема).

Целью настоящей работы является исследование и построение численного алгоритма уточнения механизма химической реакции с переменным реакционным объемом на основе метода анализа графа прямых связей, учитывающего косвенное влияние веществ. Разработка такого алгоритма дает возможность не только уточнить механизм исследуемой реакции, но и решить прямую задачу (расчет химической реакции).

Геометрическая трактовка механизма реакции

Пусть химическая реакция протекает в m стадий, в которых участвует n веществ $A_1, A_2, \dots, A_n$. Схему реакций можно представить в виде:

$$\sum_{k=1}^n \alpha_{ik} A_k \rightarrow \sum_{k=1}^n \beta_{ik} A_k, \quad i = 1, \dots, m, \quad (1)$$

где α_{ik}, β_{ik} – стехиометрические коэффициенты. Если C_k – концентрация вещества A_k ($k=1, \dots, n$), то закон изменения во времени функций $C_1(t), \dots, C_n(t)$ записывают в виде дифференциальных уравнений

$$\frac{dC_k}{dt} = \sum_{i=1}^m \nu_{ik} \omega_i, \quad \nu_{ik} = \beta_{ik} - \alpha_{ik}, \quad k = 1, \dots, n. \quad (2)$$

Здесь ω_i – скорость i -й реакции. По закону действующих масс

$$\omega_i = k_i \prod_{k=1}^n C_k^{\alpha_{ik}}, \quad i = 1, \dots, m, \quad (3)$$

где k_i – константа скорости реакции.

Зависимость константы скорости реакции от температуры определяется по уравнению Аррениуса:

$$k = k_0 \cdot e^{-\frac{E}{RT}}, \quad (4)$$

где E – энергия активации; T – температура протекания реакции; R – универсальная газовая постоянная.

Для анализа существования решения системы обыкновенных дифференциальных уравнений кинетической модели (2)–(4) перейдем к геометрической трактовке механизма реакции и применению теории двудольных графов.

Механизму (1) соответствует двудольный граф $G: A = \{A_1, \dots, A_n\}$ – множество вершин, соответствующих веществам, участвующим в реакциях; $B = \{b_1, \dots, b_m\}$ – множество вершин, соответствующих реакциям. Тот факт, что α_{ik} единиц вещества A_k вступает в реакцию b_i , условимся обозначать стрелкой, идущей от вершины A_k к вершине b_i с весовым коэффициентом α_{ik} . Аналогично с помощью стрелок, идущих от вершины b_i к вершине A_k , будем отображать, что β_{ik} единиц вещества A_k является продуктом реакции b_i . Каждой вершине A_k соответствует функция концентрации $C_k(t)$, каждой вершине b_i – функция скорости i -й реакции $\omega_i(t, C)$. Тогда кинетическая модель схемы реакции (1) представляется системой дифференциальных уравнений на графе G :

$$\frac{dC_k}{dt} = \sum_{i=1}^m \nu_{ik} \omega_i(t, C), \quad k = 1, \dots, n. \quad (5)$$

При этом функции $\omega_i(t, C)$ непрерывны по t и C (≥ 0) и непрерывно-дифференцируемы по C , причем

$$\omega_i(t, C) \geq 0 \quad \text{при} \quad t \geq 0, \quad C_k \geq 0, \quad k = 1, \dots, n. \quad (6)$$

Анализ кинетической модели химической реакции

На основе свойств теории двудольных графов, сформулируем и обоснуем некоторые утверждения для полученной системы (5).

A -вершину A_k графа G будем называть непосредственно предшествующей B -вершине b_i , если $\alpha_{ik} > 0$. Функция $\omega_i(t, C)$ подчинена вершине A_k , если

$\omega_i(t, C) = 0$ при $C_k = 0$. Таким образом, все функции $\omega_i(t, C)$ подчинены всем A -вершинам, непосредственно предшествующим вершине b_i .

Утверждение. Если $C_k(0) = C_k^0 > 0$ ($k=1, \dots, n$), то «гладкое» решение задачи (5), (6) положительно:

$$C_k(t) > 0 \quad (t \geq 0; k = 1, \dots, n)$$

на интервале, где это решение существует.

Следствие. Если $C_k^0 \geq 0$, $k=1, \dots, n$, то «гладкое» решение задачи (5), (6) неотрицательно:

$$C_k(t) \geq 0 \quad (t \geq 0; k = 1, \dots, n)$$

на интервале, где это решение существует.

Для дальнейших исследований свойств решения введем в рассмотрение линейные формы

$$W_j = \frac{\omega_j}{C_0}$$

связанные с графом Γ .

Лемма. Пусть $C(t)$ – решение задачи (5), (6). Тогда если $\lambda = (\lambda_1, \dots, \lambda_n)$ является решением системы неравенств

$$L_i(\lambda) \leq 0 \quad (i = 1, \dots, m), \quad (7)$$

то функция

$$g = \sum_{k=1}^n \lambda_k C_k(t) \quad (8)$$

является невозрастающей функцией t .

Теорема 1. (Априорная оценка). Пусть существует неотрицательное решение системы неравенств (7) $\lambda_k \geq 0$ ($k=1, \dots, n$), причем при некотором l : $\lambda_l \geq 1$. Пусть $C(t)$ – решение системы (5), (6). Тогда имеет место оценка

$$0 \leq C_l(t) \leq \sum_{k=1}^n \lambda_k C_k^0. \quad (9)$$

Теорема 2. (Теорема существования.) Если существует положительное решение $\lambda_k \geq 0$ ($k=1, \dots, n$) системы неравенств (7) (или уравнений (8)), то решение задачи (5), (6) с произвольными неотрицательными начальными данными существует на полуоси $t > 0$.

Доказательство. Умножив положительное решение системы (7) на достаточно большую константу, всегда можно получить решение, удовлетворяющее условиям $\lambda_k \geq 1$ ($k=1, \dots, n$). Тогда оценка (9) имеет место при каждом l ($l=1, \dots, n$). Таким образом, решение существует во всей области $t > 0$.

Чтобы определить, происходит ли изменение реакционного объема в ходе реакции, строят матрицу, элементами которой являются стехиометрические коэффициенты веществ v_{ij} ($i=1, \dots, m, j=1, \dots, n$). Затем находят компоненты вектора δ_j по следующему правилу

$$\delta_j = \sum_{i=1}^m v_{ij} \quad (j = 1, \dots, n).$$

Если хотя бы одна из компонент вектора δ_j отлична от нуля, то реакция протекает с изменением числа молей (или реакционного объема).

Если суммарная концентрация $C = \sum_{i=1}^n C_i$ изменяется со временем, то система (2) преобразуется к виду

$$\frac{d(Cx_i)}{dt} = \sum_{j=1}^m v_{ij} \omega_j, \quad (i = 1, \dots, n) \quad (10)$$

с начальными условиями:

$$x_i(0) = x_i^0, \quad C(0) = C_0,$$

где $x_i = C_i/C$ – концентрация i -го компонента в мольных долях.

Систему уравнений (10) замыкает условие нормировки по компонентам реакционной среды:

$$\sum_{i=1}^n x_i = 1. \quad (11)$$

Разделим (10) на начальную суммарную концентрацию C_0 :

$$\frac{d(Nx_i)}{dt} = \sum_{j=1}^m v_{ij} W_j, \quad (i = 1, \dots, n), \quad (12)$$

где $N = C/C_0$ – относительное изменение числа молей реакционной среды; $W_j = \omega_j/C_0$ – приведенные скорости химических реакций ($j=1, \dots, m$).

Обозначим

$$F_i = \sum_{j=1}^m v_{ij} W_j, \quad (i = 1, \dots, n). \quad (13)$$

Преобразуем левую часть системы (12), применив правило дифференцирования произведения функций:

$$\frac{d(Nx_i)}{dt} = N \frac{dx_i}{dt} + x_i \frac{dN}{dt}. \quad (14)$$

С учетом (13) и (14) система (12) примет вид:

$$N \frac{dx_i}{dt} + x_i \frac{dN}{dt} = F_i. \quad (15)$$

Отсюда, с учетом условия нормировки (11), получим:

$$\frac{dN}{dt} = F_m, \quad F_m = \sum_{j=1}^m \delta_j W_j.$$

Выразим $\frac{dx_i}{dt}$ из выражения (15). Тогда система уравнений (12) примет вид обыкновенных нелинейных дифференциальных уравнений:

$$\begin{aligned} \frac{dx_i}{dt} &= \frac{F_i - x_i F_m}{N}, \quad (i = 1, \dots, n); \\ \frac{dN}{dt} &= F_m(x, T) \end{aligned} \quad (16)$$

с начальными условиями:

$$x_i(0) = x_i^0 \quad (i = 1, \dots, n); \quad N(0) = 1. \quad (17)$$

Полученная система уравнений (16) с начальными условиями (17) является кинетической мо-

делью сложной реакции, учитывающей изменение числа молей в ходе ее проведения.

По теореме 2 решение кинетической модели (10) существует. В силу утверждения переменная $N=C/C_0>0$ на полуоси $t>0$. Учитывая, что кинетическая модель (16), (17) получена из (10) равносильными преобразованиями, можно сделать вывод, что существует решение кинетической модели (16), (17).

Алгоритм уточнения механизма химической реакции

Приведем численный алгоритм уточнения химической реакции, основанный на анализе графа прямых связей с распространением ошибки.

Шаг 1. Выбор целевых веществ.

Для анализа механизма реакции большой размерности требуется точное описание поведения лишь нескольких веществ, которые называются целевыми. Выбирается набор исследуемых целевых веществ, которые являются стартовым набором для итерационной процедуры построения упрощенного механизма.

Шаг 2. Построение графа связей между веществами.

Для представления связей между веществами строится ориентированный граф. Вершины графа соответствуют веществам, участвующим в реакции. Ребро, направленное от i -й вершины к j -й вершине, соответствует образованию вещества X_j из X_i .

Шаг 3. Расчет коэффициентов зависимости между веществами.

Чтобы определить степень зависимости между всеми веществами, рассчитывается коэффициент r_{AB} [4, 5]:

$$r_{AB} = \frac{\sum_{i=1}^m |v_{Ai} \omega_i \delta_{Bi}|}{\sum_{i=1}^m |v_{Ai} \omega_i|},$$

где ω_i – скорость i -й реакции; v_{Ai} – стехиометрический коэффициент вещества A в i -й реакции (стехиометрический коэффициент положительный, если A – продукт, и отрицательный, если A – реагент); $\delta_{Bi}=1$, если вещество B участвует в i -й реакции, $\delta_{Bi}=0$, в противном случае; m – количество реакций в системе.

Коэффициент зависимости между каждой парой веществ является элементом матрицы. Каждый ее элемент удовлетворяет соотношению $0 \leq r_{AB} \leq 1$.

Если вещество A связано с веществом C косвенно (реакция вида $A \rightarrow B$, $B \rightarrow C$), то коэффициент зависимости между веществами A и C рассчитывается по формуле:

$$r_{AC} = r_{AB} \cdot r_{BC},$$

где r_{AB} – коэффициент зависимости между веществами A и B ; r_{BC} – коэффициент зависимости между веществами B и C .

Шаг 4. Расчет обобщенных коэффициентов связи между веществами.

Если в схеме реакций вещество A связано с веществом C как прямо, так и косвенно, тогда рассчитывается обобщенный коэффициент зависимости между веществами A и C :

$$R_{AC} = \max_{all \ path \ i} \{r_{AC,i}\},$$

где максимум определяется по всем путям графа связей, соединяющим каждое целевое вещество с остальными. Любое вещество X будет выбрано в качестве вещества, связанного с целевым веществом A , если

$$R_{AX} \geq \varepsilon,$$

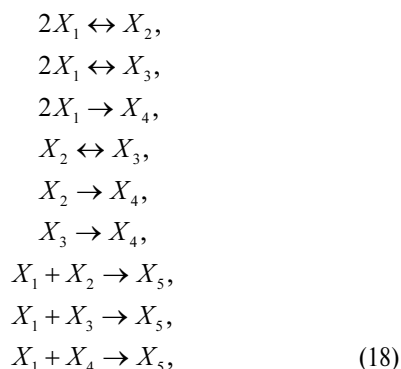
где ε является определенным пороговым значением ($0 < \varepsilon < 1$).

Шаг 5. Формирование сокращенного механизма реакции.

Результирующими веществами сокращенного механизма является объединение веществ из всех подмножеств каждого целевого вещества. Остальные вещества на данный момент являются избыточными по отношению к целевым веществам, и могут быть безопасно удалены из списка продуктов химической реакции. Следовательно, все стадии, которые потребляют избыточные вещества, могут быть удалены.

Вычислительный эксперимент

Рассмотрим реакцию димеризации α -метилстирола в присутствии цеолитного катализатора NaHY. Продукты данной реакции (линейные и циклические димеры) находят практическое применение в качестве пластификаторов, модификаторов полимеров, каучуков, в производстве синтетических масел и др. Совокупность химических превращений, описывающих данную реакцию, представляется следующей схемой стадий:



где введены обозначения веществ X_1 – α -метилстирол; X_2 – α -димер; X_3 – β -димер; X_4 – циклический димер; X_5 – тримеры.

Кинетические уравнения, соответствующие схеме химических превращений, выписаны согласно (3) и имеют вид:

$$\begin{aligned}
\omega_1(C, T) &= k_1(T)C_1^2, \\
\omega_2(C, T) &= k_2(T)C_2, \\
\omega_3(C, T) &= k_3(T)C_1^2, \\
\omega_4(C, T) &= k_4(T)C_3, \\
\omega_5(C, T) &= k_5(T)C_1^2, \\
\omega_6(C, T) &= k_6(T)C_2, \\
\omega_7(C, T) &= k_7(T)C_3, \\
\omega_8(C, T) &= k_8(T)C_2, \\
\omega_9(C, T) &= k_9(T)C_3, \\
\omega_{10}(C, T) &= k_{10}(T)C_1C_2, \\
\omega_{11}(C, T) &= k_{11}(T)C_1C_3, \\
\omega_{12}(C, T) &= k_{12}(T)C_1C_4.
\end{aligned}$$

Кинетическая модель димеризации α -метилстирола с учетом изменения числа молей в ходе протекания химической реакции представляется системой:

$$\frac{dx_i}{dt} = \frac{F_i(x, T) - x_i F_m(x, T)}{N},$$

где

$$F_i = \sum_{k=1}^{12} \nu_{ik} \omega_k, \quad i = 1, \dots, 5, \quad (19)$$

$$\frac{dN}{dt} = F_m(x, T), \quad \text{где } N = \frac{C}{C_0}, \quad (20)$$

с начальными условиями:

$$x_i(0) = x_i^0, \quad i = 1, \dots, 5, \quad N(0) = 1,$$

где x_i — концентрация i -го компонента в мольных долях (номер i компонента соответствует веществу X_i , $i = 1, \dots, 5$); N — переменный реакционный объем.

Уточним механизм димеризации α -метилстирола с учетом изменения реакционного объема. Решим систему дифференциальных уравнений, представляющую кинетическую модель схемы реакции (19), (20) с учетом изменения реакционного объема, явным методом Рунге–Кутты четвертого порядка. Поскольку основной целью процесса является получение линейных димеров, в качестве целевых веществ были выбраны X_2 и X_3 . Расчет проводился с точностью $\varepsilon = 0,001$ в момент времени $t = 0,02$ ч при температуре $T = 373$ К. Рассчитаны коэффициенты зависимости r_{AB} для всех веществ. С помощью алгоритма поиска графа в глубину определены все пути, соединяющие каждое целевое вещество с остальными. По найденным путям рассчитаны обобщенные коэффициенты связи веществ:

$$R = \begin{pmatrix} 1 & 0,000630 & 0,000177 & 0 & 0 \\ 0,976226 & 1 & 0,000173 & 0 & 0 \\ 0,661918 & 0,095594 & 1 & 0 & 0 \\ 0,980872 & 0,016596 & 0,002157 & 1 & 0 \\ 1 & 0,095164 & 0,995495 & 0,000911 & 1 \end{pmatrix}.$$

Результаты и обсуждение

Исходя из полученных значений обобщенных коэффициентов связей и точности расчета из схемы реакции были исключены вещества X_4 и X_5 . В соответствии с этим сокращенная схема реакции имеет вид:



На рисунке представлено изменение концентраций компонентов в мольных долях сокращенного механизма и концентраций этих же компонентов в исходном механизме.

Как видно из рисунка, уточнение механизма реакции (18) не изменило общую динамику изменения концентраций целевых веществ во времени. Поэтому для анализа кинетических и термодинамических моделей реакции (18) можно использовать схему реакции (21), которая является эквивалентной исходной.

Для автоматизации процедуры уточнения механизма химической реакции в среде визуального программирования Delphi на языке Object Pascal разработан программный комплекс, который позволяет осуществить построение кинетической модели как с изменением, так и без изменения реакционного объема, решить прямую задачу химической кинетики и на основе анализа графа прямых связей с распространением ошибки исключить из механизма вещества, мало влияющие на образование целевых веществ.

Программное обеспечение зарегистрировано в Объединенном фонде электронных ресурсов «Наука и образование» (ОФЭРНиО), Всероссийском научно-техническом информационном центре (ВНТИЦ).

Выводы

Разработана математическая модель каталитического процесса. Принципиальным отличием модели является учет изменения числа молей реакционной среды в ходе химического превращения. На основе теоретико-графового подхода доказана математическая корректность постановки задачи.

Предложен численный алгоритм уточнения механизма химической реакции с переменным реакционным объемом на основе метода анализа графа прямых связей, учитывающего косвенное влияние веществ. На основе решения прямой задачи химической кинетики алгоритм позволяет сократить схему реакции до минимума, не изменяя общую динамику концентраций целевых веществ. Исследование работоспособности алгоритма проведено с помощью вычислительного эксперимента.

Разработано программное обеспечение для расчета каталитических процессов. При замене блока реакций программный продукт может быть адаптирован к другим процессам в жидкофазной реакционной системе.

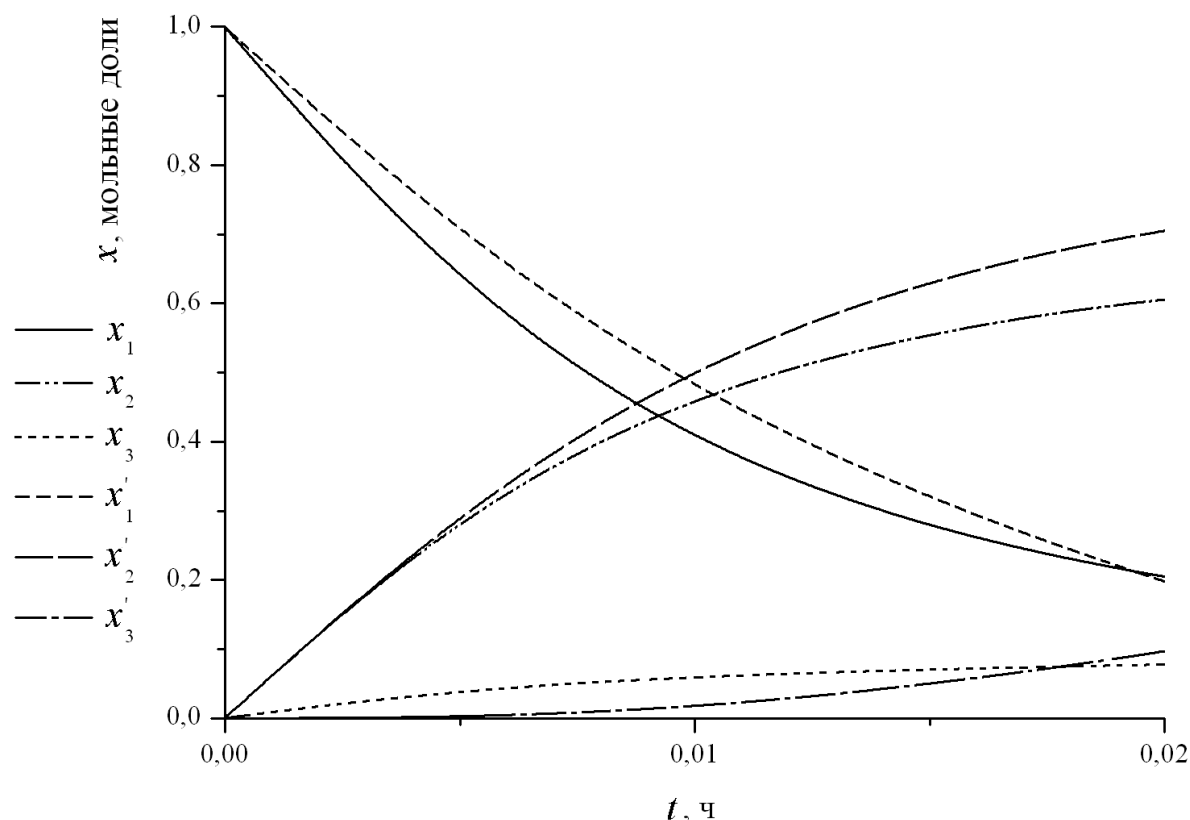


Рисунок. Динамика изменения концентраций i -го компонента в мольных долях (x_i соответствует исходному механизму, x'_i – сокращенному механизму. Индексы 1 – α -метилстирол, 2 – α -димер, 3 – β -димер)

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Brown N.J., Li G. Mechanism Reduction via Principal Component Analysis // International Journal of Chemical Kinetics. – 1997. – V. 29. – P. 393–414.
2. Dickinson R.P., Gelinas R.J. Sensitivity Analysis of Ordinary Differential Equation Systems – A Direct Method // Journal of Computational Physics. – 1976. – V. 21. – P. 123–143.
3. Вольперт А.И., Худяев С.И. Анализ в классах разрывных функций и уравнения математической физики. – М.: Наука, 1975. – 395 с.
4. Lu T., Law C.K. A Directed Relation Graph Method for Mechanism Reduction // Proceedings of the Combustion Institute. – 2005. – V. 30. – P. 1333–1341.
5. Xia G., Michelangeli D.V., Makar P.A. Mechanism reduction for the formation of secondary organic aerosol for integration into a 3-dimensional regional air quality model: α -pinene oxidation system // Atmospheric Chemistry and Physics. – 2009. – V. 9. – P. 4341–4362.
6. Байтимерова А.И., Степашина Е.В., Мустафина С.А. Математическая модель процесса в РИС на двудольном графе // Обозрение прикладной и промышленной математики. – 2010. – Т. 17. – Вып. 3. – С. 462–463.

Поступила 27.10.2011 г.

ФИЛЬТРУЮЩИЙ МАТЕРИАЛ ДЛЯ ОЧИСТКИ ВОДЫ ОТ ЖЕЛЕЗА, МАРГАНЦА И СЕРОВОДОРОДА

В.Ч. Гончиков*, Т.А. Губайдулина, О.В. Каминская, А.С. Апкарьян

*Томский политехнический университет

Институт физики прочности и материаловедения СО РАН, г. Томск

E-mail: karel@ispms.tsc.ru

Получен новый фильтрующий материал для очистки воды от железа, марганца и сероводорода, который содержит в качестве основы местный зернистый материал природного происхождения – горелую породу Киселёвского угольного месторождения «Дальние горы» Кемеровской области. Проведены лабораторные исследования и эксплуатационные испытания фильтрующего материала на различных типах вод. Сделан вывод о том, что комплекс оксидов и гидроксидов, полученный на поверхности горелой породы, позволяет удалять из воды не только железо и марганец, но и сероводород.

Ключевые слова:

Вода, железо, марганец, сероводород, оксиды, гидроксиды.

Key words:

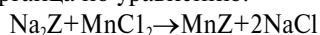
Water, iron, manganese, oxide, hydroxide.

В современных условиях актуальным является создание новых материалов, обеспечивающих качественную очистку воды. В России нет закона «О воде», но разработана «Водная стратегия Российской Федерации на период до 2020 г.». Этот документ определяет основные направления деятельности по развитию водохозяйственного комплекса России, обеспечивающего устойчивое водопользование, охрану водных объектов, защиту от негативного воздействия вод, а также по формированию и реализации конкурентных преимуществ Российской Федерации в водной сфере.

В северных районах России, где интенсивно ведутся добыча нефти и газа, содержание в воде железа, марганца и сероводорода превышает предельно допустимые нормы в 10...20 раз. В соответствии с требованиями СанПин 2.1.4.1074-01, ГН 2.2.5.1315-03, ГН 2.1.5.2280-07 концентрация железа в воде не должна превышать 0,3 мг/дм³, марганца 0,1 мг/дм³, сероводорода 0,05 мг/дм³ [1–3]. Используемые в европейской части России фильтрующие материалы в районах Западной и Восточной Сибири не очищают воду до нормативных требований. Кроме того, импортные материалы дороги, не всегда имеются в наличии и не в полной мере соответствуют решениям поставленных задач.

В Германии в качестве фильтрующего материала для очистки воды от железа и марганца применяется *Birm*, в Австралии – *QUANTUM DMI-65*, в США – *Manganese Greensand*.

Самое широкое применение имеет фильтрующая среда *Manganese Greensand* – глауконитовый зелёный песок, являющийся природным материалом, на поверхность которого нанесены соединения марганца. Его используют как катализатор в процессе удаления растворённых в воде соединений марганца и железа. Технология изготовления *Manganese Greensand*, включает предварительную обработку натриевого глауконита (Na₂Z) раствором хлорида марганца по уравнению:



Основным недостатком использования *Manganese Greensand* является то, что в процессе эксплуатации требуется предварительная обработка раствором перманганата калия, т. е. перед началом эксплуатации для получения на поверхности фильтрующего материала *Manganese Greensand* слоя высших оксидов марганца загрузка предварительно обрабатывается раствором перманганата калия, или его постоянно дозируют в воду с помощью системы пропорционального дозирования.

Для и очистки воды от марганца и железа разработан и применяется фильтрующий материал МФО-47, содержащий в качестве основы зернистый материал природного происхождения. На поверхности горелой породы образован каталитически активный слой, состоящий из смеси оксидов MnO, Mn₂O₃ и MnO₂. В качестве основы используется местный зернистый материал природного происхождения – горелая порода Киселёвского угольного месторождения «Дальние горы» Кемеровской области. При получении МФО-47 зернистый материал природного происхождения подвергают обработке раствором модифицирующего реагента, содержащего соли марганца [4]. Фильтрующий материал МФО-47 очищает воду от растворённых в ней солей марганца железа, но не удаляет сероводород.

Целью настоящей работы являлась разработка фильтрующего сорбента на основе горелой породы Киселёвского угольного месторождения «Дальние горы» Кемеровской области.

Решение поставленной цели достигается тем, что зернистый материал, горелую породу, подвергают обработке растворами модифицирующих реагентов.

В качестве основы использовали зернистый материал местного происхождения, горелую породу, применяемую ранее для очистки воды в фильтровальных сооружениях Сибири. Химический состав горелой породы по данным предприятия-изготовителя (ООО «Аргеллит», г. Киселевск, Кемеровская обл.), мас. %:

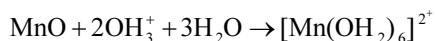
SiO_2 – 68,7; Al_2O_3 – 21,5; Fe_2O_3 – 4,7; MgO , MnO и остальное – 5,6. ООО «Аргеллит» на «горелую породу» Киселёвского угольного месторождения «Дальние горы» получило санитарно-эпидемиологическое заключение № 42.21.02.030.П.000040.02.04 от 24 февраля 2004 г. Этим заключением удостоверяется, что производство, применение и реализация горелой породы соответствует государственным санитарно-эпидемиологическим правилам и нормативам. Горелую породу используют на водопроводных сооружениях городов Кемеровской области, Омска, Братска, Нижнего Тагила, Барнаула, Тюмени, Нижневартовска и др.

Природный материал, – горелая порода фракцией 0,8...2,0 мм, промывали для удаления пыли и мелкодисперсных частиц. Затем зернистый материал обрабатывали раствором щелочи NaOH или KOH концентрации 0,5...2,0 %. После этого следовала обработка растворами солей двухвалентного марганца и натрия сернокислого, затем 0,5...1,5 % раствором перманганата калия. Восстановление перманганата калия осуществляли обработкой материала в растворе 0,1...2,0 % восстановителя (сульфит натрия). В течение всего процесса формирования каталитического слоя поддерживали pH 8...12. Во время обработки осуществляли поддув воздуха и перемешивание. Окончательно зернистый материал обрабатывали 0,2...0,4 % раствором восстановителя. Процесс вели при температуре 15...30 °C.

При обработке фильтрующей зернистой загрузки (природный дисперсный материал) модифицирующими реагентами, содержащими соединения марганца разной валентности, получен на ее поверхности комплекс не только оксидных соединений марганца, но и гидроксидных. На поверхности основы, горелой породы, получали смесь, состоящую из гидроксида марганца $\text{Mn}(\text{OH})_2$ и оксидов марганца Mn_2O_3 , MnO_2 , что подтверждено рентгеноструктурными исследованиями, проведенными с помощью дифрактометра ДРОН-УМ1 с использованием фильтрованного медного излучения [5].

Появление в смеси гидроксида марганца способствует эффективному разложению сероводорода. В воде сероводород образует сероводородную двухосновную слабую кислоту.

Оксид MnO и гидроксид $\text{Mn}(\text{OH})_2$ легко взаимодействуют с кислотами [5]:



Это является следствием более интенсивного удаления сероводорода из воды, т. е. увеличивается эффективность очистки воды.

На рисунке отражено уменьшение эффективности очистки воды от сероводорода при уменьшении содержания на поверхности фильтрующего материала гидроксида марганца.

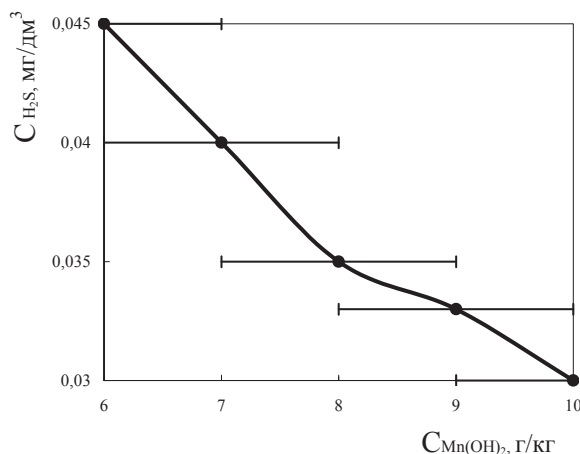


Рисунок. Зависимость эффективности очистки воды от сероводорода при уменьшении содержания на поверхности фильтрующего материала гидроксида $\text{Mn}(\text{OH})_2$ г/кг при концентрации H_2S в исходной воде 0,1 мг/дм³, температура 20 °C

Характеристики созданного материала указаны в табл. 1.

Таблица 1. Характеристики нового фильтрующего материала

Наименование показателя	Свойства материала	Метод определения
Внешний вид	Зернистый пескообразный материал	ГОСТ Р 51641-2000
Цвет	От светло-бежевого до темно-коричневого	
Запах	Без запаха	
Плотность, т/м³	2,4...2,5	ГОСТ 8735-88
Насыпная объёмная масса (насыпная плотность), т/м³	1,2...1,3	ГОСТ 8735-88

Сравнительное исследование процессов сорбции сульфид-ионов на фильтрующем материале МФО-47 и на вновь полученном материале проводили в статических условиях. Модельные растворы готовили разбавлением основного раствора S^{2-} концентрации 100 мг/дм³, приготовленного из ГСО состава сульфид-ионов 1000 мг/дм³. Сорбент массой 0,2 г помещали в сухую коническую колбу со шлифом объемом 250 см³, добавляли 100,0 см³ модельного раствора (соотношение сорбент: раствор=1:500), перемешивали на универсальной вибрационной машине *THYS 2* (Германия) в течение 60 мин, затем отделяли раствор декантацией и определяли массовую концентрацию S^{2-} по РД 52.24.450-95 экстракционно-фотометрическим методом с *N,N*-диметил-*p*-фенилендиаминном с помощью спектрофотометра ПЭ-5400в (НПО «Экрос», Россия). При этом проводили два параллельных измерения. Равновесную концентрацию сульфид-ионов определяли по результатам «холостого» опыта – модельного раствора той же кон-

Таблица 2. Сорбция сульфид-ионов на фильтрующих материалах

$C_{S^{2-}}^{\text{исх.}}, \text{ мг/дм}^3$	$C_{S^{2-}}^{\text{равн.}}, \text{ мг/дм}^3$	МФО-47		Новый фильтрующий материал	
		$C_{S^{2-}}^{\text{кон.}}, \text{ мг/дм}^3$	СОЕ, мг/г	$C_{S^{2-}}^{\text{кон.}}, \text{ мг/дм}^3$	СОЕ, мг/г
0,10	0,015±0,002	0,011±0,002	0,002	0,007±0,001	0,004
0,30	0,20±0,02	0,13±0,02	0,035	0,011±0,002	0,095
0,40	0,37±0,02	0,22±0,02	0,078	0,012±0,002	0,178
0,80	0,69±0,04	0,38±0,02	0,154	0,024±0,003	0,333
1,0	0,90±0,05	0,57±0,03	0,164	0,036±0,003	0,431
1,2	1,17±0,06	0,78±0,04	0,195	0,097±0,010	0,536

центрации, но без сорбента для учета потерь S^{2-} за счет улетучивания сероводорода. Статическую обменную емкость рассчитывали по уравнению:

$$\text{СОЕ} = V_{\text{раств.}} (C_{\text{равн.}} - C_{\text{кон.}}) / m_{\text{сорб.}}$$

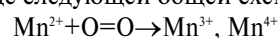
где СОЕ – статическая обменная ёмкость; $V_{\text{раств.}}$ – объём раствора, дм³; $C_{\text{равн.}}$ – равновесная концентрация S^{2-} , мг/дм³; $C_{\text{кон.}}$ – концентрация S^{2-} в растворе после проведения сорбции, мг/дм³; $m_{\text{сорб.}}$ – масса сорбента, г.

Из табл. 2 следует, что концентрация сероводорода в воде после сорбции Mn^{2+} на новом фильтрующем материале меньше, чем после сорбции на материале МФО-47 в 10...20 раз. Статическая обменная емкость нового фильтрующего материала больше соответствующего показателя, чем у материала МФО-47 в 2,0...2,7 раза.

Экспериментально было установлено, что смесь соединений марганца – Mn_2O_3 , MnO_2 обуславливает высокую каталитическую активность загрузки по отношению к различным солям железа, марганца и сероводороду, растворенным в воде.

Зародышами образования Mn_2O_3 , MnO_2 на поверхности горелой породы служат ионы Mn^{2+} , нейтрализующие центры $\equiv Si-O$. При формировании частиц MnO_2 на поверхности зёрен горелой породы двухзарядные катионы Mn^{2+} служат своеобразными химическими мостиками между алюмосиликатным каркасом и частицами диоксида марганца: $\equiv Si-O-Mn^{2+}-O_2Mn$. Мостиковые катионы Mn^{2+} входят во внешнюю обкладку его двойного электрического слоя. Тем самым через мостиковые катионы Mn^{2+} обеспечивается взаимодействие алюмосиликат – оксид. Это приводит к стабилизации высших форм окисления марганца.

Высокоактивный диоксид марганца, нанесённый на поверхность горелой породы, образует с растворимым в воде кислородом промежуточный комплекс $MnO_2 - O_2$. Реакцию окисления ионов сорбированным диоксидом марганца можно представить в виде следующей общей схемы:



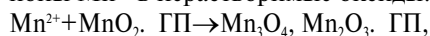
Активным участником в реакции окисления ионов Mn^{2+} нерастворимыми оксидами марганца являются анион-радикалы кислорода O^{2-} , образуя-

Таблица 3. Пробы скважинных вод с использованием созданного фильтрующего материала

Определяемый показатель	Результат анализа до/после очистки	ПДК, СанПин 2.1.4.1074-01	Погрешность анализа, %	Нормативная документация
Вода предприятия ООО «Мажор+», г. Томск				
pH	6,65/6,65	6...9	±0,2	ПНДФ 14.1:2:4.121-97
Жёсткость общая, °Ж	9,07/0,10	7,0	±0,05	ГОСТ Р 52407-2005
Железо общее, мг/дм ³	67,12/0,05	0,3	±17,5	ГОСТ 4011-72
Марганец (II), мг/дм ³	2,35/0,04	0,1	±17,5	ГОСТ 4974-72
Перманганатная окисляемость, мг О/дм ³	8,5/0,6	5,0	±30,0	ПНДФ 14.1:4.154-99
Сероводород, мг/дм ³	0,52/0,02	0,05	±25	РД 52.24.45-95
Вода пос. Кисловка, Томский район				
pH	7,65/7,67	6...9	±0,2	ПНДФ 14.1:2:4.121-97
Железо общее, мг/дм ³	1,5/0,1	0,3	±17,5	ГОСТ 4011-72
Марганец (II), мг/дм ³	0,04/0,04	0,1	±17,5	ГОСТ 4974-72
Перманганатная окисляемость, мг О/дм ³	3,6/0,6	5,0	±30,0	ПНДФ 14.1:4.154-99
Сероводород, мг/дм ³	2,10/0,04	0,05	±25,0	РД 52.24.45-95
Вода с ул. Нижне-Луговая, г. Томск				
pH	6,45/7,10	6...9	±0,2	ПНДФ 14.1:2:4.121-97
Железо общее, мг/дм ³	16,54/0,18	0,3	±17,5	ГОСТ 4011-72
Марганец (II), мг/дм ³	9,59/0,03	0,1	±17,5	ГОСТ 4974-72
Перманганатная окисляемость, мг О/дм ³	3,63/1,02	5,0	±30,0	ПНДФ 14.1:4.154-99
Сероводород, мг/дм ³	0,23/0,03	0,05	±25,0	РД 52.24.45-95

щиеся на поверхности катализатора при сорбции молекул кислорода.

В работе [12] указывалось, что сорбированный на поверхности зёрен загрузки диоксид марганца и сам действует как окислитель, переводя растворимые ионы Mn^{2+} в нерастворимые оксиды:



где GP – горелая порода.

Оксид Mn_2O_3 также обладает окислительными свойствами, и не исключено, что его роль весома при окислении Mn^{2+} .

Ниже, в табл. 3, приведены результаты эксплуатационных испытаний нового фильтрующего материала.

Основным преимуществом способа является получение гидроксида марганца и прочно закреплённых оксидных соединений марганца на поверхности фильтрующей среды при комнатной температуре. В качестве основы фильтрующей зернистой загрузки могут быть использованы «горелая порода», кварцевый песок, доломит, керамзит или другие материалы, разрешенные к применению и имеющие гигиеническое заключение о пригодности для питьевых нужд.

Полученные оксидные соединения марганца на поверхности фильтрующей загрузки вступают во взаимодействие с соединениями марганца и железа, растворёнными в воде, с образованием нерастворимых соединений, которые осаждаются на поверхности загрузки. Значительным преимуществом по отношению к известным сорбентам *Manganese Greensand* и МФО-47 является, то, что оксиды Mn_2O_3 , MnO_2 и гидроксид $Mn(OH)_2$, полученные на поверхности зернистого материала, горелой породы, могут без предварительной обработки перманганатом калия эффективно удалять из воды железо, марганец и сероводород, что подтверждено результатами эксплуатационных испытаний, табл. 3–5. Как

видно из результатов эксплуатационных испытаний, оксиды Mn_2O_3 , MnO_2 и гидроксид $Mn(OH)_2$, полученные на поверхности природного материала, позволили снизить содержание растворённых в воде соединений железа, марганца и сероводорода в 10...15 раз.

Выводы

Получен фильтрующий материал для очистки воды от железа, марганца и сероводорода, который содержит в качестве основы местный зернистый материал природного происхождения – горелую породу Киселёвского угольного месторождения «Дальние горы» Кемеровской области.

Установлено, что на поверхности основы образован каталитически активный слой, содержащий смесь гидроксида марганца $Mn(OH)_2$ и оксидов марганца Mn_2O_3 и MnO_2 .

Показано, что концентрация сероводорода после сорбции на новом фильтрующем материале меньше, чем после сорбции на материале МФО-47 в 10...20 раз. Статическая обменная ёмкость больше соответствующего показателя для материала МФО-47 в 2,0...2,7 раза. Оксиды Mn_2O_3 , MnO_2 и гидроксид $Mn(OH)_2$, полученный на поверхности горелой породы, позволяет без предварительной обработки фильтрующего материала раствором перманганата калия удалять из воды не только железо и марганец, но и сероводород, что является преимуществом по отношению к фильтрующему материалу импортного производства *Manganese Greensand*.

Работа проведена в рамках выполнения областной целевой программы «Развитие инновационной деятельности в Томской области на 2009–2010 годы» по проекту «Выполнение прикладных НИР по развитию деятельности офиса коммерциализации ИФПМ СО РАН по подготовке разработок, технологий в области новых материалов и нанотехнологий для передачи в высокотехнологичные секторы экономики».

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- СанПиН 2.1.4.1074-01. Санитарно-эпидемиологические правила и нормативы. Питьевая вода. Гигиенические требования к качеству воды централизованных систем питьевого водоснабжения. Контроль качества.
- ГН 2.2.5.1315-03. Гигиенические нормативы. Предельно допустимые концентрации (ПДК) химических веществ в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования.
- ГН 2.1.5.2280-07. Гигиенические нормативы. Дополнения и изменения № 1 к ГН 2.1.5.1315-03. Предельно допустимые концентрации (ПДК) химических веществ в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования.
- Фильтрующий материал для очистки воды от марганца и железа, способ его получения и способ очистки воды от марганца и железа: пат. 2275335 Рос. Федерация. № 2004119351/15; заявл. 24.06.2004; опубл. 20.12.2005, Бюл. № 12. – 7 с.
- Губайдулина Т.А., Мельников А.Г. Зернистый каталитически активный материал для очистки питьевой воды от железа и марганца // Химия-XXI век: новые технологии, новые продукты: Труды IX Междунар. научно-практ. конф. – г. Кемерово, 16–17 мая 2006. – Кемерово, 2006. – С. 204–206.
- Ахметов Н.С. Неорганическая химия. – М. Высшая школа, 1975. – 670 с.
- РД 52.24.450-95. Методические указания. Методика выполнения измерений массовой концентрации сероводорода и сульфидов в водах фотометрическим методом с N,N-диметил-п-фенилендиаминном.
- ПНДФ 14.1:2:3:4.121-97. (Изд. 2004 г.). Количественный химический анализ вод. Методика выполнения измерений pH в водах потенциометрическим методом.
- ГОСТ Р 51641-2000. Материалы фильтрующие зернистые. Общие технические условия.
- ГОСТ 8735-88. Песок для строительных работ. Методы испытаний.
- ПНДФ 14.1:4.154-99. (Изд. 2004 г.). Количественный химический анализ вод. Методика выполнения измерений перманганатной окисляемости в пробах питьевых, природных и сточных вод титриметрическим методом.
- Тарасевич Ю.И., Поляков В.Е., Иванова З.Г., Крысенко Д.А. Получение и свойства клиноптилолита // Химия и технология воды. – 2008. – Т. 30. – № 2. – С. 159–170.
- Фрог Б.Н., Левченко А.П. Водоподготовка. – М.: МГУ, 1996. – 681 с.
- Рябчиков Б.Е. Современные методы подготовки воды для промышленного и бытового использования. – М.: ДеЛи принт, 2004. – 301 с.

Поступила 05.05.2011 г.

УДК 622.778:621.318.2

МАГНИТНАЯ СЕПАРАЦИЯ ШЛАКОВ ПРОИЗВОДСТВА СПЛАВОВ РЗМ-Fe(Co)-В И ЛИГАТУР РЗМ-Fe

В.Л. Софронов, А.С. Буйновский, Ю.Н. Макасеев, А.Ю. Макасеев, В.В. Догаев

Северский технологический институт НИЯУ «МИФИ»

E-mail: sofronov@ssti.ru

Приведены результаты исследований по применению магнитной сепарации в переработке технологических отходов от производства магнитных сплавов РЗМ-Fe(Co)-В и лигатур РЗМ-Fe по фторидной технологии. Показана принципиальная возможность получения магнитной фракции в виде РЗМ-содержащего концентрата с извлечением РЗМ до 60 мас. % от остаточного содержания в шлаках восстановительной плавки фторидов металлов.

Ключевые слова:

Магниты Nd-Fe-B, фторидная технология, внепечное восстановление, шлак восстановительной плавки, редкие земли, магнитная сепарация.

Key words:

Nd-Fe-B magnets, fluoric technology, out-of-furnace reduction, regenerative smelting slag, rare earth, magnetic separation.

Новый класс постоянных магнитов на основе системы «РЗМ-Fe-B-легирующие добавки» (РЗМ — редкоземельные металлы) используется практически во всех сферах человеческой деятельности [1–4]. Эти материалы имеют наиболее высокую энергию из известных магнитов, поэтому их применение позволяет значительно уменьшить массогабаритные характеристики изделий и повысить КПД оборудования. В связи с этим мировой рынок их производства растет стремительно [5, 6].

Основные методы получения редкоземельных высокоэнергетических постоянных магнитов — порошковая металлургия и центрифугирование из расплава [2, 4]. Исходным сырьем для получения магнитов являются сплавы Nd-Fe-B, лигатуры Nd-Fe, Dy-Fe и другие. Увеличение коэрцитивной силы и повышение точки Кюри магнитных материалов достигают легированием сплавов Dy, Tb и другими металлами. Перспективный способ производства магнитных сплавов РЗМ-Fe(Co)-В и лигатур РЗМ-Fe — сухая фторидная технология с применением элементного фтора [1–3]. В результате внепечной восстановительной плавки (ВП) смесей фторидов РЗМ (Nd, Pr, Dy, Tb), и переходных металлов (Fe, Co) с добавлением в шихту порошков металлического железа, ферробора, легирующих добавок (Co, Al, Ti и т. д.) металлическим кальцием образуются слитки сплавов или лигатур. При этом неизбежно получение технологических отходов. На 1 кг сплава приходится до 1,2...1,5 кг шлака. При внепечной ВП выход сплава в слиток составляет 93...98 мас. % и зависит от многих факторов, основные из которых — степень фторирования исходных оксидов редкоземельных элементов (РЗЭ), избыток восстановителя (Ca), термичность шихты и другие [7].

Основными компонентами шлаков являются CaF_2 и CaO содержанием 85...90 и 6...10 мас. % соответственно. Концентрация редкоземельных элементов (РЗЭ) в отходах достигает 4...6 мас. %, находятся они в виде следующих соединений: невосстановлен-

ные оксиды, оксифториды и фториды, включения сплавов РЗМ-Fe(Co)-В и лигатур РЗМ-Fe.

КНР — единственная страна в мире, осуществляющая поставки всех видов редкоземельной продукции — от сырья до готовых продуктов. Однако вызывает тревогу заявление правительства КНР в марте 2010 г. о том, что, начиная с 2011 г., вводятся жесткие квоты на добычу РЗМ-содержащих руд и их реализацию за границу [8].

В связи с таким заявлением со стороны Китая приобретает особую актуальность переработка технологических отходов с высоким содержанием РЗЭ. Цель настоящих исследований — изучение возможности извлечения ценных компонентов из шлаков производства магнитных сплавов Nd-Fe-B и лигатур Dy-Fe с помощью магнитной сепарации. Ранее работы подобного плана не проводились.

Магнитное обогащение основано на комбинированном действии сил — магнитных, тяжести и трения. На качество и эффективность магнитного обогащения влияют такие факторы как размеры частиц магнитного материала, скорость подачи, толщина потока на магните, свойства балластных материалов в потоке, объем отсепарированной магнитной фракции, напряженность магнитного поля и другие [9]. Магнитная сепарация не требует затрат реагентов, но для ее проведения необходимо измельчение исходного материала до оптимального грансостава и его рассев. Сплавы и лигатуры имеют достаточно высокую магнитную восприимчивость по сравнению с фторидами и оксидами, поэтому часть соединений РЗМ, находящихся в шлаках в виде королек или более мелких включений сплавов или лигатур можно выделить с помощью магнитной сепарации [10, 11]. Удельная магнитная восприимчивость некоторых соединений, которые могут присутствовать в составе шлаков от ВП, представлена в [12].

В [9, 13] достаточно подробно описан метод магнитного обогащения материалов и его приме-

нение в переработке технологических отходов. Чем больше магнитная восприимчивость, тем больше сила притяжения данного соединения к магниту.

Из [12] можно отметить, что из отходов магнитного производства, содержащих в основном флюорит CaF_2 , видимо, можно извлекать путем магнитной сепарации сплавы различных составов на основе Nd-Fe-B, а также оксиды сложного состава, в которые превращаются магнитные сплавы и лигатуры.

Исследования процесса магнитной сепарации шлаков от ВП проводили на лабораторном барабанном сепараторе, рисунок. Он имеет вращающийся наружный барабан — 1, изготовленный из немагнитного материала, внутри которого неподвижно закреплен магнитный барабан состоящий из высокоэнергетических магнитов Nd-Fe-B с магнитопроводом из стали марки Ст.3. Угол заполнения барабана магнитами равен 210° . Магниты обеспечивают индукцию на поверхности барабана на уровне 0,25...0,35 Тл. Барабан приводится во вращение от электропривода — 9.

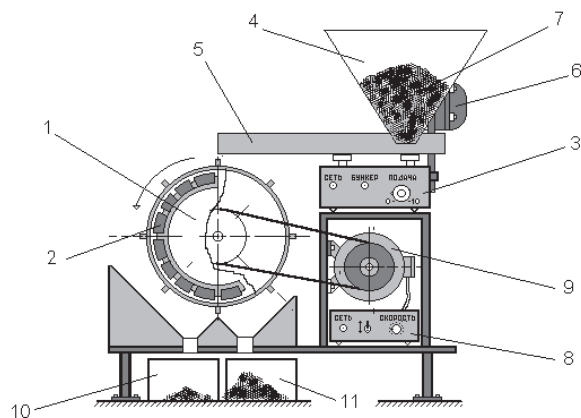


Рисунок. Схема лабораторного магнитного сепаратора: 1) барабан; 2) постоянные магниты Nd-Fe-B; 3) вибропитатель; 4) бункер; 5) подающий желоб; 6) привод питателя; 7) порошок для сепарации; 8) блок управления вращением барабана; 9) привод барабана; 10, 11) сборники немагнитной и магнитной фракций

Исходный порошок шлака — 7 из бункера — 4 подавали на вибропитатель — 3 и затем на вращающийся барабан. Вибропитатель имеет пульт управления, позволяющий регулировать амплитуду колебания питателя 1...10 мм. Это обеспечивает различную скорость (толщину слоя) подачи исходного материала на вращающийся барабан и как следствие, различные условия выделения магнитной фракции. Магнитная фракция из порошка шлака в зоне действия магнитов притягивается к поверхности барабана и удерживается на ней. После выхода барабана из зоны действия магнитов магнитная фракция осыпается в сборник — 11, а немагнитная — в сборник — 10. Сборники — 10 и 11 представляют собой совместную подвижную конструкцию, что необходимо при сепарации материала с различным гранулометрическим составом.

Установка сборников по высоте и месту относительно оси вращающегося барабана определяет выход и качество магнитной фазы. При такой конструкции сепаратора большое влияние на эффективность разделения шлака на магнитную и немагнитную фракции оказывают скорость вращения барабана, положение делителя фракций под барабаном, обеспечивающего «чистоту» фракций, и состав шлака.

Шлаки ВП производства сплава Nd-Fe-B

В серии экспериментов использовали шлаки от ВП производства магнитных сплавов на основе системы Nd-Fe-B состава 32...34Nd-1B-Fe, предварительно измельченные до фракции $(-0,5)$ мм. Содержание ценных компонентов в отходах следующее, мас. %: (Nd+Pr) — 2,2, Fe — 0,2, B — 0,02.

Показатели опытов по магнитной сепарации шлаков и содержание Nd, Fe и B в магнитной фракции приведены в табл. 1. Подача шлака в первых трех экспериментах составляла 1500...1800 г/ч, в четвертом и пятом — 3900 г/ч.

Таблица 1. Показатели опытов по магнитной сепарации шлаков от производства сплавов Nd-Fe-B

Исходное количество шлака, г	Количество магнитной фракции, мас. %		Содержание элементов в магнитной фракции, г			Извлечение в магнитную фракцию, мас. %		
	г	мас. %	Nd+Pr	Fe	B	Nd+Pr	Fe	B
1000	64,6	6,46	2,80	1,30	0,14	12,9	64,8	70,8
1000	102,5	10,25	3,01	1,42	0,18	13,8	71,2	90,2
1500	124	8,27	3,85	2,01	0,24	11,8	67,1	78,6
325	8,1	2,49	0,51	0,22	0,06	7,2	33,5	87,1
423	12,9	3,05	0,79	0,30	0,07	8,6	34,7	80,6

Из данных табл. 1 видно, что выход шлака в магнитную фракцию незначителен — не более 11 мас. %. Это можно объяснить тем, что магнитных соединений в составе шлаков относительно мало. Видимо, до 90 мас. % Nd в шлаке находится в виде фторида и оксифторида.

Бор извлекается в магнитную фракцию практически полностью, т. к. его вводили в шихту для ВП в виде магнитного материала ферробора марки ФБО-20. Поэтому концентрация бора в немагнитной фракции шлака снижается до 0,001...0,007 мас. %.

Железо извлекается на 65...71 мас. % при подаче шлака 1500...1800 г/ч и только на 34 мас. % при подаче шлака 3900 г/ч. Видимо, большая часть Fe в шлаке находится в виде оксида, меньшая — в виде фторида и оксифторида.

Шлаки ВП от производства лигатуры Dy-Fe

В серии экспериментов использовали шлаки от ВП производства лигатур 50Dy-Fe. Ввиду специфических свойств диспрозия (высокая температура плавления), а также относительно низкой степени фторирования его оксида (90...93 мас. %) выход лигатуры в слиток при восстановительной плавке DyF_3 и FeF_3 относительно невысок —

80,7...87,6 мас. %, а выход диспрозия – 78,3...81,8 мас. %. В связи с этим часть диспрозия остается в шлаках как в виде Dy_2O_3 , DyF_3 , $DyOF$, так и в виде лигатуры Dy-Fe. Это указывает на необходимость оптимизации условий восстановления (выбор грануляционного состава трифторида диспрозия, количества восстановителя, продолжительности перемешивания шихты, термичности шихты и т. д.).

«Бобышки» шлаков хранили на воздухе после их получения в течение 1,5 мес., затем измельчили на щековой дробилке, отсеивали фракцию (–0,5) мм. Эту фракцию использовали для исследований. Результаты химических анализов пробы шлака следующие, мас. %: Dy – 6,6, Fe – 0,56. Распределение диспрозия в составе шлака в виде различных соединений следующее, мас. %: Dy_2O_3 – 20,5, Dy-Fe – 34,5, DyF_3 – 45,0. Учитывая высокую магнитную восприимчивость Dy_2O_3 (табл. 1), из шлаков от производства лигатур Dy-Fe в магнитную фракцию, видимо, можно извлечь до 55 мас. % диспрозия. Скорость подачи шлака из вибропитателя на барабан магнитного сепаратора составляла 4900...5000 г/ч.

Результаты опытов по магнитной сепарации шлаков представлены в табл. 2.

Таблица 2. Показатели опытов по магнитной сепарации шлака от производства лигатур Dy-Fe

Исходное количество шлака, г	Количество магнитной фракции		Результаты анализов, мас. %		Извлечено в магнитную фракцию			
					г		мас. %	
	г	мас. %	Dy	Fe	Dy	Fe	Dy	Fe
3050	250	8,20	49,76	6,64	124,40	16,60	61,8	97,2
3815	360	9,44	42,24	5,90	152,08	21,26	60,4	99,5
3900	305	7,82	51,65	6,93	157,53	21,14	61,2	96,8
4215	412	9,77	42,61	5,64	175,54	23,23	63,1	98,4
5370	595	11,08	38,42	4,93	239,23	29,35	62,5	97,6

Выход шлака в магнитную фракцию изменялся от 8,2 до 11,1 мас. %.

Степень извлечения железа в магнитную фракцию при сепарации шлака от производства лигатуры Dy-Fe достигает 100 мас. %; степень извлечения диспрозия заметно ниже и составляет 60...63 мас. %. Состав магнитной фракции существенно отличается от состава исходной шихты, особенно по содержанию железа. В исходной шихте концентрация железа примерно 50 мас. %.

В немагнитной фракции шлака практически не остается железа, что указывает на отсутствие в нем корольков лигатур Dy-Fe. Поэтому можно допустить, что в немагнитной фракции диспрозий присутствует только в виде оксида, оксифторида или фторида.

Выделенный магнитный концентрат шлака добавляли в шихту для ВП с получением лигатуры с концентрацией Dy 19,6 мас. %.

Шлаки ВП от производства сплава Dy-Co-Fe-B

Содержание ценных компонентов в шлаке, образовавшемся в серии восстановительных плавов фторидов металлов при получении магнитных сплавов состава 17Dy-4Co-7,5B-Fe, следующее, мас. %: Dy – 3,70, Co – 0,10, Fe – 0,62, B – 0,02.

В экспериментах по магнитной сепарации использовали шлаки от ВП, предварительно измельченные до фракции (–0,5) мм. Подача шлака составляла 1500...1800 г/ч. Результаты распределения Dy, Co, Fe, B в продуктах магнитной сепарации приведены в табл. 3.

Выход магнитной фракции составляет 22,1...35,4 мас. %. Бор извлекается в магнитную фракцию на 84...90 мас. % подобно экспериментам со шлаками от производства сплавов Nd-Fe-B, Fe – на 73...76 мас. %, Co – на 46...50 мас. %.

Извлечение Dy из шлаков в магнитную фракцию составляет 34...39 мас. %. Причину неполного извлечения ценных компонентов можно объяснить тем, что при хранении исходных шлаков на открытом воздухе происходит окисление сплавов, остающихся в шлаках после ВП. Диспрозий, видимо, переходит в соединения с меньшей удельной магнитной восприимчивостью.

Выделенный магнитный концентрат шлака добавляли в шихту для ВП с получением магнитного сплава Dy-Co-Fe-B.

Окисленные шлаки ВП от производства сплава Nd-Fe-B

В производственных условиях шлаки от ВП хранятся в железных негерметичных бочках емкостью 40...80 л, поэтому при хранении шлаков в течение 2...3 мес. происходит их полная гидратация и измельчение до размеров менее 2,5 мм. Из верхних частей бочек отбирали партию шлака, сушили при температуре 400 °С в течение 3 ч. Затем были взяты две параллельные пробы для проведения анализов на содержание Nd, Dy, Fe. Результаты следующие, мас. %: Nd – 3,0, Dy – 0,2, Fe – 0,3.

Таблица 3. Показатели опытов по магнитной сепарации шлака от производства сплавов Dy-Co-Fe-B

Исходное количество шлака, г	Количество магнитной фракции		Содержание элемента, г				Извлечено в магнитную фракцию, мас. %			
	г	мас. %	Dy	Co	Fe	B	Dy	Co	Fe	B
730	161,5	22,1	9,53	0,34	3,30	0,13	35,3	46,4	73,0	90,1
850	251,6	29,6	12,11	0,43	3,81	0,15	38,5	50,4	72,3	87,5
970	306,3	31,6	14,03	0,48	4,55	0,16	39,1	49,8	75,7	84,4
1040	368,2	35,4	13,31	0,48	4,63	0,18	34,6	46,5	71,8	87,1
1052	372,4	35,4	14,21	0,48	4,83	0,18	36,5	45,8	74,1	86,5

Шлак во время сепарации не поглощал влагу, не изменял сыпучесть и не налипал на барабан магнитного сепаратора. Скорость вращения барабана составляла во всех опытах 12 об/мин; скорость подачи шлака на барабан сепаратора также была неизменной и составляла 2400 г/ч, табл. 4.

Таблица 4. Показатели опытов по магнитной фракции окисленного шлака от производства сплава Nd-Fe-B

Исходное количество шлака, г	Количество магнитной фракции		Содержание элемента, г			Извлечено в магнитную фракцию, мас. %		
	г	мас. %	Nd	Dy	Fe	Nd	Dy	Fe
5430	570,1	10,5	70,4	3,5	11,9	43,2	32,3	73,0
5700	484,5	8,5	78,0	4,4	12,4	45,6	38,5	72,3
7240	695,0	9,6	95,4	5,0	16,2	43,9	34,7	74,8
7300	905,2	12,4	97,9	5,7	16,6	44,7	39,1	75,7
7450	920,5	12,4	95,7	5,5	16,8	42,8	36,7	75,2

Из данных, представленных в табл. 4, можно отметить, что уровень извлечения Nd, Dy и Fe в магнитную фракцию относительно стабилен во всех опытных операциях. Это говорит о хорошей воспроизводимости результатов исследований. Однако извлечение РЗМ из шлаков в магнит-

ную фракцию получилось неполным. Видимо, при хранении исходных шлаков на открытом воздухе в течение 2–3 месяцев происходит окисление сплавов и лигатур, остающихся в шлаках после ВП. В продуктах окисления остается только одно магнитное соединение – NdFeO₃ (шпинель). Оксид неодима практически не извлекается в магнитную фракцию.

Выводы

1. Доказана принципиальная возможность применения магнитной сепарации в переработке технологических отходов от производства магнитных сплавов РЗМ-Fe (Co)-В и лигатур РЗМ-Fe по фторидной технологии.
2. Установлено, что с помощью магнитного передела в магнитную фракцию можно выделить корольки сплавов и лигатур, а также оксиды РЗЭ, имеющие высокие значения магнитной восприимчивости. Магнитные фракции можно использовать для производства магнитных сплавов путем подшихтовки в восстановительной плавке.

Работа выполнена в рамках государственного контракта П509 от 14 мая 2010 г. по Федеральной целевой программе «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009–2013 гг.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Савченко А.Г. Магниты Nd-Fe-B и перспективные технологии их производства // Научно-технологическое обеспечение деятельности предприятий, институтов и фирм. – М.: Изд-во МГУИ, 2003. – С. 503–539.
2. Буйновский А.С., Софронов В.Л. Технология и оборудование для производства постоянных магнитов. – Северск: СТИ ТПУ, 1997. – 226 с.
3. Буйновский А.С., Софронов В.Л., Макасеев Ю.Н. Фторидная переработка шлаков магнитного производства // Химическая технология. – 2004. – № 3. – С. 22–26.
4. Савушкин Е.М. Сплавы редкоземельных металлов. – М.: АН СССР, 1962. – 36 с.
5. Карташев Е.Ю. Технология измельчения РЗМ-содержащих лигатур методом гидрирования: дис. ... канд. техн. наук. – Северск, 2006. – 157 с.
6. Kozawa S. Trends and Problems in Research of Permanent Magnets for Motors – Addressing Scarcity Problem of Rare Earth Elements // Science & Technology Trends. – 2011. – № 38. – P. 40–54.
7. Буйновский А.С., Софронов В.Л., Макасеев Ю.Н., Штефан Ю.П., Кобзарь Ю.Ф. Получение из фторидов магнитных материалов на основе Nd-Fe-B // Металлы. – 1996. – № 2. – С. 107–116.
8. Косынкин В.Д., Глебов В.А. Возрождение российского производства редкоземельных металлов – важная задача отечественной экономики // Функциональные наноматериалы и высокочистые вещества: Матер. III Междунар. конф. – г. Суздаль, 4–8 октября 2010. – Суздаль, 2010.
9. Кармазин В.В., Кармазин В.И. Магнитные, электрические и специальные методы обогащения полезных ископаемых. Т. 1. – М.: Изд-во Моск. гос. горного ун-та, 2005. – 669 с.
10. Портной К.И., Тимофеева Н.И. Кислородные соединения РЗМ / Справочник. – М: Металлургия, 1986. – 480 с.
11. Еремин Н.И. Неметаллические полезные ископаемые. – 2-е изд., испр. и доп. – М.: Изд-во МГУ; ИКЦ «Академкнига», 2007. – 459 с.
12. Вонсовский С.В. Магнетизм. – М.: Наука, 1984. – 208 с.
13. Скороходов В.Ф., Хохла М.С. Повышение эффективности разделения техногенных отходов железных руд // Вестник МГТУ. – 2009. – № 4. – С. 619–623.

Поступила 30.11.2011 г.

УДК 691.4

ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И СПЕКАНИЕ ГЛИНИСТОГО СЫРЬЯ ЮЖНОГО ПРИБАЙКАЛЯ

Т.В. Сафонова*, В.И. Верещагин, Е.В. Баяндина**

*Филиал Иркутского государственного технического университета в г. Усолье-Сибирском
Томский политехнический университет**Иркутский государственный технический университет
E-mail: Tanya1082@mail.ru

Показана зависимость технологических свойств полиминерального глинистого сырья Южного Прибайкалья от количества и вида глинистых минералов. Пластичность данных пород увеличивается при повышении содержания глинистых минералов в сырье. Коэффициент чувствительности к сушке сырья зависит от содержания глинистых частиц, и, главным образом, определяется наличием монтмориллонита. Приведена зависимость интенсивности нарастания прочности на различных стадиях обжига глинистого сырья от минерального состава.

Ключевые слова:

Глинистые минералы, фазообразование, спекание, термический анализ.

Key words:

Clay minerals, phase formation, sintering, thermal analysis.

Введение

Известно [1, 2], что свойства продуктов обжига глинистого сырья определяются его химическим и минеральным составом и, в частности, природой глинистых минералов. В работе [1] показана зависимость реакционной способности при обжиге глины от структурных особенностей порообразующего глинистого минерала и установлено, что реакции фазообразования при обжиге, которые определяют физические свойства изделий, протекают по-разному в сырье различного состава. В работе [2] была изучена способность продуктов обжига глинистого сырья изменять прочность в интервале температур 500...800 °С от пластичности сырьевых материалов.

Целью данной работы являлось установление зависимости технологических свойств и реакционной способности полиминерального глинистого сырья при обжиге от вида и количества глинистых минералов, его составляющих.

Характеристика исходных материалов и методы эксперимента

Для достижения поставленной цели проведено исследование химического, гранулометрического и минерального состава, а также спекаемости глинистого сырья. Полученные результаты сопоставлялись с технологическими свойствами и изменением прочности при обжиге глинистых материалов.

Исследованы представительные пробы семи месторождений глинистого сырья Южного Прибайкалья. Химический состав исследованных глинистых пород представлен в табл. 1. Содержание оксида кремния в сырье (55...62 %) связано с присутствием большого количества песчаных частиц. Глинистое сырьё относится к кислому и полукислому (Al_2O_3 от 14,7 до 20,95 %) с высоким содержанием красящих оксидов (Fe_2O_3 от 4,15 до 7,07 %).

Гранулометрический состав сырья (табл. 2) коррелирует с данными химического анализа.

60...93 % минералов, составляющих породы, представляют песчаные и пылеватые частицы. Содержание глинистых минералов находится в пределах 7...38 %. По количеству глинистых, пылеватых и песчаных фракций глинистые породы относятся к пылеватым суглинкам и супесям, кроме куйтунской и шара-кундуйской пород, которые являются тяжёлым суглинком и пылеватой глиной соответственно.

Таблица 1. Химический состав глинистых пород Южного Прибайкалья

Наименование сырья	Содержание оксидов, мас. %								
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	ппп
<i>Легкоплавкие суглинки и супеси</i>									
Суглинок тимлюйский	60,50	17,15	0,99	7,07	2,71	2,80	2,33	2,63	3,82
Суглинок олонский	56,12	14,70	0,80	5,91	8,40	2,71	1,95	1,43	7,98
Глина слюдянская	61,33	16,95	1,06	6,58	1,91	2,76	2,48	2,71	4,22
Суглинок мальтинский	53,99	13,33	0,87	6,35	8,53	6,56	1,67	1,41	7,29
Суглинок максимовский	57,75	15,95	0,92	7,12	4,95	3,14	1,91	1,65	6,61
Глина куйтунская	60,89	15,59	0,51	5,70	2,02	2,00	1,61	1,78	10,01
<i>Тугоплавкая глина</i>									
Глина шара-кундуйская	62,06	20,95	0,87	4,15	0,59	0,54	3,39	0,39	7,01

С помощью рентгенофазового анализа глинистых пород (дифрактометр ДРОН-3) и глинистой составляющей сырья (дифрактометр D8 ADVANCE) установлен минеральный состав глинистого сырья. С использованием специализированной литературы [3] установлено, что рефлексы на рентгенограммах соответствуют кварцу, полевоому шпату, каолиниту, гидрослюде, кальциту, монтмориллониту, хлориту (табл. 3, рис. 1). Данные рентгенофазового

анализа подтверждаются результатами термического и химического анализов.

Таблица 2. Гранулометрический состав глинистого сырья Южного Прибайкалья

Наименование сырья	Размер частиц, мм				
	1..0,06	0,06...0,01	0,01...0,005	0,005...0,001	<0,001
	Содержание частиц, мас. %				
Малопластичное сырьё					
Суглинок тимлюйский	40,00	21,29	26,00	5,35	7,36
Суглинок мальтинский	50,70	20,05	10,90	9,00	9,35
Суглинок олонский	40,03	17,34	20,03	11,27	11,60
Суглинок максимовский	45,29	14,71	23,98	7,02	9,00
Умеренно- и среднепластичное сырьё					
Суглинок слюдянский	28,04	22,75	26,83	9,08	13,30
Глина куйтунская	32,50	12,76	19,52	9,05	26,17
Глина шара-кундуйская	20,30	10,13	26,28	5,07	38,22

Термический анализ проводили с помощью дериватографа марки Q1500 D. Нагрев осуществлялся в интервале температур 20...1150 °С со скоростью 7,5 °С/мин. На термограммах сырья (рис. 2) расширенный эндотермический эффект при температурах 120...150 °С сырья Олонского, Новомальтинского, Тимлюйского и Максимовского месторождений связан с удалением межслоевой воды монтмориллонита. Эндоэффект при температурах 550...600 °С обусловлен дегидратацией каолинита. Эндотермические реакции при температурах 700...800 °С связаны с декарбонизацией кальцита и разложением монтмориллонита.

Таблица 3. Минеральный состав глинистого сырья Южного Прибайкалья

Сырьё	Минералы									
	Кварц	Альбит	Микроклин	Ортоклаз	Плагиоклаз	Тематит	Кальцит	Содержание в глинистой составляющей, мас. %		
								Вермикулит	Каолинит	Гидрослюда
Тимлюйский суглинок	+	-	-	-	+	+	-	47	49	4
Олонский суглинок	+	-	-	-	+	+	-	8	49	43
Слюдянская глина	+	-	-	-	+	+	-	14	1	75
Мальтинский суглинок	+	+	+	-	-	+	-	25	59	16
Максимовский суглинок	+	+	+	+	-	+	-	55	44	1
Куйтунская глина	+	-	-	-	-	+	-	69	35	6
Шара-кундуйская глина	+	-	-	-	+	-	-	17	83	-

Таблица 4. Технологические свойства глинистого сырья Южного Прибайкалья

Наименование сырья	Число пластичности	Коэффициент чувствительности к сушке
<i>Малопластичное сырьё</i>		
Тимлюйский суглинок	3	0,15
Олонский суглинок	4	0,75
Мальтинская	4,5	0,53
Максимовская	4	0,17
<i>Средне- и высокопластичное сырьё</i>		
Слюдянская глина	10	0,15
Куйтунская глина	14	1,85
Шара-кундуйская глина	17	1,64

Технологические свойства глинистого сырья, представленные в табл. 4, зависят от вида и количества глинистых минералов, составляющих породу (рис. 3). По приведённой гистограмме можно заключить: увеличение числа пластичности сырья с 4 до 17 происходит с повышением содержания глинистых минералов с 7,36 до 38,33 %. Коэффициент чувствительности к сушке определяется, главным образом, природой глинистых минералов. Наличие монтмориллонита повышает коэффициент чувствительности к сушке [4]. Сырьё с высоким содержанием глинистых частиц, но не содержащих монтмориллонита, является менее чувствительным к сушке, чем то, в котором содержание глинистых меньше, но в составе которого присутствует монтмориллонит.

Спекание глин при обжиге связано с процессами дегидратации и образования новых фаз, твердофазовыми процессами и процессами плавления. Для установления реакционной способности при обжиге сырья различного минерального состава отслеживалось изменение механической прочности образцов, обожженных при температурах 500...1150 °С (рис. 4).

В процессе сложения прочности большое значение имеет минералогический состав и технологические свойства глинистых пород. Весь этот процесс разделяют на 3 стадии [5].

Первая – обжиг до 800 °С. В глинах различного состава нарастание прочности при данных условиях происходит по-разному. Наиболее активно прочность в данном интервале увеличивается у глинистых пород высокой пластичности. Необходимо отметить, что спекание в этом интервале температур происходит в твердой фазе и зависит от содержания глинистых частиц и реакций в затвердевших коллоидах, находящихся в виде оболочек кристаллов глинистых минералов [5].

Вторая стадия – обжиг при 800...1000 °С. Этот интервал характеризуется уплотнением структуры керамических материалов в результате контактного спекания сферического стекловидного вещества частиц аморфизированных глинистых агрегатов и других составляющих глиняной смеси, а также слиянием мелких пор в более крупные и утолщением поровых стенок и перегородок. На термограм-

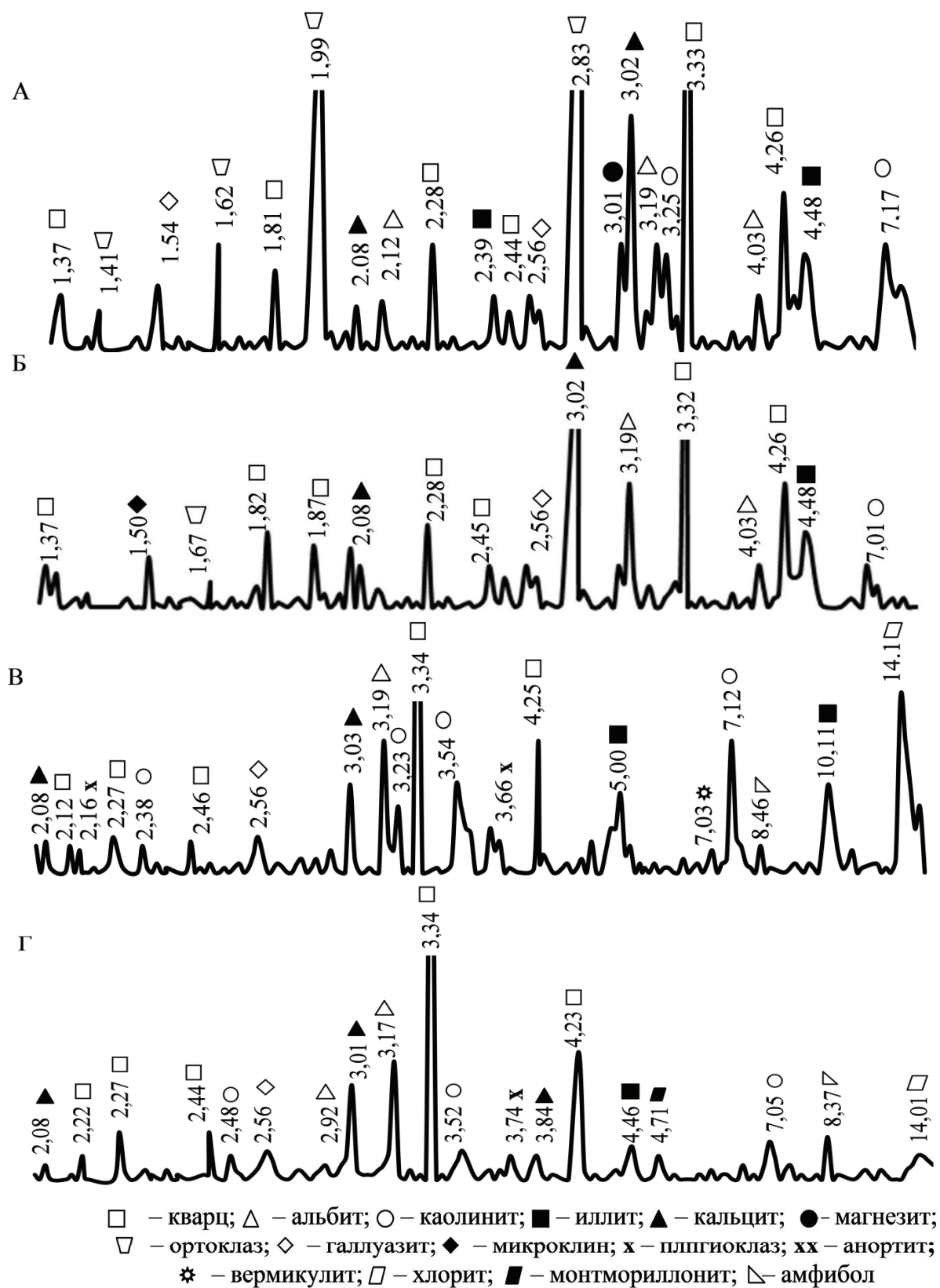
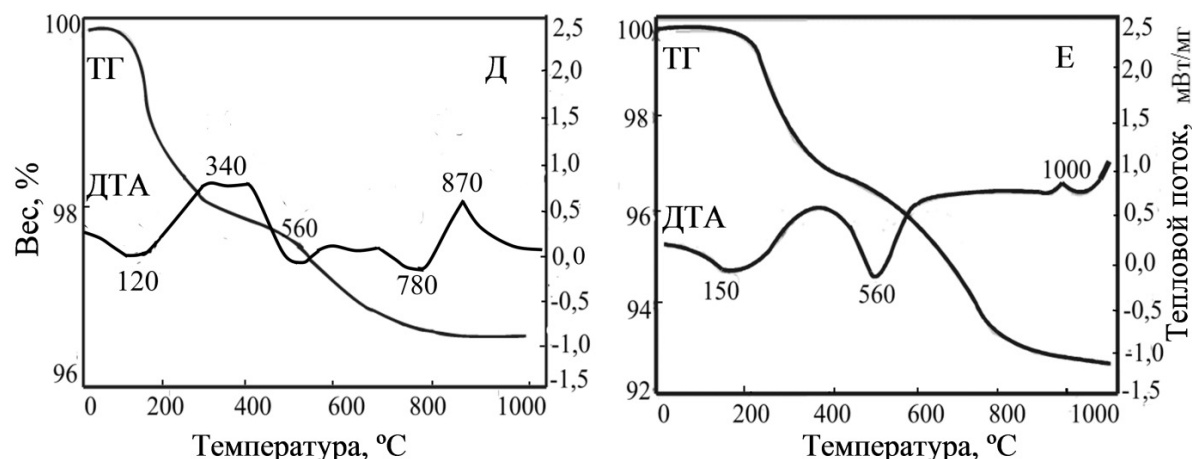


Рис. 1. Рентгенограммы глинистого сырья Южного Прибайкалья: А – максимовского, Б – мальтинского, В – слудянского, Г – олонского суглинков



ТГ – термогравиметрическая зависимость
ДТА – дифференциально-термическая зависимость

Рис. 2. Термограммы глинистого сырья Южного Прибайкалья: А – олонского, Б – слюдянского, В – максимовского, Г – тиллюйского, Д – мальтинского суглинков, Е – шара-кундуйской глины

мах глинистого сырья, содержащего значительное количество монтмориллонита (15 и 43 %), при температурах 870 °С наблюдается экзотермическая реакция, вероятно связанная с образованием алюмосиликатной шпинели (рис. 2). В данном интервале (800...1000 °С) также имеет место твердофазное спекание. В образовании структуры продуктов обжига легкоплавких суглинков, содержащих от 4 % монтмориллонита, главную роль играют реакции, происходящие именно при этих температурах.



Рис. 3. Зависимость технологических свойств от содержания в глинистом сырье фракций менее 1 мкм

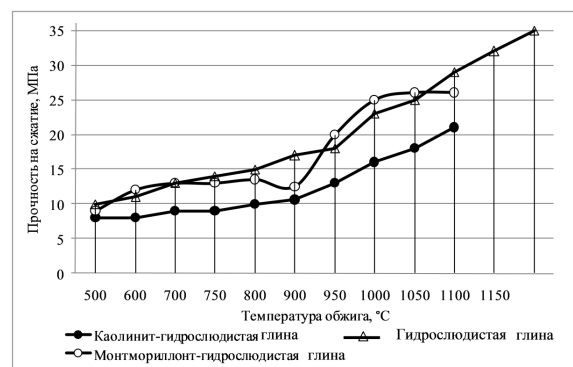
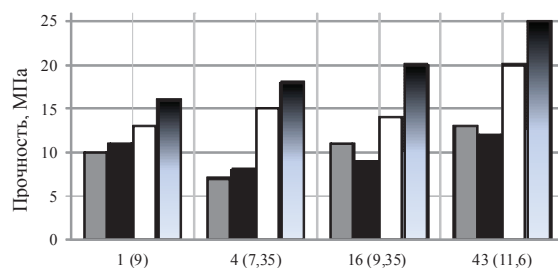


Рис. 4. Изменение прочности при сжатии образцов на основе глинистого сырья различного минерального состава



Количество монтмориллонита в смешанослойном распределении в глинистой составляющей сырья, % (количество глинистых минералов)

■ – 800 °С; ■ – 900 °С; □ – 950 °С; ■ – 1000 °С

Рис. 5. Изменение механической прочности на сжатие обожженных при температурах 800...1000 °С образцов на основе глинистого сырья с различным содержанием монтмориллонита и глинистых минералов

Структура материала меняется так, что образцы приобретают 50...70 % прочности, слагающейся на конечных стадиях обжига. Гистограмма прироста прочности при обжиге от 800 до 1000 °С в зависимости от содержания монтмориллонита в глинистой составляющей исследуемых пород представлена на рис. 5. Наименее интенсивно прочность возрастает при обжиге глинистой породы, содержащей 1 % монтмориллонита. Значительное повышение прочности данного сырья происходит при температурах обжига 900...1100 °С. В этом интервале происходит образование и увеличение количества эвтектического расплава в результате его взаимодействия с кремнезёмом глинистого вещества [6]. Наиболее интенсивно в интервале 900...1050 °С возрастает прочность продуктов обжига глинистой породы слюдянского месторождения, содержащей вермикулит. Образцы на основе данного сырья, обожженные при температуре выше 1050 °С, теряют прочность, происходит вспучивание вермикулита.

Третий интервал обжига (1000...1150 °С) характеризуется спеканием с участием жидкой фазы. Структура керамических материалов упрочняется за счёт образования тонкого и пористого стекловидного слоя, покрывающего стенки пор и межпоровые перегородки, которые при более низких температурах были представлены аморфизированным глинистым веществом [6]. На рис. 4 видно, что увеличение прочности в данном интервале происходит у глинистого сырья каолинит-гидрослюдистого и гидрослюдистого состава.

Таким образом, состав и технологические свойства глинистого сырья определяют способ производства строительной керамики на его основе, а также выбор технологических параметров. Для производства строительного кирпича на основе глинистого сырья, содержащего менее 10 % глинистых минералов, число пластичности которого 4...6, рекомендуется полусухое прессование; на основе глинистого сырья, содержащего более 10...15 % глинистых минералов – пластичное формование. Температура обжига строительного кирпича на основе малопластичных суглинков, содержащих монтмориллонит, лежит в пределах 900...1000 °С, для малопластичных суглинков каолинит-гидрослюдистого состава, не содержащих монтмориллонита – 1000...1050 °С.

Выводы

Глинистое сырьё Южного Прибайкалья представлено сулинками и глинами олонского, тимлюйского, максимовского, мальтинского, слюдянского, шара-кундуйского и куйтунского месторождений с содержанием глинистых минералов 7...38 %. Исследованные глинистые породы являются полиминеральными и относятся к мало- и среднепластичному и мало- и среднечувствительному к сушке сырью. Коэффициент чувствительности к сушке определяется содержанием глинистых минералов в сырье и, главным образом, количеством монтмориллонита.

Изменение прочности продуктов обжига глинистого сырья на различных стадиях обжига определяется минеральным составом. Наиболее интенсивно в интервале температур 800...950 °С изменяется прочность образцов на основе глинистого сырья, содержащего более 4...5 % монтмориллонита. Продукты обжига сырья подобного типа приобретают 50...70 % прочности в данном интервале температур. Повышение прочности при обжиге выше 950...1000 °С связано с образованием легкоплавких эвтектик, что характерно для каолинитовых и гидрослюдистых глин.

Определены технологические параметры и способ производства строительного кирпича на основе глинистого сырья различного состава.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Усов П.Г., Губер Э.А. Изменение механической прочности изделий в связи со структурными изменениями глинистых минералов при обжиге // Известия Томского политехнического института. – 1971. – Т. 174. – С. 66–71.
2. Воронова Н.Ф. Исследование физико-химических процессов в покровных суглинках при термической обработке: дис. ... канд. техн. наук. – Томск, 1969. – 210 с.
3. Гиллер Я.Л. Таблицы межплоскостных расстояний. – М.: Недра, 1996. – 180 с.
4. Езерский В.Н. Исследования глин для производства керамического кирпича и черепицы // Строительные материалы. – 2002. – № 3. – С. 45–50.
5. Абдрахимов В.З., Абдрахимова Е.С. Физико-химические процессы при обжиге кислотоупоров. – СПб.: Недра, 2003. – 288 с.
6. Погребенков В.М. Тонкая и строительная керамика с использованием кальций-магнелиевых силикатов и других видов нетрадиционного непластичного сырья: дис. ... д-ра техн. наук. – Томск, 1998. – 453 с.

Поступила 15.02.2012 г.

УДК 691.327.333

ВЛИЯНИЕ ХЛОРИСТОГО НАТРИЯ И УГЛЕКИСЛОГО КАЛЬЦИЯ НА РЕОЛОГИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ СИНТЕТИЧЕСКИХ ПЕНООБРАЗОВАТЕЛЕЙ В ПРОИЗВОДСТВЕ ПЕНОБЕТОНА

В.А. Лотов, Е.А. Сударев

Томский политехнический университет

E-mail: sudarev@ngs.ru

Рассматривается влияние неорганических солей на примере NaCl и CaCO_3 на основные реологические характеристики синтетических пенообразователей. Установлены оптимальный расход данных солей и оптимальная массовая доля пенообразователя в водном растворе. Применение NaCl и CaCO_3 дает возможность получать устойчивые пенобетонные массы. Показано, что полученный на основе этих масс пенобетон имеет повышенные прочностные характеристики и равномернопористую структуру с преобладающей замкнутой пористостью.

Ключевые слова:

Пенообразователь, вязкость, поверхностное натяжение, скорость образования поверхности, каналы Плато–Гиббса.

Key words:

Foaming agent, viscosity, superficial tension, speed of education of a surface, channels of a Plato–Gibbs.

Пенобетоны неавтоклавного твердения являются эффективными строительными материалами с тепло- и звукоизоляционными свойствами. Их используют в промышленном и жилищном строительстве, при теплоизоляции тепловых агрегатов.

Технология получения пенобетонов с использованием белковых пенообразователей была разработана еще в 30-х гг. прошлого столетия. В настоящее время в связи с бурным развитием нефтепереработки на рынке появилось большое количество различных синтетических пенообразователей. Производители пенобетонов, технология которых основана на использовании так называемой «синтетики», столкнулись с проблемой, связанной с количеством вводимого пенообразователя, т. к. при использовании синтетических пенообразователей было выявлено, что недостаток пенообразователя приводит к получению нестабильных пен, а избыток — отрицательно влияет на протекание процессов твердения цемента вследствие адсорбционного модифицирования этого процесса [1].

В патентной и технической литературе приводится большое количество различных химических добавок, используемых в технологии пенобетонов на синтетических пенообразователях. Однако принцип действия этих добавок на основные реологические свойства пенообразователей по-прежнему остается малоизученным. Кроме того, актуальной является задача определения оптимальной концентрации пенообразователя и вводимых химических добавок, формирующих устойчивость пенобетонных смесей.

В этой связи целью настоящей работы являлось установление принципиальной возможности использования добавок хлористого натрия (NaCl) и углекислого кальция (CaCO_3) в производстве пенобетона на синтетическом пенообразователе (на примере ПБ-2000), а также определение оптимальной концентрации пенообразователя и этих добавок, введение которых в состав пенобетонной сме-

си будет улучшать ее свойства и не оказывать отрицательного влияния на процессы твердения цемента в составе смеси. Выбор этих добавок основывается на их легкой доступности и малой стоимости.

Основными характеристиками пенообразователя являются вязкость и поверхностное натяжение, а показателями качества пены являются пенистость, пеноустойчивость и дисперсность пены.

Отношение поверхностного натяжения к вязкости характеризует скорость образования новой поверхности. Например, для чистой воды при 20°C с поверхностным натяжением $72,5 \cdot 10^{-3} \text{ Н/м}$ и вязкостью $1,002 \cdot 10^{-3} \text{ Па}\cdot\text{с}$ скорость образования новой поверхности составляет $72,14 \text{ м/с}$ [2]. Это свидетельствует о том, что пенообразование у чистой воды можно наблюдать при относительной сдвиговой скорости слоев воды на уровне не менее 72 м/с . Достижение такой скорости в пропеллерной мешалке с диаметром рабочего органа $0,2 \text{ м}$ возможно при 6890 об/мин , что крайне нежелательно вследствие возможного кавитационного разрушения лопастей мешалки. Регулировать скорость образования новой поверхности можно путем изменения вязкости и поверхностного натяжения воды с помощью различных добавок.

Пенистость (кратность пены) и стойкость пены зависят, прежде всего, от вида пенообразователя и концентрации его водного раствора. Добавляя к пенообразователю некоторые вещества, можно повысить пенистость и стойкость пены. Вещества, увеличивающие пенистость, называют активаторами пенообразования [3]. В качестве активатора пенообразования была использована добавка технического хлористого натрия, ее активирующее действие оценивалось по вязкости (вискозиметр Освальда) и поверхностному натяжению (метод наибольшего давления пузырьков газа) растворов. На рис. 1 представлены зависимости вязкости и поверхностного натяжения растворов от массовой доли пенообразователя ПБ-2000 в растворе.

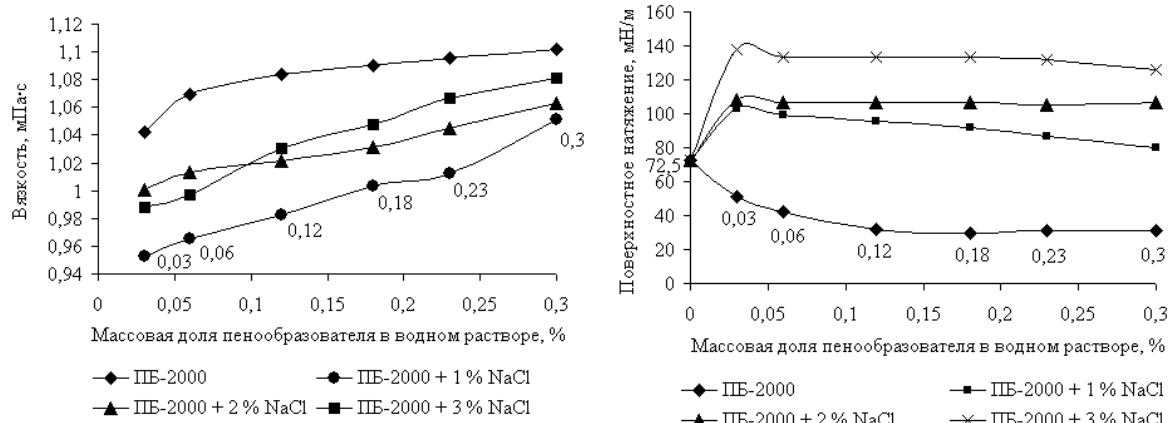


Рис. 1. Зависимость вязкости и поверхностного натяжения растворов от массовой доли ПБ-2000 в растворе

Из полученных данных следует, что соль NaCl снижает вязкость и увеличивает поверхностное натяжение пенообразователя, т. е. непосредственно влияют на степень коллоидности его водного раствора.

Из двух основных характеристик пенообразователя, а точнее из отношения поверхностного натяжения к вязкости вытекает еще одна важная характеристика — скорость образования поверхности адсорбционного слоя V_s . На рис. 2 представлена зависимость скорости образования поверхности адсорбционного слоя от массовой доли пенообразователя в водном растворе.

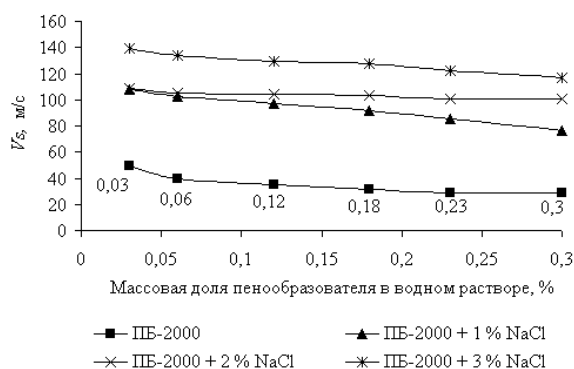


Рис. 2. Зависимость скорости образования поверхности адсорбционного слоя от массовой доли ПБ-2000 в водном растворе

Основываясь на работах Штюпеля и идеях Марангони (эффект Марангони), скорость формирования этого слоя определяется скоростью диффузии молекул поверхностно активного вещества из глубины раствора к поверхности [4]. При выходе пузырька на поверхность раствора он окружается двойным слоем ориентированных молекул, формируя таким образом устойчивую пену, время жизни которой должно совпадать со временем начала схватывания (твердения) вяжущего.

Для повышения стойкости пены применяют загустители-стабилизаторы пены. В качестве стабилизатора пены был использован углекислый кальций (мел). Основные характеристики мела представлены в табл. 1.

Таблица 1. Характеристика мела Инзенского месторождения

Химический состав, мас. %						Плотность, кг/м ³	Удельная поверхность, м ² /кг
CaO	MgO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃ +FeO	CO ₂		
47...55	0,1...1,9	0,2...6,0	0,2...4,0	0,02...0,7	40...43	2720	450

Мел при приготовлении пены равномерно распределяется по каналам Плато–Гиббса, и, концентрируясь в узлах, увеличивает вязкость раствора пенообразователя, и уменьшает благодаря этому саморазрушение пены во времени [5]. На рис. 3 представлена фотография пены с выделенными узлами каналов Плато–Гиббса.

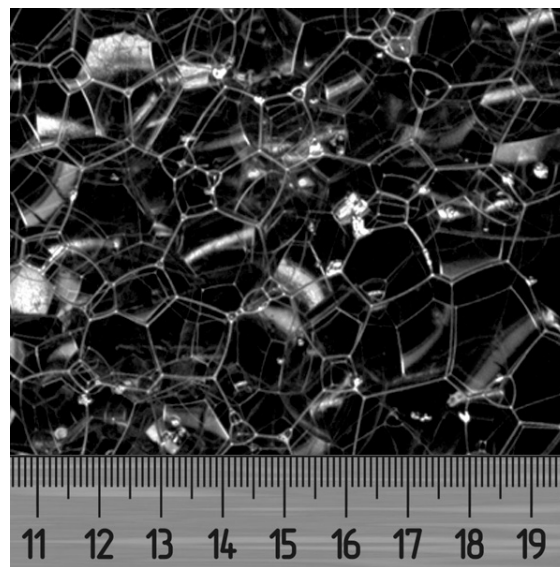


Рис. 3. Фотография пены (точками выделены узлы каналов Плато–Гиббса)

С целью определения оптимальной массовой доли пенообразователя в водном растворе и количества добавок (NaCl, CaCO₃), были изготовлены образцы теплоизоляционного пенобетона с различным содержанием добавок, табл. 2, по следующей схеме: к 100 мл рабочего раствора пенообразователя ПБ-2000 (ТУ 2481-185-05744685-01) различ-

ной концентрации прибавляли от 1 до 3 % NaCl. Далее в полученные активированные растворы пенообразователя добавляли заранее приготовленный мел, затем смеси вспенивали в смесителе роторного типа в течение 2 мин со скоростью 600...800 об/мин. После этого получаемые пены смешивали с определенным количеством портландцемента Топкинского завода марки 500 Д0 (ГОСТ 10178-85) в течение 3...5 мин в бетоносмесителе. Перемешивание пенобетонной массы в бетоносмесителе более 5 мин нежелательно, поскольку происходит разрушение пены, что влияет в дальнейшем на свойства и качество получаемого пенобетона.

Таблица 2. Свойства пены при 25 °С и полученного на ее основе пенобетона со средней плотностью образцов 350 кг/м³

Массовая доля ПБ-2000 в водном растворе, %	Добавка, % (на 100 мл раствора ПБ-2000)		Кратность пены	Устойчивость пены, мин	Прочность при сжатии, МПа
	NaCl	CaCO ₃			
0,03	–	–	7,0	15	0,52
0,06			8,0	17	0,50
0,12			9,0	17	0,49
0,03	1	1	9,0	26	0,62
0,06			8,7	24	0,54
0,12			8,0	23	0,50
0,03	2	2	12,0	40	0,94
0,06			11,9	38	0,79
0,12			10,6	30	0,65
0,03	3	3	12,5	35	0,58
0,06			11,8	32	0,49
0,12			10,9	32	0,44

Из анализа результатов табл. 2 следует, что совместное введение в раствор пенообразователя добавок NaCl и CaCO₃ способствует увеличению кратности и устойчивости пены.

После 28 сут. твердения в воздушно-влажных условиях наибольшую прочность набрали образцы состава

(ПБ-2000 + 2 % NaCl + 2 % CaCO₃) с массовой долей пенообразователя в водном растворе 0,03 %.

На рис. 4 показано влияние основных реологических характеристик (вязкость, поверхностное натяжение) на макроструктуру пенобетона.

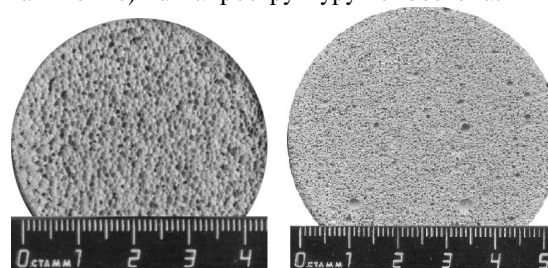


Рис. 4. Фотографии образцов пенобетона, полученного в условиях преобладания: а) вязкости и б) поверхностного натяжения раствора

Из рис. 4 видно, что, используя добавки хлористого натрия и углекислого кальция (мела), и влияя тем самым на реологические свойства водного раствора пенообразователя, можно управлять процессом структурообразования, получая мелкопористый пенобетон с преобладающей замкнутой пористостью [6].

Выводы

Показана целесообразность использования добавок хлористого натрия и углекислого кальция (мела) в технологии получения неавтоклавных пенобетонов на синтетических пенообразователях.

Установлены оптимальные расход добавок на 100 мл раствора пенообразователя ПБ-2000 (хлористый натрий – 1...3 %; углекислый кальций (мел) – 1...3 %) и массовая доля пенообразователя в водном растворе – 0,03...0,12 %.

Получаемый пенобетон характеризуется повышенной на 80 % прочностью и равномерной замкнутой на 85 % пористостью.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Филиппов Е.В., Удачкин И.Б., Реутова О.И. Теплоизоляционный безавтоклавный пенобетон // Строительные материалы. – 1997. – № 4. – С. 4–5.
2. Равдель А.А., Пономарева А.М. Краткий справочник физико-химических величин. – СПб.: Иван Федоров, 2003. – 240 с.
3. Китайцев В.А. Технология теплоизоляционных материалов. – М.: Изд-во литературы по строительству, 1970. – 384 с.
4. Тихомиров В.К. Пены. Теория и практика их получения и разрушения. – М.: Химия, 1983. – 264 с.
5. Баранов И.М. Прочность неавтоклавного пенобетона и возможные пути ее повышения // Строительные материалы. – 2008. – № 1. – С. 26–30.
6. Лотов В.А. Фазовый портрет процесса поризации газобетонных смесей // Строительные материалы. – 2002. – № 2. – С. 15–17.

Поступила 06.10.2011 г.

УДК 66.021.1

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА ПЕРЕМЕШИВАНИЯ СТРУЙНЫМ МЕТОДОМ ЖИДКИХ РАДИОАКТИВНЫХ ОТХОДОВ В ЦИЛИНДРИЧЕСКИХ ЕМКОСТЯХ

А.В. Балясников, Л.Ф. Зарипова, В.П. Пищулин, А.Я. Сваровский

Северский технологический институт НИЯУ «МИФИ»

E-mail: pischulin@ssti.ru

Рассмотрен процесс перемешивания жидких радиоактивных отходов в цилиндрических емкостях при тангенциальном расположении сопел. На основе теории подобия проведено моделирование процесса. Определены конструктивные характеристики перемешивающих устройств; скоростные характеристики раствора при истечении из перемешивающих устройств; условия взвешивания частиц в слабосолевых растворах с целью определения времени перемешивания струйным методом.

Ключевые слова:

Емкостное оборудование, перемешивающее устройство, сопла, моделирование.

Key words:

Reservoirs equipment, mixing devices, nozzles, modeling.

Метод струйного перемешивания с подачей растворов под высоким давлением в виде компактной струи является одним из эффективных способов в период подготовки жидких радиоактивных отходов (ЖРО) к переработке. Метод основан на перемешивании ЖРО с использованием погружных сопел, который сопровождается созданием турбулентных потоков перемешиваемой жидкости. В данном случае турбулентность определяется как совокупность разномасштабных вихрей, на которых из-за расстояния создается непрерывное распределение пульсаций скорости в потоке. Организация процесса перемешивания потоков жидкости исходным раствором через погружные сопла и насос позволяет выполнить эксплуатационные требования к оборудованию со сроком службы до 20 лет при изменяющемся уровне раствора в емкости в период подготовки ЖРО к переработке [1–3].

При проектировании перемешивающих устройств (рис. 1) для цилиндрических емкостей, предназначенных для сбора и последующей и переработки ЖРО объемом 1000...1500 м³ (таблица), необходимо определить влияние скоростных характеристик взаимодействующих затопленных струй жидкости, вытекающих из сопел, на время перемешивания τ и выявить основные физические и конструктивные параметры при подъеме осевших на дне частиц [4, 5].

Определение времени перемешивания τ осложняется тем, что перемешивание ЖРО осуществляется с заданным расходом раствора на перемешивание и изменяющимся уровнем раствора в процессе его переработки. Эти вопросы можно разрешить только путем моделирования процесса на основе теории подобия гидродинамических явлений, для которых требуется соблюдение геометрического подобия размеров емкостей, физического подобия жидкостей, а также динамического подобия вытекания жидкости из сопел равенством критериев Рейнольдса при циркуляции через сопла.

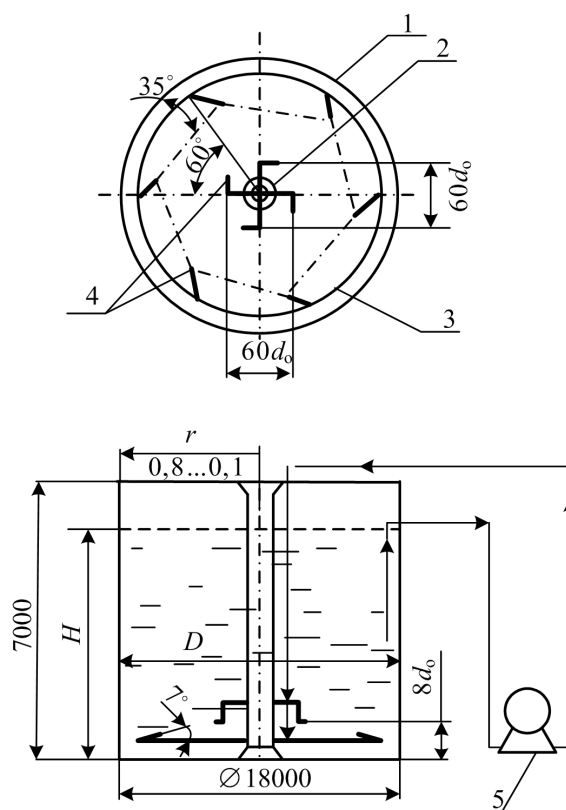


Рис. 1. Устройство для перемешивания струйным методом: 1) емкость; 2) центральный коллектор; 3) периферийный коллектор; 4) тангенциальные сопла (10 шт.); 5) насос

В совокупности емкость и циркуляционная система (сопла, насосы) определяются следующими параметрами: ρ , μ , d_0 , v_0 , τ , т. е. время перемешивания τ жидкости в емкости зависит от плотности жидкости ρ , вязкости μ , диаметра сопла d_0 , определяющего факел струи и скорость струи v_0 на срезе сопла, величина которой влияет как на способность струи перемешивать данный объем при растекании ее, так и на время τ .

Таблица. Характеристика промышленной цилиндрической емкости и перемешивающего устройства

Параметры	Значения
Объем раствора, м ³	1500
Высота уровня раствора (max) H , м	5,5
Расход раствора на перемешивание Q , м ³ /ч	180
Количество сопел (расчетное), n	10
Диаметр сопел (расчетный) d_0 , мм	100
Скорость струи на срезе сопла v_0 , м/с	0,46
Величина критерия Рейнольдса (Re)	37000
Угол расширения струи от сопла	14°20'

Исходя из критериальных условий подобия, рассчитывая масштабный коэффициент скорости жидкости a_v в сопле, при этом, задаваясь масштабом $a_L=0,1$ (геометрического подобия емкостей натурного и модельного аппарата $l_n > l_m$ в 10 раз), $a_p=1$, $a_\mu=1$, можно записать следующее:

$$Re = \frac{v_0 d_0 \rho}{\mu}, \quad \frac{a_v a_L a_p}{a_\mu} = 1, \quad a_v = \frac{a_\mu}{a_L a_p} = 10.$$

Таким образом, уменьшая размеры емкости и сопла в 10 раз ($a_L=0,1$) из условия геометрического подобия, скорость потока жидкости из сопла на модели необходимо увеличить в 10 раз, тогда v_0 будет равна 4,6 м/с. Для этой скорости определены экспериментально скоростные характеристики совокупности растекающихся струй на модельном аппарате объемом 1,5 м³ ($D=1,8$ м и $H=0,7$ м).

Так как время τ зависит от среднеарифметической скорости потоков v_{cp} и интенсивности турбулентности I , то скорость v в любой точке турбулентного потока можно выразить как:

$$v = v_{cp} + \Delta v,$$

где Δv – мгновенная пульсационная скорость.

Величиной, характеризующей меру рассеивания истинных скоростей v относительно средней скорости v_{cp} , является среднеквадратичное отклонение σ :

$$\sigma = \sqrt{D} = \sqrt{\sum_{i=1}^n (v_i - v_{cp})^2 P_i},$$

где P_i – вероятность появления скорости v_{cp} ; D – дисперсия.

Отношение среднеквадратичного отклонения σ к скорости v_{cp} характеризуется интенсивностью турбулентности I и является мерой пульсаций в точке потока:

$$I = \frac{\sigma}{v_{cp}} 100 \, \%.$$

Определение v_{cp} и σ проводилось на модельной емкости, на различных высотах от дна емкости и в характерных плоскостях, а также определялись линии тока вихревых потоков перемешиваемой жидкости. Эти данные необходимы для конструирования

перемешивающих устройств выше указанной емкости под ЖРО.

Для описания процесса перемешивания, отрыва твердых частиц от дна и их переноса недостаточно знания одних только средних характеристик скорости потока. Дальнейший перенос твердых частиц осуществляется благодаря наличию в турбулентном потоке пульсаций вертикальной составляющей скорости, и требуются данные о пульсационных характеристиках полей скоростей по всему объему и значений интенсивности турбулентности в потоке жидкости.

Расчет v_{cp} и I для цилиндрической модельной емкости проводился по радиусу r на разных уровнях от дна емкости и при разных уровнях заполнения.

Характерные эпюры скоростей v_{cp} и интенсивности турбулентности I показаны на рис. 2.

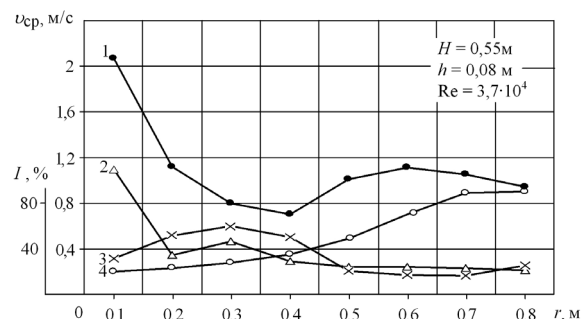


Рис. 2. Распределение скоростей истечения жидкости из сопла в зависимости от радиуса цилиндрической емкости: 1) одновременная работа всех сопел; 2) работа сопел центрального коллектора; 3) интенсивность турбулентности; 4) работа сопел периферийного коллектора

Экспериментальные данные полей средних скоростей и интенсивности турбулентности, линий тока и взаимодействие растекающихся струй в модельных аппаратах, определяющих структуру вихревых течений, режим процесса и время гомогенизации при перемешивании растворов струйным методом для цилиндрических емкостей с перемешивающим устройством (центральный и периферийный коллекторы), выявили наиболее выгодный режим работы сопел обоих коллекторов при $Re=3,7 \cdot 10^4$ на срезе сопла, обеспечивающий вихревой характер потоков перемешиваемой жидкости с максимальной интенсивностью турбулентности ($I=50 \dots 60 \, \%$), необходимые величины средних пульсационных скоростей для подъема осадков и перемешивания до суспензии [6].

Экспериментально полученная зависимость времени перемешивания τ от критерия Re показана на рис. 3.

С увеличением критерия Рейнольдса время τ уменьшается при всех измерениях. Высота столба жидкости H в емкости и расположение сопел от дна емкости h оказывают существенное влияние на перемешивание, особенно при малых числах Re , начиная от $0,7 \cdot 10^4$ и ниже. В этих режимах жид-

кость выше сопел перемешивается недостаточно. С увеличением h время τ несколько сокращается, но этот фактор требует конкретного рассмотрения с учетом необходимых скоростей струй у дна емкости при подъеме частиц осадков.

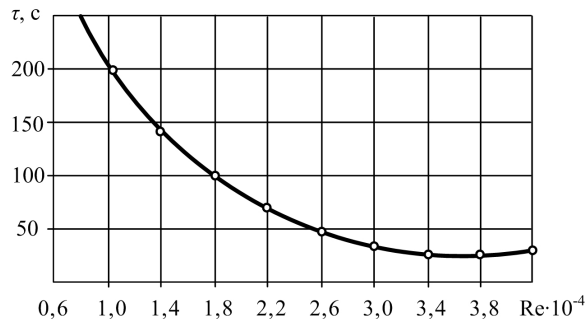


Рис. 3. Зависимость времени перемешивания от числа Рейнольдса

Основываясь на известности фактических величин, участвующих в процессе перемешивания, путем сопоставления этих величин установлен характер функциональной зависимости для τ методом наименьших квадратов из экспериментальных данных для $\tau=f(\text{Re}, h, g)$ и методом анализа размерностей для $\tau=f(\nu, D, g)$. Это вызвано тем, что при проведении экспериментов величины ν , D , g оставались постоянными. Найденные уравнения для τ приведены в методике расчета перемешивающих устройств.

Методика расчета перемешивающих устройств струйного типа:

1. Диаметр сопла d_0 определяется из соотношения: $D/d_0 \leq 180$.
2. Длина насадки сопла принимается в пределах $l=(3...5)d_0$; форма насадки влияет на параметры струи и выбирается по назначению.
3. Для цилиндрических емкостей перемешивающее устройство рекомендуется выполнять из центрального и периферийного коллекторов с расстоянием тангенциальных сопел от дна емкости равным $8d_0$, с диаметром окружности сопел центрального коллектора $60d_0$ и размещением периферийного коллектора у стенки емкости с установкой осей тангенциальных сопел под углом 7° к горизонту.
4. Определение расхода через одно сопло Q_1 , ν_0 , Re :

$$Q_1 = Q/n, \quad \nu_0 = 4Q_1 / \pi d_0^2, \quad \text{Re} = \nu_0 d_0 \rho / \mu.$$
5. Время перемешивания τ рассчитывается по следующей зависимости:

$$\tau = 0,364 \left(\frac{H}{h} \right)^{0,33} \frac{H^{0,6} D^{1,2}}{\nu^{0,86} g^{0,06} \text{Re}^{0,6}}.$$

Уравнение справедливо для следующих условий:

$$0,5 \leq H/D \leq 1; \quad 0,4 \leq h/D \leq 1; \quad D/d < 125; \\ 0,7 \cdot 10^4 \leq \text{Re} \leq (3,1...3,6) \cdot 10^4.$$

При уточнении влияния кинематической вязкости ν перемешиваемой жидкости в пределах $(0,66...1,36) \cdot 10^{-6} \text{ м}^2/\text{с}$ при $T=(283...315) \text{ К}$ зависимость для τ принимает вид:

$$\tau = 11,7 \left(\frac{H}{h} \right)^{0,33} \frac{H^{0,6} D^{1,2}}{\nu^{0,86} g^{0,06} \text{Re}^{0,6}}.$$

Оптимальная погрешность $\tau_{\text{расч}}$ и $\tau_{\text{эсп}}$ составляет 10 %.

6. По диффузионной теории подъем частиц осадков со дна емкости осуществляется под действием пульсаций скорости и давления, возникающих в турбулентном потоке жидкости. Чем больше отношение средней пульсационной скорости $\bar{W}$ к скорости осаждения частиц $W_{\text{ос}}$, тем больше вероятность уноса частиц с дна. Величина средней пульсационной скорости определяется следующим образом [7]:

$$\bar{W} = \frac{0,63 \nu_{\text{ср}}}{H^{0,22}}.$$

Задаваясь ранее $a_L=0,1$; $a_p=1$; $a_\mu=1$, получим $a_\nu=10$.

Для известных значений $\nu_{\text{ср},\text{м}}$, $H_{\text{м}}$, $\nu_{\text{ср},\text{н}}$, $H_{\text{н}}$ масштабный коэффициент $a_{\bar{W}}$ равен:

$$a_{\bar{W}} = \frac{0,63 \nu_{\text{ср},\text{м}} H_{\text{н}}^{0,22}}{0,63 \nu_{\text{ср},\text{н}} H_{\text{м}}^{0,22}} = \frac{a_{\nu,\text{ср}}}{a_H^{0,22}},$$

при $a_{\nu,\text{ср}}=10$ и $a_H=0,1$ получим $a_{\bar{W}}=16,6$.

Полагая $W_{\text{м}}/W_{\text{ос},\text{м}}=C$ и $W_{\text{н}}/W_{\text{ос},\text{н}}=C$, получим

$$\frac{\bar{W}_{\text{м}} W_{\text{ос},\text{н}}}{\bar{W}_{\text{н}} W_{\text{ос},\text{м}}} = 1.$$

При этом $a_{\bar{W}}/a_{W_{\text{ос}}}=1$ и $a_{W_{\text{ос}}}=a_{\bar{W}}=16,6$, т. е. скорость осаждения частиц при моделировании и принятых a_L , a_p , a_μ должна быть в 16,6 раза больше скорости осаждения на натурном аппарате.

Из формулы Стокса

$$d_q^2 = \frac{18 \mu W_{\text{ос}}}{\Delta \rho g}$$

определяется размер частиц осадков модели:

$$d_{\text{ч},\text{м}} = \sqrt{\frac{18 \mu 16,6 W_{\text{ос}}}{\Delta \rho g}}.$$

Условие взвешивания частиц осадка в потоке раствора зависит от величины отношения $W_{\text{м}}/W_{\text{ос},\text{м}}$ или $W_{\text{н}}/W_{\text{ос},\text{н}}$. В этом случае с увеличением соотношения увеличивается вероятность уноса частиц со дна емкости для слабосолевых ЖРО.

Скорость осаждения частиц рассчитывается по формуле Стокса, затем определяется критерий Рейнольдса:

$$\text{Re} = \frac{W_{\text{ос}} d_q \rho}{\mu}.$$

При условии $\text{Re} > 0,2$ теоретическая скорость осаждения $W'_{\text{ос}}$ рассчитывается через критерий Архимеда:

$$\text{Ar} = \frac{g d_q^3 (\rho_1 - \rho_2)}{\nu_2^2 \rho_2} \quad \text{и} \quad \text{Re}' = \left(\frac{\text{Ar}}{13,9} \right)^{1/4},$$

тогда определяется $W'_{oc} = \frac{Re'v_2}{d_q}$ и сравнивается с рассчитанными значениями по уравнению Стокса.

Выводы

1. На основе теории подобия проведено моделирование процесса перемешивания струйным методом слабосолевых жидких радиоактивных отходов

дов в цилиндрической емкости. Разработана методика расчета перемешивающего устройства.

2. По заданным характеристикам раствора и частиц осадка слабосолевых жидких радиоактивных отходов АЭС на модельной цилиндрической емкости определены размер частиц, скорость их осаждения, исследован режим перемешивания и подъема осадков по скоростям потоков жидкости в модели.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Седов В.М. Технология переработки жидких радиоактивных отходов. – Л.: ЛТИ им. Ленсовета: 1978. – 55 с.
2. Копырин А.А. Технология производства и радиохимической переработки ядерного топлива. – М.: Атомэнергоиздат, 2006. – 573 с.
3. Громов Б.В. Химическая технология облученного ядерного топлива. – М.: Энергоатомиздат, 1983. – 352 с.
4. Балясников А.В., Пищулин В.П., Сваровский А.Я. Интенсификация процессов отмывки специального оборудования от радионуклидов в вихревых потоках // Технология и автоматизация атомной энергетики и промышленности: Матер.

отрасл. науч.-техн. конф. – Северск: СГТИ, 2005. – С. 163–166.

5. Зимон А.Д. Дезактивация. – М.: Атомиздат, 1975. – 280 с.
6. Хижняк А.Е., Балясников А.В., Пищулин В.П., Сваровский А.Я. Устройство для дезактивации поверхностей аппаратов // Технология и автоматизация атомной энергетики: Сб. статей отрасл. науч.-техн. конф. – Северск: СГТА, 2007. – С. 122–124.
7. Караушев А.В. Проблемы динамики естественных водных потоков. – Л.: Гидрометеоздат, 1960. – 392 с.

Поступила 24.11.2011 г.

УДК 544.653.22

ИЗУЧЕНИЕ СОСТАВА БИНАРНОГО ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОГО ОСАДКА ИНДИЙ-ПЛАТИНА

Э.М. Устинова, Э.В. Горчаков, Н.А. Колпакова

Томский политехнический университет
E-mail: emg87@mail.ru

Изучен состав бинарного электролитического осадка индий-платина и предложен способ расчета величины смещения потенциала электроотрицательного компонента (индия) из электролитического осадка с платиной. Сравнение расчетных данных, полученных при использовании уравнения Полинга, с данными эксперимента, полученными при электроокислении осадка, позволяет оценить фазовый состав образующихся на электроде интерметаллических соединений. Показано, что, при соотношении индия к платине от 5000:1 и выше, наблюдается образование пяти интерметаллических соединений. При соотношении индия к платине больше, чем 10000:1, наблюдается образование одного интерметаллического соединения.

Ключевые слова:

Индий, платина, интерметаллическое соединение, бинарный осадок, инверсионная вольтамперометрия.

Key words:

Indium, platinum, intermetallic compound, binary deposit, stripping voltammetry.

Введение

При определении платины методом инверсионной вольтамперометрии ионы Pt(IV) легко восстанавливаются до металла, но не окисляются в области рабочих потенциалов графитового электрода. Определение ионов Pt(IV) [1, 2] осуществляют электроосаждением платины совместно с менее благородным металлом: медью, свинцом, ртутью и др. Обычно, электровосстановленные ионы Pt(IV) на поверхности электрода образуют одно или несколько интерметаллических соединений (ИМС) с электроотрицательным компонентом. Анодные пики, зависящие от концентрации ионов Pt(IV) в растворе, обусловлены селективным элект-

троокислением электроотрицательного компонента сплава.

Целью данной работы было изучить состав электролитического осадка индий-платина, получаемого на поверхности электрода за счет процесса его электроокисления.

Экспериментальная часть

В работе использовали вольтамперометрический анализатор типа ТА-4 (НПП «Томьяналит», г. Томск) с двухэлектродной системой, помещающейся в кварцевом стаканчике объемом 20 см³. Рабочий электрод (импрегнированный полиэтиленом графитовый электрод) готовили по методике

[3]. Электродом сравнения служил хлоридсеребряный электрод, заполненный насыщенным раствором KCl. Ионы Pt(IV) и In(III) осаждались из растворов, содержащих хлориды этих металлов, при потенциале $-1,2$ В. Очистку графитового электрода проводили электрохимическим путем выдерживания электрода в течение 60 с при потенциале 1,0 В. Площадь поверхности примененного в эксперименте электрода равнялась $12,56$ мм², а плотность тока составила $8 \cdot 10^{-4}$ А/м². Все исследования были проведены с использованием реактивов квалификации не ниже «х.ч.» при нормальных условиях.

Результаты и их обсуждение

Электроосаждение ионов In(III) проводилось на поверхность графитового электрода из раствора 1 М HCl при потенциале $-1,2$ В. Анодный пик электроокисления индия из электролитического осадка наблюдался в области потенциалов $-0,75$ В. После совместного электроконцентрирования ионов Pt(IV) и In(III) на вольтамперной кривой электроокисления наблюдается несколько пиков, зависящих, как от концентрации ионов Pt(IV), так и от концентрации ионов In(III) в растворе.

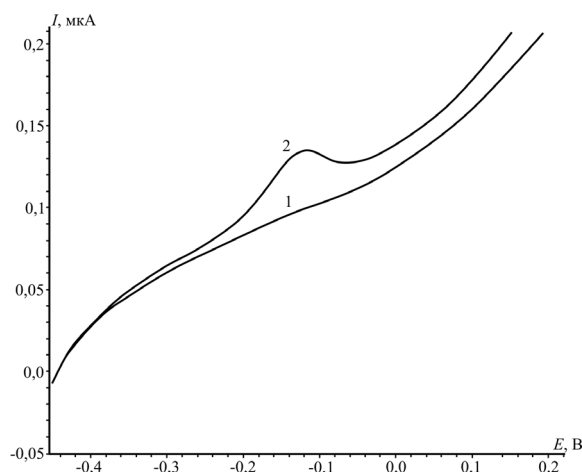


Рис. 1. Вольтамперные кривые электроокисления бинарного сплава индий-платина. Условия опыта: фон 1 М HCl; время электролиза $\tau_e = 100$ с, скорость развертки $W = 80$ мВ/с

На рис. 1 представлены анодные вольтамперные кривые электроокисления индия из бинарного сплава индий-платина. Отношение концентраций ионов In(III) к ионам Pt(IV) в растворе было равно 5000:1...5000:5.

Экспериментальные исследования позволили установить, что в условиях постоянства количества индия и переменного количества платины в осадке, суммарное количество электричества, расходуемое на окисление индия из сплава с платиной, остается постоянным. Изменяется, лишь, соотношение величин парциальных вкладов пиков в общее количество электричества, затрачиваемое на электроокисление индия. Это возможно, если допол-

нительные анодные пики на вольтамперной кривой обусловлены селективным электроокислением индия из бинарного сплава с платиной. Потенциалы дополнительных анодных пиков не изменяются при изменении содержания металлов в электролитическом осадке, что указывает на постоянство фазовой структуры в виде ИМС, из которой происходит селективное электроокисление индия из сплава с платиной.

Селективное электроокисление индия из разных по составу ИМС должно формировать анодные пики при разных потенциалах. Согласно литературным данным [4], индий и платина образуют между собой 8 интерметаллических соединений состава: Pt₃In, Pt₂In, Pt₃In₂, Pt₆In₅, PtIn, Pt₂In₃, PtIn₂, Pt₃In₇. Суммарное количество электричества, затраченное на электроокисление индия из сплава с платиной, остается постоянным.

Ранее, одним из авторов, показано [5], что смещение потенциала анодного пика при селективном электроокислении электроотрицательного компонента из твердого раствора или ИМС и может быть описано соотношением:

$$\Delta E_{na} = E_{na} - E_{na}^{cm} = \frac{RT}{zF} \ln X_i - \frac{(1 - X_i)^2}{zF} \varepsilon_{cm},$$

где E_{na} — потенциал анодного пика индия, который равен $-0,75$ В; E_{na}^{cm} — потенциал анодного пика индия при его селективном электроокислении из сплава с платиной; ε_{cm} — интегральная теплота смешения компонентов при образовании твердого раствора или интерметаллического соединения; X_i — мольная доля индия в сплаве, F — постоянная Фарадея; R — газовая постоянная; T — температура, К; z — количество электронов, участвующих в окислительно-восстановительном процессе.

Теплоты смешения при сплавообразовании равносильны образованию ковалентной связи между металлами. Рассчитать энергию связи двух металлов в кристаллической решетке можно с помощью корреляционного уравнения Полинга [6]:

$$\varepsilon_{cm} = \frac{1}{2} (\varepsilon_{A-A} + \varepsilon_{B-B}) + 100(\chi_A - \chi_B)^2 - 6,5(\chi_A - \chi_B)^4, \quad (1)$$

где ε_{AA} , ε_{BB} — энергия разрыва связи металл-металл А и В, χ_A , χ_B — электроотрицательности компонентов сплава. Энергия ковалентных связей и величины электроотрицательностей элементов взяты из [6, 7]. Для расчета энергии смешения, ур. (1), использованы энергии разрыва связи металл-металл: $\varepsilon_{In-In} = 103,81$ кДж/моль; $\varepsilon_{Pt-Pt} = 164,04$ кДж/моль; и электроотрицательности металлов: $\chi_{Pt} = 1,44$; $\chi_{In} = 1,70$. Рассчитанная по этим данным теплота смешения в сплаве индия с платиной равна 140,19 кДж/моль.

Зная теплоту смешения, можно рассчитать величину смешения потенциалов пиков селективного электроокисления индия из ИМС с платиной, относительно потенциала пика электроокисления индия с поверхности индиевого электрода для всех

Таблица. Сравнение рассчитанных и экспериментально определенных значений потенциалов пиков селективного электроокисления индия из ИМС с платиной

Потенциал анодного пика индия, В	Pt ₃ In, X _i =0,25	Pt ₂ In, X _i =0,33	PtIn ₂ , X _i =0,4	PtIn, X _i =0,5	Pt ₃ In ₉ , X _i =0,59	Pt ₂ In ₃ , X _i =0,6	PtIn ₂ , X _i =0,67	Pt ₃ In ₇ , X _i =0,7
$E_{расч}$	-0,32	-0,26	-0,2	-0,15	-0,199	-0,093	-0,063	-0,053
$E_{эксп}$	нет	-0,23±0,01	-0,215±0,015	-0,148±0,017	нет	нет	-0,076±0,012	-0,043±0,01

анодных пиков, наблюдаемых на вольтамперной кривой, а затем, и потенциалы анодных пиков индия из ИМС с платиной по формуле

$$E_{наIn}^{см} = E_{наIn} - \Delta E_{наIn}. \quad (2)$$

Результаты расчета потенциалов анодных пиков селективного электроокисления индия из ИМС с платиной, ур. (2), приведены в таблице.

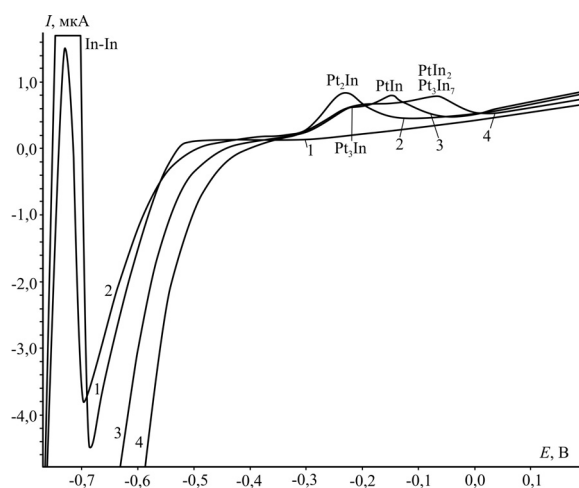


Рис. 2. Вольтамперные кривые электроокисления бинарного сплава индий-платина: 1) фоновая кривая (1M HCl); 2) селективное электроокисление индия из сплава с платиной, $C_{In}:C_{Pt}=10000:1$

Оценивать содержание ионов Pt(IV) в растворе, используя несколько анодных пиков, зависящих

от концентрации ионов Pt(IV) в растворе, недопустимо. Нами замечено, что количество пиков на анодной вольтамперной кривой не зависит от потенциала электроконцентрирования, но зависит от соотношения концентраций ионов $C_{Pt(IV)}$ и $C_{In(III)}$ в растворе. При соотношении компонентов в растворе, больше чем $C_{In}:C_{Pt}=10000:1$, на вольтамперных кривых наблюдается только один пик электроокисления индия из ИМС с платиной (рис. 2).

Из рисунка видно, что потенциал пика индия из интерметаллического соединения с платиной равен -0,14 В, что соответствует интерметаллическому соединению состава PtIn.

Этот пик удобен в использовании для определения содержания ионов Pt(IV) в анализируемых растворах методом инверсионной вольтамперометрии.

Выводы

1. Предложен способ расчета величины смещения потенциалов электроотрицательного компонента (индия) из электролитического бинарного осадка индий-платина с образованием различных фаз. Изучен состав электролитического бинарного осадка индий-платина и определен состав интерметаллических соединений.
2. Для определения содержания ионов Pt(IV) в растворах методом инверсионной вольтамперометрии рекомендовано использовать фазу, образующуюся при соотношении компонентов $C_{In}:C_{Pt}=10000:1$, и пик, отвечающий потенциалу -0,14 В.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Доминова И.Г., Колпакова Н.А., Стромберг А.Г. Определение платины в присутствии ртути методом пленочной полярографии с накоплением // Журнал аналитической химии. — 1977. — Т. 32. — Вып. 10. — С. 1980—1983.
2. Колпакова Н.А., Шифрис Б.С., Швец Л.А., Кропоткина С.В. Определение платиновых металлов и золота методом инверсионной вольтамперометрии // Журнал аналитической химии. — 1991. — Т. 46. — Вып. 10. — С. 1910—1913.
3. Брайнина Х.З., Нейман Е.Я. Твердофазные реакции в электроаналитической химии. — М.: Химия, 1982. — 298 с.
4. Диаграммы состояния двойных металлических систем / под ред. Н.П. Лякишева. — М.: Машиностроение, 1996. — Т. 1. — 992 с.
5. Kolpakova N.A., Gorchakov E.V., Karachakov D.M. Determination of Palladium by Stripping Voltammetry in Raw Gold Ores // Journal of Analytical Chemistry. — 2009. — V. 64. — № 1. — P. 52—56.
6. Полинг Л., Полинг П. Химия. — М.: Мир, 1978. — 683 с.
7. Энергия разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и сродство к электрону / под ред. акад. В.Н. Кондратьева. — М.: Наука, 1974. — 351 с.

Поступила 09.11.2011 г.

УДК 544.653.22

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МЕТОДА ПОШАГОВОГО МАТЕМАТИЧЕСКОГО РАЗРЕШЕНИЯ ДЛЯ ОЦЕНКИ СОСТАВА ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОГО ОСАДКА Pt-Bi

Н.С. Шеховцова, Т.С. Глызина

Томский политехнический университет

E-mail: inosine@yandex.ru

С использованием пошагового метода математического разделения перекрывающихся сигналов проведено разделение многокомпонентных сигналов, полученных при электроокислении бинарных осадков Pt-Bi с поверхности графитового электрода методом инверсионной вольтамперометрии. Проведено сравнение рассчитанных и экспериментально определенных величин смещения потенциалов пиков селективного электроокисления висмута из интерметаллического соединения с платиной.

Ключевые слова:

Инверсионная вольтамперометрия, метод пошагового математического разделения перекрывающихся сигналов, электролитический осадок.

Key words:

Voltammetric Stripping, step by step method of mathematical separation of overlapping signals, electrolytic deposit.

Точное измерение параметров аналитических сигналов является одним из важнейших условий успешного применения методов аналитической химии. Проблема разрешения перекрывающихся сигналов остро стоит в инверсионной вольтамперометрии, поскольку этот метод характеризуется низкой разрешающей способностью, сложностью и невоспроизводимостью формы сигналов, особенно при работе с твердыми электродами. При формировании нескольких фаз на поверхности электрода аналитический отклик зачастую представляет собой сложный профиль, состоящий из перекрывающихся пиков, соответствующих различным фазам. Такие сложные многокомпонентные профили далеко не всегда удается разделить с помощью физического или химического воздействия на систему, например, при изменении типа и скорости развертки, фонового электролита, при введении маскирующих агентов и т. п. В то же время, при разработке различных аналитических методик необходимо определять параметры парциальных сигналов, чтобы сделать выводы о механизме процесса и составе фаз.

Если сложный контур состоит из двух-трех парциальных сигналов и известна их форма, можно воспользоваться разработанными ранее методиками математического разделения сложных контуров, например, широко используемым в аналитической химии методом подгонки кривых. Однако он имеет существенное ограничение, заключающееся в том, что с увеличением количества перекрывающихся пиков в сложном сигнале, увеличивается число оптимизируемых параметров, что значительно увеличивает объем вычислений и неопределенность полученных результатов. Поэтому, целесообразным является разработка подходов к выделению парциальных сигналов из многокомпонентных профилей.

Целью данной статьи является разработка нового алгоритма математического разрешения перекрывающихся многокомпонентных сигналов, по-

зволяющего разделять сигналы, состоящие из двух и более парциальных пиков и его применение для оценки состава электролитических осадков Pt-Bi.

Основная идея подхода заключается в пошаговом математическом удалении сигнала индивидуального анализируемого вещества из сложного сигнала. Выражение, лежащее в основе метода, следующее:

$$A_i = C_i - B_i, \quad (*)$$

где A , B , C — i -е точки сигналов A , B , C , соответственно.

Основную идею этого метода (в дальнейшем будем называть его методом пошагового математического разрешения) можно проиллюстрировать на рис. 1.

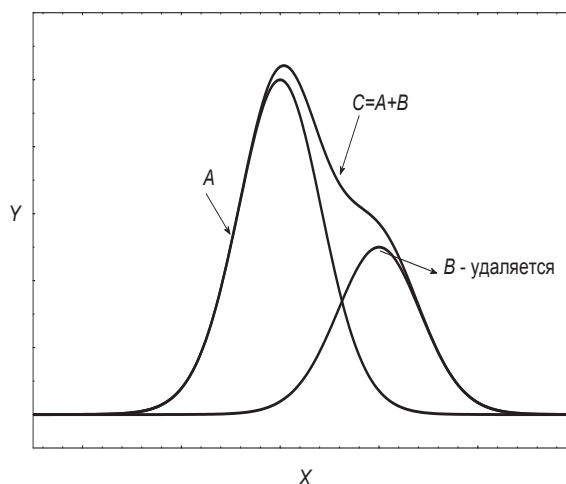


Рис. 1. Графическая иллюстрация метода пошагового математического разделения

Для получения корректных результатов при разделении перекрывающихся сигналов в форме пика пошаговым методом необходимо, чтобы сигнал B (в дальнейшем будем называть его удаляемым сигналом) полностью совпадал по положению, высоте и форме с сигналом, удаляемым из общего сложно-

го контура. В случае несовпадения удаляемого сигнала по указанным параметрам, ветвь сигнала A (в дальнейшем будем называть его сигналом-остатком), находящаяся в области перекрывания, будет искажаться, как показано на рис. 2.

Согласно искажению ветви сигнала-остатка, предложена функция оптимизации параметров удаляемого сигнала, дающая явно выраженный и устойчивый минимум при оптимальных параметрах удаляемого сигнала:

$$F = \sqrt{\sum_{i=2}^n \left| \frac{A_i - A_{i-1}}{n} \right|},$$

где n — количество точек ветви сигнала-остатка, находящейся в области перекрывания; A_i, A_{i-1} — нормированные точки ветви сигнала-остатка.

Таким образом, задача наилучшего приближения к реальным контурам сводится к поиску глобального минимума функции F , а значения параметров в этой точке и будут оптимальными параметрами удаляемого сигнала. В качестве метода оптимизации использовался метод покоординатного спуска совместно с методом золотого сечения.

В отличие от метода подгонки кривых, где эффективность разделения зависит от количества перекрывающихся сигналов, в пошаговом методе разделения всегда оптимизируются параметры только одного сигнала, что делает его независимым от количества парциальных сигналов.

Математическое разрешение перекрывающихся сигналов относится к классу обратных задач. Решение задач такого рода является неоднозначным, т. к. возможно множество решений с примерно одной погрешностью на уровне невоспроизводимости эксперимента. Поэтому для разрешения необходимо как использование дополнительной информации позволяющей сократить «число степеней свободы» системы, так и подходящих моделирующих функций для удаляемого сигнала.

Для того, чтобы уменьшить неопределенность результатов, необходима либо достоверная априорная оценка параметров удаляемого сигнала, либо достаточно близкое к оптимальным значениям начальное приближение для оптимизируемых параметров. Это не всегда удается сделать, т. к. зачастую невозможно получить удаляемый сигнал, не искаженный другими сигналами. На выбор моделирующей функции также накладываются определенные ограничения. Если сигналы имеют сложную форму и плохо воспроизводимы, то использование простых симметричных моделей не всегда является целесообразным. С другой стороны, использование многопараметрических функций приводит как к увеличению объема вычислений, так и снижению достоверности полученных результатов.

В данной работе была изучена система висмут-платина и применен метод пошагового математического разрешения для оценки состава осадка. На рис. 3 приведены вольтамперные кривые элек-

троокисления бинарного электролитического осадка платина-висмут на поверхности графитового электрода. Как видно из рис. 3, на вольтамперной кривой электроокисления осадка висмут-платина наблюдаются четыре пика, налагающихся друг на друга. При добавлении ионов платины (IV) в раствор на кривой электроокисления осадка появляются дополнительные пики. При этом фазовый пик висмута уменьшается, а суммарная площадь всех пиков остается постоянной.

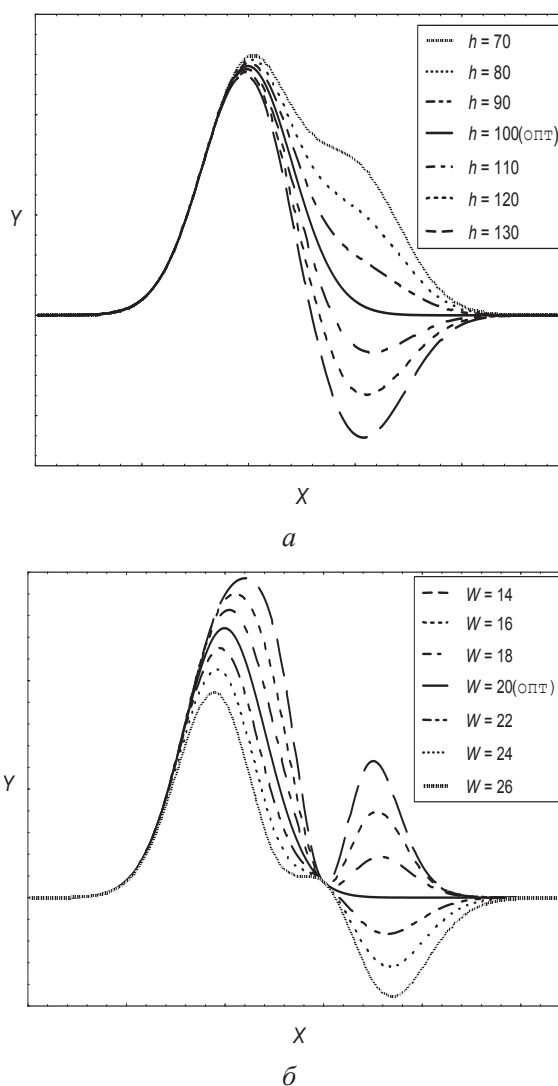


Рис. 2. Вид сигналов-остатков, полученных после вычитания удаляемого сигнала при варьировании параметров удаляемого сигнала: а) высоты h ; б) ширины полуширины W

В литературных источниках [1–3] не описаны причины появления перекрывающихся пиков в процессах электроокисления висмута с поверхности графитовых электродов, модифицированных платиной. Согласно фазовой диаграмме [4], висмут и платина образуют между собой три интерметаллических соединения (ИМС) состава $PtBi_2$, Pt_2Bi_3 , $PtBi$, что соответствует мольным долям висмута 0,66; 0,60; 0,50.

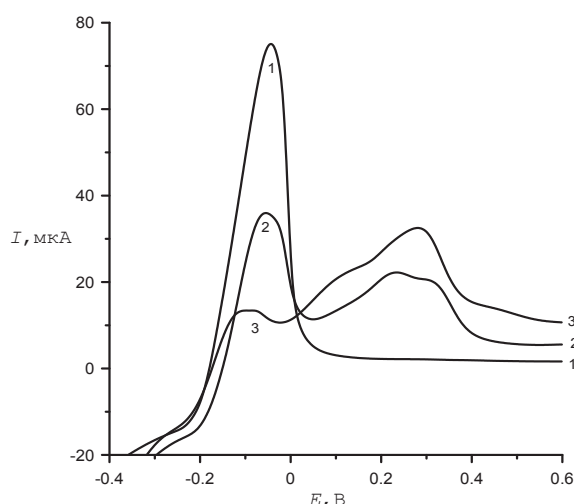


Рис. 3. Вольтамперные кривые электроокисления осадка висмут-платина: 1) электроокисление висмута; 2, 3) селективное электроокисление висмута из сплава с платиной при $C_{\text{Bi}}:C_{\text{Pt}}=1000:3$ и $C_{\text{Bi}}:C_{\text{Pt}}=1000:7$ (0,05 М НСl, потенциал электролиза $E_s=-1,1$ В, время электролиза $\tau_s=60$ с, скорость развертки потенциала $W=80$ мВ/с)

При аппроксимации пика висмута модельными функциями, сконструированными в соответствии с методикой [5] было установлено, что наиболее подходящей является шестипараметрическая функция $MP_{x32}G$.

В качестве метода априорной оценки параметров разделяющего сигнала можно использовать разностный метод [6]. Перед разделением проведен учет остаточного тока с помощью сплайнов степени 2,5, в соответствии с методикой [7].

Разрешение перекрывающихся пиков проводилось по следующему алгоритму:

1. Априорная оценка параметров разделяющего сигнала осуществляется с помощью разностного метода, т. е. параметры определяются вычитанием контура одной вольтамперограммы из другой (вольтамперограмма с добавкой ионов Pt(IV)).
2. Полученная разностная кривая, имеющая форму пика аппроксимируется шестипараметрической модельной функцией. Найденные значения параметров используются в качестве начального приближения для соответствующих параметров удаляемого сигнала (этим задается форма, ширина и положение).
3. С помощью пошагового метода оптимизируются параметры удаляемого сигнала, в соответствии с минимумом критерия F , затем удаляемый сигнал вычитается из общего контура, в соответствии с выражением (*).
4. Если сложный сигнал состоит более чем из двух парциальных пиков, то повторяются пункты, начиная с п. 1.

На рис. 4 представлены анодные вольтамперные кривые, на которых выделены пики электроокисления висмута, полученные после разделения перекрывающихся сигналов.

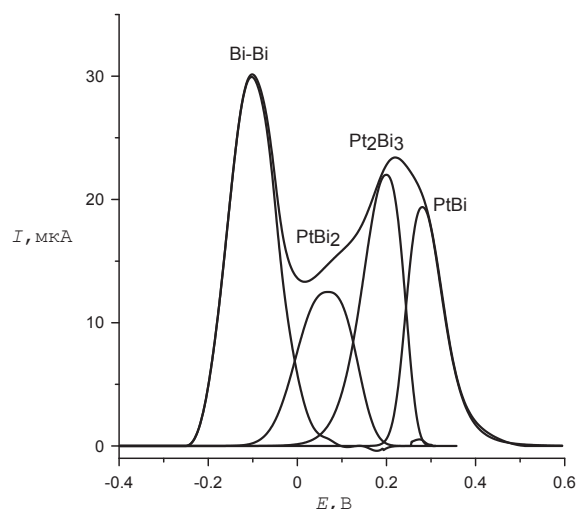


Рис. 4. Пики электроокисления осадка висмут-платина, соответствующие фазам Bi-Bi и Pt_2Bi_3 , PtBi, $PtBi_2$

Смещения потенциалов пиков селективного электроокисления осадка висмут-платина, определенные после математического разрешения, сравнивались с их рассчитанными значениями. Методика расчета величины смещения потенциалов приведена в работе [8].

В таблице приведены рассчитанные и экспериментально определенные значения смещения потенциалов анодных пиков селективного электроокисления висмута из ИМС с платиной (где X_i — мольная доля висмута).

Таблица. Рассчитанные и экспериментальные значения смещения потенциалов пиков селективного электроокисления висмута из ИМС с платиной

Потенциал смещения анодного пика Bi, В	$PtBi_2$, $X_i=0,66$	Pt_2Bi_3 , $X_i=0,60$	$PtBi$, $X_i=0,50$
$-\Delta E_{\text{теор}}$	0,15	0,22	0,34
$-\Delta E_{\text{эксп}}$	$0,13 \pm 0,03$	$0,24 \pm 0,03$	$0,33 \pm 0,01$

Как следует из таблицы, наблюдается хорошая корреляция между теоретически рассчитанными и экспериментально определенными значениями потенциалов пиков окисления висмута из ИМС с платиной.

Таким образом, электролитический осадок висмут-платина представляет собой смесь чистого висмута и различных по составу ИМС, способных к селективному электроокислению висмута: $PtBi_2$, Pt_2Bi_3 , PtBi.

Выводы

Продemonстрировано применение метода пошагового математического разрешения многокомпонентных профилей при электроокислении бинарного осадка висмут-платина с поверхности графитового электрода. Математическое разрешение позволило получить информацию о величине смещения потенциалов пиков селективного электроокисления висмута из интерметаллических соеди-

нений с платиной. Путем сравнения теоретически рассчитанных и экспериментально определенных значений смещения потенциалов анодных пиков

определен состав образующихся на электроде интерметаллических соединений на основе висмута и платины: $PtBi_2$, Pt_2Bi_3 , $PtBi$.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гамбург Ю.Д. Электрохимическая кристаллизация металлов и сплавов. — М.: Янус-К, 1997. — 389 с.
2. Вол А.Е., Каган И.К. Строение и свойства двойных металлических систем. — М.: Наука, 1979. — Т. 4. — 576 с.
3. Маршаков И.К., Введенский А.В., Кондрашин В.Ю., Бокков Г.А. Анодное растворение и селективная коррозия сплавов. — Воронеж: Изд-во Воронежского ун-та, 1988. — 208 с.
4. Диаграммы состояния двойных металлических систем / под ред. Н.П. Лякишева. — М.: Машиностроение, 1996. — Т. 1. — 992 с.
5. Romanenko S.V., Stromberg A.G. Modeling of analytical peaks. Peaks modifications // *Analytica Chimica Acta*. — 2007. — V. 581. — № 2. — P. 341–354.
6. Stromberg A.G., Romanenko S.V. Determination of the true form of overlapping peaks, deformed by the base line in the case of stripping voltammetry // *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry*. — 1998. — V. 361. — № 3. — P. 276–279.
7. Romanenko S.V., Romanenko E.S., Kolpakova N.A. Use of a Spline Function of a Fractional Degree for the Description of the Base Line in the Determination of Platinum by Stripping Voltammetry // *Journal of Analytical Chemistry*. — 2001. — V. 56. — № 1. — P. 51–54.
8. Колпакова Н.А., Борисова Н.В., Невоструев В.А. Природа положительного анодного пика тока на вольтамперной кривой в инверсионной вольтамперометрии бинарных систем платина-металл // *Журнал аналитической химии*. — 2001. — Т. 56. — № 8. — С. 835–839.

Поступила 22.11.2011 г.

УДК 771.534.2:771.534.13

ФОТОТРАВЛЕНИЕ ПЛЕНОК ДИОКСИДА КРЕМНИЯ В ДОНОРНО-АКЦЕПТОРНЫХ КОМПОЗИЦИЯХ

Е.Н. Гудымович, Е.Ю. Ванифатьева

Томский государственный университет
E-mail: arfys@sibmail.com

Представлены экспериментальные результаты по фотоактивированному травлению диэлектрических слоев SiO_2 , используемых в планарной технологии микроэлектроники. Показано, что композиции, содержащие в своем составе доноры и акцепторы фтор-ионов и фтор-содержащие соединения, обеспечивают высокую скорость травления диоксида кремния за счет высвобождения ионов фтора из сольватной оболочки и их активации при УФ облучении.

Ключевые слова:

Фототравление, донор, акцептор, диоксид кремния, радикал, десольватация, протофильный реагент.

Key words:

Photoetching, donor, acceptor, silicon dioxide, radical, desolvation, protophilic reagent.

Планарная технология изготовления изделий микро- и оптоэлектроники, основанная на использовании фотолитографических процессов формирования изображения, является многостадийной, высокоточной и термодинамически неравновесной. Получение рисунка схемы традиционными методами идет путем чередования многих производственных стадий с участием большого количества разнообразных агрессивных сред, что является источником технологических потерь. Любое совершенствование технологии, либо сокращение числа фотолитографических стадий может существенно понизить искажение рельефа рисунка [1–5].

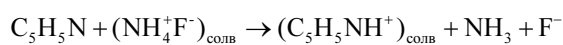
Использование метода фотоактивированного травления в технологическом цикле фотолитографии позволяет понизить количество стадий этого цикла и в конечном итоге уменьшить величину брака. В литературе имеются сведения по фотоактивированному травлению различных металлов,

но нет упоминаний о применении его к травлению пленок диоксида кремния, который является основным материалом в создании электронных схем.

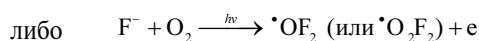
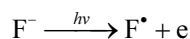
В предыдущих работах авторов [6, 7] приводятся экспериментальные данные по разработке метода фотоактивированного травления пленок диоксида кремния, основанного на использовании фторсодержащих композиций в составе полимерной матрицы, продукты фотолиза которых взаимодействуют с SiO_2 , переводя их в легко удаляемые вещества.

В указанных работах сформулированы основные требования к травящим композициям (взаимная растворимость, оптическая прозрачность полимерной основы, совместимость всех компонентов), трудности и препятствия в осуществлении фототравления [8, 9], а также выдвинуты основные идеи десольватации ионов фтора и увеличения вследствие этого его реакционной способности.

Было показано, что связывание противоионов сольватной оболочки фтора протофильными реагентами, введенными в травящую композицию, заметно увеличивают скорость травления. В качестве донора протонов и одновременно фторсодержащего реагента был использован фторид аммония NH_4F , а протофильным реагентом являлся пиридин $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$, неподеленная пара электронов которого обеспечивала протекание реакции донорно-акцепторного взаимодействия. Результатом этого взаимодействия являлось выделение аммиака, протонирование пиридина и высвобождение за счет этого фторид-ионов, которые в процессе УФ облучения давали высокореакционные радикалы $\text{F}^\bullet$, либо радикалы с кислородом, хорошо травящие пленку SiO_2 . Донорно-акцепторное (кислотно-основное) взаимодействие было представлено общим уравнением:



Возможные реакции активации фтор-ионов представлены ниже.



Целью данной работы является выяснение влияния различных классов веществ, обладающих протофильными свойствами, введенных в состав фототравящей полимерной композиции, на скорость фототравления диоксида кремния и другие физико-химические характеристики для подтверждения (или опровержения) предложенной модели фотоактивированного травления. Здесь уместно рассмотрение классов веществ, имеющих различие: в природе гетероатомов, строении, степени основности K_b , и замещения – первичные, вторичные, третичные и по другим признакам.

В данной работе представлены экспериментальные результаты по фототравлению в составах с такими акцепторами протонов, как дифениламин $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{NH}$ и α -нафтиламин $(\text{C}_{10}\text{H}_7\text{NH}_2)$. Выбор их основывается на следующем.

Все соединения, наряду с изученным ранее пиридином, относятся к классу ароматических соединений, в которых электронная плотность атома N входит в систему сопряжения с π -электронами бензольного кольца и перераспределена по нему, вследствие чего все соединения являются слабыми основаниями с низким значением K_b . Однако стягивание электронной плотности на атом N в пиридине обеспечивает ему свойства более сильного основания по сравнению с аминами. Так, константа основной диссоциации пиридина $K_b = 1,5 \cdot 10^{-9}$, дифениламина – $7,1 \cdot 10^{-14}$, α -нафтиламина – $1 \cdot 10^{-10}$.

С изученным в работах [6, 7] пиридином они составляют цикл – третичные замещенные соединения (пиридин), вторичные (дифенил)- и первичные (α -нафтил)- амины.

Все опыты проводили с использованием полированных пластин кремния со слоем SiO_2 толщиной 0,35 и 0,60 мкм. Диаметр пластин 7,5 см.

Толщину исходной оксидной пленки и оставшейся в ходе фототравления определяли интерференционным методом цветовых оттенков Ньютона по считыванию красно-фиолетовых колец при перпендикулярном падении света.

Исходную поверхность SiO_2 очищали от загрязнений обезжириванием в этиловом спирте. Возможна промывка в ацетоне, хлороформе и в других полярных растворителях. Слой SiO_2 получен термическим окислением Si при 1000 °C в присутствии O_2 .

Подготовленный фототравитель наносили на поверхность SiO_2 методом полива, либо капельным методом, наблюдая в конечном результате время полного стравливания SiO_2 до чистой поверхности кремния, либо в режиме снятия кинетических зависимостей – толщину оставшейся пленки SiO_2 после травления и промывания.

Экспонирование фототравящего слоя резиста осуществляли полихроматическим излучением лампы ДРЛ-250. Расстояние между источником и объектом 10 см. Доза облучения контролировалась временем облучения при постоянной интенсивности излучения лампы с предварительным выводом ее на рабочий режим в течение 30 минут. Время фототравления в изучаемых композициях составило от 0,25...20 мин. Предварительная сушка не проводилась. Вклад химической составляющей определяли параллельно нанесением фототравящей композиции на SiO_2 аналогичным методом и выдержкой без облучения в течение определенного времени.

Удаление продуктов травления и остатков самой композиции не представляет трудности. Вследствие полной потери адгезии резиста за счет растворения оксидной пленки в процессе экспонирования пленка легко удаляется в органических растворителях (ацетон, этиловый спирт), в зависимости от качества поверхности, необходимой для дальнейшей работы.

Для приготовления фототравящей композиции в качестве полимерной основы использовали полиметилметакрилат (ПММА), который растворяли в диполярном апротонном растворителе – ацетоне. Смесь тщательно перемешивали и оставляли на 24 ч для полного растворения, затем в полимерный раствор добавляли различные органические основания (дифениламин, нафтиламин) (раствор 1). Ввод фторсодержащего соединения NH_4F в полимерную матрицу осуществляли путем растворения его в трифторуксусной кислоте CF_3COOH , имеющей наибольшее сродство к ПММА (раствор 2). Растворы 1 и 2 смешивали.

CF_3COOH следует вводить как можно в меньшем количестве, необходимом только для полного растворения навески NH_4F . ПММА следует вводить в количестве, не меньшем, чем 0,05 г/мл для сохранения хорошей пленкообразующей способности. Составы травителей оптимизировали по концентрации фторид-ионов, дифениламин и нафтиламин в состав композиций вводили

в концентрациях: 1,37 и 1,07 моль/л соответственно. В работе были использованы составы со следующей концентрацией NH_4F (табл. 1):

Таблица 1. Концентрация NH_4F в различных составах

Протофиль- ный реагент	Дифениламин					Нафтиламин			
Номер состава	1	2	3	4	5	1	2	3	4
$C_{\text{NH}_4\text{F}}$, моль/л	0,45	0,90	1,35	1,80	2,25	0,54	1,08	1,62	2,16

Приведенные составы протестированы на взаимную растворимость, которая была достигнута, т. к. в системе визуально не было заметно разделения веществ на фазы после облучения.

Все экспериментальные данные представлены в виде кинетических, характеристических и концентрационных зависимостей.

Кинетические исследования процессов фототравления заключались в расчете толщины травленного слоя SiO_2 в зависимости от времени облучения и строились в координатах скорость травления V в зависимости от времени УФ-облучения t для составов (1–5), содержащих дифениламин, на образцах с исходной толщиной SiO_2 0,35 мкм (рис. 1, 2) и для составов (2–4) с нафтиламином с исходной толщиной оксида 0,60 мкм (рис. 3).

Из рис. 1 следует, что скорость травления для травящей системы с дифениламином с увеличением дозы облучения при малых концентрациях NH_4F (рис. 1, кривые 1 и 2) незначительно уменьшается, приводя в конечном результате к полному стравливанию всей пленки SiO_2 . Для составов с большей концентрацией NH_4F (1,35; 1,80; 2,25 моль/л) (рис. 1, кривая 3) скорость травления с ростом дозы облучения снижается более существенно, с 0,81 до 0,60 мкм/мин, не обнаруживая значительного различия при увеличении концентрации NH_4F от 1,35 до 2,25 моль/л.

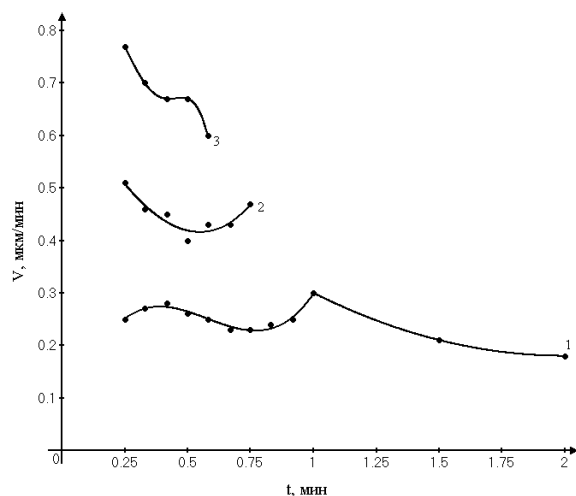


Рис. 1. Зависимость скорости фототравления SiO_2 от времени облучения в композициях с дифениламином для составов 1–5: 1) 1; 2) 2; 3) 3–5

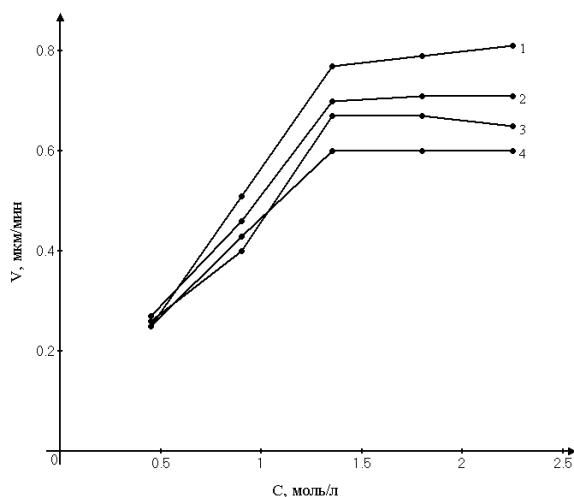


Рис. 2. Зависимость скорости реакции от концентрации NH_4F в травящей композиции с дифениламином для дозы облучения: 1) 15; 2) 20; 3) 30; 4) 35 с

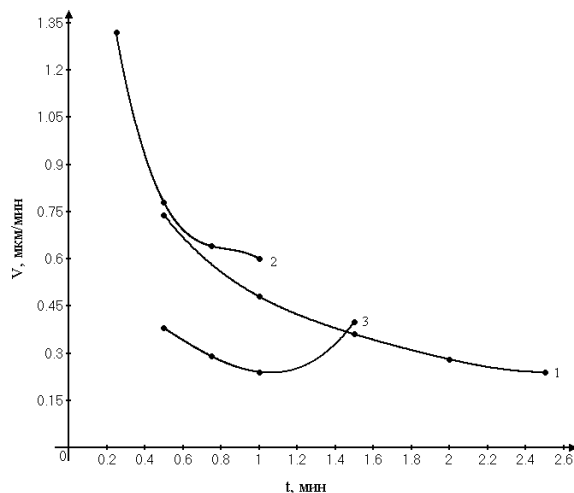


Рис. 3. Зависимость скорости фототравления SiO_2 от времени в композициях с нафтиламином для составов: 1) 2; 2) 3; 3) 4

Из-за различия в скоростях травления все закономерности заканчиваются в различных временных точках, соответствующих полному визуальному удалению оксида с поверхности кремния.

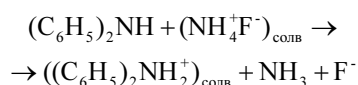
Незначительное уменьшение скорости травления со временем облучения, по всей вероятности, связано с диффузионным ограничением отвода продуктов травления, накапливающихся в статических условиях проведения реакции и препятствующих дальнейшей реакции травления. Накапливание дефицита электронно-акцепторных атомов фтора с ростом времени облучения можно видеть на кривых, записанных в координатах (V , мкм/мин – $C_{\text{NH}_4\text{F}}$, моль/л) и представленных на рис. 2 для составов с акцептором протонов дифениламином. На участках пропорциональной зависимости V от $C_{\text{NH}_4\text{F}}$ прослеживается уменьшение порядка фотохимической реакции n по фторид-иону при постоянстве концентраций всех других компонентов, лежащем в основе приготвления всех составов травящих смесей.

Расчетные значения n представлены в табл. 2, исходя из логарифмических зависимостей скоростей от концентрации.

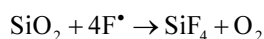
Таблица 2. Порядок реакции по фторид-иону в зависимости от времени облучения

Время облучения, мин	Порядок реакции	Коэффициент корреляции, R^2
0,25	1,02	1,00
0,33	0,86	0,99
0,50	0,84	0,96
0,58	0,80	1,00

Из рис. 1 следует, что максимальная скорость травления достигается при $C_{\text{NH}_4\text{F}}$, равной 1,35 моль/л, что соответствует эквимольному соотношению участников донорно-акцепторного взаимодействия NH_4F и $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{NH}$ (табл. 1, состав 3). Это обстоятельство, а также найденный первый порядок реакции в самом начале травления ($t=0,25$ мин, табл. 2) свидетельствует о протекании реакции кислотно-основного взаимодействия NH_4^+ с протофильным реагентом $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{NH}$, сопровождающейся выделением NH_3 и десольватацией F^- -ионов. С учетом того, что ацетон является дипольным апротонным растворителем со сравнительно небольшим значением диэлектрической проницаемости ϵ , возможно написание уравнения реакции взаимодействия в следующем виде [10, 11].



Перенос сольватной оболочки на катион в средах дипольных апротонных растворителей обусловлен малым ионным радиусом F^- [10]. При облучении F^- УФ-светом образуются радикалы $\text{F}^\bullet$ или ион-радикалы $\text{F}^{\bullet-}$, обеспечивающие быстрое стравливание пленок SiO_2 по возможному механизму.



Следует отметить, что в написанных выше реакциях указаны предполагаемые конечные продукты травления. Не исключено образование промежуточных продуктов, которые также приводят к стравливанию пленок SiO_2 .

Избыток NH_4F по сравнению с дифениламином ($C=1,80$ и $2,25$ моль/л) не влияет на скорость травления, а недостаток его (рис. 1, кривые 1 и 2) приводит к существенному уменьшению скорости травления вследствие естественного уменьшения числа взаимодействующих пар доноров (NH_4^+) и акцепторов ($(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{NH}$) протонов.

Кинетические кривые для составов с нафтиламином (рис. 3) показывают, что все закономерно, выведенные для составов с дифениламином, прослеживаются и для нафтиламина, что позволяет описать процесс фотоактивированного травления общими уравнениями, приведенными выше. Максимальная скорость травления достигается при $C_{\text{NH}_4\text{F}}$, равной 1,62 моль/л. Составы с меньшей

$C_{\text{NH}_4\text{F}}$, равной 0,54 моль/л на рис. 3, не представлены, т. к. дают низкие скорости травления ($\sim 0,04$ мкм/мин).

Характеристические зависимости, представленные на рис. 4 и 5, дают представление о физико-химическом аспекте светочувствительности, характеризующем одновременно как процесс образования радикалов фтора, так и химическое взаимодействие их с оксидом кремния.

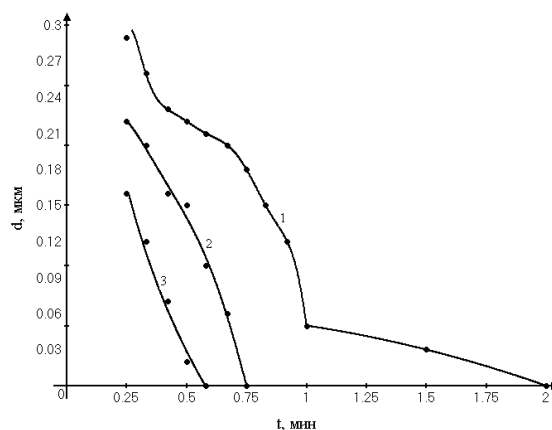


Рис. 4. Характеристические зависимости фототравления SiO_2 в композициях, содержащих дифениламин для составов: 1) 1; 2) 2; 3) 3–5

Составы 4, 5 дают зависимости, аналогичные 3.

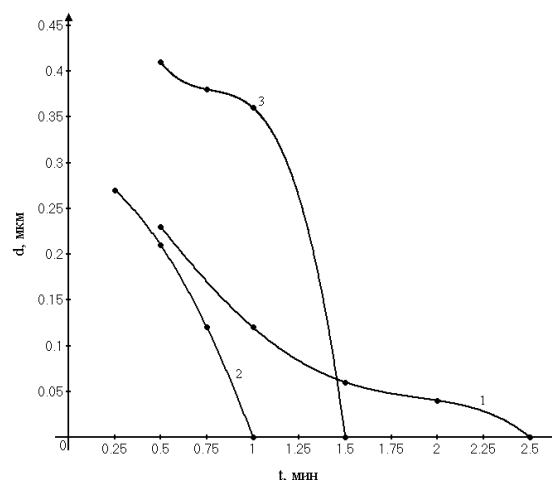


Рис. 5. Характеристические зависимости фототравления SiO_2 в композициях, содержащих нафтиламин для составов: 1) 2; 2) 3; 3) 4

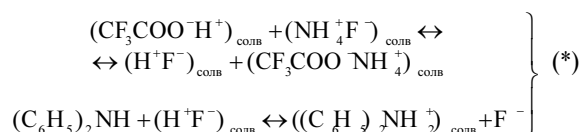
По данным характеристических кривых были рассчитаны коэффициенты контрастности γ по углу наклона прямолинейного участка кривых. Данные представлены в табл. 3.

Коэффициент контрастности, определенный на участках пропорциональной убыли толщины пленки со временем облучения, характеризует константу скорости фототравления SiO_2 . Из табл. 3 следует, что с увеличением содержания фторид-ионов в обеих системах коэффициент контрастности заметно возрастает, что хорошо согласуется с кинетическими зависимостями (рис. 2).

Таблица 3. Контраст фоторезиста при различных концентрациях фотоактивного компонента NH_4F в системах с различными акцепторами протонов

Дифениламин		Нафтиламин	
$C_{\text{NH}_4\text{F}}$, моль/л	γ	$C_{\text{NH}_4\text{F}}$, моль/л	γ
0,45	0,25	0,54	0,02
0,90	0,38	1,08	0,08
1,35	0,56	1,62	0,36
		2,16	0,72

В представленной системе могут протекать другие процессы, в том числе химические реакции между другими компонентами системы, например:



Выделяющиеся F^- -ионы, а также кислота HF могут дать вклад химической составляющей в общую схему травления. Заметное химическое травление идет лишь после 30 мин выдержки оксида в травящих составах на воздухе, в то время, как фотохимически оксид стравливается полностью за 2,5 мин.

Для проверки идеи о десольватации фторид-иона за счет донорно-акцепторного взаимодействия противоиона NH_4^+ с протоноакцепторным атомом были опробованы для фототравления указанные составы без включения в них аминов. Тогда процессы травления могут идти только лишь за счет реакций (*). Сколько-нибудь заметной диссоциации NH_4F не произойдет вследствие высокой электроотрицательности иона фтора и мгновенной его сольватации. Было показано, что независимо от концентрации NH_4F за 10 мин облучения стравливается лишь только слой SiO_2 , равный 0,04...0,05 мкм, при общей толщине оксида 0,60 мкм. Фотохимически полное стравливание

в присутствии аминов происходит за 1 мин, без присутствия последних за это же время не происходит никаких изменений в пленке SiO_2 .

Наибольшая скорость травления наблюдается в системах с нафтиламином. Эксперименты по скорости травления хорошо согласуются с константами основной диссоциации аминов: у нафтиламина K_a на 4 порядка выше, чем у дифениламина. Более низкая скорость травления в системах с пиридином [7], у которого K_a выше, чем у нафтиламина, не является исключением, а объясняется лишь малой концентрацией NH_4F , которую можно было создать в системе с пиридином (в 5...8 раз меньше, чем в случае с аминами).

Выводы

Исследованы композиции, содержащие в своем составе полимерную (ПММА) и светочувствительную (NH_4F) компоненты, апротонный растворитель (ацетон) и протофильные реагенты (дифениламин и нафтиламин), предназначенные для фотоактивированного травления пленок диоксида кремния с целью формирования «окон» в фотолитографическом процессе. Экспериментально показано, что оптимизированные составы композиций обеспечивают высокую скорость травления SiO_2 и его полное удаление с поверхности кремния, что подтверждает выдвинутую ранее авторами идею о высвобождении фторид-ионов из сольватной оболочки за счет донорно-акцепторного взаимодействия и их активацию при УФ облучении.

При использовании разработанных композиций в фотолитографии возможна замена нескольких стадий: проявления, задубливания, химического растворения SiO_2 и удаления задубленного фоторезиста одной стадией фотоактивированного травления, что может привести к существенному уменьшению брака электронных изделий.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Моро У. Микролитография. – М.: Мир, 1990. – Т. 1, 2. – 1240 с.
2. Ванников А.В., Гришина А.Д. Процессы усиления эффектов светового воздействия на полимерные слои // Успехи химии. – 1993. – Вып. 2. – С. 39–54.
3. Гришина А.Д., Теодоразе М.Г., Ванников А.В. Полимерные донорно-акцепторные среды для фотохимического травления пленок алюминия // Химия высоких энергий. – 1996. – Т. 30. – № 5. – С. 361–368.
4. Красников Г.Я., Алексеев Н.В., Ячменев В.В. Экологические аспекты жидкостного и плазмохимического травления // Известия вузов. Электроника. – 2001. – № 1. – С. 19–23.
5. Зверьков А.А., Петрова А.В., Ванников А.В. Самопроявляющиеся слои на основе ферроцена // Журнал научной и прикладной фотографии и кинематографии. – 1990. – Т. 35. – № 5. – С. 365–369.
6. Фотоактивированная композиция для травления пленок диоксида кремния: пат. 2330049 Рос. Федерация. № 2007119842/04; заявл. 28.05.07; опубл. 27.07.08, Бюл. № 21. – 5 с.
7. Гудымович Е.Н., Ванифатьева Е.Ю. Фотоактивированное травление пленок диоксида кремния // Химия высоких энергий. – 2009. – Т. 43. – № 4. – С. 350–354.
8. Рахимов А.И. Химия и технология фторорганических соединений. – М.: Химия. 1986. – 91 с.
9. Исигава Н., Кобаяси Е. Фтор: Химия и применение. – М.: Мир, 1982. – С. 85–89.
10. Ионная сольватация / Г.А. Крестов [и др.] / под ред. Г.А. Крестова. – М.: Наука, 1987. – 320 с.
11. Бургер К. Сольватация, ионные реакции и комплексообразование в неводных средах. – Л.: Химия. 1984. – 272 с.

Поступила 06.07. 2011 г.

ВЛИЯНИЕ СОПУТСТВУЮЩИХ ЭЛЕМЕНТОВ НА ЭКСТРАКЦИЮ СЕРЕБРА ТИОСЕМИКАРБАЗИДОМ В РАСПЛАВЕ СТЕАРИНОВОЙ КИСЛОТЫ

К.С. Тосмаганбетова, С.С. Досмагамбетова, А.К. Ташенов

Евразийский национальный университет им. Л.Н. Гумилева, г. Астана, Казахстан

E-mail: guldi69@mail.ru

Изучено влияние ряда факторов на степень экстракции катионов меди (II), цинка (II), свинца (II), сопутствующих катиону серебра (I) в полиметаллических рудах, тиосемикарбазидом в расплаве стеариновой кислоты. Определены оптимальные условия их количественного извлечения. Для отделения катионов указанных металлов от катиона серебра могут быть использованы различия в значениях рН растворов при оптимальных условиях экстракции. Результаты подтверждены анализами искусственных смесей.

Ключевые слова:

Серебро, медь, цинк, свинец, стеариновая кислота, тиосемикарбазид, экстракция, экстракт, степень экстракции, коэффициент распределения, селективность, спектр диффузного отражения.

Key words:

Silver, copper, zinc, lead, stearic acid, thiosemicarbazid, extraction, extract, extent extraction, distribution coefficient, selectivity, spectrum of diffusive reflection.

Экстракция легкоплавкими органическими веществами является одним из наиболее эффективных методов селективного извлечения катионов редких и благородных металлов. В настоящее время все более широкое применение находят смеси легкоплавких органических веществ с экстрагентами. Наибольший практический и теоретический интерес представляют S, O, N-содержащие органические экстрагенты [1–4], к числу которых относится тиосемикарбазид. Имея три координационно-активных центра, тиосемикарбазид обладает склонностью к образованию комплексных соединений с d-металлами. В внутренней сфере соединений, в зависимости от числа молекул лиганда, реализуются прочные пятичленные хелатные узлы $[\text{Me}(\text{NH}_2\text{CSNHNH}_2)]^{1+}$, $[\text{Me}(\text{NH}_2\text{CSNHNH}_2)_2]^{2+}$, и $[\text{Me}(\text{NH}_2\text{CSNHNH}_2)_3]^{3+}$, где бидентатные молекулы тиосемикарбазида связаны с катионом комплексообразователя через атомы серы и азота.

В зависимости от характера координации лиганда к катиону комплексообразователя соединения тиосемикарбазида можно разделить на две группы. К одной относятся соединения, в которых координационная емкость лиганда равна единице. К другой – соединения, дентатность лиганда в которых равна двум, причем тиосемикарбазид может выступать и как лиганд хелатного типа, и как бидентатно-мостиковый лиганд. Как монодентатный лиганд тиосемикарбазид координируется через атом серы в комплексных соединениях Cu(II), Ag(I), Hg(II), т. е. катионов металлов, имеющих 18-электронную конфигурацию предвнешнего уровня и характеризующихся высокой поляризующей способностью [5].

Целью работы являлось исследование возможности экстракционного отделения сопутствующих серебру в полиметаллических рудах катионов меди (II), цинка (II), свинца (II) экстракцией расплавом тиосемикарбазида в стеариновой кислоте.

Экспериментальная часть

Реагенты, аппаратура и техника эксперимента.

Стандартные растворы серебра (I), меди (II), цинка (II), свинца (II) готовили растворением нитратов металлов квалификации «ч.д.а.» в слегка подкисленной азотной кислотой деионизированной воде, которую получали на деионизаторе Аквилон-301 [4]. Рабочие растворы готовили разбавлением стандартных растворов деионизированной водой. Контроль степени экстракции катионов металлов проводили по его содержанию в водной фазе атомно-абсорбционным спектрометром «КВАНТ-Z.ЭТА» с электротермическим атомизатором. Для определения содержания серебра, меди, цинка, свинца использовали графитовые трубки «SGL Carbon» (Германия) и лампы с полым катодом («Кортек», Россия). В качестве защитного газа использовали аргон высокой чистоты. Графитовую ювету предварительно обжигали. Экстракцию проводили в термостатируемом стеклянном экстракционном сосуде. Температурный режим поддерживали термостатом У1-ТЖ-003.

Техника эксперимента заключалась в следующем: в экстракционный сосуд наливали водные растворы солей металлов с определенным значением рН, которое измеряли иономером Эксперт-001. После установления необходимой температуры в сосуд добавляли рассчитанное количество тиосемикарбазида и стеариновой кислоты. По достижении экстракционного равновесия смесь сливали в стакан. После охлаждения смеси застывший экстракт отделяли и измеряли равновесное значение рН водной фазы.

Опыты проводили при соотношении объемов органической и водной фаз 1:5 при температуре $(90 \pm 1)^\circ\text{C}$. Спектры диффузного отражения и поглощения получены с использованием спектрофотометра Cary 100 Scan UV-visible Spectrophotometer. После экстракции содержание катионов металла

в органической фазе определяли непосредственно в твердых экстрактах, а также по разности содержания катионов металла в водной фазе до и после экстракции.

Результаты и их обсуждение

Для определения оптимальных условий извлечения катионов меди (II), цинка (II), свинца (II) тиосемикарбазидом в расплаве стеариновой кислоты рассмотрено влияние ряда факторов на количественные характеристики экстракции: температуры, соотношения объемов и продолжительности контакта фаз, значения pH водного раствора, концентраций реагента, иона металла. Влияние температуры на экстракцию изучено в интервале 80...100 °С. Выбор нижнего предела температурного интервала связан с температурой плавления стеариновой кислоты (79 °С). В указанном интервале температур извлечение количественное и степень экстракции (R , %) составляет 99,7...99,9 %. Повышение температуры выше 90 °С нецелесообразно в связи с возможностью вскипания водного раствора. Поэтому оптимальным для экстракции тиосемикарбазидом в расплаве стеариновой кислоты является интервал температур 80...90 °С.

Влияние продолжительности контакта органической и водной фаз на экстракцию катионов меди (II), цинка (II), свинца (II) изучено для промежутка времени 1,0...5,0 мин. Во всех изученных системах экстракционное равновесие устанавливается в течение 1 мин.

Для определения возможности абсолютного концентрирования катионов металлов из водного раствора тиосемикарбазидом в расплаве стеариновой кислоты изучено влияние изменения соотношений объемов водной и органической фаз от 1:5 до 1:100 на степень экстракции. Объем органической фазы оставался постоянным (4 мл), объем водной фазы меняли от 20 до 400 мл. В изученном интервале соотношений объемов фаз степень экстракции оставалась неизменной и равна 99,89 %.

Влияние концентрации реагента в расплаве стеариновой кислоты на степень экстракции меди (II), цинка (II), свинца (II) исследовали в пределах концентраций 0,03...1,0 моль/л. Анализ зависимости степени экстракции катионов меди (II) от концентрации реагента (рисунок) показал, что в указанном интервале концентраций реагента степень экстракции постепенно увеличивается и при концентрации 0,1 моль/л достигает максимального значения. Из этого следует, что концентрация реагента в экстракционной системе должна быть не меньше 0,1 моль/л. Аналогичные данные получены и для катионов меди (II), цинка (II) и свинца (II).

Для установления интервала извлекаемых концентраций катионов меди (II), цинка (II), свинца (II) при экстракции тиосемикарбазидом в расплаве стеариновой кислоты изучено влияние их концентраций в водной фазе на степень экстракции. В изученном интервале концентраций ионов металлов 0,5...10 мг с изменением концентрации ионов металла оптимальное значение pH водного ра-

Таблица 1. Зависимость степени экстракции от pH водного раствора при экстракции меди (II), цинка (II), свинца (II) тиосемикарбазидом в расплаве стеариновой кислоты, температура 90 °С, время 3 мин., $V_o:V_a=1:4$

pH _{равн}	C _{ме} в 20 мл водной фазы после экстракции		C _{ме} в 4 мл органической фазы		D	lgD	R, %	S	$\bar{X} \pm \frac{ts}{\sqrt{n}}$
	мкг	мкмоль	мкг	мкмоль					
Медь									
1,08	428,60	6,70	571,40	8,93	1,33	0,12	57,15	0,09	57,15±0,14
3,02	265,30	4,15	734,70	11,48	2,76	0,44	73,47	0,06	73,47±0,01
3,63	259,50	4,06	740,50	11,57	2,85	0,45	74,05	0,12	74,05±0,19
3,86	244,90	3,83	755,10	11,80	3,08	0,49	75,51	0,16	75,51±0,26
4,12	61,20	0,96	938,80	14,70	15,34	1,19	93,88	0,14	93,88±0,22
4,55	1,10	0,02	998,90	15,61	918,24	2,96	99,89	0,22	99,89±0,35
5,84	1,80	0,03	998,20	15,60	8,67	0,94	99,82	0,24	99,82±0,38
Цинк									
2,94	457,40	7,04	542,60	8,35	1,19	0,07	54,26	0,06	54,26±0,01
4,13	272,30	4,19	727,70	11,20	2,67	0,43	72,77	0,13	72,77±0,21
4,22	195,45	3,01	804,55	12,38	4,12	0,61	80,46	0,14	80,46±0,22
4,25	167,58	2,58	832,42	12,81	4,96	0,69	83,24	0,11	83,24±0,18
4,29	1,04	0,02	998,96	15,37	960,56	2,98	99,90	0,12	99,90±0,19
4,35	1,60	0,03	998,40	15,36	614,40	1,46	99,84	0,15	99,84±0,24
Свинец									
1,2	345,54	1,39	654,46	3,16	2,27	0,36	65,45	0,06	65,45±0,01
2,6	294,56	1,42	705,44	3,41	2,40	0,38	70,54	0,13	70,54±0,21
2,8	245,26	1,18	754,74	3,64	3,08	0,49	75,47	0,14	75,47±0,22
3,5	47,62	0,23	952,38	4,60	20,00	1,30	95,24	0,11	95,24±0,18
3,9	38,75	0,19	961,25	4,64	24,42	1,39	96,13	0,12	96,13±0,19
4,35	14,38	0,06	985,62	4,76	79,33	1,90	98,56	0,15	98,56±0,24
5,20	1,30	0,01	998,70	4,82	803,33	2,90	99,87	0,12	99,87±0,19
5,30	2,50	0,01	997,50	4,81	400,83	2,60	99,75	0,11	99,75±0,18

створа их количественной экстракции не изменяется, т. е. кривые экстракции не сдвигаются, что свидетельствует об отсутствии полимеризации экстрагирующихся соединений.

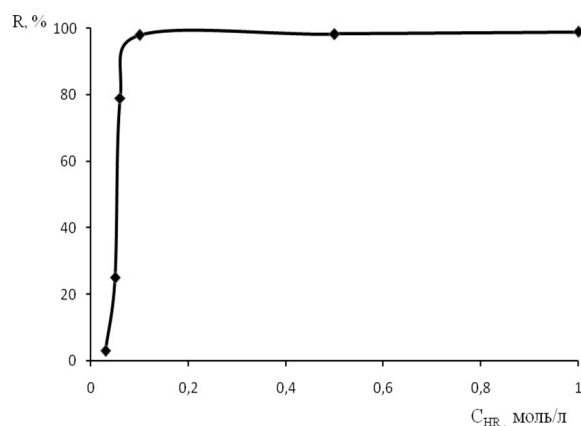


Рисунок. Зависимость степени извлечения R меди (II) тиосемикарбазидом в расплаве стеариновой кислоты от концентрации реагента $C_{НР}$ при оптимальных значениях других факторов, температура 90°C , время 3 мин., $V_0:V_B=1:5$, $C_{Me}=1$ мг/20 мл водной фазы

Влияние кислотности водной фазы на экстракцию исследовали в интервале pH 1...8. Содержание ионов металлов в водной фазе после экстракции определяли методом атомно-абсорбционной спектроскопии, для чего предварительно были установлены аналитические условия измерений и температурный режим атомизации. При экстракции масса стеариновой кислоты составляла 3,388 г, масса тиосемикарбазиды 0,364 г. Полученные данные представлены в табл. 1.

По полученным данным построены кривые зависимости степени экстракции ионов металлов от pH водного раствора и на их основе определены оптимальные значения pH экстракции ионов меди (II), цинка (II), свинца (II). В табл. 2 сводные данные по оптимальным значениям pH экстракции сравниваются с ранее полученными результатами

по экстракции серебра (I) в зависимости от pH водного раствора [5].

Таблица 2. Сводные данные по оптимальным значениям pH экстракции меди (II), цинка (II), свинца (II), серебра (I), ($n=10$, $p=0,95$)

Элемент	Медь	Цинк	Свинец	Серебро
pH _{равн.}	$4,55 \pm 0,02$	$4,29 \pm 0,01$	$3,90 \pm 0,02$	$6,25 \pm 0,02$

Из данных табл. 2 следует, что, меняя значения pH, можно создать условия для селективной количественной экстракции серебра при наличии сопутствующих элементов. Результаты экспериментов подтверждены данными экстракции катионов меди (II), цинка (II), свинца (II) из модельных смесей, содержащих ионы серебра (I) и сопутствующих элементов в соотношении 1:1...1:10. Результаты определения атомно-абсорбционным методом содержания металлов в водной фазе после экстракции и анализ спектров диффузного отражения твердых экстрактов показали, что в оптимальных условиях экстракции серебра (I) достигается количественное отделение меди (II), цинка (II), свинца (II).

Выводы

Показана возможность использования тиосемикарбазиды в расплаве стеариновой кислоты для селективной экстракции из водных растворов двухвалентных катионов меди, цинка и свинца, сопутствующих катиону серебра в полиметаллических рудах. Изучено влияние температуры, соотношения объемов и продолжительности контакта фаз, значения pH водного раствора, концентраций реагента, иона металла на степень экстракции ионов меди (II), цинка (II), свинца (II) и на основе полученных результатов определены оптимальные условия их количественного извлечения.

Аналитически с использованием модельных смесей подтверждена эффективность селективной экстракции.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Жидкова Т.И. Экстракция палладия, платины и серебра некоторыми N, S-содержащими экстрагентами // Известия СО РАН. – 1998. – Т. 21. – № 2. – С. 124–128.
2. Тосмаганбетова К.С., Досмагамбетова С.С., Ташенов А.К. Теоретические основы выбора экстрагентов серебра (I) в системах с легкоплавкими органическими веществами // Вестник Казахского национального университета. Сер. Химия. – 2010. – № 3 (59). – С. 357–363.
3. Марченко З. Фотометрическое определение элементов. – М.: Мир, 1971. – 341 с.
4. Тосмаганбетова К.С., Досмагамбетова С.С., Ташенов А.К. Экстракция серебра (I) расплавом смеси тиосемикарбазиды и стеариновой кислоты // Вестник Карагандинского государственного университета. Сер. Химия. – 2009. – № 1 (53). – С. 83–89.
5. Ташенов А.К. Координационные соединения неорганических кислот с гидразидами и биуретом: автореф. дис. ... д-ра хим. наук. – Алма-Ата, 1994. – 38 с.

Поступила 05.07.2011 г.

УДК 542.61

ВЛИЯНИЕ СОПУТСТВУЮЩИХ ЭЛЕМЕНТОВ НА СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ СЕРЕБРА С ТИОСЕМИКАРБАЗИДОМ В РАСПЛАВЕ СТЕАРИНОВОЙ КИСЛОТЫ

К.С. Тосмаганбетова, С.С. Досмагамбетова, А.К. Ташенов

Евразийский национальный университет им. Л.Н. Гумилева, г. Астана

E-mail: guldi69@mail.ru

Получены спектры диффузного отражения и поглощения соединений меди (II), цинка (II), свинца (II) в расплаве тиосемикарбазида в стеариновой кислоте. Спектры характеризуются собственными параметрами, отличающимися от параметров спектров исходных реагентов и соединения серебра (I). На основе спектральных характеристик образцов, полученных экстракцией из водных растворов, содержащих ионы серебра (I) и меди (II), цинка (II), свинца (II) в различных соотношениях, и анализа искусственных смесей, содержащих одновременно все изученные элементы, показано, что на спектроскопическое определение серебра (I) в твердых экстрактах ионы сопутствующих металлов до соотношений 1:10 не оказывают влияния.

Ключевые слова:

Серебро, медь, цинк, свинец, стеариновая кислота, тиосемикарбазид, экстракция, степень экстракции, селективность, спектр диффузного отражения, спектр абсорбции, твердофазная спектроскопия.

Key words:

Silver, copper, zinc, lead, stearic acid, thiosemicarbazid, extraction, extent extraction, selectivity, spectrums of diffusive reflection, absorption spectrum, solid phase spectroscopy.

Основное условие успешного применения спектроскопических методов для анализа неорганических и органических веществ — это идентичность или, по крайней мере, близость составов анализируемого материала и образцов сравнения, применяемых для градуировки. Поэтому при определении металлов применяют косвенные методы, но это увеличивает продолжительность, трудоемкость и погрешность анализа за счет потери летучих соединений металлов. Стандартные образцы для прямых спектроскопических методов могут быть получены путем отбора материала из природных веществ и специальными методами (выплавкой металлов и сплавов с дальнейшим диспергированием или механической и термической обработкой). Однако полученные таким образом образцы характеризуются неоднородностью и не являются представительными.

Перспективным спектроскопическим методом анализа твердых образцов является метод твердофазной спектроскопии. Методы твердофазной спектроскопии основываются на измерении: коэффициента диффузного отражения $F(R)$ — в спектроскопии диффузного отражения и оптического плотности A — в твердофазной спектроскопии. В этих методах в качестве образцов — излучателей используют, как правило, сорбированные комплексы органических реагентов с определяемым компонентом на инертном носителе. Применение образцов на основе сорбентов ограничено рядом характерных для них недостатков: неоднородность, способность реагировать с молекулами адсорбента и воды, изменение спектров отражения по сравнению со спектром свободных молекул [1–3].

Экстракты на основе легкоплавких органических веществ характеризуются гомогенностью распределения определяемого вещества и обеспечи-

вают близость составов образцов с известным содержанием вещества с составами анализируемых образцов спектроскопического определения элементов, позволяют исключить матричные эффекты. Полученная после экстракции застывшая компактная органическая фаза легко подвергается обработке прессованием или плавлением и дает возможность быстро получить образец-излучатель. Поэтому легкоплавкие экстрагенты могут быть применены в качестве образцов-излучателей для твердофазной спектроскопии [4, 5].

Систематическое исследование экстракции серебра и ряда сопутствующих ему элементов (медь, цинк, свинец) тиосемикарбазидом в расплаве стеариновой кислоты показало возможность селективного извлечения серебра. Представляло интерес изучить влияние этих элементов на его спектроскопическое определение. Поэтому целью работы являлась разработка селективного твердофазно-спектроскопического метода определения серебра в многокомпонентных объектах окружающей среды. В соответствии с целью исследования изучено влияние указанных выше элементов на определение содержания серебра методом твердофазной спектроскопии в твердых образцах.

Экспериментальная часть

Реагенты, аппаратура и техника эксперимента подробно описаны в предыдущей статье авторов [6].

Результаты и их обсуждение

С целью изучения влияния ряда сопутствующих элементов — меди, цинка, свинца — на аналитический сигнал серебра в твердых образцах проведено спектроскопическое исследование исходных реагентов и экстрактов изученных элементов и серебра [5], полученных в оптимальных условиях их количественного извлечения.

В спектрах поглощения и отражения стеариновой кислоты присутствует по 2 максимума в областях при 210, 300 и 210, 310 нм соответственно. Спектр поглощения тиосемикарбазида в расплаве стеариновой кислоты характеризуется наличием максимума при 280 нм, спектр отражения – при 290 нм.

В табл. 1 приведены спектральные характеристики экстрактов изученных элементов и серебра.

Таблица 1. Спектральные характеристики твердых экстрактов соединений серебра (I) и сопутствующих элементов с тиосемикарбазидом в расплаве стеариновой кислоты

Ион металла	$\lambda_{\text{абс.}}$, нм	$\lambda_{\text{отр.}}$, нм
Серебро (I)	430...600	394
Медь (II)	259 и 708	277 и 723
Цинк (II)	430	428
Свинец (II)	245	253

Таблица 2. Влияние меди (II) на степень экстракции R серебра (I), ($n=10$, $p=0,95$)

$pH_{\text{равн.}}$	R , %
Соотношение 1:1	
1,18	59,19±0,14
3,78	76,47±0,21
4,23	92,76±0,22
4,54	99,89±0,24
Соотношение 1:10	
1,20	62,15±0,15
3,80	77,51±0,21
4,19	93,67±0,22
4,56	99,86±0,24
Соотношение 1:12	
1,23	56,15±0,13
3,84	69,51±0,20
4,15	83,67±0,21
4,55	91,20±0,23

Анализ данных табл. 1 и спектральных характеристик исходных реагентов показал, что спектры экстрактов серебра (I) отличаются от спектров реагентов и твердых экстрактов ионов меди (II), цинка (II), свинца (II). Поэтому селективное спектроскопическое определение серебра в присутствии этих элементов возможно. Изучено влияние ионов меди (II), цинка (II), свинца (II) на спектроскопическое определение серебра при соотношениях серебро: металл – 1:1...1:10. Содержание серебра во всех случаях составляло 1,0 мг. Количество вводимого металла варьировали в интервале от 1,0 до 10,0 мг. Установлено, что в указанном интервале соотношений сопутствующий элемент не влияет на интенсивность и положение максимума в спектрах экстрактов серебра. Дальнейшее увеличение содержания ионов металла уменьшает степень экстракции и интенсивность максимумов. Напри-

мер, в спектрах диффузного отражения экстрактов, полученных после экстракции из водных растворов, содержащих серебро и медь в соотношениях: 1:1; 1:3; 1:10; 1:12, значения коэффициента диффузного отражения уменьшаются с 0,28 до 0,13, а степень экстракции с 99,89 до 91,20 % (табл. 2).

Аналогичные результаты получены для цинка и свинца. Степень экстракции для этих элементов при соотношении 1:12 составляет 89,10 и 85,23 % соответственно. В табл. 3 приведены характеристики спектров диффузного отражения образцов, полученных после экстракции из водных растворов, содержащих серебро и сопутствующие элементы в различных соотношениях.

Таблица 3. Влияние соотношений содержаний ионов серебра и сопутствующего элемента на положение максимумов спектров диффузного отражения

Соотношение	Длины волн максимумов спектров диффузного отражения, нм		
	Ag: Cu	Ag: Zn	Ag: Pb
1:1	392	395	394
1:3	392	393	393
1:5	394	396	396
1:7	396	396	398
1:10	395	397	396
1:12	398	399	398

Были проанализированы модельные смеси, содержащие в водном растворе одновременно серебро (I) и сопутствующие элементы в соотношениях 1:1; 1:3; 1:7. В спектрах диффузного отражения твердых экстрактов, полученных после экстракции, интенсивность спектральных линий с изменением соотношения элементов в водном растворе не понижается, положение максимума отражения в целом сохраняется, наблюдается лишь небольшой сдвиг (4...6 нм) в длинноволновую область.

Выводы

Разработан метод экстракционно-спектроскопического определения серебра в твердых экстрактах тиосемикарбазида в расплаве стеариновой кислоты.

Изучено влияние сопутствующих элементов на спектроскопическое определение серебра с тиосемикарбазидом в расплаве стеариновой кислоты.

На основе спектральных характеристик исходных реагентов и образцов, полученных экстракцией водного раствора, содержащего ионы серебра (I) и меди (II), цинка (II), свинца (II) в различных соотношениях, и анализа искусственных смесей, содержащих одновременно все изученные элементы, показано, что на спектроскопическое определение серебра (I) в твердых экстрактах ионы сопутствующих металлов до соотношений 1:10 не оказывают влияния.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Барбалат Ю.А., Иванов В.М., Поленова Т.В., Федорова Н.В. Сорбция комплекса пирокатехинового фиолетового с молибденом (VI) на анионите АВ-17хВ // Вестник МГУ. Сер. Химия. – 1998. – Т. 39. – № 3. – С. 121–128.
2. Иванов В.М., Ершова Н.И. Спектроскопия диффузного отражения иммобилизованных на силикагеле комплексов никеля с диметилглиоксимом и бензилдиоксимом // Вестник МГУ. Сер. Химия. – 1999. – Т. 40. – № 2. – С. 22–26.
3. Кузьмина Е.В., Хатунцева Л.Н., Апяри В.В., Дмитриенко С.Г. Сорбционно-фотометрическое определение 1-нафтиламина с использованием пенополиуретана и тетрафторбората 4-нитрофенилдиазония // Вестник МГУ. Сер. Химия. – 2007. – Т. 48. – № 2. – С. 101–105.
4. Марченко З. Фотометрическое определение элементов. – М.: Мир, 1971. – 341 с.
5. Тосмаганбетова К.С., Досмагамбетова С.С., Ташенов А.К. Экстракция серебра (I) расплавом смеси тиосемикарбазида и стеариновой кислоты // Вестник Карагандинского государственного университета. Сер. Химия. – 2009. – № 1 (53). – С. 83–89.
6. Тосмаганбетова К.С., Досмагамбетова С.С., Ташенов А.К. Влияние сопутствующих элементов на экстракцию серебра тиосемикарбазидом в расплаве стеариновой кислоты // Известия Томского политехнического университета. – 2012. – Т. 320. – № 3. – С. 67–69.

Поступила 05.07.2011 г.

УДК 661.721.41:544.478–03:544.18

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА СИНТЕЗА МЕТАНОЛА С ПОМОЩЬЮ КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИХ МЕТОДОВ РАСЧЕТА

А.В. Кравцов, Е.В. Попок, Е.М. Юрьев

Томский политехнический университет

E-mail: evgen-san@inbox.ru

Исследован механизм синтеза метанола на поверхности низкотемпературных цинк-медных катализаторов. С помощью квантово-химических методов рассчитаны скорости различных стадий механизма. Подтверждено, что лимитирующей стадией процесса является адсорбция водорода на поверхности. Рассчитана скорость реакции адсорбции водорода для низкотемпературных контактов, промотированных бором и цирконием. На основе полученных значений составлена моделирующая система процесса, проведена проверка данной системы на адекватность.

Ключевые слова:

Метанол, квантово-химические методы расчета, лимитирующая стадия, скорость реакции, математическое моделирование.

Key words:

Methanol, quantum-theory methods, limiting state, rate of chemical reaction, mathematic modelling.

Одним из основных продуктов на мировом рынке нефтехимических продуктов является метанол. Основная часть производимого в мире метилового спирта, около 60 %, отправляется на дальнейшую химическую переработку, разделяющуюся на 3 направления: производство формальдегида, кислот и метилтретбутилового эфира. Метанол используется также в качестве ингибитора гидратообразования при добыче и транспортировке нефти и газа. По оценке специалистов, дальнейший активный рост производства метанола будет вызван внедрением новых технологий, предполагающих использование метанола в качестве топлива для прямого сжигания, а также для изготовления топливных элементов [1].

В современной промышленности наиболее распространенным катализатором синтеза метанола является низкотемпературный оксидный цинк-медный контакт, где в качестве носителя используется γ -оксид алюминия. С термодинамической точки зрения и с учетом особенностей технологии и аппаратного оформления синтез метанола выгодно вести при температуре 220...280 °С и давлении 5...6 МПа.

Все большее количество исследований направляется на изучение влияния различных промоторов на эффективность катализаторов синтеза метанола. Основным направлением исследований является изучение механизма действия промотора на катализатор и влияние промотора на активность и селективность катализатора. Для низкотемпературных Zn-Cu-Al-контактов синтеза метанола в качестве промоторов чаще всего применяют такие вещества как B_2O_3 , $NaNO_3$, K_2O , MnO_2 , ZrO_2 , Pt и т. д. [2–4].

В современной литературе нет четкого представления о механизме синтеза метанола, а также о структуре активного центра катализатора. В работе [5] авторами исследовался механизм синтеза метанола, основанный на образовании положительно заряженного хемосорбированного комплекса при адсорбции CO на поверхности катализатора (рис. 1).

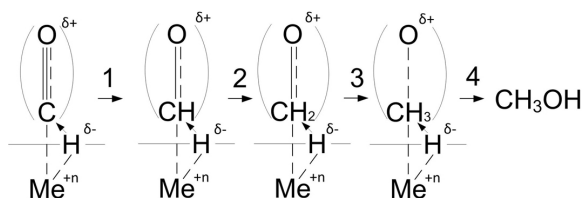


Рис. 1. Схема механизма синтеза метанола на поверхности катализатора

В настоящее время предложены различные механизмы каталитического синтеза метанола. В работе [6] проводилось исследование адсорбции CO на поверхности платиновых, железных и кобальтовых катализаторов. В этих исследованиях не ставился вопрос выбора активного центра катализатора, т. к. принималось, что адсорбция газов происходит на каждом атоме кристаллической решетки.

Вместе с тем в работе [5] исследовалась структура активного центра катализатора с помощью квантово-химических методов расчета. В ходе анализа было выявлено, что наиболее вероятной и энергетически выгодной структурой активного центра является трехатомный кластер с адсорбцией газов на атоме меди (рис. 2).

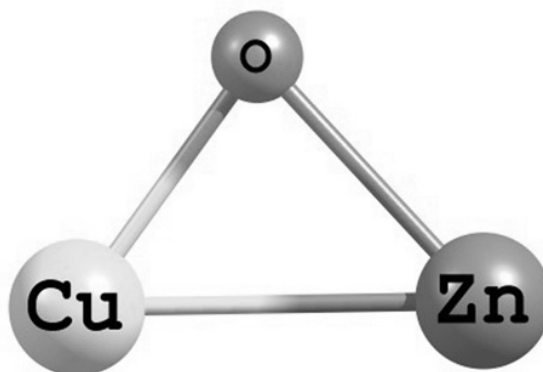


Рис. 2. Схема трехатомного активного центра катализатора синтеза метанола

Целью настоящего исследования был расчет термодинамических и кинетических параметров реакций, протекающих на поверхности низкотемпературных катализаторов синтеза метанола и их сравнение на основании рассчитанных параметров. В работе рассматривались различные типы катализаторов, в том числе и промотированные.

Для составления схем структур активных центров и адсорбированных на них соединений был выбран подтвержденный ранее трехатомный активный центр с адсорбцией газов на меди. В качестве метода расчета для данной работы был выбран метод DFT – Density Functional Study. Теоретическим приближением являлась модель B3LYP, теория функционала плотности Беке (B3), использующая электронную корреляцию Ли Янга и Пара (LYP). Данная модель подходит для расчетов гетерогенных систем и позволяет с достаточной точностью рассчитать необходимые энергетические параметры. Для более легких атомов базисом был избран набор 6-311G^{**}, для более тяжелых – DGDZVP, т. к. базис 6-311G^{**} не применим для атома циркония.

Согласно подтвержденному выше механизму синтеза метанола [5] была составлена схема процесса с учетом реакций, протекающих на поверхности катализатора:

1. [Me] + CO → [MeCO];
2. 2[Me] + H₂ → 2[MeH];
3. [MeH] + [MeCO] → [Me] + [MeCHO];
4. [MeCHO] + [MeH] → [MeCH₂O] + [Me];
5. [MeCH₂O] + [MeH] → [MeCH₃O] + [Me];
6. [MeCH₃O] + [MeH] → CH₃OH + [Me] + [Me],

где Me – активный центр катализатора.

На рис. 3 представлены оптимизированные структуры промежуточных соединений, образующиеся на поверхности низкотемпературного цинк-медь-алюминиевого катализатора, исходя из приведенной схемы превращения.

В ходе анализа рассчитанных частот колебаний атомов не было выявлено ни одной мнимой частоты, поэтому данные структуры не являются переходными и полученные термодинамические параметры можно использовать для дальнейших исследований. В табл. 1 приведены геометрические параметры адсорбированных поверхностных структур, где *r* – длина связи между атомами.

Как видно из результатов расчета, при насыщении водородом адсорбированной молекулы СО происходит удлинение связи активный центр – СО и приближение атома кислорода к поверхности катализатора, что обусловлено большой разницей зарядов атомов меди и кислорода. Это согласуется с современными теоретическими представлениями о механизме синтеза метанола и результатами лабораторных исследований [7].

Расчет термодинамических параметров процесса проводился с использованием теории абсолютных скоростей реакций, в соответствии с которой возможен расчет скоростей реакций на поверхности катализатора, также адсорбции СО и H₂. Известные соот-

ношения между термодинамическими функциями позволяют оценить константу скорости через изменение энтропии и энтальпии при образовании комплексов на поверхности катализатора [8]. Изменение энтропии системы в переходном состоянии определяет значение предэкспоненциального множителя:

$$k_0 = \chi \frac{kT}{h} e^{\frac{\Delta S^\ddagger}{R}},$$

где χ – трансмиссионный коэффициент или коэффициент прохождения (принимает значения от 0 до 1); *k* – константа Больцмана; *T* – температура; *h* – постоянная Планка, $\Delta S^\ddagger$ – изменение энтропии процесса.

Таблица 1. Геометрические параметры оптимизированных структур

Структура	Геометрические параметры
<i>a</i>	<i>r</i> (Cu-O)=1,67139 Å, <i>r</i> (O-Zn)=1,80156 Å, <i>r</i> (Cu-Zn)=2,20287 Å, ∠(O-Cu-Zn)=53,302°, ∠(Cu-Zn-O)=48,061°, ∠(Cu-O-Zn)=78,637°
<i>б</i>	<i>r</i> (Zn-O)=1,81831 Å, <i>r</i> (O-Cu)=1,83862 Å, <i>r</i> (Cu-H)=1,52533 Å, <i>r</i> (Zn-Cu)=2,94408 Å, ∠(H-Cu-O)=173,541°, ∠(Cu-O-Zn)=107,233°, ∠(O-Zn-Cu)=36,618°, ∠(O-Cu-Zn)=36,149°
<i>в</i>	<i>r</i> (Zn-O)=1,74340 Å, <i>r</i> (O-Cu)=1,80980 Å, <i>r</i> (Cu-Zn)=3,25488 Å, <i>r</i> (Cu-C)=1,85200 Å, <i>r</i> (C-O)=1,11950 Å, ∠(Zn-O-Cu)=132,699°, ∠(O-Cu-Zn)=23,181°, ∠(O-Zn-Cu)=24,119°, ∠(O-Cu-C)=174,269°, ∠(Cu-C-O)=179,746°
<i>г</i>	<i>r</i> (Zn-O)=1,74287 Å, <i>r</i> (O-Cu)=1,82993 Å, <i>r</i> (Cu-C)=1,93534 Å, <i>r</i> (C-O)=1,17807 Å, <i>r</i> (C-H)=1,11605 Å, <i>r</i> (Cu-Zn)=3,30166 Å, ∠(Cu-Zn-O)=23,050°, ∠(Zn-O-Cu)=135,056°, ∠(O-Cu-Zn)=21,895°, ∠(C-Cu-O)=169,792°, ∠(Cu-C-H)=118,441°, ∠(Cu-C-O)=119,404°
<i>д</i>	<i>r</i> (Zn-O)=1,75999 Å, <i>r</i> (O-Cu)=1,79209 Å, <i>r</i> (Zn-Cu)=3,14117 Å, <i>r</i> (Cu-C)=2,90845 Å, <i>r</i> (C-O)=1,22044 Å, <i>r</i> (C-H)=1,09361 Å, <i>r</i> (C-H)=1,09464 Å, ∠(Cu-Zn-O)=28,107°, ∠(Zn-O-Cu)=124,333°, ∠(O-Cu-Zn)=27,560°, ∠(O-Cu-C)=156,943°, ∠(Cu-C-O)=25,939°, ∠(Cu-C-H)=144,933°, ∠(Cu-C-H)=96,006°
<i>е</i>	<i>r</i> (Zn-O)=1,75565 Å, <i>r</i> (O-Cu)=1,78742 Å, <i>r</i> (Zn-Cu)=3,24653 Å, <i>r</i> (Cu-O)=1,76911 Å, <i>r</i> (O-C)=1,39462 Å, <i>r</i> (C-H)=1,09750 Å, <i>r</i> (C-H)=1,09747 Å, <i>r</i> (C-H)=1,08839 Å, ∠(Zn-O-Cu)=132,782°, ∠(O-Cu-Zn)=23,385°, ∠(Cu-Zn-O)=23,834°, ∠(Zn-Cu-C)=147,393°, ∠(Cu-C-O)=24,015°, ∠(Cu-C-H)=119,330°, ∠(Cu-C-H)=119,302°, ∠(Cu-C-H)=89,852°

Для сравнения скоростей реакций при добавлении в катализатор различных промоторов для всех исследуемых катализаторов принималось, что $\chi=1$

В табл. 2 приведены рассчитанные значения энтропии переходного состояния для каждой из стадий и значения энергии активации, рассчитанные ранее коллективом авторов [9].

На основании промышленных данных о составе сырья и условиях процесса, были рассчитаны скорости реакций с использованием уравнения Аррениуса.

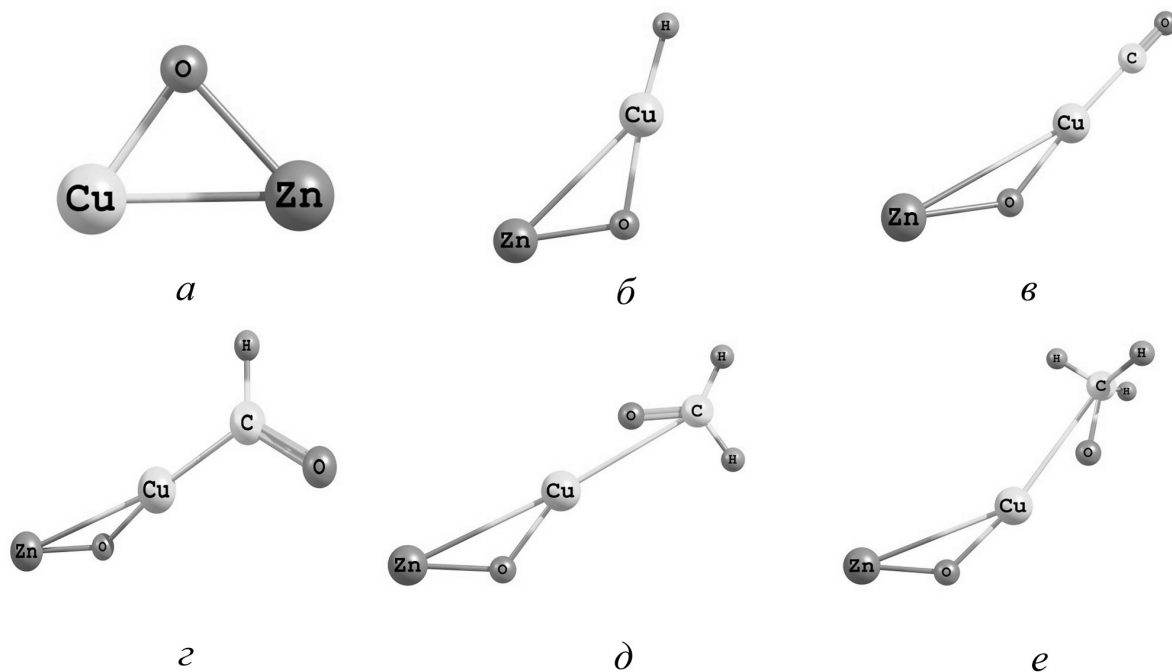


Рис. 3. Схемы оптимизированных структур для расчета термодинамических параметров: а) активный центр катализатора; б, в) центр катализатора с адсорбированными CO и H_2 ; г) центр катализатора с адсорбированной молекулой CO ; г-е) промежуточные структуры взаимодействия адсорбированных веществ

Для наглядного сравнения скоростей реакций за единицу отсчета было принято значение константы скорости реакции адсорбции водорода (реакция 2)) на поверхности катализатора, значения остальных констант приведены относительно данного значения.

Таблица 2. Значение энтропий переходного состояния и констант скоростей для реакций синтеза метанола на поверхности катализатора при 543 K

Номер реакции	ΔS , Дж/(моль·K)	Энергия активации, кДж/моль	Константа скорости, отн. ед.
1	-107,77	104	1,92
2	-80,05	122	1
3	-6,27	75	$2,39 \cdot 10^8$
4	2,98	75	$7,28 \cdot 10^8$
5	1,77	75	$6,3 \cdot 10^8$
6	98,36	61	$1,57 \cdot 10^8$

Из полученных результатов можно сделать вывод, что лимитирующей стадией процесса синтеза метанола является адсорбция водорода на поверхности катализатора. Значение константы скорости для данной реакции меньше значения константы скорости для реакции адсорбции CO в два раза. Скорость взаимодействия адсорбированных структур между собой на 8 порядков больше скорости адсорбции газов. Это обусловлено образованием металл-гидридных структур и изменением заряда атома водорода. Этот результат согласуется с работами [3, 7], в которых также в качестве лимитирующей стадии процесса рассматривается адсорбция водорода.

В связи с тем, что механизм синтеза метанола состоит из ряда последовательных реакций, скорость процесса определяется его самой медленной стадией, в данном случае адсорбцией водорода. Следовательно, для сравнения производительности различных катализаторов целесообразно проводить анализ только лимитирующих стадий и только для них проводить квантово-химические расчеты. В работах [2, 3] показано, что при промотировании катализаторов синтеза метанола скорости реакций адсорбции H_2 и CO увеличиваются соразмерно, поэтому достаточным является изучение адсорбции водорода.

На основе полученных значений была составлена математическая модель реактора процесса синтеза метанола. В качестве кинетической модели как наиболее подходящая и полная была выбрана модель, приведенная в работе [3].

На основании кинетических зависимостей [3] и полученных с помощью квантово-химических расчетов термодинамических и кинетических параметров составлена моделирующая система, реализованная в виде компьютерной программы.

Математическая модель процесса включает в себя помимо кинетической модели гидродинамическую модель реактора. Для реактора, работающего в режиме идеального вытеснения, модель в стационарном виде будет представлять систему уравнений:

$$\begin{cases} u \frac{dC_i}{dl} = \sum_{j=1}^m (\pm R_j) \\ u \rho c_p \frac{dT}{dl} = \sum_{j=1}^m (\pm R_j Q_j) \end{cases},$$

Таблица 3. Результаты поверочных расчетов (концентрации веществ в мол. %)

Технологический поток		CO	CO ₂	H ₂	CH ₄	N ₂	CH ₃ OH	H ₂ O
Пром. данные	Вход на 1 слой	3,069	2,000	82,483	10,967	0,917	0,475	0,077
	Выход с 1 слоя	1,695	1,298	80,879	11,474	0,959	2,807	0,875
Моделирующий расчет	Вход на 2 слой	2,083	1,496	81,332	11,331	0,947	2,148	0,650
	Выход со 2 слоя	1,065	1,127	80,361	11,669	0,975	3,705	1,083
	Вход на 3 слой	1,569	1,346	80,894	11,493	0,960	2,893	0,830
	Выход с 3 слоя	0,543	0,908	79,821	11,851	0,990	4,538	1,336
	Вход на 4 слой	1,076	1,138	80,382	11,665	0,975	3,681	1,070
	Выход с 4 слоя	0,321	0,724	79,461	11,950	0,999	4,994	1,538
Пром. данные	Выход с 4 слоя	0,410	0,706	79,472	11,932	0,998	4,898	1,565

где i и j – порядковый номер компонента и реакции; m – общее количество реакций в схеме превращения; C – мольная концентрация; u – линейная скорость; l – координата реакционной зоны; ρ и c_p – плотность и теплоемкость реакционной смеси; Q – тепловой эффект реакции.

С использованием промышленных данных с установки синтеза метанола М-750 ООО «Сибментахим», г. Томск, рис. 4, проведена проверка данной модели на адекватность, табл. 3.

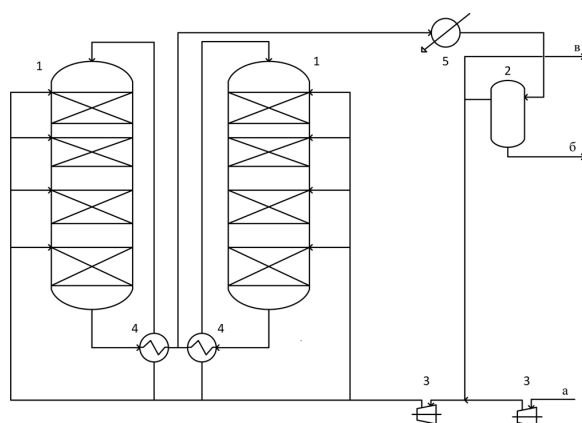


Рис. 4. Принципиальная схема установки М-750. 1) реактор синтеза; 2) сепаратор; 3) компрессор; 4) рекуперационный теплообменник; 5) воздушный холодильник; а) свежий синтез-газ на установку; б) метанол-сырец; в) газ на продувку форсунок печей

Как можно видеть из полученных результатов, разработанная моделирующая система достаточно точно прогнозирует выход целевого продукта синтеза и остаточные концентрации реагентов, что позволяет говорить об ее адекватности.

С помощью моделирующей системы можно оценить эффективность модернизации технологической схемы производства, а именно организацию вывода газо-продуктовой смеси после некоторых полок реактора для удаления образующегося метанола с помощью сепарирования или горячего адсорбирования [10], введения в схему реактора предварительного катализа, увеличения количества реакторов и т. д. Изменение технологической схемы позволит увеличить выход целевого продукта и, в конечном итоге, повысить эффективность производства.

Дальнейшие расчеты были направлены на исследование процесса адсорбции водорода на поверхности промотированных низкотемпературных катализаторов синтеза метанола. В качестве промоторов для данных катализаторов чаще всего используют такие металлы как цирконий, бор, марганец, платину, палладий и т. д. Применение таких металлов как платина и палладий экономически проблематично, так как резко увеличивается стоимость катализатора. Наибольшее распространение получили циркониевые промоторы Zn-Cu-катализаторов. Лабораторные исследования образцов цирконийсодержащих катализаторов показали их достаточно высокую активность и стабильность [7].

Для квантово-химических расчетов были избраны наиболее распространенные и упоминаемые в литературе каталитические системы, основанные на стандартных цинк-медь-алюминиевых контактах с добавлением циркония и бора. Исходя из указанных выше представлений о механизме синтеза и активных центрах катализатора, были предложены следующие структуры активных центров, рис. 5, оптимизированные расчетные структуры.

Геометрические параметры приведенных на рис. 5 структур указаны в табл. 4.

Таблица 4. Геометрические параметры активных центров промотированных катализаторов

Структура	Геометрические параметры
a	$r(\text{Cu}_1-\text{O}_1)=1,89897 \text{ \AA}$, $r(\text{O}_1-\text{B})=1,35254 \text{ \AA}$, $r(\text{B}-\text{O}_2)=1,35192 \text{ \AA}$, $r(\text{O}_2-\text{Cu}_2)=1,89931 \text{ \AA}$, $r(\text{Cu}_2-\text{O}_3)=1,98744 \text{ \AA}$, $r(\text{O}_3-\text{Cu}_1)=1,98405 \text{ \AA}$, $\angle(\text{Cu}_1-\text{O}_1-\text{B})=89,164^\circ$, $\angle(\text{O}_1-\text{B}-\text{O}_2)=132,993^\circ$, $\angle(\text{B}-\text{O}_2-\text{Cu}_2)=89,214^\circ$, $\angle(\text{O}_2-\text{Cu}_2-\text{O}_3)=73,836^\circ$, $\angle(\text{Cu}_2-\text{O}_3-\text{Cu}_1)=166,878^\circ$, $\angle(\text{O}_3-\text{Cu}_1-\text{O}_2)=73,901^\circ$
б	$r(\text{O}_2-\text{Cu}_1)=1,94821 \text{ \AA}$, $r(\text{Cu}_1-\text{O}_1)=2,22090 \text{ \AA}$, $r(\text{O}_1-\text{Cu}_2)=2,22230 \text{ \AA}$, $r(\text{Cu}_2-\text{O}_3)=1,94840 \text{ \AA}$, $r(\text{O}_3-\text{Zr})=1,96648 \text{ \AA}$, $r(\text{Zr}-\text{O}_2)=1,96649 \text{ \AA}$, $\angle(\text{O}_2-\text{Cu}_1-\text{O}_1)=94,368^\circ$, $\angle(\text{Cu}_1-\text{O}_1-\text{Cu}_2)=155,974^\circ$, $\angle(\text{O}_1-\text{Cu}_2-\text{O}_3)=94,324^\circ$, $\angle(\text{Cu}_2-\text{O}_3-\text{Zr})=84,294^\circ$, $\angle(\text{O}_3-\text{Zr}-\text{O}_2)=153,218^\circ$, $\angle(\text{Zr}-\text{O}_2-\text{Cu}_1)=84,258^\circ$
в	$r(\text{O}_1-\text{Zn})=1,78172 \text{ \AA}$, $r(\text{Zn}-\text{O}_2)=1,94228 \text{ \AA}$, $r(\text{O}_2-\text{B})=1,28755 \text{ \AA}$, $r(\text{B}-\text{O}_3)=1,25200 \text{ \AA}$, $r(\text{O}_3-\text{Cu})=2,08255 \text{ \AA}$, $r(\text{Cu}-\text{O}_1)=1,87981 \text{ \AA}$, $\angle(\text{O}_1-\text{Zn}-\text{O}_2)=136,000^\circ$, $\angle(\text{O}_2-\text{B}-\text{O}_3)=172,575^\circ$, $\angle(\text{B}-\text{O}_3-\text{Cu})=89,245^\circ$, $\angle(\text{O}_3-\text{Cu}-\text{O}_1)=135,864^\circ$, $\angle(\text{Zn}-\text{O}_2-\text{B})=98,542^\circ$, $\angle(\text{Cu}-\text{O}_1-\text{Zn})=87,774^\circ$

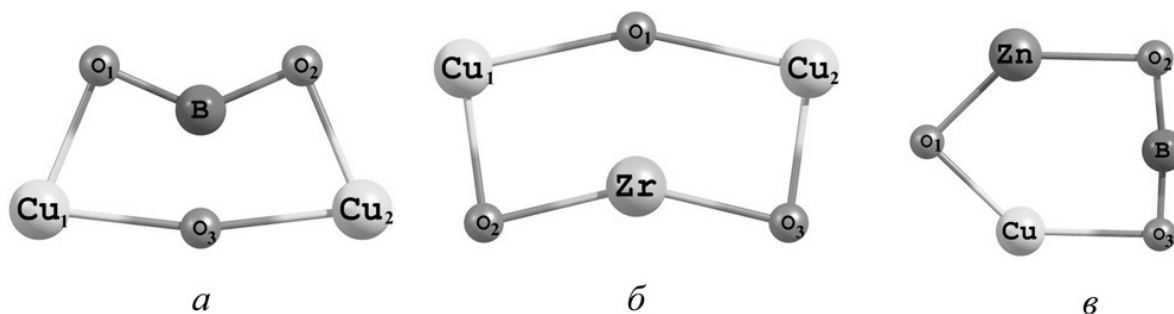


Рис. 5. Схемы активных центров промотированных катализаторов

Таблица 5. Геометрические параметры активных центров с адсорбированным атомом водорода

Структура	Геометрические параметры
a	$r(\text{H}-\text{Cu}_1)=1,48882 \text{ \AA}$, $r(\text{Cu}_1-\text{O}_1)=1,90874 \text{ \AA}$, $r(\text{O}_1-\text{Cu}_2)=2,00494 \text{ \AA}$, $r(\text{Cu}_2-\text{O}_3)=1,88452 \text{ \AA}$, $r(\text{O}_3-\text{B})=1,34506 \text{ \AA}$, $r(\text{B}-\text{O}_2)=1,33867 \text{ \AA}$, $r(\text{O}_2-\text{Cu}_1)=1,87606 \text{ \AA}$, $\angle(\text{H}-\text{Cu}_1-\text{O}_1)=102,420^\circ$, $\angle(\text{Cu}_1-\text{O}_1-\text{Cu}_2)=169,444^\circ$, $\angle(\text{O}_1-\text{Cu}_2-\text{O}_3)=72,942^\circ$, $\angle(\text{Cu}_2-\text{O}_3-\text{B})=91,261^\circ$, $\angle(\text{O}_3-\text{B}-\text{O}_2)=137,845^\circ$, $\angle(\text{B}-\text{O}_2-\text{Cu}_1)=90,065^\circ$, $\angle(\text{O}_2-\text{Cu}_1-\text{O}_1)=74,134^\circ$, $\angle(\text{O}_2-\text{Cu}_1-\text{H})=176,554^\circ$
б	$r(\text{H}-\text{Cu}_1)=1,49957 \text{ \AA}$, $r(\text{Cu}_1-\text{O}_1)=2,05317 \text{ \AA}$, $r(\text{O}_1-\text{Cu}_2)=2,04599 \text{ \AA}$, $r(\text{Cu}_2-\text{O}_3)=1,97913 \text{ \AA}$, $r(\text{O}_3-\text{Zr})=1,91033 \text{ \AA}$, $r(\text{Zr}-\text{O}_2)=1,89561 \text{ \AA}$, $r(\text{O}_2-\text{Cu}_1)=1,97619 \text{ \AA}$, $\angle(\text{H}-\text{Cu}_1-\text{O}_1)=102,404^\circ$, $\angle(\text{Cu}_1-\text{O}_1-\text{Cu}_2)=110,577^\circ$, $\angle(\text{O}_1-\text{Cu}_2-\text{O}_3)=94,599^\circ$, $\angle(\text{Cu}_2-\text{O}_3-\text{Zr})=85,735^\circ$, $\angle(\text{O}_3-\text{Zr}-\text{O}_2)=112,961^\circ$, $\angle(\text{Zr}-\text{O}_2-\text{Cu}_1)=93,635^\circ$, $\angle(\text{O}_2-\text{Cu}_1-\text{O}_1)=87,335^\circ$, $\angle(\text{O}_2-\text{Cu}_1-\text{H})=169,832^\circ$
в	$r(\text{H}-\text{Cu})=1,49958 \text{ \AA}$, $r(\text{Cu}-\text{O}_1)=1,49958 \text{ \AA}$, $r(\text{O}_1-\text{Zn})=1,76972 \text{ \AA}$, $r(\text{Zn}-\text{O}_3)=1,93298 \text{ \AA}$, $r(\text{O}_3-\text{B})=1,28359 \text{ \AA}$, $r(\text{B}-\text{O}_2)=1,24550 \text{ \AA}$, $r(\text{O}_2-\text{Cu})=2,13377 \text{ \AA}$, $\angle(\text{H}-\text{Cu}-\text{O}_1)=100,076^\circ$, $\angle(\text{Cu}-\text{O}_1-\text{Zn})=105,365^\circ$, $\angle(\text{O}_1-\text{Zn}-\text{O}_3)=132,609^\circ$, $\angle(\text{Zn}-\text{O}_3-\text{B})=95,364^\circ$, $\angle(\text{O}_3-\text{B}-\text{O}_2)=167,834^\circ$, $\angle(\text{B}-\text{O}_2-\text{Cu})=107,547^\circ$, $\angle(\text{O}_2-\text{Cu}-\text{O}_1)=111,283^\circ$, $\angle(\text{O}_2-\text{Cu}-\text{H})=148,641^\circ$

Для расчета активных центров на основе бора использовался базис 6-311G**, для циркониевых – базис DGDZVP, так как цирконий не входит в число элементов, для которых применим базис 6-311G**. При анализе частот колебаний атомов не было выявлено ни одной мнимой частоты коле-

баний, что говорит о том, что данные структуры не являются переходными состояниями, и результаты расчетов можно использовать для дальнейшего анализа.

Расчет активных центров с адсорбированным водородом проводился при тех же условиях и с применением такой же модели расчета, что и в предыдущем случае. Анализ частот не показал наличия мнимых частот колебаний. Оптимизированные структуры активных центров приведены на рис. 6, геометрические параметры – в табл. 5.

Для сравнения скоростей адсорбции водорода на различных катализаторах синтеза метанола значение скорости адсорбции на непромотированном контакте было принято за единицу отсчета, значения остальных скоростей приведены относительно его.

Таблица 6. Константы скоростей адсорбции водорода на различных активных центрах катализаторов синтеза метанола

Вид активного центра	Константа скорости лимитирующей стадии, отн. ед.
ZnCuO (рис. 3)	1,00
Cu_2BO_3 (рис. 5, а)	0,02
Cu_2ZrO_3 (рис. 5, б)	8,32
CuZnBO_3 (рис. 5, в)	17,68

Из приведенных результатов видно, что промотированный бором цинк-медь-алюминиевый катализатор, в активный центр которого входят и цинк, и бор, обладает большей скоростью по целевой ре-

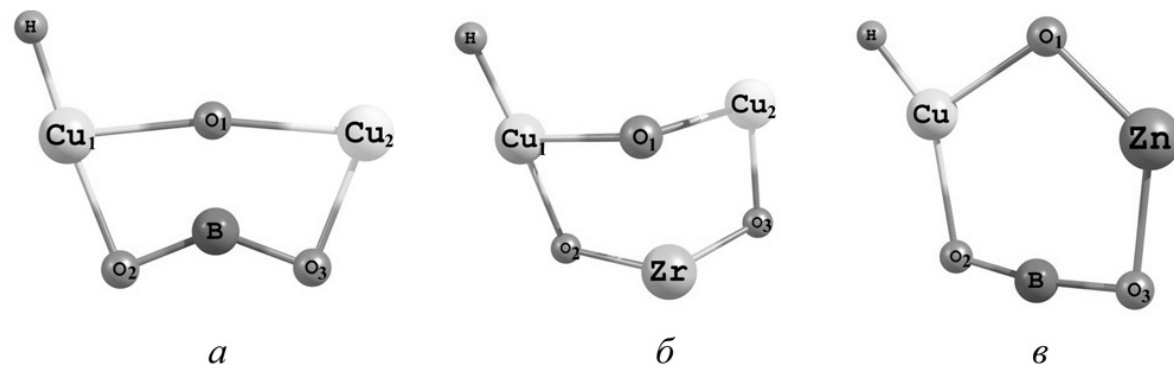


Рис. 6. Схемы структур активных центров с адсорбированным атомом водорода

акции. Более чем в два раза меньше скорость целевой реакции у катализатора промотированного цирконием, но данный катализатор более распространен в связи с его большей термической устойчивостью. Добавление промотора в общем случае (кроме вытеснения атома цинка бором из активного центра), приводит к увеличению скорости целевой реакции не менее чем на один порядок. Лабораторные испытания этих катализаторов не показывают таких результатов в связи с тем, что сохранить высокую активность и стабильность для промотированных катализаторов крайне сложно, поэтому на промышленных установках данные контакты пока не применяются [3, 7].

Полученные результаты можно использовать для тестирования промотированных катализаторов на существующих математических моделях, приведенных в работах [3, 7, 9]. Использование приведенной в данной работе моделирующей системы позволяет тестировать различные типы катализаторов применимо к реально действующим промышленным производствам. Это позволит прогнозировать работу данных катализаторов еще до их промышленного внедрения. Также данная моделирующая система позволяет оценить эффективность модернизации технологической схемы.

С помощью моделей с рассчитанными кинетическими параметрами можно прогнозировать выход целевого продукта, перепад температуры по слою, оценить требуемый объем катализатора. Все эти расчеты позволят сохранить активность катализатора на протяжении всего срока службы. Высокая активность катализатора на поздних этапах его эксплуатации позволит не только увеличить выход конечного продукта, но и уменьшить

нагрузку на печи конверсии природного газа, что приведет к уменьшению себестоимости производимого метанола.

Выводы

С помощью квантово-химических методов расчета проведено подробное исследование механизма синтеза метанола, основанного на образовании положительно заряженного хемосорбированного комплекса. Исследованы основные стадии механизма, выявлена лимитирующая стадия процесса — адсорбция H_2 на поверхности катализатора, скорость которой в 2 раза меньше скорости адсорбции CO .

Показано, что наиболее перспективным промотором для низкотемпературного катализатора синтеза метанола среди исследованных является цирконий. Несмотря на то, что введение бора в структуру активного центра значительно ускоряет скорость реакции адсорбции водорода, катализаторы, промотированные цирконием более стабильны и устойчивы к действию высоких температур.

Полученные результаты согласуются с современными представлениями о механизме синтеза метанола. Исследование общего влияния внедрения промоторов в структуру активного центра катализатора показало увеличение скорости целевой реакции при промотировании цинк-медь-алюминиевого катализатора синтеза метанола.

Составлена моделирующая система, способная прогнозировать работу промышленных установок синтеза метанола и позволяющая оценить эффективность различных модернизаций технологической схемы синтеза. Проверка данной системы на адекватность показала удовлетворительные результаты.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Метанпроцесс. Рынок метанола. 2011. URL: www.methanol.ru/files/methanol_market.pdf (дата обращения: 09.11.2011).
2. Lee K.H., Lee J.S. Effects of catalyst composition on methanol synthesis from CO_2/H_2 // Korean J. of Chem. Eng. — 1995. — V. 12. — № 4. — P. 460–465.
3. Lim H-W., Jun H.J., Park M-J. Optimization of methanol synthesis reaction on $Cu/ZnO/Al_2O_3/ZrO_2$ catalyst using genetic algorithm: maximization of the synergetic effect by the optimal CO_2 fraction // Korean J. of Chem. Eng. — 2010. — V. 27. — № 6. — P. 1760–1767.
4. Hye-Won Lim, Myung-June Park, Suk-Hwan Kang, Ho-Jeong Chae, Jong Wook Bae, Ki-Won Jun. Modeling of the kinetics for methanol synthesis using $Cu/ZnO/Al_2O_3/ZrO_2$ catalyst: influence of carbon dioxide during hydrogenation // Ind. Eng. Chem. Res. — 2009. — V. 23. — № 48. — P. 10448–10455.
5. Кравцов А.В., Попок Е.В., Юрьев Е.М. Изучение механизма превращения CO на $Zn-Cu-Al$ -катализаторе с помощью квантово-химических методов расчетов // Известия Томского политехнического университета. — 2011. — Т. 318. — № 3. — С. 69–72.
6. Monterio R.S., Paes L.W.C. Modeling the adsorption of CO on small Pt, Fe and Co clusters for the Fisher-Tropsch Synthesis // J. Clust. Sci. — 2008. — V. 19. — P. 601–614.
7. Weigel J., Koeppe R., Baiker A. Surface species in CO and CO_2 hydrogenation over copper/zirconia: on the methanol synthesis mechanism // Langmuir. — 1996. — № 12. — P. 5319–5329.
8. Киперман Л.С. Основы химической кинетики в гетерогенном катализе. — М.: Химия, 1979. — 352 с.
9. Cheng J., Hu P., Ellis P. Some understanding of Fischer-Tropsch synthesis from Density Functional theory calculations // Top Catal. — 2010. — V. 53. — P. 326–337.
10. Westerterp K.R., Kuczyński M., Kamphuis C.H.M. Synthesis of methanol in a reactor system with interstage product removal // Ind. Eng. Chem. Res. — 1989. — V. 28. — № 6. — P. 763–771.

Поступила 23.11.2011 г.

АНАЛИЗ ПОЛИСТАЦИОНАРНОСТИ ПРОЦЕССОВ ФРАКЦИОНИРОВАНИЯ НЕФТИ И НЕФТЕПРОДУКТОВ

М.А. Самборская, А.В. Кравцов, А.В. Вольф

Томский политехнический университет

E-mail: a_wolf@sibmail.com

Анализ множественности стационарных состояний – один из ключевых этапов проектирования химико-технологических процессов и разработки алгоритмов управления. Разработан метод анализа множественности стационарных состояний, основанный на математических моделях процессов разделения. Предложенный алгоритм преобразования модели с целью получения аналитических зависимостей выходных переменных от проектных, конструктивных и управляющих параметров позволяет анализировать полистационарность входа-выхода, обусловленную различными факторами. Выполнен анализ множественности входа установки фракционирования нефти. Показано существование одинаковых концентраций компонентов при различных значениях параметров. Даны рекомендации по выбору ключевых компонентов и областей технологических параметров, что позволяет повысить эффективность проектных расчетов.

Ключевые слова:

Математическое моделирование, многокомпонентные смеси, ректификация, множественность стационарных состояний.

Key words:

Mathematic modeling, multi component mixtures, distillation, steady-state multiplicity.

На долю процессов разделения в современной нефтепереработке и нефтехимии приходится более 80 % энергетических затрат, поэтому для повышения эффективности производства приоритетными становятся проблемы оптимального проектирования и управления.

Ректификационные системы в нефтепереработке и, в частности, установки фракционирования нефти являются сложными технологическими системами с нелинейной динамикой, обусловленной многокомпонентностью разделяемой смеси, неидеальностью паро-жидкостного равновесия и сложной структурой технологической схемы, которая может включать колонны префракционирования, боковые погоны, множественность мест ввода питания, последовательности интегрированных колонн.

Массообменные процессы потенциально опасны в силу их широкого распространения в крупнотоннажных производствах, наличия легковоспламеняемых потоков, работы под повышенным или пониженным давлением, большой разницы в температурах кипения компонентов и т. п. [1]. Устойчивая работа таких систем – основное условие, которое должно соблюдаться для того, чтобы эксплуатация была надежной, экологически безопасной и в идеале – безаварийной.

Начальным этапом анализа является определение количества и типа стационарных состояний системы. Наличие множественности стационарных состояний (МСС) множественности стационарных состояний в ректификационных процессах может возникать по различным причинам, основные из которых рассмотрены в [2–5].

Различают множественность выхода – ситуацию, когда одному набору входных параметров соответствует множество наборов выходных, и множественность входа – наличие нескольких наборов входных параметров, которым соответствует один

набор выходных. Отмечается, что для оптимального проектирования и управления более критичен второй тип множественности. В проектных расчетах обычно задаются составами конечных продуктов разделения для бинарных и трехкомпонентных смесей, а для многокомпонентных смесей задают концентрации или мольные расходы ключевых компонентов. Основное требование к ключевым компонентам – их содержание в продуктах разделения в ощутимых количествах [6].

Подходы к выявлению областей существования МСС основаны на итерационном решении уравнений паро-жидкостного равновесия, материального и энергетического баланса процессов для стационарного режима во всей области изменения технологических и конструктивных параметров. Различия заключаются в схемах и методах итерационных расчетов. Однако при таком подходе можно либо ошибиться в выборе области для исследования, либо не обнаружить некоторые стационарные состояния, и, в любом случае, не получить ясного представления о поведении исследуемой функции.

Для преодоления указанных ограничений в литературе предлагаются различные методы: описание с помощью нелинейных волн, использование метода гомотопии и т. п. [7, 8]. Все эти методы требуют достаточно сложных вычислений, кроме того не гарантируют нахождения всех решений [9].

Подходы, основанные на расчете предельных режимов разделения [10] или равновесных процессов испарения и конденсации [11], успешно используют для нахождения начальных приближений и выполнения поверочных расчетов, но не учитывают конструктивные особенности аппаратов.

Цель данной работы – разработка метода анализа МСС, основанного на строгой математической модели и пригодного по адекватности и затратам расчетного времени для выполнения проект-

ных расчетов и разработки систем управления ректификационными установками.

Предложен алгоритм преобразования математической модели процесса, позволяющий получить аналитические выражения выходных переменных через проектные, конструктивные и управляющие параметры. Алгоритм позволяет найти МСС входа-выхода, порожденные различными причинами, и рассчитывать реакцию системы на возмущения.

Для исследования МСС выбраны колонны разделения многокомпонентных смесей, в частности, фракционирования нефти. Фракционирование является энергоемким процессом и вносит существенный вклад в образование отходов нефтеперерабатывающих производств [12], поэтому оптимальное проектирование технологических схем установок фракционирования позволит повысить ресурсоэффективность производства.

Математическая модель фракционирования нефти состоит из уравнений материального и теплового балансов, фазового равновесия, гидродинамики потоков для стационарного режима. Уравнения записаны для каждого компонента C -компонентной смеси на каждой тарелке (C – число компонентов). В качестве компонентов в модели фракционирования нефти выступают фракции с узкими интервалами выкипания углеводородов, физико-химическими характеристиками которых являются средние молекулярные массы, температуры кипения, плотности, вязкости и так далее.

При итерационном расчете для n тарелок и C компонентов получается система из $(C-1)n$ уравнений. С целью сокращения размерности системы и количества итерационных процедур выполнены следующие преобразования уравнений модели:

- состав паровой фазы y_j выражен через состав жидкой x_j с использованием уравнений фазового равновесия $y_j = k_j x_j$, где k_j – константа фазового равновесия компонента j , которая является функцией температуры и давления и не зависит от состава;
- мольные доли компонентов на любой n -й тарелке (рис. 1) выражены через проектные переменные: расход флегмы (пара) и дистиллята (куба); расход дистиллята и нагрузку конденсатора (кипятильника); факторы поглощения и отпарки.

Выполненные преобразования позволили уменьшить время и повысить точность счета.

Для фракционирования нефти используют колонны без кипятильника с парциальным конденсатором (рис. 1). При составлении модели были приняты постоянные средние по колонне константы фазового равновесия и расходы жидкости и пара, что является обычной практикой моделирования процессов фракционирования нефти. При составлении уравнения теплового баланса было принято допущение, что теплоемкости паро- и жидкостных потоков в колонне постоянны.

Итоговые уравнения для расчёта составов на тарелках колонны, записанные в различных вариан-

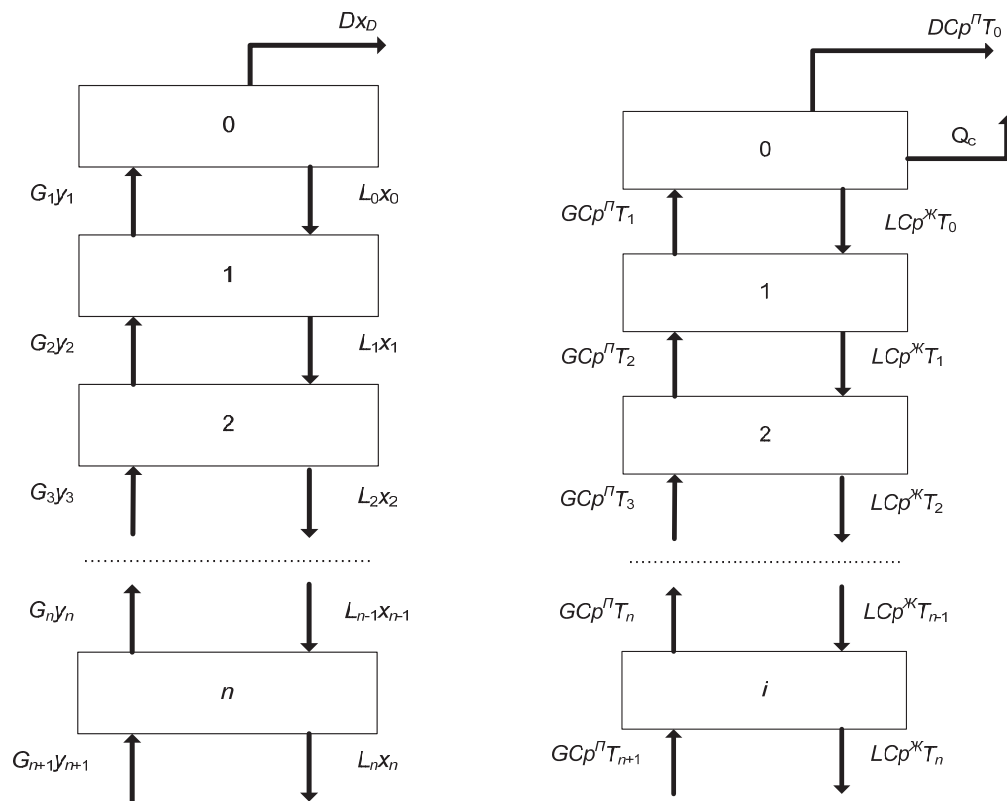


Рис. 1. Схема потоков колонны фракционирования

тах для следующих типов конденсаторов, представлены ниже.

1. Через расходы жидкости и пара:

- полного:

$$x_{j,n+1} = x_{j,D} \frac{D}{Gk_j} \left(\sum_{i=0}^n \left(\frac{L}{Gk_j} \right)^i \right) + \left(\frac{L}{Gk_j} \right)^{n+1} x_{j,D}; \quad (1)$$

- парциального:

$$x_{j,n+1} = x_{j,D} \frac{D}{G} \left(\sum_{i=0}^n \left(\frac{L}{Gk_j} \right)^i \right) + \left(\frac{L}{Gk_j} \right)^{n+1} x_{j,D}. \quad (2)$$

2. Через тепловую нагрузку конденсатора:

- полного:

$$Q_c \approx G \Delta H_{cond};$$

$$x_{j,n+1} = x_{j,D} \frac{D \Delta H_{cond}}{k_j Q_c} \left(\sum_{i=0}^n \left(\frac{1}{k_j} - \frac{D \Delta H_{cond}}{k_j Q_c} \right)^i \right) + \left(\frac{1}{k_j} - \frac{D \Delta H_{cond}}{k_j Q_c} \right)^{n+1} x_{j,D}; \quad (3)$$

- парциального:

$$Q_c \approx L \Delta H_{cond};$$

$$x_{j,n+1} = x_{j,D} \frac{D \Delta H_{cond}}{(D \Delta H_{cond} + Q_c)} \left(\sum_{i=0}^n \left(\frac{1}{k_j} - \frac{D \Delta H_{cond}}{k_j Q_c} \right)^i \right) + \left(\frac{1}{k_j} - \frac{D \Delta H_{cond}}{k_j Q_c} \right)^{n+1} x_{j,D}. \quad (4)$$

3. Через флегмовое число:

- полного:

$$x_{j,n+1} = x_{j,D} \frac{1}{k_j (R+1)} \left(\sum_{i=0}^n \left(\frac{R}{k_j (R+1)} \right)^i \right) + \left(\frac{R}{k_j (R+1)} \right)^{n+1} x_{j,D}; \quad (5)$$

- парциального:

$$x_{j,n+1} = x_{j,D} \frac{1}{(R+1)} \left(\sum_{i=0}^n \left(\frac{R}{k_j (R+1)} \right)^i \right) + \left(\frac{R}{k_j (R+1)} \right)^{n+1} x_{j,D}. \quad (6)$$

4. Через факторы поглощения (расходы жидкости и пара на тарелках):

- полного:

$$x_{j,n+1} = x_{j,D} \left(\frac{1}{k_j} - A_j \right) \left(\sum_{i=0}^n (A_j)^i \right) + (A_j)^{n+1} x_{j,D}; \quad (7)$$

- парциального:

$$x_{j,n+1} = x_{j,D} \left(1 - \frac{A_j}{k_j} \right) \left(\sum_{i=0}^n (A_j)^i \right) + (A_j)^{n+1} x_{j,D}; \quad (8)$$

$A_j = L/Gk_j$ – фактор поглощения.

Совместно с уравнениями материального баланса составлены уравнения теплового баланса для каждой тарелки.

- Для полного конденсатора:

$$T_{n+1} = C_p T_0 \frac{D}{G} \sum_{i=0}^n \left(C_p \frac{L}{G} \right)^i + \left(C_p \frac{L}{G} \right)^{n+1} T_0 + \left(C_p \frac{L}{G} \right)^n \frac{\Delta H_{cond}}{C_p}; \quad (9)$$

- Для парциального конденсатора:

$$T_{n+1} = T_0 \frac{D}{G} \sum_{i=0}^n \left(C_p \frac{L}{G} \right)^i + \left(C_p \frac{L}{G} \right)^{n+1} T_0 + \left(C_p \frac{L}{G} \right)^n \frac{L \Delta H_{cond}}{G C_p}. \quad (10)$$

В уравнениях (1)–(10) ΔH_{cond} – удельная мольная энтальпия конденсации соответствующего потока, которая является функцией его состава и температуры; Q_c – мольный расход тепла, отводимого от конденсатора; R – мольное флегмовое число; $x_{j,n}$ – мольная доля j -го компонента в жидкости, покидающей n -ю тарелку; G и L – расходы пара и жидкости; D – расход дистиллята; T – температура на тарелках; C_p – отношение теплоёмкостей потоков жидкости и пара $C_p = \frac{C_p^{\text{ж}}}{C_p^{\text{п}}}$; n – номер тарелки ($n=0$ для конденсатора); Q_{cond} – теплота конденсации. Индексы n и D относятся к n -й тарелке и дистилляту, соответственно. Для C -компонентной смеси записаны $C-1$ независимых уравнений вида (1)–(8), так как должно соблюдаться условие:

$$\sum_{j=1}^C x_{jn} = 1.$$

Варианты записи уравнений материального и теплового баланса не ограничиваются указанными выше. Таким образом, используя уравнения (1)–(10) можно выполнить анализ профилей концентраций и температур по высоте колонны для различных значений режимных и конструктивных параметров.

Авторами исследована множественность стационарных состояний входа, обусловленная многокомпонентностью разделяемой смеси. В качестве проектных параметров приняты количество тарелок в колонне и флегмовое число.

С этой целью найдены аналитические выражения частных производных концентраций x , ур. (2), по флегмовому числу R , и числу теоретических тарелок – n , затем на основании теоремы Ролля [13. С. 129] определены области существования множественных стационарных состояний.

Производная x по n имеет следующий вид:

$$\frac{\partial x_{j,n}}{\partial n} = R^n (1 + R - k_{j,n} R - k_{j,n}) \ln \left(\frac{k_{j,n} (R+1)}{R} \right).$$

Результаты расчетов, выполненных в среде MathCad, показали, что для некоторых компонентов нефтяной смеси возможны одинаковые концентрации при различном числе тарелок. Список таких компонентов и значения производной приведены в табл. 1. Поведение функции $\frac{\partial x}{\partial n}$ для компонента NBP 197 (NBP – нормальная температура кипения компонента, °C) показано на рис. 2.

Таблица 1. Перечень компонентов и значения производной

Компонент	Значение константы фазового равновесия	Значения $\frac{\partial x}{\partial n}$ в крайних точках с координатами $n; R$:			
		0; 0,1	7; 0,1	7; 3,8	0; 3,8
NBP 197	0,687	0,696	6,96E-08	-2,43E+03	-0,213
NBP 211	0,506	0,932	9,33E-08	-1,21E+04	-1,058
NBP 225	0,366	0,971	9,71E-08	-2,69E+04	-2,350
NBP 238	0,268	0,870	8,70E-08	-4,36E+04	-3,810
NBP 253	0,191	0,659	6,59E-08	-6,33E+04	-5,540
NBP 267	0,133	0,360	3,60E-08	-8,51E+04	-7,440
NBP 280	0,096	0,055	5,52E-09	-1,05E+05	-9,150

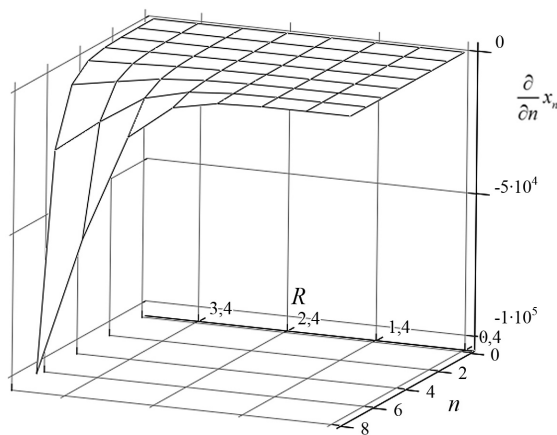


Рис. 2. Область существования множественных стационарных состояний для компонента NBP 197

Частная производная x по R имеет следующий вид:

$$\frac{\partial}{\partial R} x_{j,n} = \frac{n \left(\frac{R}{k_{j,n} + R k_{j,n}} \right)^n}{R^2 + R} - \frac{k_{j,n} - R^n [k_{j,n} (R+1)]^{1-n} + k_{j,n} R}{(R+1)^2 (k_{j,n} - R + k_{j,n} R)} - \frac{(k_{j,n} - 1) [k_{j,n} - R^n [k_{j,n} (R+1)]^{1-n} + k_{j,n} R]}{(R+1) (k_{j,n} - R + k_{j,n} R)^2} - \frac{k_{j,n} [R^{n+1} + R^n n - R [k_{j,n} (R+1)]^n]}{R [k_{j,n} (R+1)]^n (R+1) (k_{j,n} - R + k_{j,n} R)}$$

Список компонентов, для которых выявлена полистационарность и значения производной, приведены в табл. 2. Поведение функции $\frac{\partial x}{\partial R}$ для компонента NBP 280 показано на рис. 3.

Таблица 2. Области существования и характер поведения производной

Компонент	Значение константы фазового равновесия	Значения $\frac{\partial x}{\partial R}$ в крайних точках с координатами $n; R$:			
		0; 0,1	7; 0,1	7; 3,8	0; 3,8
NBP 253	0,191	-1,31E-15	12,51	8,36E+03	0
NBP 267	0,133	-2,48E-15	42,28	1,05E+05	0
NBP 280	0,096	-1,74E-13	175,13	9,97E+05	0
NBP 294	0,065	-3,81E-15	1,44E+03	1,49E+07	0
NBP 308	0,045	-1,82E-15	1,53E+04	2,18E+08	0

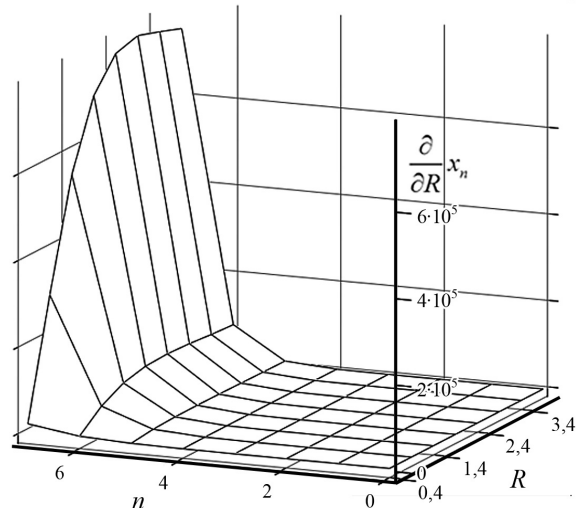


Рис. 3. Область существования множественных стационарных состояний для компонента NBP 280

Наличие двух стационарных состояний, имеющих физическое значение, подтверждено исследованием профилей концентраций компонентов по числу тарелок (рис. 4, а). Точное моделирование, выполненное в среде PRO/II, согласуется с результатом, который дал метод, предложенный авторами (рис. 4, б).

Все компоненты, для которых установлена полистационарность по исследованным параметрам, удовлетворяют основному требованию, предъявляемому к ключевым компонентам, однако, их выбор в качестве ключевых при проектировании может привести к ошибочным результатам, в частности, можно получить число тарелок в колонне, которое не обеспечит заданного состава продуктов. Очевидно, что компоненты, для которых обнаружена полистационарность, необходимо исключить из списка ключевых.

Целесообразно выполнять анализ с использованием предложенного метода на начальной стадии проектирования колонн фракционирования нефти или нефтепродуктов для определения области полистационарности. Дальнейшие расчёты необходимо выполнять либо за пределами этой области, либо выбрать наилучшее из решений, лежащее в ее границах.

Возможность анализа влияния управляющих параметров на профили концентраций и темпера-

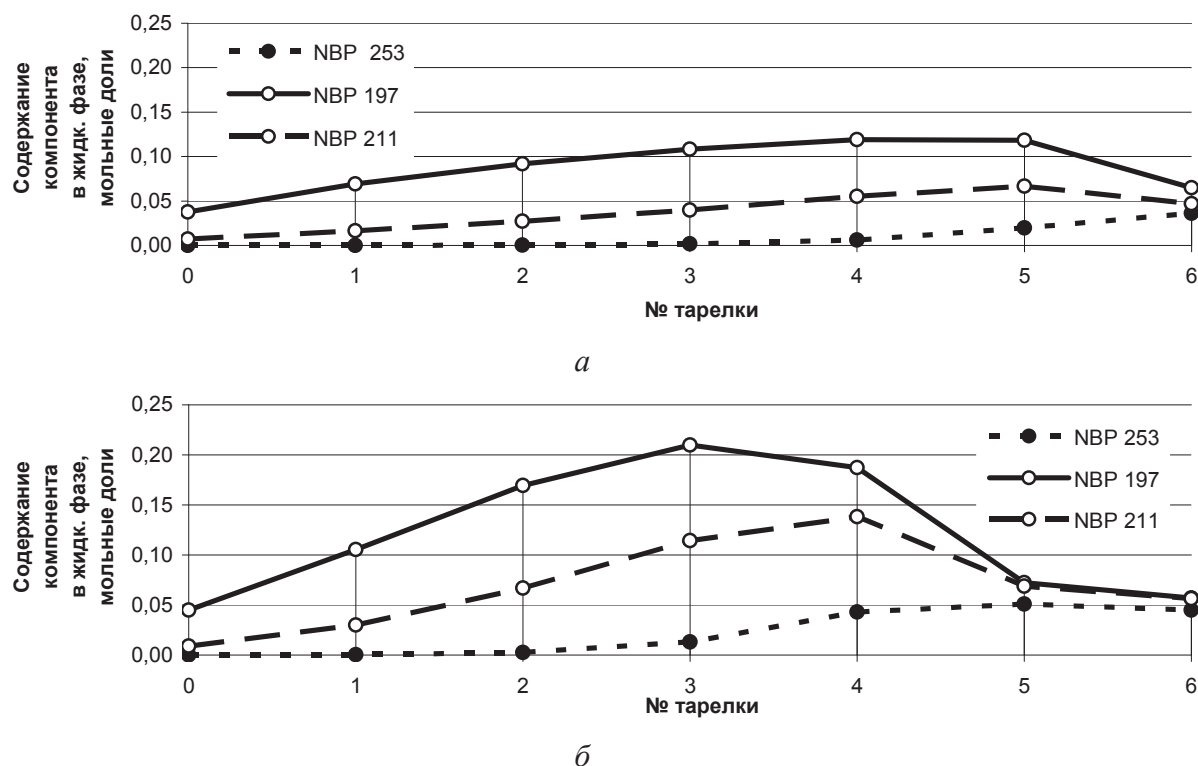


Рис. 4. Профили концентраций, рассчитанные при $R=2,3$: а) в PRO/II (с использованием традиционных подходов к расчёту); б) в MathCad

тур позволяет использовать данный метод для разработки оптимальных алгоритмов управления. Актуально использование метода при проектировании сложных последовательностей интегрированных ректификационных колонн, для которых велика вероятность возникновения множественных решений и существуют трудности оптимального регулирования.

Следует отметить, что данный метод может быть использован для любых процессов многокомпонентной ректификации, в том числе и совмещенных с химическими реакциями.

Выводы

1. Разработан метод анализа полистационарности процессов разделения многокомпонентных смесей на основе математических моделей. С целью представления аналитических зависимостей выходных переменных от проектных, конструктивных и управляющих параметров предложен алгоритм преобразования математического описания. Использование алгоритма сокращает размерность модели и количество итерационных процедур.

Метод позволяет:

- определить параметры и области значений, для которых возможна полистационарность;
 - дать рекомендации по выбору ключевых компонентов для проектных расчетов;
 - сформулировать критерии, гарантирующие единственность стационарного состояния;
 - исследовать поведение ректификационной колонны при различных возмущениях параметров.
2. Метод апробирован в проектных расчетах колонн фракционирования нефти.
 3. Установлена множественность стационарных состояний входа для узких нефтяных фракций со средними температурами кипения от 197 до 308 °С по числу тарелок и мольному флегмовому числу.
 4. При проведении проектных расчетов рекомендовано исключить перечисленные компоненты из списка ключевых.
 5. Рекомендовано принимать количество теоретических тарелок в колонне фракционирования нефти больше 7.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Can U., Jimoh M., Steinbach J., Wozny G. Simulation and experimental analysis of operational failures in a distillation column // Separation and Purification Technology. – 2002. – V. 29. – P. 163–170.
2. Jacobse E.W., Skogestad S. Multiple steady states in ideal two-product distillation // American Institute of Chemical Engineers Journal. – 1991. – V. 37. – P. 499–511.
3. Kienle A., Groebel M., Gilles E.D. Multiple steady states in binary distillation – theoretical and experimental results // Chem. Eng. Sci. – 1995. – V. 50 – № 17. – P. 2691–2703.
4. Chavez R.C., Seader J.D., Wayburd Thomas L. Multiple steady-state solutions for interlinked separation systems // Ind. Eng. Chem. Fundam. – 1986. – V. 25. – P. 566–576.
5. Zheng A., Grassi V., Meski G. On Control of Distillation Columns with Input Multiplicity // Ind. Eng. Chem. Res. – 1998. – V. 37. – P. 1836–1840.
6. Холланд Ч.Д. Многокомпонентная ректификация. – М.: Химия, 1969. – 348 с.
7. Hwang Y. Wave Propagation in Mass-Transfer Processes: From Chromatography to Distillation // Ind. Eng. Chem. Res. – 1995. – V. 34. – P. 2849–2864.
8. Jalali F., Seader J.D., Khaleghi S. Global solution approaches in equilibrium and stability analysis using homotopy continuation in the complex domain // Computers and Chemical Engineering. – 2008. – V. 32. – P. 2333–2345.
9. Писаренко Ю.А., Анохина Е.А., Серафимов Л.А. Поиск множества стационарных состояний противоточных реакционно-массообменных процессов // Теоретические основы химической технологии. – 1993. – Т. 27. – № 6. – С. 586–590.
10. Bekiaris N., Meski G.A., Radu C.M., Morari M. Multiple Steady States in Homogeneous, Azeotropic Distillation // Technical Memorandum No. CIT-CDS 93–001, January 28. – 1993. URL: <http://www.caltechcdstr.library.caltech.edu/68/01/CDS93–001.pdf> (дата обращения: 01.09.2010).
11. Фролова А.К., Хахин Л.А., Раева В.М. Полистабилизация в дифференциальных процессах открытой равновесной дистилляции и равновесной конденсации // Теоретические основы химической технологии. – 2008. – Т. 42. – № 6. – С. 605–614.
12. Haddad H.N., Manley D.B. Улучшение фракционирования нефти // Нефтегазовые технологии. – 2008. – № 9. – С. 67–78.
13. Корн Г., Корн Т. Справочник по математике. – М.: Наука, 1974. – 832 с.

Поступила 19.07.2011 г.

УДК 66.01:004.422.8

ОПТИМИЗАЦИЯ АППАРАТУРНОГО ОФОРМЛЕНИЯ ПРОЦЕССА ДЕГИДРИРОВАНИЯ ВЫСШИХ АЛКАНОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МЕТОДА МАТЕМАТИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ

И.М. Долганов, М.В. Киргина, Е.Н. Ивашкина, Э.Д. Иванчина, И.О. Долганова

Томский политехнический университет
E-mail: dolganovim@tpu.ru

Предложен новый способ повышения эффективности работы реакторного блока дегидрирования парафинов с использованием математической модели, учитывающей взаимное влияние процессов, протекающих в аппаратах химико-технологической системы. Проведена численная оценка влияния химического состава сырья, технологических режимов и степени дезактивации катализатора на эффективность работы аппаратов химико-технологической схемы промышленной установки дегидрирования.

Ключевые слова:

Математическая модель, теплообменное и печное оборудование, рециркуляция, дегидрирование.

Key words:

Mathematical model, heat exchangers and heating equipment, recycling, dehydrogenation.

Одной из основных задач, возникающих при эксплуатации действующих промышленных аппаратов объектов нефтепереработки и нефтехимии, работающих в условиях высоких давлений и температур, является обеспечение оптимальных режимов, с точки зрения энерго- и ресурсоэффективности. Решать подобные задачи необходимо с учетом сопряженности тепловых и реакционных процессов, а также взаимного влияния режимов работы теплообменного и реакторного оборудования.

Для оптимизации работы большого числа действующих производств необходима модернизация с полной или частичной заменой устаревшего оборудования или же реконструкция технологической схемы в целом.

Проведение экспериментальных исследований на промышленных установках на уровне, обеспечивающем достоверность исследований, является трудоемким, затратным и не гарантирующим практически значимого результата. Решение этой многофакторной задачи оптимизации работы реакторного и теплообменного оборудования наиболее эффективно можно решить с использованием математических моделей, построенных на физико-химической основе.

Емкость рынка моющих средств нашей страны составляет около 1,2 млн т в год. Для производства таких объемов в России необходимо наличие в сырьевой базе 100...120 тыс. т линейных алкилбензолов (ЛАБ), в то же время производственные

мощности единственного в России производителя ЛАБ – ООО «Киришинефтеоргсинтез» составляют не более 60 тыс. т в год. Поэтому задача повышения эффективности эксплуатации промышленной установки производства ЛАБ является актуальной [1].

Целью работы является оптимизация аппаратного оформления процесса дегидрирования высших алканов с использованием метода математического моделирования.

Комплекс производства линейных алкилбензолов и алкилбензосульфатов (ЛАБ и ЛАБС) состоит из технологически связанных блоков (рис. 1):

- предварительного фракционирования смеси *n*-парафинов с числом углеродных атомов в ней от 10 до 20;
- дегидрирования фракции $C_{10}-C_{13}$ с применением процессов дегидрирования парафинов и гидрирования диолефинов;
- фтористоводородного алкилирования бензола моноолефинами с получением линейных алкилбензолов;
- сульфирования полученных в процессе алкилирования ЛАБ серным ангидридом (SO_3) с получением алкилбензосульфоновой кислоты (АБСК) и ЛАБС.

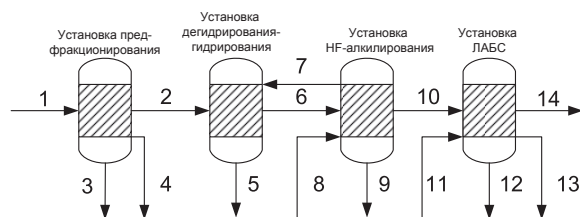


Рис. 1. Схема комплекса производства алкилбензолов и алкилбензосульфатов: 1) *n*-парафины с установки адсорбционного разделения Парекс; 2) *n*-парафины $C_{10}-C_{13}$; 3) фракция *n*-парафинов $C_{14}-C_{17}$; 4) фракция *n*-парафинов C_{18} и выше; 5) водород содержащий газ; 6) смесь *n*-парафинов и моноолефинов; 7) рециркулирующие *n*-парафины; 8) бензол; 9) тяжелый алкилат; 10) алкилбензол; 11) сульфрующий агент с установки элементарной серы; 12) алкилбензол-сульфокислота; 13) щелочь; 14) натриевая соль алкилбензолсульфокислоты

Одним из возможных путей увеличения производительности установки является параллельное включение в работу второго реактора дегидрирования (аппараты 6 и 7) на рис. 2). При этом для поддержания заданной производительности при увеличении расхода сырья необходимо обеспечить его нагрев до температуры 460...490 °С. Резерв существующего теплообменного и печного оборудования ограничен расходом сырья 80 м³/ч на один реактор, а значит, требуется либо замена устаревшего кожухотрубчатого теплообменника на пластинчатый аппарат, либо его модернизация, т. к. эффект от замены или реконструкции аппарата будет связан, в первую очередь, с более высокими значениями коэффициентов теплопередачи, табл. 1.

Таблица 1. Сравнение коэффициентов теплопередачи различных теплообменных аппаратов

Тип теплообменника	Коэффициент теплопередачи, Вт/(м ² ·К)
Существующий кожухотрубчатый одноходовой	247,71
Реконструированный (кожухотрубчатый шестиходовой)	522,77
Пластинчатый	3418,42

Для повышения конверсии сырья предложены следующие варианты организации рециркуляции непрореагировавших алканов (рис. 2): 1) рециркуляция после реактора дегидрирования (поток 18); 2) рециркуляция после реактора гидрирования (поток 19); 3) комбинированные способы рециркуляции (рециркуляция после реакторов дегидрирования и алкилирования (потоки 18 и 20); рециркуляция после реакторов гидрирования и алкилирования (потоки 19 и 20).

Объединение всех возможных вариантов дает обобщенную структуру технологической схемы [2], рис. 2.

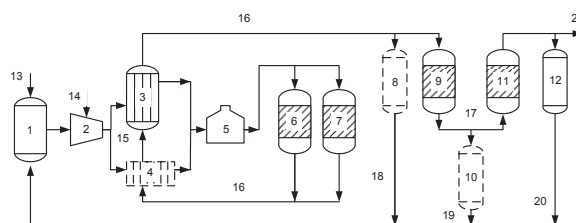


Рис. 2. Обобщенная структура технологической схемы: 1) смеситель; 2) компрессор; 3) кожухотрубчатый сырьевой теплообменник; 4) пластинчатый сырьевой теплообменник; 5) трубчатая печь; 6, 7) реакторы дегидрирования; 9) реактор гидрирования; 8, 10, 12) разделительные колонны для отделения парафинов; 11) реактор алкилирования; потоки: 13) *n*-парафины; 14) водородсодержащий газ (ВСГ); 15) общий сырьевой поток; 16) продукты процесса дегидрирования; 17) продукты процесса гидрирования; 18–20) рециркуляционные алканы; 21) продукты процесса алкилирования; пунктиром обозначены аппараты, которые планируется установить

Таким образом, повысить эффективность работы реакторного блока дегидрирования высших парафинов можно путем выбора оптимальной структуры технологической схемы и оборудования.

Для оптимизации процесса дегидрирования была выбрана математическая модель, в основе которой лежит формализованная схема превращений и групповая кинетическая модель [3]. Разработанная модель дополнена зависимостями, описывающими рециркуляцию.

Также были разработаны математические модели теплообменника и печи, представляющие собой уравнения теплового баланса.

$$T_k = \frac{Q_{\text{отданное}} - G_{\text{сырья}} C_{p_{\text{сырья}}} (T_{\text{исп}} - T_n) + G_{\text{сырья}} r_{\text{исп}}}{G_{\text{сырья}} C_{p_{\text{г.сырья}}} + T_{\text{исп}}}, \quad (1)$$

где $G_{\text{сырья}}$ – массовый расход общего сырьевого потока, кг/ч; $Cr_{\text{сырья}}$, $Cr_{\text{г.сырья}}$ – массовые теплоемкости соответствующих потоков, Дж/кг·К; T_n , T_k – начальная и конечная температуры общего сырьевого потока, К; $T_{\text{исп}}$ – температура испарения общего сырьевого потока, К; $r_{\text{исп}}$ – удельная теплота испарения общего сырьевого потока, Дж/кг; $Q_{\text{отданное}}$ – количество отданного тепла, Вт.

$$T_{\text{конечная}} = T_{\text{начальная}} + \frac{Q_{\text{полез}}}{G_{\text{сырья}} Cr_{\text{г.сырья}}}, \quad (2)$$

где $Q_{\text{полез}}$ – полезная мощность печи, Вт.

Была разработана компьютерная моделирующая система «LAB-LABS», которая базируется на нестационарной кинетической модели процесса дегидрирования парафинов на основе формализованного механизма превращения углеводородов на Pt-катализаторах, а также на математических моделях сопутствующих аппаратов.

С целью апробации разработанной компьютерной моделирующей системы были проведены расчеты процесса дегидрирования высших парафинов и осуществлено их сравнение с экспериментальными данными. Результаты сравнения представлены в табл. 2.

Таблица 2. Результаты сравнения показателей процесса дегидрирования высших парафинов, рассчитанных на модели, с экспериментальными данными

Концентрация олефинов, мас. %		Погрешность, отн. %
Лабораторный анализ	Расчет на модели	
9,02	8,55	5,50
8,80	8,54	3,04
8,63	8,53	1,17
8,57	8,55	0,23
8,72	8,68	0,46
8,96	8,76	2,28
8,85	8,87	0,23
8,72	8,81	1,02
8,85	8,68	1,96
8,81	8,65	1,85
8,92	8,56	4,21
8,92	8,77	1,71
8,92	8,54	4,45
8,95	8,78	1,94
9,21	8,80	4,66
9,14	8,73	4,70
9,33	8,85	5,42

Так, представленные результаты показывают, что расхождение между рассчитанными с помощью компьютерной моделирующей системы и экспериментальными данными не превышает 10 % (в пределах погрешности эксперимента), что свидетельствует об адекватности положенного в основу моделирующей системы математического описания.

Установлено, что повышение расхода сырья с 75 до 100 м³/ч на один реактор или переход на двухре-

акторную схему позволяют увеличить производительность установки по целевому продукту – олефинам, и тем самым повысить выпуск линейных алкилбензолов, табл. 3.

Таблица 3. Среднее увеличения выхода олефинов и ЛАБ в зависимости от варианта повышения расхода сырья и типа загруженного катализатора

$V_{\text{сырья}}$, м ³ /ч	Однореакторная схема	Двухреакторная схема	
	100	75	100
Катализатор КД-2 (0,4 мас. % Pt)			
$\Delta G_{\text{олеф}}$, т/сут	17,68	46,85	84,27
$\Delta G_{\text{ЛАБ}}$, т/сут	12,03	31,87	57,34
Катализатор КД-3 (0,14 мас. % Pt)			
$\Delta G_{\text{олеф}}$, т/сут	16,16	56,04	88,03
$\Delta G_{\text{ЛАБ}}$, т/сут	10,99	38,13	59,90

Показано, что максимальное увеличения выхода целевых продуктов достигается при переходе на двухреакторную схему с расходом 100 м³/ч на два реактора (увеличение выхода олефинов и ЛАБ для КД-3 на 71 %).

Следствием перехода на двухреакторную схему является значительное увеличение выхода побочных продуктов (с 0,15...0,19 до 0,18...0,22 мас. %). Решить данную проблему можно увеличением мольного соотношения ВСГ/сырье с 7:1 до 8:1. Результаты расчета основных показателей работы реакторного блока дегидрирования высших парафинов при мольном соотношении ВСГ/сырье, равном 8:1 на катализаторе КД-3, приведены на рис. 3.

Установлено, что увеличение мольного соотношения ВСГ/сырье с 7:1 до 8:1 позволяет снизить выход побочных диолефинов в среднем на 13 %.

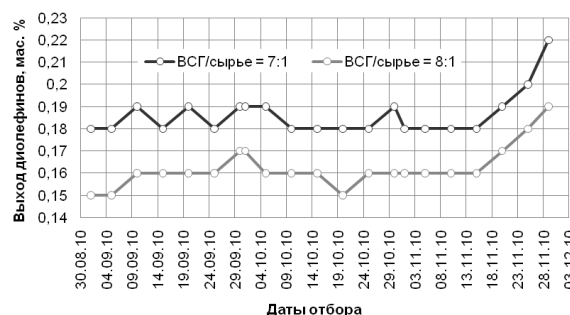


Рис. 3. Зависимость выхода диолефинов от мольного соотношения ВСГ/сырье на катализаторе КД-3 (расход сырья 75 м³/ч)

Для повышения расхода сырья или перехода на двухреакторную схему необходимо оптимизировать процесс нагрева сырья дегидрирования и эффективно распределить тепловую нагрузку между теплообменником и трубчатой печью, для чего процессы и аппараты реакторного блока следует рассматривать как единую взаимосвязанную систему.

Показано, что оптимизация работы теплообменного и печного оборудования блока дегидрирования высших парафинов приведет к значительному повышению эффективности производства мо-

ноолефинов. В ходе работы были проведены расчеты следующих вариантов теплообменников для нагрева сырья процесса дегидрирования высших парафинов:

- одноходовой кожухотрубчатый (существующий);
- многоходовой кожухотрубчатый (реконструированный);
- пластинчатый (идеальный).

С помощью разработанной компьютерной моделирующей системы, были проведены расчеты по определению максимальной температуры нагрева сырья существующим кожухотрубчатым теплообменником. В зависимости от состава сырья и типа загруженного в реактор дегидрирования катализатора максимальная температура нагрева сырья в существующем теплообменном аппарате оказалась равной 348...350 °С.

В качестве варианта модернизации была предложена реконструкция одноходового теплообменного аппарата в 6-тиходовой, так как данный вариант позволяет достичь максимального повышения эффективности теплообмена (табл. 1). С помощью компьютерной моделирующей системы, были проведены расчеты максимальной температуры нагрева сырья реконструированным кожухотрубчатым теплообменником.

Расчеты показали, что замена одноходового кожухотрубчатого теплообменника на 6-тиходовой позволяет увеличить максимальную температуру нагрева сырья в среднем на 28 °С.

В случае замены кожухотрубчатого теплообменника на пластинчатый аппарат удается достичь более высокой максимальной температуры нагрева сырья – до 428...434 °С.

Таким образом, замена одноходового кожухотрубчатого теплообменника на пластинчатый аппарат позволяет увеличить максимальную температуру нагрева сырья в среднем на 71 °С.

Для компенсации недостаточного нагрева сырья теплообменником, на установке по производству ЛАБ тепловая нагрузка трубчатой печи в настоящее время увеличена в 1,5 раза. Результаты расчетов показали, что реконструкция или замена существующего кожухотрубчатого теплообменника позволяет увеличить максимальную температуру нагрева сырья, что позволит снизить избыточную нагрузку на печь. Однако имеющиеся резервы тепла также могут быть использованы для нагрева дополнительного количества сырья в случае увеличения производительности установки или перехода на двухреакторную схему.

С помощью разработанной компьютерной моделирующей системы были проведены расчеты максимальной температуры нагрева сырья трубчатой печью блока дегидрирования высших парафинов для различных конструкций теплообменного аппарата в зависимости от расхода сырья (табл. 4) при мольном соотношении H_2 :сырье, равным 7:1.

Таблица 4. Максимальная температура нагрева сырья трубчатой печью в зависимости от типа теплообменника

Тип теплообменника	Максимальная температура нагрева сырья трубчатой печью, °С /максимальный расход сырья м³/ч	
	Однореакторная схема	Двухреакторная схема
Существующий	483/80	–
Реконструированный	490/100	473/120
Пластинчатый	524/110	517/150

Таким образом, реконструкции теплообменного оборудования реакторного блока дегидрирования высших парафинов или его замена позволяют увеличить производительность установки по целевому продукту – олефинам и тем самым повысить выпуск линейных алкилбензолов (табл. 5).

Таблица 5. Прогнозные показатели работы промышленной установки дегидрирования в зависимости от расхода сырья и схемы эксплуатации. Катализатор КД-3

$V_{\text{сырья}}, \text{ м}^3/\text{ч}$	Однореакторная схема				Двухреакторная схема			
	80	90	100	110	120	130	140	150
Состав 1								
$\Delta G_{\text{олеф}}, \text{ т/сут}$	8,39	24,92	41,49	58,34	84,81	98,60	111,03	125,42
$\Delta G_{\text{ЛАБ}}, \text{ т/сут}$	5,71	16,96	28,23	39,69	57,70	67,09	75,55	85,33
Состав 2								
$\Delta G_{\text{олеф}}, \text{ т/сут}$	8,43	25,16	41,99	59,16	82,13	95,93	108,69	125,82
$\Delta G_{\text{ЛАБ}}, \text{ т/сут}$	5,74	17,12	28,57	40,25	55,88	65,27	73,95	85,61
Состав 3								
$\Delta G_{\text{олеф}}, \text{ т/сут}$	8,29	24,89	41,72	58,97	75,82	91,18	108,34	125,82
$\Delta G_{\text{ЛАБ}}, \text{ т/сут}$	5,64	16,94	28,38	40,12	51,59	62,04	73,72	85,61

Показано, что в случае реконструкции кожухотрубчатого теплообменника в 6-ти ходовой аппарат максимальное увеличение выхода целевых продуктов составит в среднем $\Delta G_{\text{олеф}}=41,5 \text{ т/сут}$ ($\Delta G_{\text{ЛАБ}}=28 \text{ т/сут}$), при переходе на двухреакторную схему в среднем $\Delta G_{\text{олеф}}=81,5 \text{ т/сут}$ ($\Delta G_{\text{ЛАБ}}=55,5 \text{ т/сут}$). В случае замены кожухотрубчатого теплообменника на пластинчатый, максимальное увеличение выхода целевых продуктов за счет увеличения расхода сырья составит в среднем $\Delta G_{\text{олеф}}=59 \text{ т/сут}$ ($\Delta G_{\text{ЛАБ}}=40 \text{ т/сут}$), при переходе на двухреакторную схему в среднем $\Delta G_{\text{олеф}}=125,5 \text{ т/сут}$ ($\Delta G_{\text{ЛАБ}}=85,5 \text{ т/сут}$).

Показано, что достижение максимально возможной глубины переработки 46,9 % возможно путем организации дополнительной рециркуляции.

С помощью разработанной компьютерной моделирующей системы было определено оптимальное соотношение рециркуляции, т. е. доли потока, отводимого на рецикл от основного потока. Расчеты проводились с учетом загрузки в реактор катализатора для фиксированного по составу сырья. Результаты расчета приведены в табл. 6.

Таблица 6. Зависимость увеличения выхода олефинов от соотношения рециркуляции

Выход, кг/ч	Соотношение потоков								
	0	0,1	0,2	0,3	0,43	0,5	0,6	0,7	0,8
Олефины	5355,0	5440,9	5634,4	5971,2	6702,8	7305,0	8592,2	10816,5	15362,5
Диолефинов	112,5	107,4	107,8	108,2	118,0	131,3	168,8	241,5	409,4
Соотношение олефины/ диолефины	47,6	50,7	52,3	55,2	56,8	55,7	50,9	44,8	37,5

Соотношение рециркуляции равное 0,43 для данного вида сырья и активности катализатора является оптимальным, наблюдается увеличение выхода олефинов на 25,2 % при увеличении выхода диолефинов на 4,9 %. Оптимальное соотношение рециркуляции определяется путем выявления максимума отношения выхода моноолефинов к выходу диолефинов.

Выводы

1. Разработана математическая модель химико-технологической системы производства линейных алкилбензолов, состоящая из модулей отдельных аппаратов и уравнений связей между ними. Созданы физико-химические модели ка-

талитического реактора, теплообменного и печного оборудования.

2. Показано влияние химического состава сырья, технологических режимов и степени дезактивации катализатора на эффективность работы аппаратов химико-технологической схемы промышленной установки дегидрирования.
3. Проведена оценка эффективности перехода на двухреакторную схему эксплуатации промышленной установки дегидрирования.
4. Установлено, что замена существующего теплообменного оборудования на модифицированный аппарат позволяет увеличить выработку линейных алкилбензолов более чем на 3 тыс. т в год (при существующей производительности около 50 тыс. т в год можно получить 53 тыс. т в год).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Аналитический портал химической промышленности. 2012. URL: www.newchemistry.ru (дата обращения: 05.03.2012).
2. Долганов И.М., Иванчина Э.Д., Кравцов А.В., Киргина М.В., Романовский Р.В., Францина Е.В. Математическое моделирование процесса получения линейных алкилбензолов с учетом рециркуляции сырья // Мир нефтепродуктов. Вестник нефтяных компаний. – 2011. – № 4. – С. 19–23.
3. Кравцов А.В., Фетисова В.А., Францина Е.В. и др. Технология и моделирование реакционных процессов переработки вы-

сших парафинов в линейные алкилбензолы. – Томск: Изд-во ТПУ, 2010. – 297 с.

4. Кравцов А.В., Иванчина Э.Д., Москвин В.С. Автоматизированный синтез оптимальных реакторных систем нефтеперерабатывающих производств. Препринт № 28. – Томск: Издание ТНЦ СО АН СССР. 1989. – 60 с.

Поступила 05.03.2012 г.

УДК 66.097

ИССЛЕДОВАНИЕ СОСТАВА И СВОЙСТВ Pt-КАТАЛИЗАТОРОВ ПРОМЫШЛЕННОГО ПРОЦЕССА РИФОРМИНГА БЕНЗИНОВ

Е.С. Шарова, С.А. Фалеев*, Э.Д. Иванчина, Д.С. Полубоярцев**, А.В. Кравцов

Томский политехнический университет

*ООО «КИНЕФ», г. Кириши, Ленинградская обл.

**ОАО «ТомскНИПИнефть»

E-mail: sharova@tpu.ru

Изучен механизм образования кокса на поверхности Pt-контактов процесса риформинга бензинов. Проведены дифференциально-термический и рентгеноструктурный анализы образцов промышленных катализаторов. Выявлена возможность гидрирования аморфных коксовых отложений при регулировании основных технологических параметров процесса.

Ключевые слова:

Риформинг, катализатор, кокс, дифференциально-термический анализа, математическое моделирование, компьютерные моделирующие системы.

Key words:

Reforming, catalyst, coke, differential-thermal analysis, mathematical modeling, computer modeling systems.

На сегодняшний день каталитический риформинг бензинов является одним из основных способов получения высокооктановых компонентов автомобильного топлива путем ароматизации прямогонных бензиновых фракций, характеризующихся низкими октановыми числами. Существенную роль в процессе риформинга бензинов играют катализаторы. Существует большое разнообразие катализаторов риформинга, имеющих различную форму, размер и структуру, определяющуюся содержанием Pt и Re. Причем каждый из них имеет свою оптимальную активность и эффективно работает при определенных условиях. Этими характеристиками, главным образом, и определяется детонационная стойкость и выход целевого продукта.

Ужесточение требований к качеству моторных топлив, а также высокая конкуренция отечественных марок катализаторов с зарубежными образцами служат стимулом для создания новых катализаторов, которые будут обладать улучшенными характеристиками и позволят получать продукт, соответствующий технологическим стандартам Евро-4 и Евро-5. Но, при этом, главной проблемой остается определение условий эффективной эксплуатации промышленных катализаторов, которые могут быть связаны как с нарушением технологического режима процесса риформинга, так и с неправильно проведенной регенерацией контакта на стадии оксихлорирования. В связи с этим целью данной работы является изучение динамики состава и свойств катализаторов риформинга в процессе промышленной эксплуатации.

Практические исследования [1] механизма накопления кокса на катализаторе показали, что образование коксогенных структур приводит к уменьшению числа активных центров на поверхности контакта. При этом углеводороды адсорбируются на поверхности катализатора и по реакции конденсации образуют поверхностные соединения с высоким содержанием водорода — обратимый

кокс, где отношение $H:C=4:3$. Эти соединения прочно удерживаются на поверхности, но находятся в квазиравновесии с газофазным водородом. Если с ростом температуры равновесие нарушается, то образуются соединения с низким содержанием водорода, связанные с металлом, которые необратимо адсорбируются на поверхности катализатора — графитный кокс ($H:C=8:7$). Это происходит в случае, когда равновесие реакции сдвигается в сторону образования кокса с увеличением соотношения $C:H$.

Исследования [2–4] показали, что данный процесс на стадии образования аморфного кокса обратим. Это дает возможность ведения процесса в оптимальной области, соответствующей термодинамическому равновесию реакционной системы, когда наблюдается равенство скоростей образования и гидрирования промежуточных продуктов уплотнения. Смещение равновесия в сторону образования графитообразного кокса с низким содержанием водорода, даже в малом количестве, снижает активность катализатора, а в ряде случаев делает невозможной его дальнейшую эксплуатацию.

Очевидно, что принципиально важным для работы катализатора является также сохранение равномерной гидродинамической картины по сечению и высоте зернистого слоя, что обеспечивается равномерностью его загрузки и проницаемостью реакционной среды [5, 6]. Если на лабораторных установках эта задача решается достаточно надёжно, то для промышленных реакторов, имеющих большой диаметр, эта гидродинамическая неравномерность подачи сырья по сечению может достигать от 5 до 15 %. Определяющей становится задача обеспечения максимальной эффективности работы катализатора при сохранении кинетического режима. Однако в условиях гидродинамической неоднородности сырьевого потока по слою катализатора, происходит возникновение локальных пе-

регревов и образование избытка аморфного и графитообразного кокса, а значит и быстрое уменьшение активности Pt-контакта.

Добиться эффективности протекания промышленного процесса в этом случае возможно как непрерывным мониторингом технологического режима и обеспечением протекания химических реакций в области допустимого коксообразования по всему объему работающего катализатора, так и реконструкцией технологической схемы реакторного блока [7]. Оба эти варианта являются многофакторной задачей, решить которую наиболее эффективно в условиях действующего производства большой единичной мощности возможно практически только с применением метода математического моделирования.

Для определения динамики отложения кокса различной структуры в данной работе нами проведены дериватографические исследования образцов Pt-Re катализатора марки PR-9 (Pt:Re=0,25:0,25) с использованием термоанализатора SDT Q-600, который позволяет одновременно регистрировать изменения массы образца (термогравиметрический анализ) и процессы, сопровождающиеся выделением или поглощением тепла (дифференциально-термический анализ). Результаты проведенных анализов (рис. 1, табл. 1) выявили присутствие на поверхности Pt-контакта различных структур остаточного кокса, что позволяет оценить работу установки риформинга в промышленном цикле.

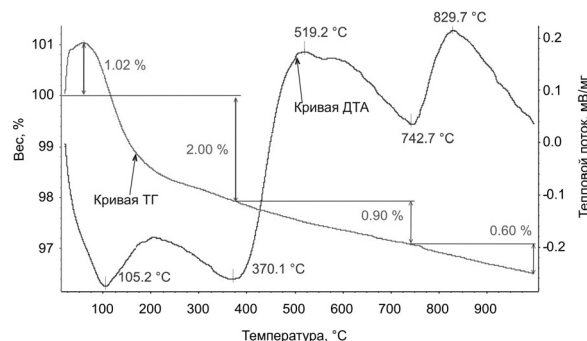


Рис. 1. Термограмма закоксованного катализатора риформинга из реактора P-5 марки PR-9 (скорость нагрева – 10 °/мин, атмосфера – воздух)

Проведенные исследования выявили наличие коксогенных структур на поверхности представленных образцов катализатора. При этом на кривых дифференциально-термического анализа (ДТА) наблюдается эндо- (при температурах 105,2, 370,1 и 742,7 °С) и экзотермические (при температурах 519,2 и 829,7 °С) эффекты при окислительной регенерации катализатора PR-9 (рис. 1), а кривая термогравиметрии (ТГ) отражает изменение массы образца.

Результаты исследования (рис. 1, табл. 1) позволяют сделать выводы:

- до температур 100...150 °С хорошо наблюдается эндотермический эффект, связанный с десор-

бированием поровой влаги. Одновременно это отражено на дериватографических кривых, регистрирующих потерю веса образцов Pt-контактов (кривые ТГ).

- выше 400 °С начинается интенсивный экзотермический процесс удаления аморфного кокса. Пик кривой ДТА удаления такого кокса низкой плотности наблюдается для всех образцов в интервале температур 520...530 °С, что соответствует температурному интервалу промышленной регенерации. Одновременно с этим на кривой ТГ также наблюдается равномерное снижение массы образца.
- дальнейшее повышение температуры в условиях дериватографического анализа показывает наличие на поверхности контакта высокоструктурированных и графитизированных образцов кокса с температурами выгорания выше 800 °С. Очевидно, что в условиях промышленной регенерации весь этот вид кокса остается на поверхности платинового катализатора, уменьшая его активную поверхность от цикла к циклу.

Таблица 1. Результаты дериватографического анализа катализатора PR-9

Реактор	Поровая влага, мас. %	Содержание кокса, мас. %	
		аморфного	графитообразного
P-2	0,80	0,70	0,20
P-3	2,52	1,25	0,75
P-4	3,90	1,00	0,70
P-5	2,00	0,90	0,60

Таким образом, проведенный анализ позволил установить вероятность образования графитизированного кокса при отклонении текущей активности от оптимальной. Для эффективной эксплуатации промышленного катализатора минимальное образование высокоплотного и графитизированного видов кокса должно происходить в условиях равновесия реакции образования и гидрирования коксогенных структур. Данное равновесие поддерживается непрерывным мониторингом работы промышленной установки, что позволяет в течение рабочего цикла снизить коксообразование на поверхности катализатора и тем самым увеличить длительность межрегенерационного цикла.

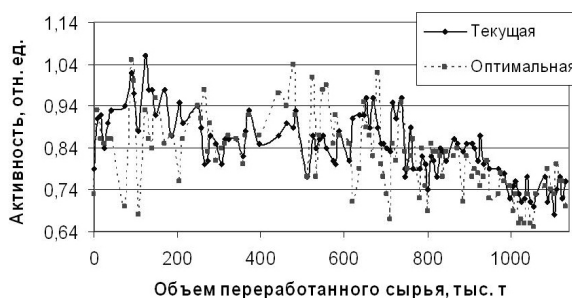


Рис. 2. Отклонение текущей активности катализатора от оптимальной в рабочем цикле

Проведенные исследования показывают, что катализатор эксплуатировался в режиме, близком к оптимальному (рис. 2), т. к. среднее отклонение текущей активности от оптимальной составляет около 6 %. Однако даже такое незначительное отклонение сказывается на основных показателях работы катализатора. Например, суммарное количество кокса на катализаторе на 1,35 мас. % выше суммарного количества, которое наблюдалось бы при работе на оптимальной активности. Этот вывод также подтверждается результатами расчета выхода катализата. При работе на оптимальной активности выход был бы выше в среднем на 1...2 мас. %.

Аналогичные исследования проведены для промышленных катализаторов других марок. Результаты дериватографического анализа образцов промышленного Pt-Sn (Pt: Sn=0,3:0,3) катализатора процесса риформинга бензинов с непрерывной регенерацией катализатора представлены на рис. 3.

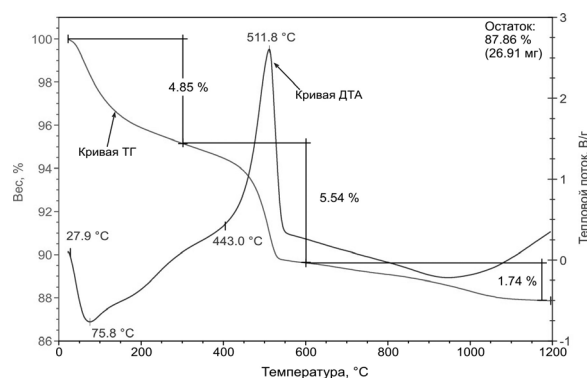


Рис. 3. Термограмма закоксованного катализатора риформинга (скорость нагрева – 10 °/мин, атмосфера – воздух)

Таблица 2. Результаты дериватографического анализа Pt-Sn катализатора

Катализатор	Поровая влага, мас. %	Содержание, мас. %	
		аморфного кокса	карбоната кальция
восстановленный	5,79	2,27	1,90
закоксованный	4,85	5,54	1,74

На термограмме дифференциально-термического анализа (рис. 3), после удаления аморфного кокса, при дальнейшем нагреве выше 800 °C экзотермического эффекта не наблюдается, что говорит об отсутствии на катализаторе графитообразного кокса, однако на кривой ТГ все еще наблюдается изменение массы образца.

Отсутствие графитообразного кокса связано с тем, что данный образец был взят с установки каталитического риформинга с непрерывной регенерацией катализатора. Однако для выяснения причины изменения массы контакта при температуре свыше 800 °C, с использованием рентгенофлуоресцентного энергодисперсионного анализатора

X-Supreme 8000 были получены дифрактограммы образцов Pt-Sn катализатора (рис. 4, 5). Условия проведения анализа: медный катод, угол сканирования 10...85°, скорость вращения счетчика 4°/мин, $I=2 \cdot 10^{+3}$ отн. ед., мощность рентгеновской трубки: ток 25 мА, напряжение 35 кВ.

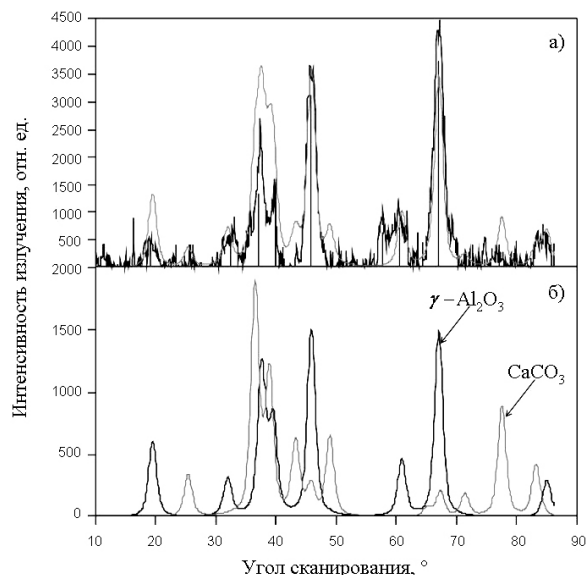


Рис. 4. Результаты рентгеноструктурного анализа: а) дифрактограмма восстановленного Pt-Sn катализатора; б) расшифровка представленной дифрактограммы (отклик $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и CaCO_3)

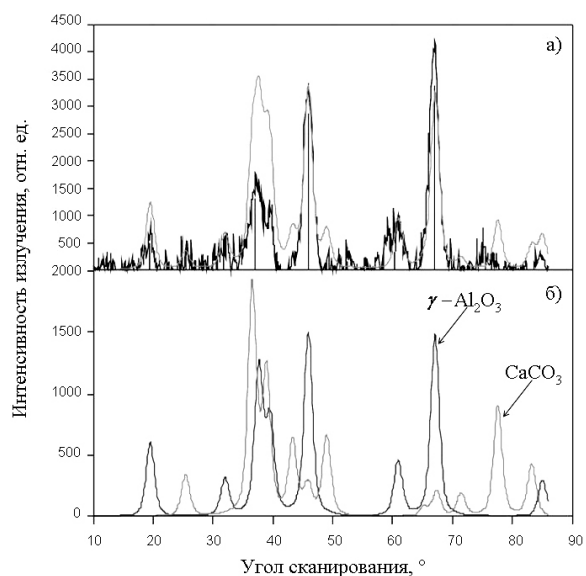


Рис. 5. Результаты рентгеноструктурного анализа: а) дифрактограмма закоксованного Pt-Sn катализатора; б) расшифровка представленной дифрактограммы (отклик $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и CaCO_3)

Полученные дифрактограммы подтверждают, что изменение массы катализатора (рис. 3) связано с наличием в образцах карбоната кальция CaCO_3 (рис. 4, 5), который при нагревании до 800...1000 °C расщепляется на углекислый газ CO_2 и оксид кальция CaO .

Результаты дериватографического анализа образцов промышленного катализатора ПК-П1 представлены в табл. 3.

Таблица 3. Результаты дериватографического анализа катализатора ПК-П1

Реактор	Поровая влага, мас. %	Содержание кокса, мас. %	
		аморфного	графитообразного
R-602	1,39	8,05	1,25
R-603	2,33	7,98	1,30
R-604A	2,45	8,13	1,57
R-604B	4,77	5,48	1,47

Исследования данных образцов также подтвердили наличие высокого содержания кокса аморфной и графитизированной структуры в отработанных образцах катализатора ПК-П1. Это может быть связано с нарушением правил эксплуатации данного образца. *Во-первых*, с нарушением технологии загрузки катализатора в реактора, *во-вторых*, с нарушением режимов пуска установки на режим, *в-третьих*, с неравномерной загрузкой по сырью,

что приводит к байпасу сырья и локальным перегревам. Возможно также нарушение режимов регенерации катализатора после остановки реакторов. Все это приводит к образованию кокса высокоплотной структуры.

Выводы

Установлено, что в процессе эксплуатации промышленной установки риформинга бензинов при отклонении текущей активности катализатора от оптимальной (~6 %) на его поверхности образуются коксогенные структуры (0,20...1,57 мас. %). Это связано с нарушением условий равновесия реакций коксообразования и гидрирования.

Непрерывный мониторинг промышленной установки с использованием физико-химических моделей процесса риформинга бензина позволил:

- контролировать и регулировать технологические условия процесса;
- минимизировать образование коксогенных структур на 1...3 мас. % и продлить срок службы катализатора на 20...30 %.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Маслянский Г.Н., Шапиро Р.Н. Каталитический риформинг бензинов: Химия и химическая технология. — Л.: Химия, 1985. — 224 с.
2. Кравцов А.В., Иванчина Э.Д., Костенко А.В., Шарова Е.С., Фалеев С.А. Анализ эффективности эксплуатации платиносодержащих катализаторов процесса риформинга бензинов с использованием компьютерной моделирующей системы // Нефтепереработка и нефтехимия. — 2008. — № 11. — С. 18–23.
3. Соловых А.И., Сомов В.Е., Краев Ю.Л., Де Веки А.В. Влияние серы на активность платиновой компоненты катализаторов риформинга в процессе их зауглероживания. Квантово-химический подход // Нефтепереработка и нефтехимия. — 2005. — № 9. — С. 17–20.
4. Костенко А.В., Кравцов А.В., Иванчина Э.Д., Полубоярцев Д.С. Оценка технологических параметров Pt-катализато-

ров риформинга методом математического моделирования // Нефтепереработка и нефтехимия. — 2005. — № 12. — С. 26–31.

5. Кленов О.П., Носков А.С. Вычислительная гидродинамика в разработке каталитических реакторов // Катализ в промышленности. — 2011. — № 4. — С. 52–62.
6. Быков В.И., Цыбенова С.Б. Параметрический анализ проточного реактора идеального смешения // Теоретические основы химических технологий. — 2002. — Т. 36. — № 5. — С. 12–24.
7. Кравцов А.В., Иванчина Э.Д., Галушин С.А., Полубоярцев Д.С. Системный анализ и повышение эффективности нефтеперерабатывающих производств методом математического моделирования. — Томск: Изд-во ТПУ, 2004. — 170 с.

Поступила 05.03.2012 г.

ОЦЕНКА ЭФФЕКТИВНОСТИ РЕКОНСТРУКЦИИ ОДНОПРОХОДНОЙ СХЕМЫ УСТАНОВКИ Л-35-11/300 С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МАТЕМАТИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ

Е.О. Горда, Н.В. Чеканцев, Э.Д. Иванчина, М.С. Гынгазова

Томский политехнический университет

E-mail: gordaeo@sibmail.com

Рассмотрены варианты реконструкции однопроходной схемы установки изомеризации с использованием математической модели. Выполнена оценка экономического эффекта и срока окупаемости при реализации различных вариантов – с рециклом по не-превращенным компонентам, с предварительной деизопентанизацией сырья и при использовании совмещенного вариантов.

Ключевые слова:

Изомеризация, математическое моделирование, октановое число, рециркуляция неразветвленных углеводородов.

Key words:

Isomerization, mathematical modeling, octane number, unbranched hydrocarbons recirculation.

Процесс каталитической изомеризации *n*-парафинов является одним из наиболее перспективных способов улучшения эксплуатационных характеристик бензина [1, 2]. С ужесточением требований к товарному бензину возросли требования и к технологии изомеризации. В связи с этим, актуальной задачей является повышение глубины изомеризации с применением различных схем с рециркуляцией непревращенных нормальных парафиновых углеводородов или других методов концентрирования изопарафиновых в продуктах реакции.

Октановое число (О.Ч.) изомеризата, наряду с другими факторами, определяется выбором технологической схемы процесса [3]. С целью повышения глубины изомеризации применяются различные схемы рециркуляции непревращенных нормальных парафиновых углеводородов. Целью данной работы являлся расчет различных вариантов технологического оформления действующей установки изомеризации Л-35-11/300 с применением метода математического моделирования.

В процессе изомеризации перерабатывается фракция углеводородов с началом кипения 62 °С, которая включает в себя большое количество компонентов. При построении кинетических моделей используются группировки углеводородов по их принадлежностям к определенным гомологическим рядам. В некоторых случаях эти группы можно рассматривать как псевдокомпоненты, характеризующиеся усредненными свойствами по каждой группе углеводородов. Однако, такое агрегирование компонентов смеси не позволяет учитывать влияние состава сырья на качества товарного продукта. Для решения этой проблемы были проанализированы данные хроматографического анализа сырья и изомеризата и составлен перечень реакций, протекающих в процессе изомеризации пентан-гексановой фракции, табл. 1. На основе данных реакций была предложена кинетическая модель процесса [4].

Для составления математической модели контактного аппарата кинетическая модель реакторных процессов дополняется гидродинамической моделью потоков в реакторе.

Таблица 1. Основные реакции, протекающие в процессе изомеризации пентан-гексановой фракции

Реакции	
$n-C_5H_{12} \rightarrow i-C_5H_{12}$	$2-МП + H_2 \rightarrow Г$
$n-C_6H_{14} \rightarrow 2-МП$	$3-МП + H_2 \rightarrow Г$
$n-C_6H_{14} \rightarrow 3-МП$	$2,3-ДМБ + H_2 \rightarrow Г$
$2,3-ДМБ \rightarrow 2-МП$	$2,2-ДМБ + H_2 \rightarrow Г$
$2,3-ДМБ \rightarrow 2,2-ДМБ$	$C_7H_{16} + H_2 \rightarrow Г$
$n-C_7H_{16} \rightarrow i-C_7H_{16}$	$i-C_7H_{16} + H_2 \rightarrow Г$
$МЦП \rightarrow ЦГс$	$ЦГс + H_2 \rightarrow n-C_6H_{14}$
$3-МП \rightarrow 2-МП$	$МЦП + H_2 \rightarrow 2-МП$
$C_2H_6 + H_2 \rightarrow Г$	$МЦП + H_2 \rightarrow 3-МП$
$C_3H_8 + H_2 \rightarrow Г$	$МЦП + H_2 \rightarrow 3,2-ДМБ$
$C_4H_{10} + H_2 \rightarrow Г$	$МЦП + H_2 \rightarrow 2,2-ДМБ$
$i-C_4H_{10} + H_2 \rightarrow Г$	$z-C_7H_{14} + H_2 \rightarrow C_7H_{16}$
$C_5H_{12} + H_2 \rightarrow Г$	$z-C_7H_{14} + H_2 \rightarrow i-C_7H_{16}$
$i-C_5H_{12} + H_2 \rightarrow Г$	$БЗ + 3H_2 \rightarrow ЦГс$
$C_6H_{14} + H_2 \rightarrow Г$	$БЗ + 3H_2 \rightarrow МЦП$

МЦП – метилциклопентан; МП – метилпентан; БЗ – бензол; ЦГс – циклогексан; ДМБ – диметилбутан; углеводороды: *n* – нормальные; *i* – изо-; *z* – цикло-.

Нестационарная математическая модель представляет собой систему уравнений материального и теплового балансов [4]:

$$G \left(\frac{\partial C_i}{\partial z} + \frac{\partial C_i}{\partial V} \right) = \sum_{j=1}^m W_j,$$

$$G \left(\frac{\partial T}{\partial z} + \frac{\partial T}{\partial V} \right) = \frac{1}{\rho C_p^{см}} \sum_{j=1}^m Q_j W_j,$$

при $Z=0$, $C=C_0$, при $r=0$, $C=C_0$, при $Z=0$, $T=T_0$, при $r=0$, $T=T_{ак}$, где G – нагрузка по сырью, м³/с; C_i – концентрация *i*-го компонента, моль/м³; Z – объем переработанного сырья, м³; $i=1, \dots, n$; $j=1, \dots, m$; n – число веществ, участвующих в реакциях; m – число реакций; W_j – скорость протекания *j*-й реакции, моль/м³·с; V – объем реактора изомеризации, м³; T – температура в реакторе, °С; ρ – плотность, моль/м³; Q_j – тепловой эффект *j*-й реакции, Дж/моль; $C_p^{см}$ – удельная теплоемкость газовой смеси, Дж/(моль·град).

Данная модель была программно реализована в среде Delphi. Проверка на адекватность рассмо-

трена в работах [4–6]. Учет физико-химических особенностей процесса предоставляет возможности проводить мониторинг работы установок изомеризации, повышать эффективность их работы.

Схема процесса изомеризации с исполнением в однократном виде является самой простой, используемой в промышленности. Несмотря на низкие эксплуатационные затраты данная схема имеет ряд существенных недостатков, наиболее значимым из которых является неполное превращение нормальных углеводородов в разветвленные. Вследствие этого на выходе образуются продукты с невысоким по сравнению с более сложными схемами октановым числом [7]. Было предложено рассчитать возможные варианты реконструкции однократной схемы для установки Л-35-11/300 с использованием программно-реализованной математической модели.

Технологические условия проведения процесса изомеризации в рассматриваемой установке представлены в табл. 2.

Таблица 2. Технологические условия проведения процесса изомеризации

Загрузка по сырью блока изомеризации, м ³ /ч	90
Температура на входе в первый реактор, °С	132
Общий перепад температур по реакторам, °С	36
Объемная скорость подачи сырья, ч ⁻¹	2,2

Одним из возможных вариантов реконструкции установки является организация рецикла непревращенных компонентов. Такая схема целесообразна для предприятий с недостатком сырья и большим содержанием непрореагировавших соединений. Результаты расчета на математической модели для схемы с рециклом н-пентана представлены в табл. 3.

Таблица 3. Результаты расчета схемы с рециклом н-пентана (расчеты с использованием модели)

Дата	Октановое число по исследовательскому методу			
	Сырье	Продукт (без рецикла)	Продукт (с рециклом)	Прирост О.Ч.
24.12.2010	64,3	81,4	84,1	2,7
28.12.2010	64,4	82,9	85,0	2,1
31.12.2010	63,5	81,1	83,7	2,6
11.01.2011	63,5	81,4	84,1	2,7
20.01.2011	64,8	81,3	83,9	2,6
01.02.2011	64,6	81,2	84,1	2,9
07.02.2011	64,8	81,2	83,6	2,4

Согласно данным табл. 3, применение рецикла по н-пентану дает увеличение октанового числа на 2,1...2,8 пункта в зависимости от состава сырья. Реализация такой технологической схемы потребует ввода дополнительного блока разделения продуктов изомеризации (ректификация, адсорбция) и организации рециркуляционной линии (технологические трубопроводы, теплообменные аппараты, компрессоры).

Повышение степени превращения при смещении равновесия в сторону образования продуктов возможно с применением схемы с предварительной деизопентанизацией сырья. Результаты расчета данной схемы представлены в табл. 4.

Таблица 4. Результаты расчета схемы с предварительной деизопентанизацией сырья (расчеты с использованием модели)

Дата	Октановое число по исследовательскому методу			
	Сырье	Продукт (без деизопентанизации)	Продукт	Прирост О.Ч.
24.12.2010	64,3	81,4	83,8	2,4
28.12.2010	64,4	82,9	84,9	2,0
31.12.2010	63,5	81,1	83,1	2,0
11.01.2011	63,5	81,4	83,7	2,3
20.01.2011	64,8	81,3	83,1	1,8
01.02.2011	64,6	81,2	83,5	2,3
07.02.2011	64,8	81,2	82,9	1,7

Как видно из табл. 4, при деизопентанизации сырья октановое число увеличивается в пределах 1,7...2,4 пунктов. Это связано со смещением равновесия реакции изомеризации н-пентана в сторону образования изокомпонентов.

Также в данной работе рассмотрена схема реконструкции однократной установки, которая включает одновременное выделение изо-пентана из сырья и рециркуляцию нормального пентана. Результаты расчета представлены в табл. 5.

Таблица 5. Результаты расчета схемы в предварительной деизопентанизацией и рециклом н-пентана (расчеты с использованием модели)

Дата	Октановое число по исследовательскому методу			
	Сырье	Продукт (без деизопентанизации)	Продукт	Прирост О.Ч.
24.12.2010	64,3	81,4	87,7	6,3
28.12.2010	64,4	82,9	89,2	6,3
31.12.2010	63,5	81,1	87,5	6,4
11.01.2011	63,5	81,4	87,3	5,8
20.01.2011	64,8	81,3	87,9	6,7
01.02.2011	64,6	81,2	88,1	6,9
07.02.2011	64,8	81,2	88,0	6,8

Согласно проведенному анализу результатов (табл. 5), одновременное применение рецикла по пентану и предварительной деизопентанизации позволяет повысить октановое число продукта на 6,5 пунктов в среднем.

Применение схем с рециркуляцией малоразветвленных парафинов приводит с одной стороны к росту октанового числа изомеризата, а с другой — к снижению производительности установок. Критерий эффективности ΔOT — прирост октанотонн учитывает производительность установки, октановое число продукта и сырья:

$$\Delta OT = (OC_2 - OC_1)G,$$

где $ОЧ_2$ и $ОЧ_1$ — октановое число изомеризата и сырья соответственно; G — производительность установки. С применением данного показателя представляется возможным оценить эффективность работы установок, табл. 6.

Таблица 6. Результаты расчета эффективности различных схем процесса изомеризации. Схема: 1) однопроводная; 2) с рециклом н-пентана; 3) с деизопентанизацией сырья; 4) с одновременной деизопентанизацией сырья и рециклом н-пентана

Показатель	1	2	3	4
Октановое число сырья	64,3	64,3	64,3	64,3
Октановое число изомеризата	81,5	84,1	83,6	87,9
Производительность установки, м ³ /ч	90	90	101,7	101,7
ΔОТ	1549	1778	1958	2406

Как видно из табл. 6, в данном случае наиболее эффективной является схема с одновременной деизопентанизацией сырья и рециклом н-пентана, т. к. для нее наблюдается наибольший прирост октанотонн.

Для выбора определенной схемы следует также учитывать капитальные затраты, необходимые для реконструкции установки, рис. 1, на основе [1].

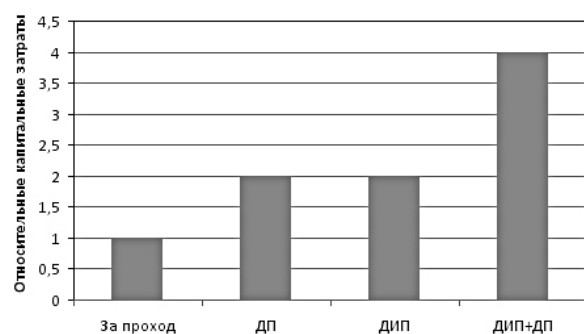


Рис. 1. Относительные капитальные затраты при реконструкции установки изомеризации

За единицу была принята стоимость однопроводной схемы изомеризации. Затраты на реконструкцию установки при организации рецикла непревращенного пентана (ДП) или предварительной деизопентанизации сырья (ДИП) в 2 раза больше, с применением одновременно ДП и ДИП — в 4 раза больше [1].

Состав сырья, подаваемого на установку, изменяется во времени, а степень его превращения зависит и от типа используемого катализатора, и технологических условий проведения процесса. Применение математической модели на физико-химической основе позволяет учесть все эти факторы и рассчитать прибыль от реконструкции установки (рис. 2).

Из результатов расчета (рис. 2) следует, что наибольшее увеличение прибыли для установки Л-35-11/300 наблюдается при организации рецикла нормального пентана и предварительной деи-

зопентанизации сырья. На основе расчетов относительной прибыли и капитальных затрат был рассчитан срок окупаемости различных вариантов реконструкции однопроводной установки.

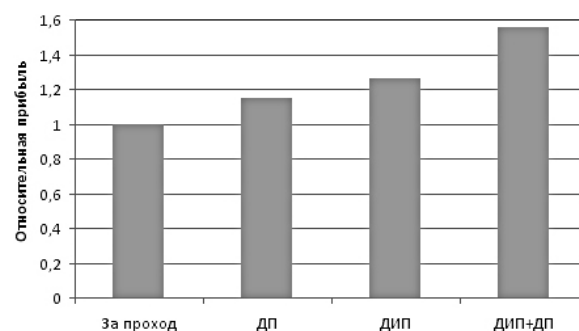


Рис. 2. Относительная прибыль при реконструкции установки изомеризации

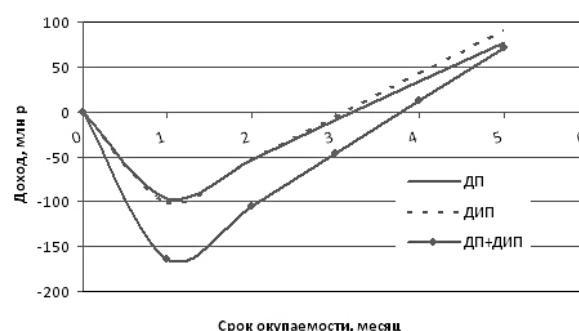


Рис. 3. Срок окупаемости при различных реконструкциях однопроводной схемы

На рис. 3 приведены результаты расчета по сроку окупаемости реконструкции установки для разных вариантов. Срок окупаемости при реконструкции однопроводной схемы в схему с деизопентанизацией и депентанизацией составляет около 3 мес., при реконструкцию в схему с применением одновременно ДП и ДИП колонн — около 4 мес. Таким образом, согласно расчетам на математической модели можно рекомендовать реконструировать исследуемую однопроводную установку Л-35-11/300 в схему с предварительной деизопентанизацией сырья и рециклом н-пентана.

Выводы

Реконструкция установки изомеризации Л-35-11/300 с организацией рецикла непревращенных компонентов позволяет повысить октановое число продукта в среднем на 2,6 пункта, с применением технологии с предварительной деизопентанизацией сырья — на 2 пункта. Одновременное использование этих вариантов в одной технологической схеме позволит повысить октановое число изомеризата на 6,5 пунктов. Согласно проведенным на модели расчетам реконструкция установки с применением технологий деизопентанизации сырья и рецикла непревращенных компонентов дает наибольший экономический эффект.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Шакун А.Н. Низкотемпературная технология изомеризации Изомалк 2 – Оптимальное техническое решение при производстве экологически чистых автобензинов // Матер. VII Междунар. конф. и выставки по технологиям нефтепереработки России и стран СНГ. – г. Москва, 27–28 сентября 2007 г. – М., 2007. – С. 35–38.
2. Баннов П.Г. Процессы переработки нефти – СПб.: Химиздат, 2009. – 368 с.
3. Ким С.Ф., Чеканцев Н.В. Оценка эффективности различных технологических схем процесса изомеризации пентан-гексановой фракции с применением метода математического моделирования // Химия и химическая технология в XXI веке: Матер. X Юбилейной Всеросс. конф. студентов и аспирантов. – г. Томск, ТПУ, 13–15 мая 2009 г. – Томск: Изд-во ТПУ, 2009. – С. 224–225.
4. Чеканцев Н.В., Кравцов А.В., Дуброва Т.В. Формализованный механизм превращений углеводородов пентан-гексановой фракции на поверхности бифункциональных Pt-катализаторов изомеризации // Известия Томского политехнического университета. – 2008. – Т. 312. – № 3. – С. 34–37.
5. Чеканцев Н.В. Совершенствование процесса изомеризации пентан-гексановой фракции методом математического моделирования // Наука. Технологии. Инновации: Матер. Всеросс. научная конф. студентов, аспирантов и молодых ученых. – г. Новосибирск, НГТУ, 6–9 декабря 2007. – Новосибирск: НГТУ, 2007. – С. 110–113.
6. Литвак Е.И., Кравцов А.В., Иванчина Э.Д., Чеканцев Н.В. Исследование влияния структуры химико-технологической системы на эффективность изомеризации пентан-гексановой фракции с использованием математической модели процесса // Известия Томского политехнического университета. – 2010. – Т. 316. – № 3. – С. 63–68.
7. Везилов Р.Р., Везирова Н.Р., Халиков Д.Е., Фасхутдинова М.Г. Рециркуляции пентана в процессе изомеризации // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2011. – № 10. – С. 15–16.

Поступила 05.03.2012 г.

УДК 544.23.057:621.3.048.81

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ СОВМЕСТИМОСТЬ РАСТВОРИТЕЛЕЙ И КИНЕТИКА ИХ ИСПАРЕНИЯ ПРИ ТЕРМООБРАБОТКЕ ЭЛЕКТРОИЗОЛЯЦИОННЫХ ПРОПИТОЧНЫХ СОСТАВОВ

С.Н. Шуликин, М.С. Шуликина, С.С. Марьин*

Томский политехнический университет

*ООО «Газпром трансгаз Томск»

E-mail: hupy@tpu.ru

Рассмотрены вопросы термодинамической совместимости растворителей с электроизоляционными пропиточными составами. Установлена взаимосвязь между растворяющей способностью органических растворителей полимерных пленок и их твердостью. Экспериментально получены кинетические кривые интенсивности испарения растворителя алкидно-меламинового лака МЛ-92 различной вязкости и при различных режимах термообработки.

Ключевые слова:

Межмолекулярные взаимодействия, пропиточные составы, растворители, интенсивность испарения, термообработка.

Key words:

Intermolecular interactions, insulating varnishes, solvents, intensity of evaporation, heat treatment.

Введение

Электроизоляционные пропиточные составы на основе модифицированных синтетических полимеров содержат в качестве растворителей и разбавителей горючие органические растворители. Для получения однородных отвержденных систем изоляции обмоток электрических машин из органорастворимых пленкообразующих композиций особое внимание необходимо уделять подбору растворителей, так как свойства данной системы зависят от термодинамической совместимости растворителей с полимерами и другими компонентами.

В то же время термодинамическая совместимость не является достаточным условием для получения оптимальных однородных структур. Процесс испарения растворителей при термообработке электротехнических изделий, пропитанных лаками,

имеет свои особенности, к которым следует отнести непрерывное нагревание изделия и пропиточного состава в процессе сушки; объемный характер испарения растворителей; неопределенность толщины лака и глубины его проникновения; сложность диффузии растворителей пропитанных лаком слоев обмоток и др. [2].

Материалы и методы исследования

Объектами исследования в работе является алкидно-меламиновый пропиточный состав МЛ-92. В качестве летучей части были использованы высококипящие органические растворители: *о*-, *м*-, *п*-ксилолы; уайт-спирит; изобутанол; ароматический растворитель АР-2, представляющий собой сольвент-нафта, толуол [3].

Для данных объектов были определены наиболее вероятные конформации, соответствующие

минимальным энтальпиям образования ($\Delta H_{\text{обр1}}$) молекул лаковой основы и ряда органических растворителей, а также наиболее вероятные структуры бинарных комплексов: лаковая основа – растворитель; растворитель – растворитель с соответствующими минимальными энтальпиями образования ($\Delta H_{\text{обр2}}$) [4]. С помощью программно-вычислительного комплекса «Cantera-1.7.1» произведены расчёты энтальпии межмолекулярных взаимодействий (ММВ) $\Delta H_{\text{ММВ}}$ выше перечисленных бинарных комплексов (табл.).

Таблица. Термодинамические свойства растворов и свойства отвержденных систем

Растворитель	$\Delta H_{\text{ММВ}}$, кДж/моль		Константа Хаггинса	Твердость по маятниковому прибору типа М-3
	«Растворитель – растворитель»	«Лаковая основа – растворитель»		
о-ксилол	19,416	19,643	0,208	0,40
м-ксилол	24,160	24,813	0,210	0,40
п-ксилол	27,185	17,594	0,327	0,48
уайт-спирит	25,724	38,265	0,036	0,64
изобутанол	29,024	54,047	0,021	0,58
АР-2	15,361	13,342	0,565	0,36
толуол	26,173	46,782	0,024	0,68

Энтальпия ММВ бинарного комплекса «лаковая основа – лаковая основа» $\Delta H_{\text{ММВ}} = 29,621$ кДж/моль.

На основе расчетных результатов моделирования все выбранные для лака МЛ-92 растворители в первом приближении классифицированы на высокой растворимости (группа 1) и низкой (группа 2). К растворителям группы 1 можно отнести уайт-спирит, толуол и изобутанол (табл.), так как для данных растворителей преобладают ММВ «лаковая основа – растворитель» над ММВ «растворитель – растворитель». Напротив, преобладающее межмолекулярное взаимодействие «растворитель – растворитель» при использовании о-, м-, п-ксилолов, а также АР-2 указывает на низкую их растворяющую способность лаковой основы электроизоляционного пропиточного состава МЛ-92. Так же необходимо отметить, что растворяющая способность растворителя зависит от энтальпии ММВ лаковой основы (для пропиточного состава МЛ-92 модифицированная глифталева и меламиноформальдегидная смолы), чем больше разница $\Delta H_{\text{ММВ}}$ «растворитель – растворитель», «лаковая основа – растворитель», «лаковая основа – лаковая основа» тем выше растворяющая способность растворителя.

Используя данные по термодинамической совместимости лаковой основы с выбранными высококипящими органическими растворителями, были составлены пленкообразующие системы, получены адгезированные полимерные пленки на алюминиевой подложке и изучена твердость полимерных покрытий. Пленкообразующие системы состояли из 70 % лаковой части и 30 % высококипящих органических растворителей. Адгезированные пленки получали на алюминиевой подложке: лак

наносился двумя слоями – первый перед повторным окутанием и второй перед горячей сушкой выдерживался при температуре $(20 \pm 2)^\circ\text{C}$ в течение 15...20 мин, покрытие отверждалось при температуре 115...120 $^\circ\text{C}$ в течение 6 ч. Твердость оценивалась по числу колебаний маятника (маятниковый прибор типа М-3), установленному на покрытие, нанесенное на алюминиевую подложку [5].

С целью практической оценки термодинамической совместимости бинарных систем «лаковая основа – растворитель» были изучены их реологические свойства. Вискозиметрические исследования проводили в вискозиметре Уббелюде (автоматический минивискозиметр miniAV).

Известно, что величина вязкости раствора полимеров зависит от природы полимера и термодинамического качества растворителя и соответственно формы и размера макромолекулы. Для случая разбавленных растворов применяется уравнение Хаггинса, позволяющее определить вискозиметрическую константу Хаггинса K_x , являющуюся мерой взаимодействия полимера с растворителем [6]:

$$\eta_{\text{уд}}/C = [\eta] + K_x C[\eta]^2,$$

где $\eta_{\text{уд}}/C$ и η – приведенная удельная и относительная вязкость раствора; C – концентрация растворителя.

Величина K_x зависит от молекулярной массы и свойств системы полимер – растворитель и может служить характеристикой интенсивности взаимодействия полимера с растворителем. Значение K_x возрастает с ухудшением термодинамического качества растворителя и уменьшается с понижением температуры.

Методом вискозиметрии были определены константы Хаггинса (таблица) для выше перечисленных бинарных систем. Почти во всех случаях наблюдается хорошее согласование рассчитанных и экспериментально полученных данных. Растворители, обладающие высокой совместимостью в термодинамическом смысле, для пропиточного состава МЛ-92, выявленные при использовании расчетного метода имеют, как правило, низкие значения констант Хаггинса (толуол, уайт-спирит). Растворители, относящиеся к группе 2 по теоретическим расчетам, ограничено растворяют лаковую основу.

При изучении твердости адгезированных полимерных пленок, полученных на основе исследованных композиций, установлена корреляция между растворяющей способностью органических растворителей и твердостью полимерных пленок. Выше твердость в пленках, полученных при использовании в качестве летучей части растворителей группы 1. Использование растворителей низкой растворимости, например, ароматического растворителя АР-2, о-ксилола приводит к уменьшению твердости покрытия (табл.), что обусловлено ухудшением термодинамической совместимости пленкообразующей системы в процессе испарения

растворителей и перераспределением компонентов лаковой основы.

Для изучения кинетики испарения растворителей из пропиточного состава исследованы температурные зависимости изменения массы растворов от времени термообработки при варьировании температуры и вязкости. Исследования проводились на макетах, имитирующих паз электродвигателя, конструкция которых позволяет создать условия проникновения пропиточного состава, как в реальной обмотке электрической машины, и учитывает особенности испарения растворителей из глубинных слоев. Макет представляет собой стеклянную трубку, в которую помещены пары эмалированных проводов, связанные между собой.

Растворитель – толуол, пропиточный состав – МЛ-92 с различной условной вязкостью. Пропитка осуществлялась капельно-струйным методом с предварительным подогревом макетов до температуры 50 °С в течение 15 мин, термообработка осуществлялась при температуре 80, 100, 120 °С в течение 3 ч.

Определение изменения массы пропиточного состава в процессе термообработки проводилось до момента времени, при котором наблюдается стабилизация значения массы при помощи специальных аналитических весов типа CAUW 120D с момента установки образца с пропиточным составом в термошкаф (шкаф сушильный ШС-40-ПЗ «К»).

По результатам экспериментов были получены зависимости изменения массы пропиточного состава различной вязкости ΔP от времени при различных режимах термообработки, рисунок.

Из рисунка видно, что изменение массы пропиточного электроизоляционного состава МЛ-92 в процессе термообработки идет по нелинейному закону. В первый момент времени идет наиболее интенсивное снижение массы (увеличение ΔP) пропиточного состава из-за наибольшей концентрации растворителя. Далее наблюдается наиболее плавное снижение массы пропиточного состава, обусловленное увеличением концентрации пленкообразователя у поверхности и, следовательно, плотности поверхностного слоя. Вязкость системы постепенно увеличивается, что замедляет процесс испарения растворителя. Далее система теряет текучесть сначала у поверхности, а затем глубже; возникает градиент температур. Этот момент можно считать началом пленкообразования раствора.

В процессе термообработки на первой стадии испарение растворителя происходит из жидкой пленки пропиточного состава (наиболее интенсивное испарение), а на второй стадии (пленкообразования), растворитель удаляется уже из частично сформировавшегося покрытия. На второй стадии пленкообразования удаление растворителя из формирующегося покрытия определяется диффузией. В этот момент идет более медленное изменение массы пропиточного состава.

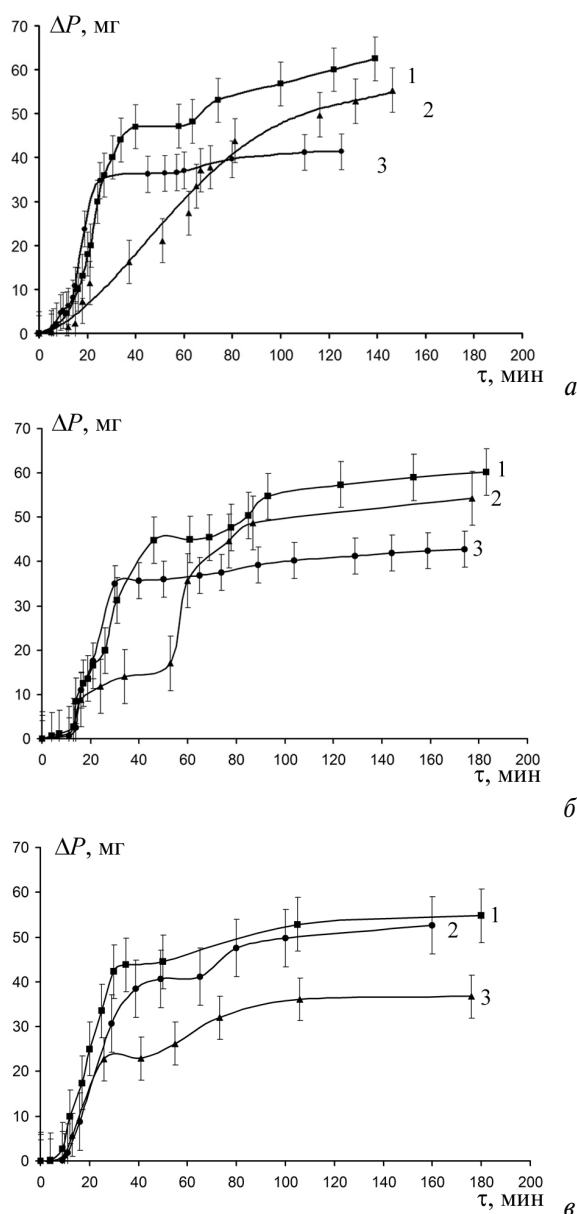


Рисунок. Изменение массы макетов, пропитанных составом МЛ-92 условной вязкости по ВЗ-246: а) 21; б) 34; в) 50 с в зависимости от времени термообработки при: 1) 100; 2) 80; 3) 120 °С

Максимальное удаление летучих происходит при температуре 100 °С. Это обусловлено конструкцией макета, имитирующего паз электродвигателя, и связанными с этим особенностями испарения растворителя из глубинных слоев моделируемой обмотки. При повышенной температуре термообработки пропиточного состава происходит частичное «запекание» поверхностной пленки, препятствующее выходу оставшегося растворителя.

В [2, 7] показано, что максимальная скорость испарения растворителей наблюдается при температуре 120 °С. Отличие результатов обусловлено тем, что в данных работах пропиточный состав наносился тонким слоем на металлическую подложку.

ку, испарение растворителя в основном происходило с поверхности, температура термообработки (120 °С) незначительно превышает температуру кипения растворителей (толуол – 109,5...110,6 °С [8]), обеспечивая тем самым максимальное удаление летучих компонентов.

Выводы

1. Установлено, что органические растворители, обладающие высокой (в термодинамическом смысле) совместимостью (например, толуол, уайт-спирит, изобутанол) лаковой основы электроизоляционного пропиточного состава (например, МЛ-92), позволяют создавать отвержденные изоляционные системы большей твердости и гомогенности, чем растворители низкой растворяющей способностью (*о*-, *м*-ксилолы, АР-2 и др.).
2. Совместимость растворителей с лаковой основой пропиточного состава целесообразно определять расчетным путем через величину энталь-

пии межмолекулярных взаимодействий бинарных систем «растворитель – растворитель», «растворитель – лаковая основа».

3. Показано, что оценку завершенности процессов сушки следует производить по стабилизации весовой характеристики на уровне 80 % от начального состояния. Выбор режима термообработки обусловлен температурой кипения растворителя и классом нагревостойкости изоляции обмоток электрических машин, пропитанных составом МЛ-92, средняя продолжительность сушки при 100...120 °С составит 40...60 мин.
4. Установлено, что максимальная скорость испарения растворителей наблюдается в начальный момент сушки при температурах 50...70 °С и скорости подъема температуры до 4 °С/мин.
5. Установлено, что вязкость пропиточного состава не влияет на скорость испарения растворителя, а лишь определяет его начальную концентрацию в объеме.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кузнецов Н.Л. Надежность электрических машин. – М.: Издат. дом МЭИ, 2006. – 432 с.
2. Волощук А.Я., Кошмаров Ю.А., Андреев В.В., Поповский В.И. Влияние содержания растворителей в лаках на интенсивность их испарения при сушке пропитанных электроизделий // Лакокрасочные материалы и их применение. – 1997. – № 6. – С. 97–99.
3. Тагер А.А. Физико-химия полимеров. – М.: Научный мир, 2007. – 576 с.
4. Кудинкина И.А., Ильин А.А., Индейкин Е.А., Ладинин М.Е. Отверждение полиэфирных композиций в присутствии различных растворителей // Химия и химическая технология. – 2009. – Т. 52. – № 8. – С. 53–55.
5. ГОСТ 13526-79. Лаки и эмали электроизоляционные. Методы испытаний. – М.: Из-во стандартов, 1991. – 31 с.
6. Геллер Б.Э., Геллер А.А., Чиртулов В.Г. Практическое руководство по физикохимии волокнообразующих полимеров. – М.: Химия, 1996. – 432 с.
7. Кошмаров Ю.А. Теоретические основы расчета взрывобезопасности электропечей периодического действия при сушке пропиточных лаков // Электротехника. – 1981. – № 10. – С. 53–56.
8. Справочник по электротехническим материалам / под ред. Ю.В. Корицкого, В.В. Пасынкова, Б.М. Тареева. – М.: Энергоатомиздат, 1986. – Т. 1. – 367 с.

Поступила 20.09.2011 г.

ХРОМАТОГРАФИЯ ПЕРЕМЕННОЙ ГЕОМЕТРИИ

О.В. Жданев

Томский политехнический университет
Schlumberger Norge AS, г. Берген, Норвегия
E-mail: OZhanev@slb.com

Впервые описана теория хроматографической системы с колонкой переменной геометрии и оптимальные профили распределения параметров хроматографической колонки. Результаты моделирования позволяют заключить, что данные изменения по своим эффектам соответствуют методам программирования температуры и потока, а также снимают некоторые из фундаментальных ограничений. Предложенные в работе профили колонок позволяют значительно повысить разрешающую способность хроматографической системы и сократить время анализа.

Ключевые слова:

Хроматография, переменная геометрия, оптимизация, дисперсия, моделирование.

Key words:

Chromatography, variable geometry, optimization, dispersion, modeling.

Введение

Хроматография является частью аналитической химии, занимающейся разделением сложных смесей газов и жидкостей с целью идентификации и/или количественной оценки компонентного состава. Классическая хроматография использует открытые капиллярные или набивные хроматографические колонки (ХК) фиксированной геометрии, в которых стационарная фаза (СФ) нанесена на стенки капиллярной колонки или на частицы, которыми наполнена колонка.

Традиционная хроматографическая сепарация осуществляется за счет различной скорости перемещения компонентов в ХК. Распределение компонентов между стационарной и подвижной фазами приводит к тому, что каждый элемент анализируемой смеси (максимум распределения концентрации) перемещается со своей уникальной скоростью, которая меньше скорости потока газа-носителя. Эта скорость определяется величиной коэффициента удержания и объемным соотношением стационарной и подвижной фаз. Разная скорость перемещения и позволяет осуществить разделение компонентов смеси.

Впервые ситуация неоднородного распределения параметров ХК описана в [1]. Данная работа получила новую жизнь после высказывания идеи о модуляции параметров ХК [2]. В представленной статье впервые описана теория хроматографической системы с колонкой переменной геометрии и оптимальные профили распределения параметров ХК. Результаты моделирования показывают, что данные изменения по своим эффектам соответствуют методам программирования температуры и потока, а также ведут к новым явлениям.

Описание модели

Расстояние, которое максимум полосы компонента проходит за конечный стремящийся к нулю интервал времени Δt , можно вычислить, зная скорость перемещения полосы по ХК и коэффициент удержания [3]:

$$\Delta L_i = \frac{v_i}{1 + k_i} \Delta t,$$

где k_i — коэффициент распределения, определяемый из коэффициента удержания как

$$k_i = \exp \left\{ \frac{A}{T_i} - B \right\} / \frac{(R_{\text{column}_i} - d_{f_i})^2}{d_{f_i} (2R_{\text{column}_i} - d_{f_i})},$$

где A и B являются эффективными термодинамическими постоянными, уникальными для компонента смеси.

Скорость перемещения полосы компонента, изменение коэффициента удержания, наряду с эффектами размывания зон нелинейно зависят от положения зоны в ХК переменной геометрии и расчет данных параметров проводится для каждого конечного элемента колонки. Набор уравнений для оценки эффективности ХК представлен ниже:

$$v_i = \frac{v_0}{p_i} \frac{\eta_{\text{He}_0}}{\eta_{\text{He}_i}} \frac{R_{\text{column}_i}^2}{R_{\text{column}_0}^2},$$

$$v_0 = \frac{R_{\text{column}}^2 p_{\text{out}}}{16 \eta_{\text{He}} (T, p) L_{\text{column}}} (\gamma^2 - 1).$$

Для оценки коррекции по давлению при необходимо рассчитать профиль давления по длине ХК, используя закон Д'Арси.

$$v = - \frac{Kp}{\eta} \frac{dp}{dx},$$

где Kp — проницаемость; η — вязкость газа; x — положение компонента в ХК. Учитывая инвариант $p(x) S(x)$, где $S(x)$ — площадь поперечного сечения:

$$p_i = \sqrt{\gamma^2 - \frac{F_x}{F_L} (\gamma^2 - 1)},$$

$$\text{где } F_x = \int_0^x \frac{dx}{S(x)}, \quad F_L = \int_0^{L_{\text{column}}} \frac{dx}{S(x)}.$$

Для случая линейной зависимости радиуса ХК от длины профиль давления может быть описан следующим выражением:

$$p_i = \sqrt{\gamma^2 - \frac{R_f x_i}{L_{\text{column}} \left(R_0 + \frac{R_f - R_0}{L_{\text{column}}} x_i \right)}} (\gamma^2 - 1),$$

где γ — отношение входного и выходного давлений; η_{He} — вязкость гелия (таблицы NIST использованы для температурной зависимости вязкости гелия); p_{out} — давление на выходе колонки; T — температура ХК; индекс 0 соотносится с данными, вычисленными на входе в ХК; индекс i — соответствует данным, оцененным на i -интервале колонки.

Градиент давления существенно изменяется при переходе от традиционной формы ХК к колонкам переменной геометрии, рис. 1.

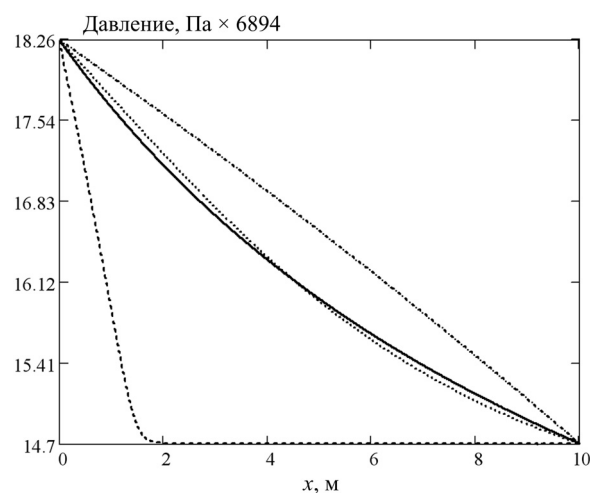


Рис. 1. Профиль давления по длине для ХК круглого сечения (сплошная линия соответствует ХК с линейным изменением радиуса по длине; точкам — ХК с квадратичным изменением радиуса по длине; штрихпунктирная кривая — ХК с кубическим изменением радиуса по длине; пунктирная линия — ХК, где изменение радиуса по длине описывается функцией x^0)

Пример профиля скорости перемещения полосы n - C_7 по длине ХК представлен на рис. 2.

Сумма конечных временных интервалов при достижении полосой компонента конца ХК определит общее время удержания.

Ширина хроматографического пика рассчитывалась с использованием уравнений массопереноса [4–7]:

$$\begin{cases} \frac{\partial N_m}{\partial t} + v_g \frac{\partial N_m}{\partial x} - D_m \frac{\partial^2 N_m}{\partial x^2} + k_f (KN_m - N_{st}) \Big|_{z=d_f} = 0, \\ \frac{\partial N_{st}}{\partial t} - D_{st} \frac{\partial^2 N_{st}}{\partial z^2} = 0, \end{cases}$$

где $N_{m, st}$ — концентрации в подвижной и неподвижной фазах; $D_{m, st}$ — коэффициенты диффузии; K — коэффициент удержания; v_g — средняя скорость газа носителя; k_f — коэффициент массопереноса через границу стационарной фазы.

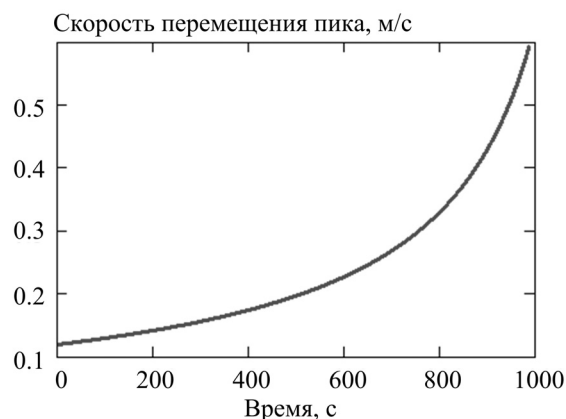


Рис. 2. Профиль скорости перемещения полосы n - C_7 (где индексом n обозначен линейный изомеризм компонента). Иллюстрация для случая постоянной температуры во время анализа. Радиус ХК на входе 90 мкм, радиус на выходе 180 мкм; толщина стационарной фазы по длине колонки постоянна и равна 2 мкм

Зная первый m_1 и второй m_2 моменты распределения концентрации компонента, можно вычислить дисперсию и вывести уравнение Ван-Деемтера, описывающее возрастание дисперсии пика на единице длины колонки:

$$H_i = \frac{L_{\text{column}} m_2}{m_1^2} = \frac{2D_{m_i} j_1}{v_i} + \frac{1 + 6k_i + 11k_i^2}{24(1 + k_i)^2} \frac{R_{\text{column}_i}^2}{D_{m_i}} v_i j_1 + \frac{2}{3} \frac{k_i}{(1 + k_i)^2} \frac{d_{f_i}^2}{D_{st_i}} v_i j_2,$$

где j_1 и j_2 — коэффициенты сжимаемости:

$$j_1 = \frac{9(\gamma^2 - 1)(\gamma^4 - 1)}{8(\gamma^3 - 1)^2}, \quad j_2 = \frac{3(\gamma^2 - 1)}{2(\gamma^3 - 1)}.$$

После вычисления значения H_i возможна оценка ширины пика:

$$\sigma_{\text{peak-Time}} = \frac{\sqrt{\sum_i H_i \Delta L_i}}{v_{i_{\text{last}}}} (1 + k_{i_{\text{last}}}).$$

Изменение радиуса ХК и толщины стационарной фазы по длине может быть в общем виде описано в виде функций:

$$R_{\text{column}} = f(x), \quad d_f = f(x),$$

где x — расстояние от начала ХК; R_{column} — радиус ХК; d_f — толщина стационарной фазы. В работе были исследованы различные профили ХК и изменения толщины стационарной фазы.

Обсуждение

Из результатов моделирования можно сделать вывод о том, что для улучшения разрешающей способности между компонентами (расчеты были сделаны для пар n - C_6/C_7 и n - C_{12}/C_{14}) толщина стационарной фазы должна уменьшаться по длине ХК, в то время как радиус увеличиваться. Изменения

толщины стационарной фазы и радиуса ХК не аддитивны и модель должна учитывать их совместное влияние на эффективность хроматографической системы.

Вычисления проведены для ХК со стационарной фазой из полидиметилсилоксана, длиной 10 м, начальным радиусом 90 мкм и радиусом выходного отверстия 180 мкм, начальной толщиной СФ 2 мкм и толщиной СФ в конце ХК 1 мкм. В случае учета программирования температуры рассматривался случай 1 К/с с начальными температурами 273, 373, 473 К. В первом варианте все параметры постоянны (температура, радиус, СФ); второй сценарий — программирование температуры; третий — изменение радиуса ХК, четвертый — одновременное изменение радиуса и СФ, пятый — одновременное изменение радиуса, СФ и температуры ХК.

Используя результаты моделирования, можно заключить, что изменение профиля колонки позволяет избежать необходимости программирования температуры. Модулирование профиля позволяет не только существенно повысить разрешающую способность хроматографической системы, но и сократить время анализа.

Оценка повышения эффективности работы хроматографической колонки при изменении профиля проводилась с использованием трех параметров: разрешения между пиками выделенных компонентов, сокращения времени анализа и разрешения за единицу времени (РзЕВ).

С точки зрения максимизации разрешающей способности ХК оптимальными профилями радиуса ХК и толщины СФ являются:

$$R_{\text{column}}(x) = R_{\text{column}0} + x^N \left(\frac{R_{\text{column} \text{ final}} - R_{\text{column} \text{ initial}}}{L_{\text{column}}^N} \right),$$

$$d_f(x) = d_{f0} + x^N \left(\frac{d_{f \text{ final}} - d_{f \text{ initial}}}{L_{\text{column}}^N} \right),$$

где возрастание степени N ведут к усилению положительного эффекта.

В тоже время с целью максимального сокращения времени эксперимента показатель степени должен иметь вид $1/N$, где N также возрастает для усиления эффекта.

Оптимальными, с точки зрения максимизации параметра РзЕВ оказались два сочетания профилей:

$$R_{\text{column}}(x) = R_{\text{column}0} + x^2 \left(\frac{R_{\text{column} \text{ final}} - R_{\text{column} \text{ initial}}}{L_{\text{column}}^2} \right);$$

$$d_f(x) = d_{f0} + x \left(\frac{d_{f \text{ final}} - d_{f \text{ initial}}}{L_{\text{column}}} \right),$$

$$R_{\text{column}}(x) = R_{\text{column}0} + \exp \left\{ \frac{x}{L_{\text{column}}} \ln \left(\frac{R_{\text{column} \text{ final}}}{R_{\text{column} \text{ initial}}} \right) \right\};$$

$$d_f(x) = d_{f0} + x \left(\frac{d_{f \text{ final}} - d_{f \text{ initial}}}{L_{\text{column}}} \right).$$

Данные численных экспериментов для пары $n\text{-C}_{12}/\text{C}_{14}$ позволяют заключить, что положительный эффект от перехода к колонкам с переменной геометрией более существенен для высокомолекулярных компонентов.

Для дальнейшего анализа выбраны ХК с линейным профилем изменения радиуса и толщины стационарной фазы, как наиболее легко реализуемые в практике.

Как и в случае традиционных ХК, для ХК переменной геометрии зависимость разрешения пиков от отношения давлений на входе и на выходе ХК имеет четко выраженный максимум. В то же время, параметр РзЕВ, при увеличении отношения давлений, выходит на уровень насыщения и дальнейшее повышение эффективности колонки по данному параметру становится невозможным.

Увеличение толщины СФ по длине ХК ведет к ухудшению большинства параметров системы: увеличивается время эксперимента, ширина пика и, соответственно, уменьшается хроматографическое разрешение. Незначительное улучшение параметра РзЕВ связано с увеличением времени удержания при выходе на постоянный уровень для исследуемой колонки в диапазоне 2...4 мкм.

Хроматографическое разрешение монотонно снижается при увеличении входного радиуса ХК и имеет широкий максимум при изменении выходного радиуса. Увеличение выходного радиуса дополнительно ведет к существенному сокращению времени анализа и ширины пика.

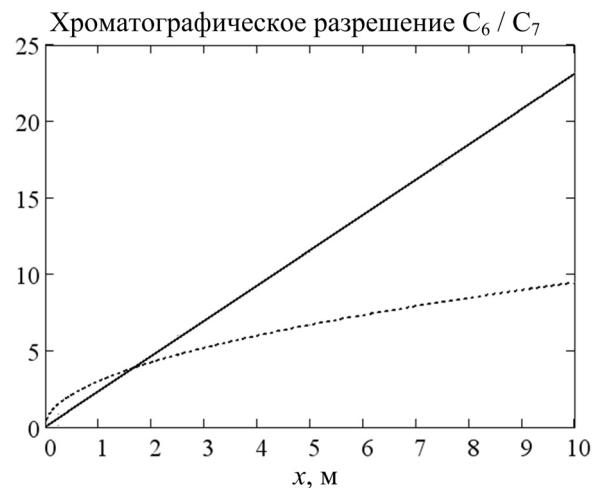


Рис. 3. Зависимость разрешения между компонентами $n\text{-C}_6/n\text{-C}_7$ от длины ХК в случае постоянного радиуса (пунктирная линия) и линейного изменения радиуса по длине ХК (сплошная линия)

Хорошо известно, что хроматографическое разрешение может быть улучшено за счет увеличения длины ХК $R \sim \sqrt{L_{\text{column}}}$, где R — разрешение между компонентами. Модулирование профиля ведет к изменению данной фундаментальной зависимости. Вторая производная функции $R=f(L_{\text{column}})$ по длине ХК становится положительной величиной и увеличивается при использовании более крутых профилей радиуса ХК и СФ. В конкретном примере линейного измене-

ния радиуса, рис. 3, видно, что функция практически линейна. Данный результат иллюстрирует возможность сокращения времени анализа при использовании ХК переменной геометрии при сохранении величины разрешения между компонентами.

Уширение полосы пика вне колонки

Во время разработки хроматографической системы должны учитываться такие нежелательные эффекты как уширение полосы пика вне ХК. Время ввода пробы в колонку и внеколоночная дисперсия связанная с наличием соединительных линий, отличных от нуля объема детектора и инжектора, являются одними из наиболее важных параметров, которые могут повлиять на эффективность хроматографической системы.

Использование разработанных математических моделей позволяет оценить влияние данных параметров для использования при разработке хроматографических систем, включая колонки переменной геометрии.

Как видно из представленного анализа (рис. 4), при использовании более короткой ХК необходимо добиваться сокращения времени ввода пробы в колонку по причине более сильного влияния внеколоночной дисперсии на работу хроматографической системы.

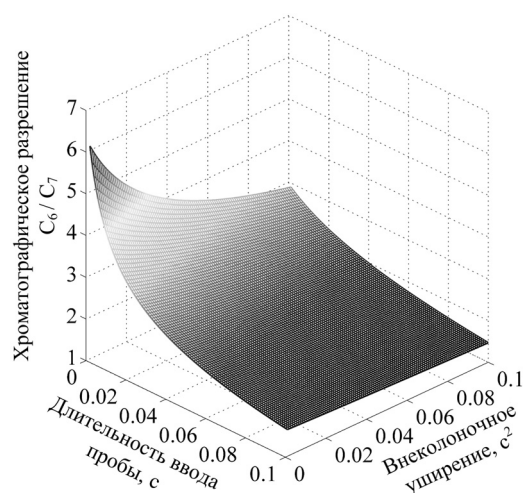


Рис. 4. Влияние конечного длительности ввода пробы и внеколоночной дисперсии [с²] на разрешение между парой $n\text{-}C_6/n\text{-}C_7$ в случае 1 м ХК с линейным профилем изменения ширины колонки (начальная ширина 90 мкм, конечная – 180 мкм)

Оптимизация колонки

Для оптимизации параметров ХК были разработаны программы на основе градиентного и симплекс метода скоростного спуска (используя [8, 9]). Выходным параметром данных программ является набор параметров хроматографической системы, включая ширину, высоту, длину ХК, толщина стационарной фазы, давление на входе и температурный режим колонки, для достижения максимального разрешения между парой целевых компонент.

При использовании симплекс метода скоростного спуска численная оценка производных не тре-

буется, что позволяет значительно сократить время оптимизационной процедуры [10]. Пример работы данного метода приведен на рис. 5.

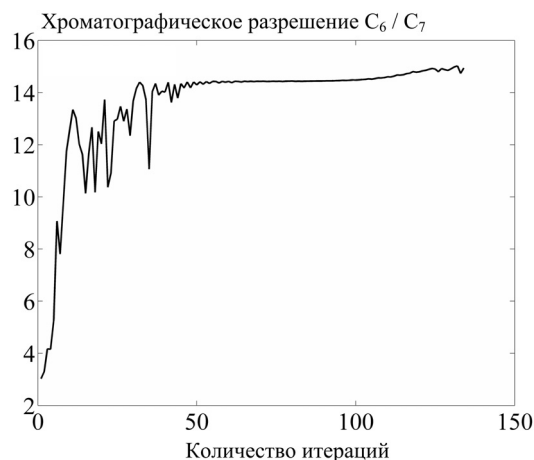


Рис. 5. Иллюстрация изменение разрешения между парой $n\text{-}C_6/n\text{-}C_7$ во время оптимизационных итераций при использовании симплекс метода скоростного спуска

Практическая реализация

Применение технологии микро-электро-механические систем позволяет притворить идею колонки переменной геометрии в жизнь. Возможны несколько подходов для изготовления ХК с изменением радиуса по длине. Наиболее простым является 2D изменение ширины колонки на пластине кремния на изоляторе. В случае ХК с прямоугольным сечением глубина травления будет оставаться постоянной. Модуляция ХК по ширине эквивалентно модуляции «эффективного» радиуса ХК и не требует дополнительных масок при изготовлении. При необходимости усиления модуляции изменение высоты канала может быть осуществлено изотропным травлением в пластине стекла или кремния.

Одним из возможных способов изменения свойств стационарной фазы (толщины и физико-химических свойств) является использование нанотрубок, выращенных непосредственно в ХК.

Заключение

Хроматография переменной геометрии открывает новые возможности для улучшения характеристик хроматографических систем, включая замену традиционной модуляции температурного режима. Представленные результаты впервые продемонстрировали потенциал нового типа хроматографии, который может найти широкое применение в том числе в нефтегазовой промышленности для оценки компонентного состава пластовых жидкостей в режиме реального времени.

Автор признателен компании Шлюмберже за возможность опубликовать результаты данной работы.

Работа отмечена премией 2011 г. Российского геологического общества и Федерального агентства по недропользованию МПР России за заслуги в области науки, техники и организации геологоразведочного производства в номинации «Внедрение инновационных технологий в проведение геологоразведочных работ».

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Giddings J.C. Plate height of nonuniform chromatographic columns // *Analytical Chemistry*. – 1963. – V. 35. – № 3. – P. 353–356.
2. Differential Acceleration Chromatography: US Patent Appl. Number 2009139934, filed 12.03.2007, published 06.04.2009.
3. Snijder H., Janssen H., Cramers C. Optimization of temperature-programmed gas chromatographic separation // *Journal of Chromatography A*. – 1995. – V. 718. – P. 339–355.
4. Spangler G. Height equivalent to a theoretical plate theory for rectangular GC column // *Analytical Chemistry*. – 1998. – V. 70. – P. 4805–4816.
5. Giddings J.C., Seager S.L., Stucki L.R., Stewart G.H. Plate Height in gas chromatography // *Analytical Chemistry*. – 1960. – V. 32. – № 7. – P. 867–870.
6. Grushka Eli. Chromatographic Peak Shapes. Their Origin and Dependence on the Experimental Parameters // *The Journal of Physical Chemistry*. – 1973. – V. 76. – № 18. – P. 2586–2593.
7. Golay M.J.E. Theory of chromatography in open and coated tubular columns with round and rectangular cross-section // *Gas Chromatography*. – London: Butterworths, 1958. – P. 36–55.
8. Nelder J.A., Mead R. A Simplex Method for Function Minimization // *Computer Journal*. – 1965. – V. 7. – P. 308–313.
9. Nocedal J., Wright S.J. Numerical optimization. – Springer, 1999. – 656 p.
10. Press W.H., Teukolsky S.A., Vetterling W.T., Flannery B.P. Numerical recipes in C. The art of scientific computing. – Cambridge: University Press, 1992. – 994 p.

Поступила 06.09.2011 г.

УДК 543.544.72

ХРОМАТОГРАФИЯ ПЕРЕМЕННОЙ ГЕОМЕТРИИ В СЛУЧАЕ ПРЯМОУГОЛЬНЫХ ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИХ КОЛОНОК

О.В. Жданев

Томский политехнический университет
Schlumberger Norge AS, г. Берген, Норвегия
E-mail: OZhdaneev@slb.com

Описана теория хроматографической системы с прямоугольной колонкой переменной геометрии. Результаты моделирования позволяют заключить, что использование прямоугольного профиля колонки позволяет сохранить все основные преимущества модулирования геометрии хроматографической системы одновременно открывая путь к промышленному применению предложенной технологии.

Ключевые слова:

Хроматография, переменная геометрия, оптимизация, дисперсия, моделирование.

Key words:

Chromatography, variable geometry, optimization, dispersion, modeling.

Введение

Согласно принятой распоряжением Правительства РФ стратегии развития геологической отрасли до 2030 г. «стоящие перед геологической отраслью проблемы определяют необходимость разработки новых подходов, научных теорий, методов и технологий поисков и разведки». Компонентный анализ пластовых жидкостей в режиме реального времени позволяет оперативно принимать решения об изменении плана каротажных работ в соответствии с особенностями залежи, оценке запасов и обустройстве производственных площадей.

Работа посвящена разработке новых принципов и оборудования хроматографического анализа пластовых жидкостей.

Хроматография является частью аналитической химии, занимающейся разделением сложных смесей газов и жидкостей с целью идентификации и/или количественной оценки компонентного состава. Классическая хроматография использует открытые капиллярные или набивные хроматографические колонки (ХК) фиксированной геометрии, в которых стационарная фаза (СФ) нанесена на стенки капиллярной колонки или на частицы, которыми наполнена колонка.

Традиционная хроматографическая сепарация осуществляется за счет различной скорости перемещения компонентов в ХК. Распределение компонентов между стационарной и подвижной фазами приводит к тому, что каждый элемент анализируемой смеси (максимум распределения концентрации) перемещается со своей уникальной скоростью, которая меньше скорости потока газа-носителя. Эта скорость определяется величиной коэффициента удержания и объемным соотношением стационарной и подвижной фаз. Разная скорость перемещения и позволяет осуществить разделение компонентов смеси.

В данной работе представлено развитие идей хроматографии переменной геометрии на случай [1] прямоугольных хроматографических колонок, которые более технологичны в изготовлении по сравнению с традиционными ХК круглого сечения.

Хроматографические колонки прямоугольного сечения

Изготовление хроматографических колонок круглого сечения при использовании технологии микро-электро-механических систем является очень сложной задачей и применение ХК прямоугольной формы более перспективно. По этой причине был проведен анализ влияния модулирования профиля ХК прямоугольного сечения и оптимизация параметров системы.

Начальным пунктом для описания работы ХК прямоугольного сечения является уравнение переноса, описывающее движение компонента через колонку.

$$\frac{\partial N_m}{\partial t} + v_g \frac{\partial N_m}{\partial x} = D_m \frac{\partial^2 N_m}{\partial x^2} - N_m \frac{\partial v_g}{\partial x},$$

где N_m — концентрация компонента в подвижной фазе; D_m — коэффициент диффузии для молекул компонента в подвижной фазе; v_g — средняя скорость газа-носителя. Последний член в правой части уравнения, отвечающий за конвекцию, традиционно опущен из рассмотрения по причине малости вносимых поправок.

Анализ моментов позволяет записать решение уравнения для дисперсии концентрации компонента в следующем виде:

$$\sigma_i^2 = \frac{L_{\text{column}}^2 m_2}{m_1^2} =$$

$$= L_{\text{column}} \left[\frac{2D_{m_i} j_1}{v_i} + \frac{0,9 + 2k_i + 35k_i^2}{96(1+k_i)^2} \frac{W_{\text{column}_i}^2}{D_{m_i}} v_i j_1 + \right.$$

$$\left. + \frac{2}{3} \frac{k_i}{(1+k_i)^2} \frac{d_{f_i}^2}{D_{st_i}} Y v_i j_2 \right],$$

где в случае использования подхода Спанглера [2] и Гиддингса–Грушки [3, 4]:

$$Y_{S-G} = 1,$$

в случае следования работе Голя [5]:

$$Y_G = \frac{(W+H)^2}{H^2},$$

где k_i — коэффициент распределения; $D_{m, st}$ — коэффициенты диффузии в газе и стационарной фазе; W_{column} и H_{column} — ширина и высота ХК; d_f — толщина стационарной фазы; γ — отношение входного и выходного давлений; η_{He} — вязкость гелия;

$$v_0 = \frac{W_{\text{column}} H_{\text{column}} P_{\text{out}}}{16 \eta_{\text{He}} (T, p) L_{\text{column}}} (\gamma^2 - 1);$$

j_1 и j_2 — коэффициенты сжимаемости:

$$j_1 = \frac{9(\gamma^2 - 1)(\gamma^4 - 1)}{8(\gamma^3 - 1)^2}, \quad j_2 = \frac{3(\gamma^2 - 1)}{2(\gamma^3 - 1)}.$$

Следуя методологии, примененной для моделирования ХК круглого сечения [1], можно оценить влияние изменения диаметра колонки и толщины стационарной фазы по длине ХК.

Скорость передвижения зоны компонента вдоль ХК может быть определена как

$$v_i = \frac{v_0}{P_i} \frac{\eta_{\text{He}_0}}{\eta_{\text{He}_i}} \frac{W_i^2 H_i^2}{W_0^2 H_0^2} \frac{W_0^2 + H_0^2}{W_i^2 + H_i^2}.$$

Для описания профиля давления по длине ХК использовалась формула:

$$P(x) = P_{\text{out}} \sqrt{\gamma^2 - \frac{F_x}{F_L} (\gamma^2 - 1)},$$

где P_{out} — давление на выходе колонки; L_{column} — длина колонки. Для случая линейного изменения ширины вдоль ХК F_x и F_L будут иметь вид:

$$F_x = \frac{\ln(W_{\text{in}} H_{\text{in}}) \left(\ln \left(\frac{H_{\text{in}}}{L_{\text{column}}} \frac{W_f - W_{\text{in}}}{L_{\text{column}}} x \right) - 1 \right)}{H_{\text{in}} \frac{W_f - W_{\text{in}}}{L_{\text{column}}}},$$

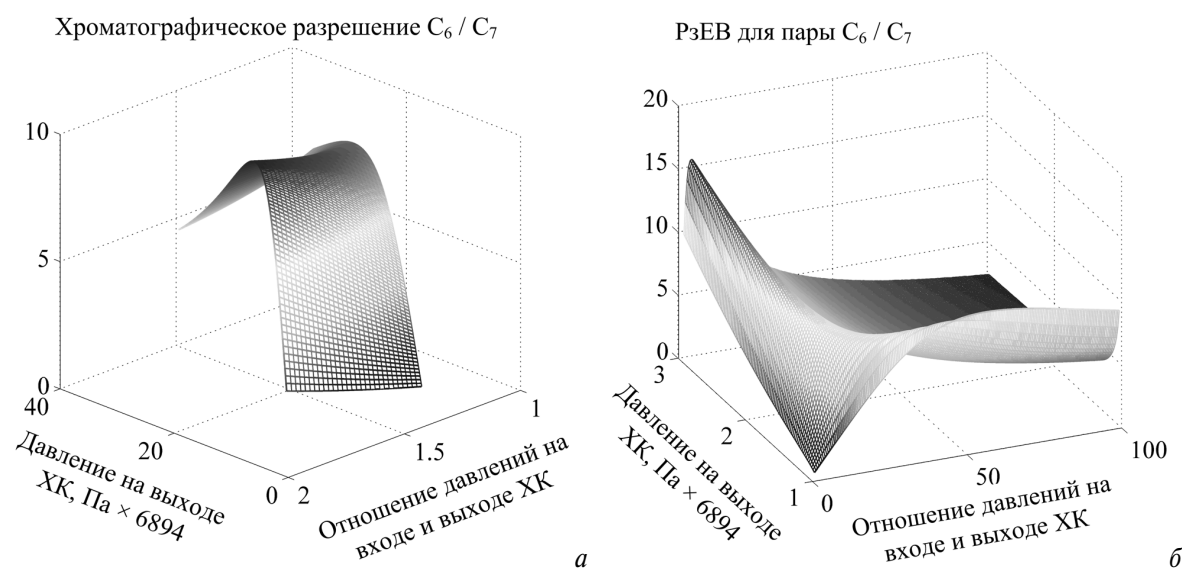
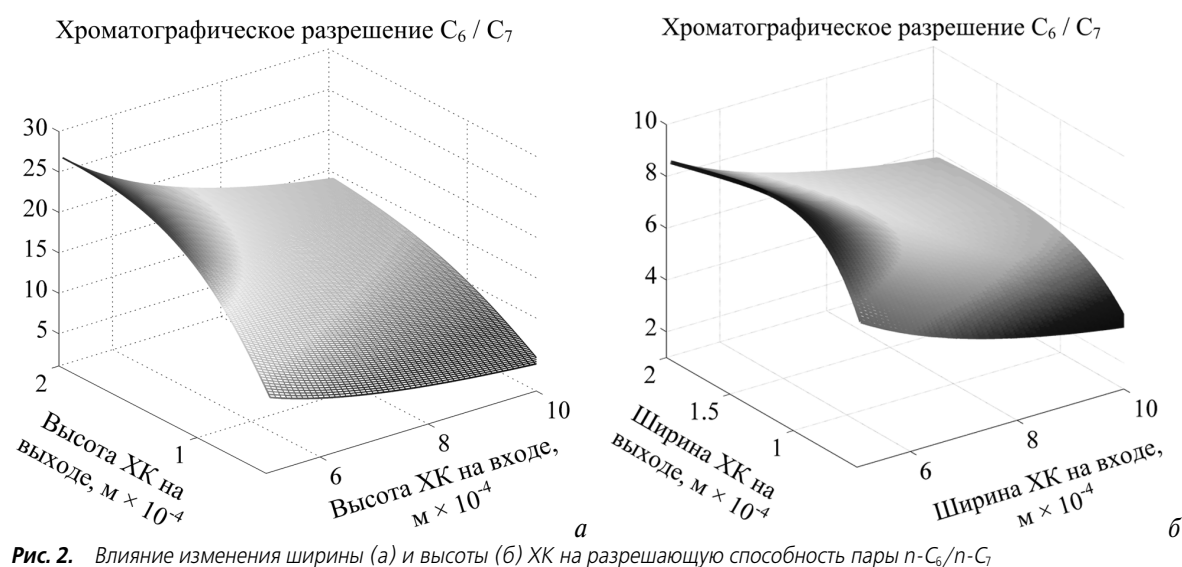
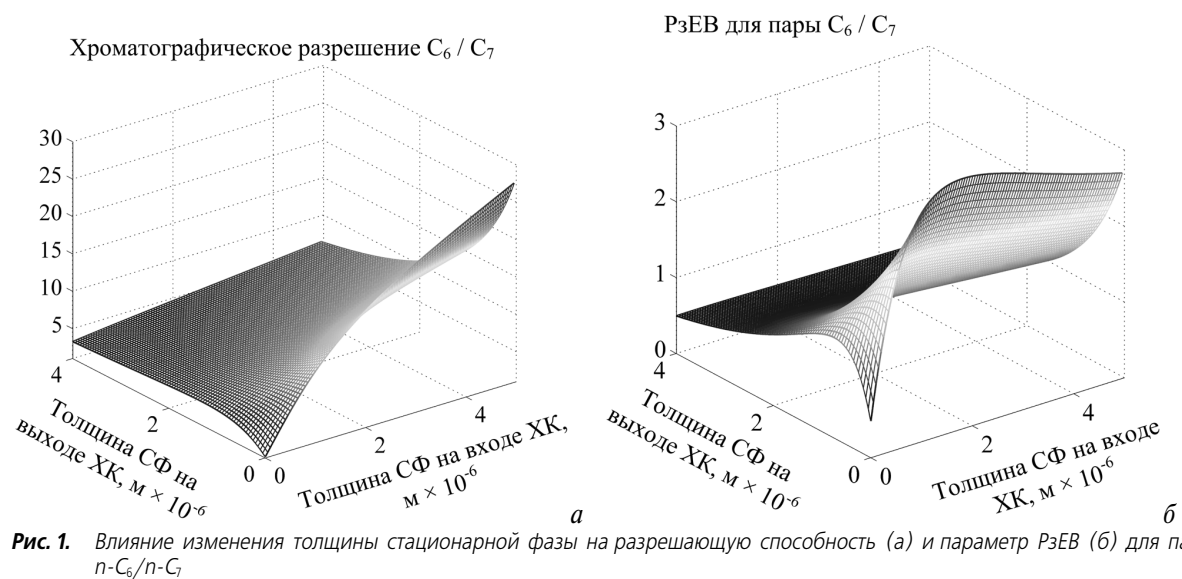
$$F_L = \frac{\ln \left(\frac{W_f}{W_{\text{in}}} \right)}{H_{\text{in}} \frac{W_f - W_{\text{in}}}{L_{\text{column}}}}.$$

Влияние переменной геометрии оценивалось для пары линейных изомеров гексана и гептана $n\text{-C}_6/n\text{-C}_7$. В целом ХК круглого и прямоугольного сечений ведут себя подобным образом, за исключением разрешения за единицу времени (РзЕВ), для пары компонент $n\text{-C}_6/n\text{-C}_7$ РзЕВ определяется как разрешение между парой $n\text{-C}_6/n\text{-C}_7$ деленное на время удерживания $n\text{-C}_7$, которое для случая прямоугольной геометрии растет при увеличении градиента изменения размеров колонки и толщины СФ.

Начальные условия для расчетов: ширина ХК — 75 мкм, высота ХК — 75 мкм, толщина СФ — 2 мкм; температура колонки 100 °С, давление на входе колонки 35 кПа. В случае модулирования профиля: ширина ХК на выходе — 150 мкм, высота ХК на выходе — 150 мкм, толщина СФ на выходе — 1 мкм. Давление на выходе ХК варьировалось в диапазоне от 7 до 10³ кПа.

Разрешающая способность повышается при переходе от ХК постоянного размера к ХК с увеличивающимися по длине шириной и высотой, а также при уменьшении толщины стационарной фазы. Расчет подтверждает более высокую эффективность увеличения разрешающей способности и сокращения времени удержания при изменении высоты ХК по сравнению с модулированием ее ширины (рис. 1–3).

Аппроксимации Голя и Гиддингса–Грушки дают немного отличающиеся результаты при моделировании, особенно для компонентов с более высокой молекулярной массой. Это объяснимо тем, что для ХК одинаковой геометрии при использовании в случае применения метода Голя член отражающий вклад в дисперсию пика неравновесных эффектов имеет множитель $(W+H)^2/H$. Для легких компонент



вклад неравновесных эффектов в стационарной фазе пренебрежим по сравнению со вкладом дисперсии подвижной фазы, но для высокомолекулярных элементов данный вклад может определяющим.

Во время разработки хроматографической системы должны учитываться такие нежелательные эффекты как уширение полосы пика вне хроматографической колонки. Время ввода пробы в колонку и внеколоночная дисперсия связанная с наличием соединительных линий, отличных от нуля объема детектора и инжектора, являются одними из наиболее важных параметров, которые могут повлиять на эффективность хроматографической системы. В частности, в случае использования более короткой ХК необходимо добиваться сокращения времени ввода пробы в колонку по причине более сильного влияния внеколоночной дисперсии на работу хроматографической системы.

Оптимизация колонки

Для оптимизации параметров хроматографической колонки были разработаны программы на основе градиентного и симплекс метода скоростного спуска (используя [6]). Выходным параметром данных программ является набор параметров хроматографической системы, включая ширину, высоту, длину ХК, толщина стационарной фазы, давление на входе и температурный режим колонки, для достижения максимального разрешения между парой целевых компонент.

Разрешение между компонентами Rs есть функция нескольких переменных $W_1, \dots, W_m = \vec{R}$: параметры колонки и СФ, отношение давлений на входе и выходе ХК, температура системы. Для более эффективной работы оптимизационных алгоритмов производилась перенормировка: от $W_m \in [W_{m_{\min}}, W_{m_{\max}}]$ к $W_m^k \in (-\infty, +\infty)$ с Якобианом JRR :

$$JRR = \begin{pmatrix} \frac{\partial W_1^k}{\partial W_1} & 0 & \dots & \dots & 0 \\ 0 & \frac{\partial W_2^k}{\partial W_2} & \dots & \dots & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \frac{\partial W_{m-1}^k}{\partial W_{m-1}} & 0 \\ 0 & \dots & \dots & 0 & \frac{\partial W_m^k}{\partial W_m} \end{pmatrix}.$$

Перенормировка производилась следующими преобразованиями:

$$W_m^k = \arctan \left\{ \frac{\pi(W_m - W_{m_{\min}})}{W_{m_{\max}} - W_{m_{\min}}} - \frac{\pi}{2} \right\},$$

$$W_m = \frac{(W_{m_{\max}} - W_{m_{\min}}) \left(\tan \left(W_m^k + \frac{\pi}{2} \right) \right)}{\pi} + W_{m_{\min}}.$$

По причине того, что разрешение между компонентами Rs является функцией времени удержания и ширины пика:

$$Rs = \frac{2(t_{ret_2} - t_{ret_1})}{\sigma_1 + \sigma_2},$$

для оптимизационной процедуры с использованием метода градиентного спуска дополнительно применяются два Якобиана JRs и JP :

$$JR_s = \begin{pmatrix} \frac{\partial Rs}{\partial t_{ret_1}} & \frac{\partial Rs}{\partial t_{ret_2}} & \frac{\partial Rs}{\partial \sigma_1} & \frac{\partial Rs}{\partial \sigma_2} \end{pmatrix},$$

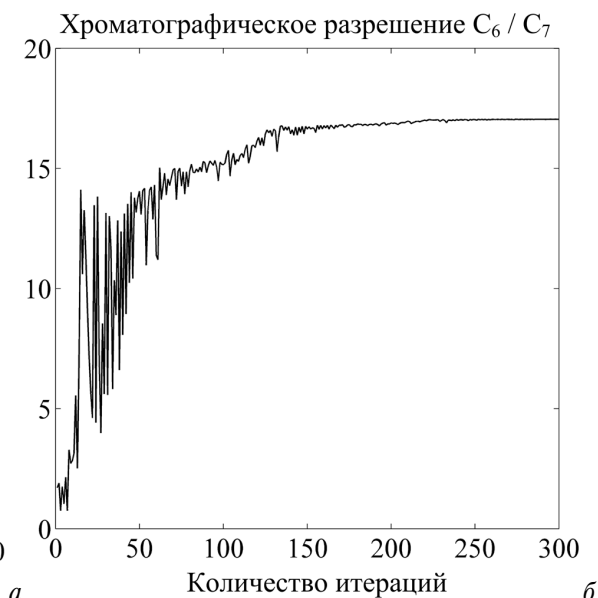
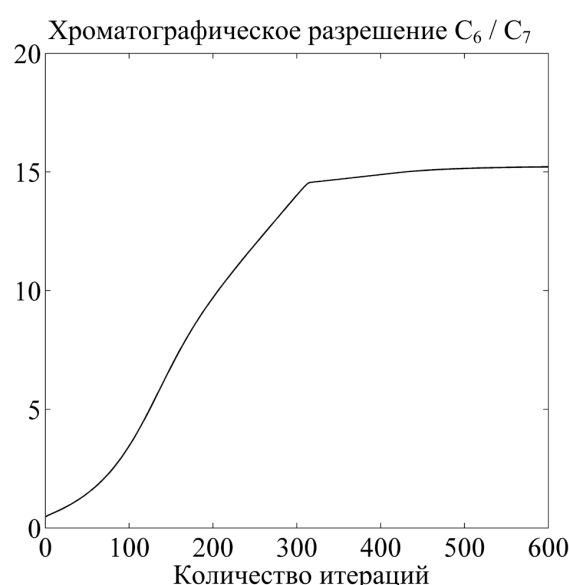


Рис. 4. Изменение разрешения между парой n - C_6/n - C_7 во время оптимизационных итераций при использовании: а) метода градиентного спуска; б) симплекс метода скоростного спуска

$$JP = \begin{pmatrix} \frac{\partial t_{ret_1}}{\partial W_1^k} & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \frac{\partial t_{ret_1}}{\partial W_m^k} \\ \frac{\partial t_{ret_2}}{\partial W_1^k} & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \frac{\partial t_{ret_2}}{\partial W_m^k} \\ \frac{\partial \sigma_1}{\partial W_1^k} & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \frac{\partial \sigma_1}{\partial W_m^k} \\ \frac{\partial \sigma_2}{\partial W_1^k} & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \frac{\partial \sigma_2}{\partial W_m^k} \end{pmatrix}.$$

Конечная формула для оптимизации хроматографической системы будет иметь следующий вид:

$$\bar{R}^{l+1} = \bar{R}^l + \nabla R_s(\bar{R}^l) \cdot h^l,$$

где

$$\nabla R_s(\bar{R}^l) = JR_s \times JP \times JRR.$$

Дополнительно использовалась процедура изменения шага оптимизационного алгоритма [7]:

$$Rs(\bar{R}^l + h^l \cdot \nabla R_s(\bar{R}^l)) \leq Rs(\bar{R}^l) + c \cdot h^l \cdot \|\nabla R_s(\bar{R}^l)\|^2.$$

Пример результата оптимизации с использованием метода градиентного спуска представлен на рис. 4, а.

При использовании симплекс метода скоростного спуска численная оценка производных не тре-

буется, что позволяет значительно сократить время оптимизационной процедуры [8]. Пример работы данного метода приведен на рис. 4, б.

Заключение

Модулирование геометрии с использованием прямоугольных хроматографических колонок позволяет существенно повысить разрешающую способность и скорость работы хроматографической системы. Прямоугольный профиль позволяет оптимизировать производство хроматографических колонок с модулированным профилем с использованием технологии кремния на изоляторе, что было бы невозможно для традиционных колонок круглого сечения.

Развитие предложенных идей и разработка коротажных приборов на их основе позволят повысить эффективность геологического изучения недр, воспроизводства и использования минерально-сырьевой базы страны.

Автор признателен компании Шлюмберже за возможность опубликовать результаты данной работы.

Работа отмечена премией 2011 г. Российского геологического общества и Федерального агентства по недропользованию МПР России за заслуги в области науки, техники и организации геологоразведочного производства в номинации «Внедрение инновационных технологий в проведение геологоразведочных работ».

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Жданев О.В. Хроматография переменной геометрии // Известия Томского политехнического университета. — 2012. — Т. 320. — № 3. — С. 100–104.
2. Spangler G. Height equivalent to a theoretical plate theory for rectangular GC column // Analytical Chemistry. — 1998. — V. 70. — P. 4805–4816.
3. Giddings J.C., Seager S.L., Stucki L.R., Stewart G.H. Plate Height in gas chromatography // Analytical Chemistry. — 1960. — V. 32. — № 7. — P. 867–870.
4. Grushka Eli. Chromatographic Peak Shapes. Their Origin and Dependence on the Experimental Parameters // Journal of Physical Chemistry. — 1973. — V. 76. — № 18. — P. 2586–2593.
5. Golay M.J.E. Theory of chromatography in open and coated tubular columns with round and rectangular cross-section // Gas Chromatography. — London: Butterworths, 1958. — P. 36–55.
6. Nelder J.A., Mead R. A Simplex Method for Function Minimization // Computer Journal. — 1965. — V. 7. — P. 308–313.
7. Nocedal J., Wright S.J. Numerical optimization. — Springer, 1999. — 656 p.
8. Press W.H., Teukolsky S.A., Vetterling W.T., Flannery B.P. Numerical recipes in C. The art of scientific computing. — Cambridge: University Press, 1992. — 994 p.

Поступила 12.09.2011 г.

УДК 546.15:543.253

СВОЙСТВА И ПРИМЕНЕНИЕ ЗОЛОТОУГЛЕРОДСОДЕРЖАЩИХ КОМПОЗИТНЫХ ЭЛЕКТРОДОВ В ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ МЕТОДАХ АНАЛИЗА

Г.Н. Носкова, Э.А. Захарова, В.И. Чернов*, А.В. Заичко, Е.Е. Елесова*, А.С. Кабакаев

Томский политехнический университет

*ООО «НПП «Томьаналит»

E-mail: gnoskova@mail.ru

Изучены свойства композитных твердых углеродных электродов из промышленно выпускаемого полиэтиленового концентрата технического углерода и ансамблей нерегулярно расположенных золотых микро/нанозлектродов на их подложке. Выявлены параметры концентрата, влияющие на аналитические характеристики электродов. Электроды просты в изготовлении и обладают высокими чувствительностью и стабильностью в течении длительного времени работы (не менее 14 дней). Электрод в виде золотого микроэлектродного ансамбля можно использовать для определения мышьяка, меди, селена, ртути на уровне 10^{-4} мг/л методом инверсионной вольтамперометрии, железа и хрома методом прямой вольтамперометрии на уровне 10^{-3} мг/л.

Ключевые слова:*Композитный электрод, золотой микроэлектродный ансамбль, вольтамперометрия.***Key words:***Composite electrode, gold microelectrode ensemble, voltammetry.*

В последние годы растет число публикаций по применению наночастиц в электроанализе, что связано с их уникальными свойствами, отличающимися от свойств объемного материала [1, 2]. Наиболее ярким примером этого является золото. В то время как массивное золото является относительно неактивным металлом, нанокристаллиты золота проявляют высокую каталитическую активность. Наночастицы золота часто используются в производстве сенсоров и биосенсоров из-за своей химической стойкости к большинству реагентов, высокой скорости переноса электрона в гетерогенных реакциях, каталитической активности, более широкой области рабочих потенциалов по сравнению с платиной и способности к образованию самоорганизующихся монослоев [3–5].

Особый интерес представляют электроды, модифицированные микро/наночастицами золота, которые имеют характеристики, желательные для электрохимических сенсоров и присущие микроэлектродным ансамблям: ускоренный массоперенос аналита к поверхности; высокое отношение сигнал-помеха, слабая чувствительность к омическому падению напряжения и возможность работы с двух-электродной системой в сильно разбавленных растворах электролитов и неэлектролитов [6–8]. Методы изготовления электродов в форме золотых микроэлектродных ансамблей, их свойства и примеры практического применения описаны в ряде обзоров [9–11]. Многие из авторов статей, посвященных микроэлектродным ансамблям, отмечают, что их изготовление является задачей, трудно реализуемой в лабораторных условиях. Данная проблема может быть решена путем электроосаждения золота на микро/наноструктурированную углеродсодержащую подложку, в качестве которой могут быть использованы твердые композитные электроды [12, 13].

Наиболее часто применяемая классификация композитных электродов приведена в работе [14].

Тенденции и достижения последних 10 лет по изготовлению и применению в вольтамперометрии композитных электродов рассмотрены в обзорах [15–18]. Однако до сих пор не решен ряд вопросов, препятствующих серийному производству композитных электродов, предназначенных для изготовления на их основе в лабораторных условиях электродов в виде микроэлектродных ансамблей, имеющих стабильный электрохимический отклик. Одной из причин этого является то, что композиты, применяемые для изготовления электродов, составлялись в лабораторных условиях и имели или короткий срок службы (от одной пробы до одного дня), или нестабильные характеристики.

Цель данной работы – изучить свойства долгоживущих электродов в виде золотых микроэлектродных ансамблей на углеродсодержащей твердой композитной подложке. Для получения стабильных характеристик таких электродов в качестве композита исследованы промышленно выпускаемые полиэтиленовые концентраты технического углерода. Ранее для изготовления композитных электродов они не применялись. Для изготовления электродов нами использован метод «литья по давлению», относящийся к одному из наиболее распространенных технологических процессов [19]. Это позволяет организовать серийный выпуск композитных электродов и массовое применение в лабораториях электродов в виде золотых микроэлектродных ансамблей на их основе.

Экспериментальная часть

В работе использовали компьютеризированный вольтамперометрический анализатор TA-Lab производства ООО НПП «Томьаналит» (г. Томск), позволяющий реализовать различные режимы изменения потенциала со скоростью от 2 до 300 мВ/с, проводить измерения одновременно в трех закрытых кварцевых ячейках и пропускать ток азота или озона через электрохимические ячейки. Диапазон

измеряемых токов: от 0,02 до 3 мА. Рабочие электроды – графитовый импрегнированный электрод производства ООО НПП «Томьяналит» или углеродный композитный твердый электрод (УКЭ) в виде золотых микроэлектродных ансамблей (Au–МЭА), изготовленных по описанным ниже методикам. Электрод сравнения – хлоридсеребряный в 1 М KCl, вспомогательный – платиновый или другой хлоридсеребряный электрод. При регистрации вольтамперограмм использовали постоянную и дифференциальную импульсную формы развертки потенциала с варьированием времени интегрирования от 1 до 200 мс. При необходимости преобразования аналитического сигнала, регистрируемого на вольтамперограмме в виде волны тока, дополнительно применяли режим первой производной $dI/dE - E$, где аналитический сигнал наблюдается в форме пика.

Применяемые реактивы были квалификации «ос.ч.» или «х.ч.», для приготовления растворов использовали бидистиллированную воду. Рабочие растворы элементов готовили разбавлением аттестованных смесей с содержанием элементов от 0,10 до 100 мг/л. Аттестованные смеси элементов готовили путем последовательного разбавления государственных стандартных образцов с аттестованным значением концентрации 1000 или 100 мг/л и относительной погрешностью аттестованного значения не более 1 %. Изучение поверхности Au–МЭА проводили с помощью сканирующего электронного микроскопа Philips SEM-515 при ускоряющем напряжении 25 кВ.

Для изготовления углеродного композитного твердого электрода (УКЭ) в качестве композита использовали промышленно выпускаемый полиэтиленовый концентрат технического углерода, состоящий из 30 % технического углерода марки N220 с размером частиц 24...33 нм (соответствует стандарту американского общества испытания материалов Standard Classification System for Carbon Blacks Used in Rubber Products ASTM D1765) и 70 % термостабилизированного полиэтилена высокого давления марки 15803-020 по ГОСТ 16337-77. При выборе оптимального композиционного материала для изготовления УКЭ дополнительно использовали полиэтиленовые концентраты технического углерода с содержанием углерода 20; 40 и 50 %, а также полиэтиленовые концентраты технического углерода других марок (П234; П245, ацетиленовая сажа).

Углеродные композитные твердые электроды изготавливали на литейной машине вертикального типа (давление до 143 кгс/см², объем впрыска 125 см³) по следующей методике. Предварительно на литейной машине из полиэтилена низкого давления отливали электродные корпуса длиной 60 мм, внутренним диаметром 3,9 мм, толщиной 0,55 мм (рис. 1, а). Устанавливали в пресс форму литейной машины четыре электродных корпуса. В каждый корпус помещали токоотводящий контакт из коррозионноустойчивой стали диаметром

1 мм. Полиэтиленовый концентрат технического углерода помещали в шнек литейной машины и расплавляли при температуре 160 °С. Расплавленный концентрат под действием поршня впрыскивали через литниковые каналы в электродные корпуса под давлением 65 кг/см². Концентрат выдерживали в электродных корпусах под давлением 2 мин. без дополнительного нагревания. Охлаждали пресс-форму и вынимали из нее готовые электроды (рис. 1, б). Поверхность приготовленных электродов срезали специальным резакком (1...2 мм). Полученную рабочую поверхность в форме диска (диаметр 3,9 мм) не шлифовали. Готовые УКЭ хранили закрытыми защитными колпачками (рис. 1, в).

Электроды в виде золотых микроэлектродных ансамблей (Au–МЭА) готовили путем электролиза раствора золотохлористоводородной кислоты концентрации 0,002...0,005 моль/л в течение определенного времени (от 2 до 300 с) в режиме заданного тока (от 0,02 до 1 мА) или заданного потенциала (от –0,2 до 0,2 В) без перемешивания раствора. Условия электроосаждения золота выбирали в зависимости от дальнейшего применения получаемого Au–МЭА. Регенерацию Au–МЭА проводили путем срезания слоя композита (1...2 мм) специальным резакком с последующим электрохимическим нанесением золота.

Электроактивную площадь поверхности электрода определяли в соответствии с методикой, приведенной в статье [20]. Для расчетов использовали пик восстановления монослоя оксида золота, регистрируемый на катодной ветви циклической вольтамперограммы.

Результаты и обсуждения

Поверхность УКЭ представляет собой полиэтиленовую основу с распределенными в ней микрочастицами проводящего материала – технического углерода (рис. 2). Количество полиэтилена в объеме электрода превосходит количество углерода, а производители используемого для изготовления электрода концентрата гарантируют равномерное распределение частиц углерода в полиэтиленовой матрице. Это дает основание предположить, что если обеспечить условия литья УКЭ, не изменяющие физико-химические характеристики концентрата углерода, то поверхность УКЭ будет иметь упорядоченную структуру, которую можно рассматривать как ансамбль углеродных микроэлектродов. Для улучшения селективности и чувствительности УКЭ, а также увеличения возможностей их применения в качестве электроаналитических датчиков использовали метод модифицирования поверхности электродов путем электроосаждения микро/наночастиц золота.

Путем электрохимического осаждения золота на поверхность УКЭ можно создавать широкий спектр ансамблей золотых микроэлектродов различных размеров, формы и плотности распределения. [2]. Контролируя такие параметры электро-

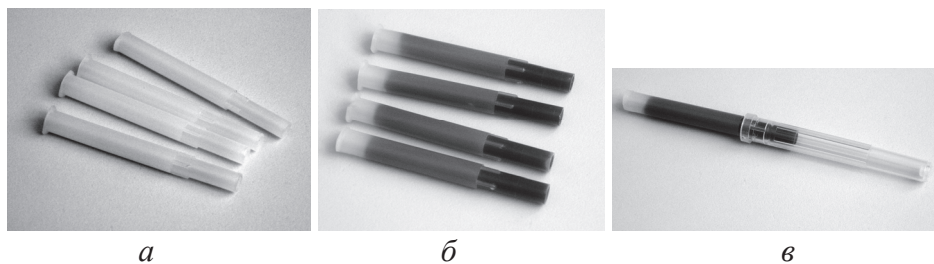


Рис. 1. Внешний вид: а) корпуса УКЭ; б) УКЭ; в) УКЭ в защитном колпачке

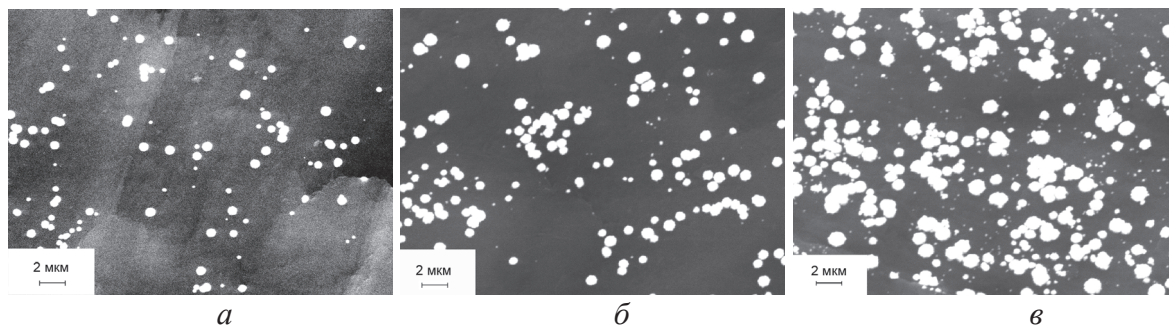


Рис. 2. Фотография поверхности Au-МЭА, сформированного путем электролиза раствора 0,005 М золотохлористоводородной кислоты ($E_3 = -0,1$ В) в течение: а) 10; б) 40; в) 200 с

осаждения, как потенциал (или ток), концентрацию и уровень перемешивания модифицирующего раствора золота (III), можно получать ансамбли золота на УКЭ с воспроизводимой структурой поверхности и размером золотых микроэлектродов от 100 до 2000 нм (рис. 2).

Данный метод прост, воспроизводим и не требует применения дорогих технологий или специализированного оборудования. Его легко осуществить на вольтамперометрическом анализаторе, применяемом для проведения измерений.

Качество работы МЭА (чувствительность, форма сигнала, отношение сигнал/помеха) зависит от структуры его поверхности, главным образом, от размеров микроэлектродов и расстояния между ними. В оптимальном случае каждый электрод должен «работать» изолированно с максимальным «истощением» раствора вблизи поверхности электрода [10]. При формировании Au-МЭА на поверхности углеродсодержащих электродов частицы золота осаждаются на частицах углерода. Помимо условий электроосаждения влияние на размер и плотность распределения золотых микроэлектродов оказывает структура подложки, в том числе форма частиц сажи композитного углеродсодержащего электрода, количество и характер распределения углеродных частиц на поверхности.

На рис. 3 представлен вид вольтамперограмм мышьяка, полученных на двух видах модифицированных золотом дисковых углеродсодержащих электродов: импрегнированных графитовых (рис. 2, а, б) и УКЭ (рис. 2, в). Геометрическая поверхность графитового и УКЭ имеет площадь 0,13 и 0,11 см² соответственно. Для сравнения воспроизводимости анодных пиков мышьяка регистрировали по три вольтамперограммы в фоновом ра-

створе и в растворах с добавками мышьяка (III). Условия нанесения золота на один графитовый электрод (рис. 3, а) соответствуют рекомендуемым ГОСТ Р 51962-2002 и позволяют получить золотую пленку на поверхности электрода. Условия нанесения золота на второй графитовый электрод (рис. 2, б) и УКЭ (рис. 2, в) позволяют формировать поверхность электрода в виде золотого микроэлектродного ансамбля с близкой по площади активной золотой поверхностью (0,015 и 0,014 см²).

Как видно из рис. 3, Au-МЭА, сформированный на УКЭ (рис. 3, в), обеспечивает лучшие воспроизводимости и отношение тока пика мышьяка к фоновому току (сигнал-помеха), а, соответственно, и более низкий предел обнаружения мышьяка методом инверсионной вольтамперометрии. Электрод в виде Au-МЭА, сформированный на графитовом электроде (рис. 3, б), по сравнению с золотым пленочным графитовым электродом (рис. 3, а) позволяет получить более высокий ток пика мышьяка, благодаря ускоренному массопереносу ионов мышьяка к золотой поверхности, организованной в виде ансамбля микроэлектродов. Однако в электрохимический отклик данного электрода существенный вклад вносят процессы, протекающие на электрохимически активной графитовой поверхности, незанятой золотом, что приводит к увеличению остаточного тока и ухудшению воспроизводимости тока окисления мышьяка.

В процессе проведенных исследований по применению Au-МЭА для определения мышьяка, меди, ртути и селена было установлено, что существенное влияние на характеристики аналитических сигналов данных элементов оказывают условия получения УКЭ, а также качество и состав композита, используемого для их изготовления.

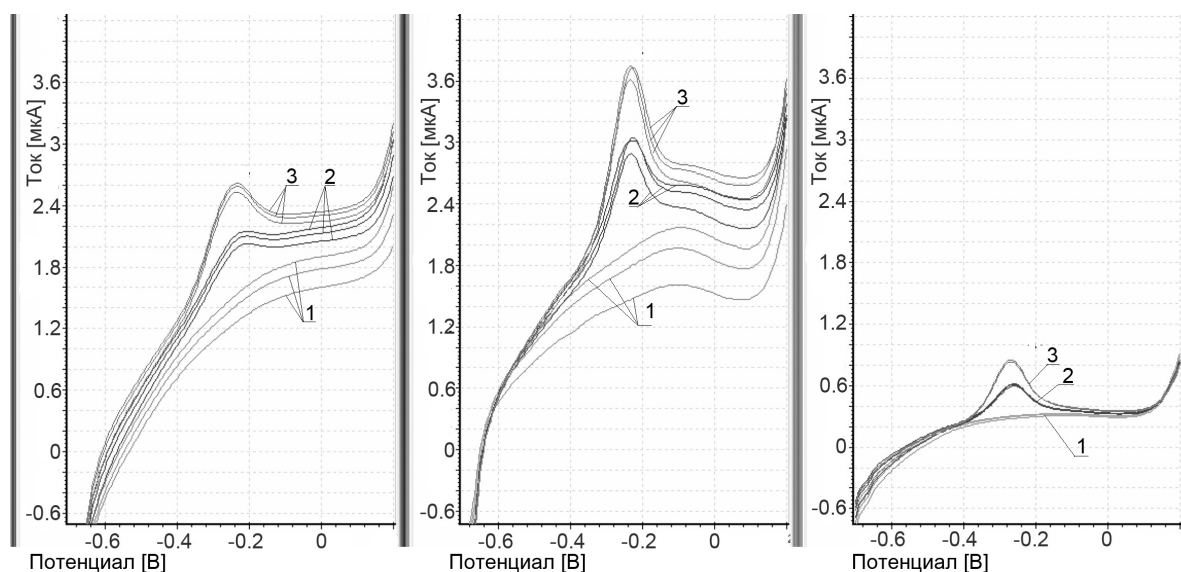


Рис. 3. Вид вольтамперограмм фоновом растворе 0,005 М НСl и этого же раствора с добавками As(3+) 5,0 и 10 мкг/л ($E_s = -0,8$ В; $t_{\text{н}} = 15$ с) на: а) золотопленочном графитовом электроде; б) Au–МЭА на графитовом электроде; в) Au–МЭА на УКЭ

Электрические свойства композитов с углеродными наполнителями определяют структура и свойства технического углерода (размер частиц и их структурность, степень окисленности поверхности и др.), а также технология получения композиций. Влияние типа полимерной матрицы на электропроводность композитов сказывается через интенсивность разрушения структуры технического углерода при переработке, зависящую от вязкости расплава матрицы. К факторам, влияющим на аналитические характеристики электрода, изготовленного из углеродсодержащего композита, относятся соотношение углерод-полиэтилен в исходном композите, электропроводность, температура плавления и текучесть расплава композита. Характеристики полимерной основы и частиц углерода должны обеспечивать равномерное распределение углерода в объеме композита с минимальной агрегацией; электропроводность; сохранение характеристик композита после его плавления и впрыскивания в корпус электрода.

Лучшие электроды были получены при создании композита из полиэтилена высокого давления и технического углерода марки N220. Как известно из литературы, в среде полимерной матрицы частицы активного наполнителя способны образовывать агрегаты различной конфигурации и их форма зависит, в частности, от структуры поверхности отдельных частиц. Структура углеродных частиц марки N220 обеспечивает их равномерное распределение в объеме полиэтиленовой матрицы с минимальной агрегацией (рис 2). Высокая дисперсность углеродных частиц марки N220 (удельная поверхность 111 м²/г, размер 24...33 нм), а также малое количество примесей в них (менее 1,1 %) позволяют получать проводящие полиэтиленовые композиты с содержанием углерода от 20 %. Такое низкое со-

держание углерода трудно осуществимо при использовании большинства других его марок, а также ацетиленовой сажи (удельная поверхность 60 м²/г; размер частиц 46...52 нм). Полиэтилен высокого давления устойчив к действию воды, не реагирует со щелочами любой концентрации, с растворами нейтральных, кислых и основных солей, органическими и неорганическими кислотами. Это обеспечивает инертное окружение микроэлектродов в ансамбле и позволяет получать электрохимический отклик, связанный с процессами, протекающими только на микроэлектродах.

С целью получения электрода в форме Au–МЭА с оптимальными аналитическими характеристиками в качестве композита для изготовления УКЭ были опробованы промышленно выпускаемые полиэтиленовые концентраты с содержанием технического углерода 20; 30; 40 и 50 %. Увеличение количества углерода в концентрате приводит к увеличению тока пиков мышьяка, ртути, меди, селена, но при этом ухудшаются соотношение сигнал-помеха и воспроизводимость токов пиков, рис. 4.

Лучшие аналитические характеристики многих элементов были получены для электродов в виде Au–МЭА на подложке УКЭ содержащего 30 % углерода. При увеличении содержания углерода уменьшается расстояние между микроэлектродами в ансамбле, что приводит к слиянию диффузионных слоев отдельных микроэлектродов и, как следствие, уменьшению чувствительности определения (отношение сигнал/помеха уменьшается). Снижение количества углерода в подложке Au–МЭА до 20 % приводит к уменьшению токов регистрируемых пиков определяемых элементов. Это может быть объяснено увеличением расстояния между микроэлектродами и уменьшением их общего количества (при этом следует иметь в виду, что при

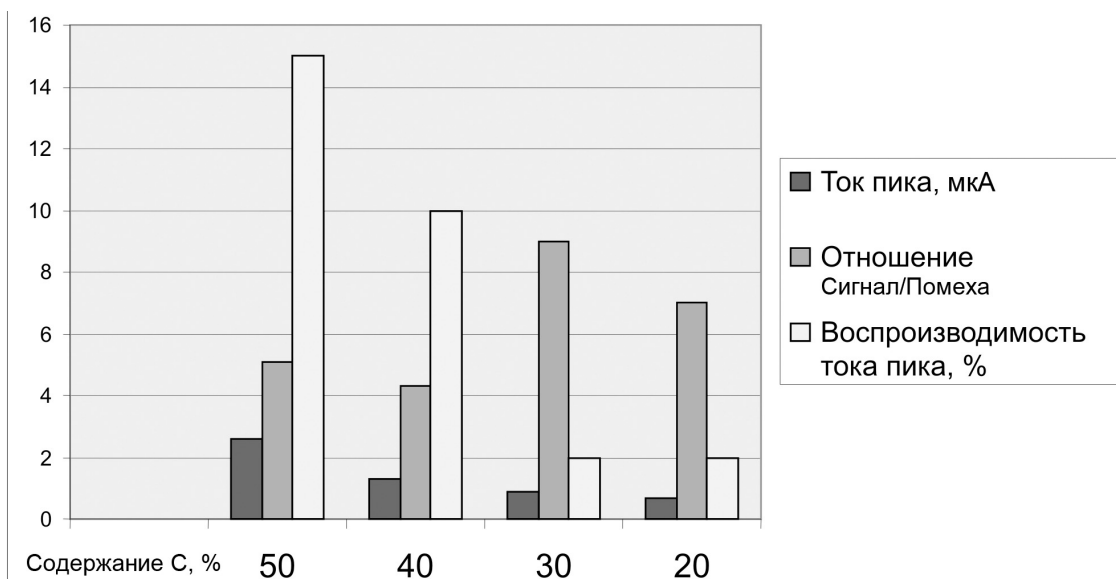


Рис. 4. Влияние процентного содержания технического углерода в композитной подложке на характеристики аналитического сигнала мышьяка, регистрируемого на электродах в виде Au-МЭА

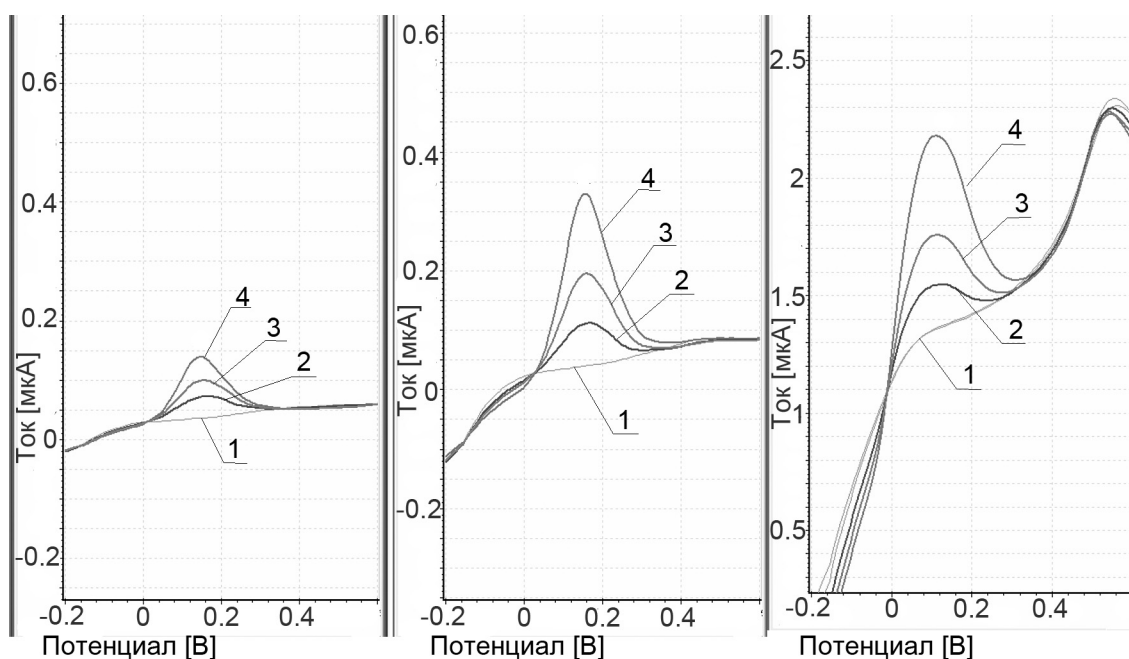


Рис. 5. Вид вольтамперограмм фоновых растворов 0,02 М HClO_4 и этого же раствора с добавками As(III) : 2,0; 4,0; 8,0 мкг/л на Au-МЭА, сформированного путем электролиза раствора 0,005 М золотохлористоводородной кислоты ($E_s = -0,1$ В) в течение а) 10; б) 40; в) 200 с. Условия электроконцентрирования: $E_c = -1,2$ В; $t_c = 40$ с

формировании микроэлектродного ансамбля не все частицы углерода покрываются золотом), а также увеличением сопротивления УКЭ прохождению тока.

По чувствительности определения мышьяка, меди, ртути, селена электроды в виде Au-МЭА, сформированные на УКЭ с содержанием углерода 20 %, не уступают электродам в виде Au-МЭА на подложке с 30 % углерода. Однако меньшая

площадь активной поверхности Au-МЭА, сформированного на подложке с меньшим содержанием углерода, приводит к ее более быстрому насыщению при электроконцентрировании аналита и наличию предельного тока на градуировочных кривых. Это сужает область определяемых концентраций элементов. Поэтому для изготовления УКЭ был выбран полиэтиленовый концентрат с содержанием технического углерода 30 %.

Таблица 1. Применение электродов в виде Au–МЭА для определения элементов методами инверсионной и прямой вольтамперометрии

Аналит	Метод анализа	Параметры формирования Au–МЭА	Фоновый раствор	Диапазон определяемых концентраций, мкг/л	Предел обнаружения (3σ-критерий), мкг/л
As(3+)	ИВА	$E_n = -0,1$ В; $t_n = 40$ с; $C_{\text{HAuCl}_4} = 0,005$ М	0,4 М Na_2SO_3	0,05...100	0,02
Hg(2+)	ИВА	$I_n = 0,05$ мА; $t_n = 30$ с; $C_{\text{HAuCl}_4} = 0,0025$ М	0,02 М HNO_3 + 0,002 М KCl	0,08...10	0,05
Cu(2+)	ИВА	$E_n = -0,1$ В; $t_n = 60$ с; $C_{\text{HAuCl}_4} = 0,005$ М	0,01 М HCl	0,02...100	0,007
Se(4+)	ИВА	$I_n = 0,05$ мА; $t_n = 60$ с; $C_{\text{HAuCl}_4} = 0,0025$ М	0,003 М H_3Cit	0,05...0,1	0,02
Fe(3+)	КатВА	$E_n = 0$ В; $t_n = 45$ с; $C_{\text{HAuCl}_4} = 0,0025$ М	0,05 М HCl	2...500	0,7
Cr(6+)	АнВА	$E_n = 0$ В; $t_n = 50$ с; $C_{\text{HAuCl}_4} = 0,0025$ М	0,03 М HNO_3	2...400	0,8

Увеличение времени электроконцентрирования или концентрации золота (III) в модифицирующем растворе приводит к увеличению размеров микроэлектродов и их более близкому расположению на поверхности УКЭ. В соответствии с изменением структуры Au–МЭА изменяется вид вольтамперограмм, регистрируемых на таких электродах (рис. 5).

Оптимальные условия формирования электродов в виде Au–МЭА зависят от его назначения. С применением этих электродов разработаны способы определения мышьяка, ртути, селена, меди методом инверсионной вольтамперометрии (ИВА); хрома и железа методом прямой вольтамперометрии (ВА). В табл. 1 представлены параметры формирования Au–МЭА на УКЭ, позволяющие проводить определение элементов с максимальной чувствительностью. Время работы таких электродов с сохранением аналитических характеристик составляет от двух недель до трех месяцев в зависимости от площади активной поверхности и значений рабочих потенциалов.

Площадь активной золотой поверхности электродов в виде Au–МЭА, сформированных в оптимальных условиях, составляет 0,010...0,018 см². Для приблизительной оценки количества микроэлектродов в ансамбле проводили непосредственный подсчет частиц золота на определенной площади поверхности с применением фотографий поверхности Au–МЭА (рис. 2), а также сравнивали экспериментальные токи окисления ферроцианида и теоретический ток на один микроэлектрод. Расчеты показали, что на поверхности Au–МЭА с площадью активной поверхности 0,015 см² может быть расположено до 10⁵ микроэлектродов. Циклические вольтамперограммы, регистрируемые на Au–МЭА в 1 мМ растворе ферроцианида калия, имеют вид волн без четких пиков, что характеризует электроды как случайный массив микроэлектродов. Высота волны пропорциональна скорости развертки потенциала в степени 0,3, что соответствует смешанному типу диффузии и указывает на случайное распределение микроэлектродов на поверхности

электродов [6]. Это согласуется с изображениями поверхности Au–МЭА, полученными на сканирующем электронном микроскопе (рис. 2).

Au–МЭА позволяют регистрировать вольтамперограммы с высокой воспроизводимостью 1...2 % даже при токах порядка нА. Электроды устойчивы в работе. При снижении активности такие электроды легко регенерируются электрохимической обработкой путем наложения последовательных импульсов напряжения в катодной и анодной областях. Особенностью электродов в виде Au–МЭА является возможность их применения в сильноразбавленных растворах электролитов 0,001...0,01 М. Несмотря на высокое сопротивление (до 5 кОм), электроды в виде Au–МЭА позволяют регистрировать малые токи на уровне нА без искажения формы вольтамперограмм.

Таблица 2. Область рабочих потенциалов электродов в виде Au–МЭА с площадью электроактивной золотой поверхности 0,015±0,005 см² при ограничении по току 1 мкА и обескислороживании растворов продувкой азотом

Электролит, 0,01 М раствор	Область потенциалов, В
HClO_4	-0,7...1,3
H_2SO_4	-0,7...1,3
HCl	-0,7...0,7*
H_3Cit	-0,7...1,5
KNO_3	-1,6...1,3
Na_2SO_3	-1,7...0,3**
KNaHPO_4	-1,8...1,6
Na_3Cit	-1,8...1,5
KOH	-1,6...0,2*
$\text{KOH} + \text{Na}_2\text{SO}_3$	-1,4...0,2*

*Окисление золота.

**Окисление электролита.

В табл. 2 показаны области рабочих потенциалов для Au–МЭА. В аналитической практике применения электродов в виде Au–МЭА хорошо зарекомендовали себя в слабокислых растворах. В нейтральных и щелочных растворах на поверхности электродов могут образовываться домонослойные

оксиды золота [21], что проявляется в появлении токов окисления, которые могут затруднять выделение и определение величины аналитического сигнала определяемого элемента. Диапазон рабочих потенциалов электродов в виде Au–МЭА в катодной области ограничен разрядом иона водорода (или воды), а в анодной – анодным растворением золота в растворах, образующих прочные комплексы с ионами золота.

Выводы

Изучены свойства углеродсодержащих твердых композитных электродов, изготовленных из полиэтиленового концентрата технического углерода методом «литья под давлением». Композитные электроды могут служить альтернативой широко

применяемым стеклоглеродным, углеситалловым, импрегнированным графитовым электродам, а также применяемым за рубежом электродам из допированного бором алмаза. Преимуществом углеродсодержащих твердых композитных электродов является легкость обновления поверхности, а также возможность создания на их основе долгоживущих электродов в виде золотых микроэлектродных ансамблей. Электроды в виде золотых микроэлектродных ансамблей обладают высокими стабильностью и чувствительностью определения мышьяка, меди, селена, ртути методом инверсионной вольтамперометрии; железа и хрома – методом прямой вольтамперометрии и могут быть использованы для определения этих элементов в водах, пищевых продуктах, почвах.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Murray R.W. Nanoelectrochemistry: metal nanoparticles, nanoelectrodes, and nanopores // *Chem. Rev.* – 2008. – V. 108. – № 7. – P. 2688–2720.
- Campbell F.W., Compton R.G. The use of nanoparticles in electroanalysis: a review // *Anal. Bioanal. Chem.* – 2010. – V. 396. – № 1. – P. 241–259.
- Меретуков М.А. Золото: химия, минералогия, металлургия. – М.: Издат. дом «Руда и металлы», 2008. – 528 с.
- Daniel M.C., Astruc D. Gold nanoparticles: assembly, supramolecular chemistry, quantum-size-related properties, and applications toward biology, catalysis, and nanotechnology // *Chem. Rev.* – 2004. – V. 104. – № 1. – P. 293–346.
- Wu C.-S., Fu-Ken Liu F.-K., Fu-Hsiang Ko F.-H. Potential role of gold nanoparticles for improved analytical methods: an introduction to characterizations and applications // *Anal. Bioanal. Chem.* – 2011. – V. 399. – № 1. – P. 103–118.
- Belding S.R., Campbell F.W., Dickinson E.J.F., Compton R.G. Nanoparticle-modified electrodes // *Physical Chemistry Chemical Physics.* – 2010. – № 12. – P. 11208–11221.
- Orozco J., Fernández-Sánchez C., Jiménez-Jorquera C. Ultramicroelectrode array based sensors: a promising analytical tool for environmental monitoring // *Sensors.* – 2010. – № 10. – P. 475–490.
- Zoski C.G., Wijesinghe M. Electrochemistry at ultramicroelectrode arrays and nanoelectrode ensembles of macro- and ultramicroelectrode dimensions // *Israel Journal Chemistry.* – 2010. – V. 50. – № 3. – P. 347–359.
- Xie X., Stueben D.S., Berner Z. The application of microelectrodes for the measurements of trace metals in water // *Analytical Letters.* – 2005. – V. 38. – № 14. – P. 2281–2300.
- Compton R.G., Wildgoose G.G., Rees N.V., Streeter I., Baron R. Design, fabrication, characterisation and application of nanoelectrode arrays // *Chemical Physics Letters.* – 2008. – V. 459. – № 1. – P. 1–17.
- Huang X.-J., O'Mahony A.M., Compton R.G. Microelectrode Arrays for Electrochemistry: Approaches to Fabrication // *Small.* – 2009. – V. 5. – № 7. – P. 776–788.
- Wallace G.G., Chen J., Li D., Moulton S.E., Razal J.M. Nanostructured carbon electrodes // *J. Mater. Chem.* – 2010. – № 20. – P. 3553–3562.
- McCreery R.L. Advanced Carbon Electrode Materials for Molecular Electrochemistry // *Chem. Rev.* – 2008. – V. 108. – № 7. – P. 2646–2687.
- Tallman D.E., Petersen S.L. Composite electrodes for electroanalysis – Principles and applications // *Electroanalysis.* – 1990. – № 2. – P. 499–510.
- Stozhko N.U., Malakhova N.A., Fyodorov M.V., Brainina K.Z. Modified carbon-containing electrodes in stripping voltammetry of metals. P. II. Composite and microelectrodes // *J. Solid State Electrochem.* – 2008. – № 12. – P. 1219–1230.
- Navratil T., Barek J. Analytical Applications of Composite Solid Electrodes // *Critical Reviews in Analytical Chemistry.* – 2009. – V. 39. – № 3. – P. 131–147.
- Švancara I., Walcarius A., Kalcher K., Vytrás K. Carbon paste electrodes in the new millennium // *Cent. Eur. J. Chem.* – 2009. – V. 7. – № 4. – P. 598–656.
- Privett B.J., Shin J.H., Schoenfish M.H. Electrochemical Sensors // *Anal. Chem.* – 2010. – V. 82. – № 12. – P. 4723–4741.
- Мэллой Р.А. Конструирование пластмассовых изделий для литья под давлением. – СПб.: Профессия, 2006. – 512 с.
- Trasatti S., Petri A. Real surface area measurements in electrochemistry // *Pure & Appl. Chem.* – 1991. – V. 63. – № 5. – P. 711–734.
- O'Mullane A.P., Ippolito S.J., Sabri Y.M., Bansal V., Bhargava S.K. Premonolayer Oxidation of Nanostructured Gold: An Important Factor Influencing Electrocatalytic Activity // *Langmuir.* – 2009. – V. 25. – № 6. – P. 3845–3852.

Поступила 11.03.2011 г.

УДК 543.554.4

ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ СЕРЕБРА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МАТЕМАТИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ ПРОЦЕССА

С.В. Шумар

Томский государственный университет

E-mail: shumar.svetlana@yandex.ru

Предложена методика количественного определения ионов серебра методом потенциометрического осадительного титрования с компьютерной обработкой кривых титрования по способу фрагментарной линеаризации. Использование математической модели процесса и последующей обработки экспериментальных данных позволило на три порядка снизить нижнюю границу диапазона определения ионов серебра, определить произведение растворимости осадка и точку эквивалентности с высокой точностью. По разработанной методике проведён анализ лекарственных средств «Аргосульфан» и «Протаргол».

Ключевые слова:

Потенциометрическое титрование, определение серебра, компьютерная обработка данных титрования, метод линеаризации.

Key words:

Potentiometric titration, silver determination, computer processing of titration data, linearization method.

Одним из методов анализа, который отличается универсальностью, высокой точностью и простой аппаратурного оформления является титриметрический метод анализа с инструментальной индикацией. Широкое распространение данного метода анализа ограничено его относительно невысокой чувствительностью (нижняя граница определяемых концентраций находится на уровне $1 \cdot 10^{-3}$ М). Возможность титрования растворов с более низкой концентрацией, а также в условиях значительной растворимости или диссоциации продукта реакции резко ограничена, так как кривая титрования имеет вырожденный характер, перегиб на кривой титрования выражен нечётко либо отсутствует. Компьютеризация титриметрического анализа, применение математических и статистических методов для описания химических процессов позволяет значительно увеличить объём информации о материале исследуемой системы, прогнозировать её поведение в различных условиях.

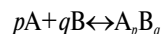
Количественное определение серебра в аналитических лабораториях проводят различными химическими, физическими и физико-химическими методами [1]. Лидирующее место по количеству публикаций за последние годы занимают физические методы анализа, многие из которых требуют наличие дорогостоящей аппаратуры, реактивов, введением дополнительной стадии пробоподготовки анализируемой пробы.

Наиболее экономически выгодным методом является потенциометрическое титрование с математической обработкой результатов. При обработке кривых потенциометрического титрования традиционными графическими или расчётно-графическими методами суммарная погрешность, характеризующая точность результатов анализа, достигается в лучшем случае 1...2 %, будучи лимитирована погрешностью оценки точки эквивалентности. При концентрациях ионов в растворе $< 1 \cdot 10^{-5}$ М по-

ложение максимума на профиле дифференцированной кривой титрования или точке перегиба на её исходной форме далеко не всегда соответствует точке эквивалентности.

Применение метода линеаризации кривых потенциометрического титрования позволяет значительно увеличить точность определений и получить правильную оценку точки эквивалентности, в том числе и для вырожденных кривых, а также одновременно определить константу равновесия реакции. В работе [2] метод линеаризации развит применительно к обработке кривых дифференцированного осадительного титрования многокомпонентных систем с концентраций определяемых ионов $1 \cdot 10^{-3} \dots 1 \cdot 10^{-4}$ М. Суть метода линеаризации заключается в использовании математической модели процесса титрования, построенной на базе закона действия масс, уравнений материального баланса и связи, позволяющей преобразовать кривые титрования в линейные регрессионные характеристики, параметры которых с точностью оценок метода наименьших квадратов определяют точки эквивалентности и константы равновесия реакций.

Уравнение кривой потенциометрического титрования нисходящего типа по реакции осаждения:



заменой переменных

$$x = R_A^{p/q} (\beta^{-1} - R_A),$$

$$y = V R_A^{p/q} / \beta$$

приводится, согласно работе [3], к линейному виду

$$y = V_{eq} x + y_0,$$

где p, q — стехиометрические коэффициенты; $R_A = \exp[z(E - E_0)/\psi]$ — безразмерная переменная, характеризующая изменение равновесной концентрации иона-титранта относительно его концентрации в рабочем растворе c ; z — зарядовое число титруемого иона А; E — электродный потенциал

при добавлении V титранта; E_0 – исходное значение электродного потенциала при $V=0$; $\beta=1+(V/V_0)$ – коэффициент разбавления раствора в процессе титрования; V_0 – начальный объем титруемого раствора; V_{eq} – эквивалентный объем титранта; $\psi=RT/F$ – коэффициент Нернста; R – универсальная газовая постоянная; T – температура; F – число Фарадея; $y_0=(V_0 K_S^{1/q})/(c_i c_0^{p/q})$; c_0 – концентрация иона А; c_i – концентрация титранта по иону В; K_S – произведение растворимости осадка $A_p B_q$.

Параметры V_{eq} и y_0 линеаризованной модели кривой титрования могут быть рассчитаны взвешенным методом наименьших квадратов как коэффициенты регрессии y на x . Нередко начальный участок кривой титрования имеет аномальную форму, не позволяющую измерить начальный потенциал E_0 . Это затруднение можно преодолеть, рассчитав E_0 по адекватному участку кривой титрования методом подбора как величину, обеспечивающую максимальную тесноту линейной связи между переменными x и y , характеризуемую коэффициентом корреляции r . В качестве критериальной функции используют разность $1-r^2$, добиваясь ее минимизации.

Описанная модель титрования адекватна при условиях, что:

- концентрация фоновой электролитической среды достаточна для поддержания ионной силы раствора;
- произведение растворимости осадка образующихся осадков существенно не изменяется вследствие их старения и теплового эффекта реакции;
- диффузионный потенциал системы в процессе титрования остается практически постоянным.

Целью данной работы является разработка методики потенциометрического определения серебра с использованием линеаризации для обработки экспериментальных данных.

Приборы и методы исследования

Модельные растворы ионов серебра в концентрационном диапазоне $1 \cdot 10^{-5} \dots 1 \cdot 10^{-9}$ М готовили путем последовательного разбавления исходного более концентрированного стандартного раствора $AgNO_3$ в день эксперимента. В качестве фоновой электролитической среды для поддержания постоянной ионной силы применяли 0,05 М раствор KNO_3 . При титровании сильноразбавленных растворов использовали посуду из политетрафторэтилена, т. к. ионы серебра подвержены адсорбции на поверхности стекла. Растворы титранта с концентрацией $1 \cdot 10^{-4} \dots 1 \cdot 10^{-8}$ М KI готовили из стандартных методом последовательного разбавления в день эксперимента.

Все используемые реактивы были квалификации «х.ч.» или «о.с.ч.». Рабочие и модельные растворы готовились на воде, которую перегоняли дважды с добавлением $KMnO_4$ и H_2SO_4 .

Кривые титрования регистрировали с использованием цифрового иономера И-135 в режиме из-

мерения ЭДС, диапазон измерения от -1999 до $+1999$ мВ. Пределы допускаемых значений абсолютной погрешности в режиме измерения ЭДС ± 1 мВ. Титруемый раствор при температуре $20^\circ C$ помещали в стеклянный стаканчик на 150 мл, титрант дозировали по 0,04...0,2 мл пневматической полумикробюреткой на 10 мл. После каждой добавки титранта и перемешивания раствора магнитной мешалкой выжидали, пока не стабилизируются показания иономера, после чего записывали величину достигнутого равновесного потенциала.

В работе использовали в качестве индикаторных электродов: стеклоуглеродный, сульфид-селективный, а также серебряный металлический электрод ($Ag/AgCl$) в паре с хлорид-серебряным электродом сравнения. Для установления pH среды раствора использовали pH-метр, его настройку осуществляли с помощью буферных растворов.

Для повышения точности результатов анализа кривые титрования обрабатывали методом линеаризации с помощью программы DIFTITR, составленной на языке Turbo-Pascal [4].

Результаты и их обсуждение

В качестве потенциометрического титранта применяли раствор KI . Данный реагент нетоксичен, обеспечивает высокую чувствительность и хорошую воспроизводимость результатов анализа.

На рисунке представлена кривая титрования модельного раствора серебра иодидом калия и график её линеаризации. Даже при таком незначительном содержании серебра в модельном растворе кривая имеет выраженный скачок потенциала и легко обрабатывается методом линеаризации. Важное значение для определения точки эквивалентности имеет выбор рабочих точек кривой титрования. При экстремально низких концентрациях определяемого иона в начальной стадии титрования возможно образование пересыщенного раствора, равно как и отсутствие твердой фазы согласно правилу произведения растворимости. Поэтому точки начального участка кривой титрования должны быть исключены из обработки.

Опыт показывает, что не следует вовлекать в обработку также точки титрования, отвечающие более чем 10...15 %-ному избытку титранта. Наилучшие результаты получают при обработке точек кривой титрования на участке скачка потенциала, где значения регрессионных переменных изменяются на несколько порядков и аналитический сигнал наиболее информативен. При обработке точек скачка потенциала на кривой потенциометрического титрования представленной на рисунке (рисунк, а), максимальная теснота линейной связи между регрессионными переменными x и y (рисунк, б), характеризуемая коэффициентом корреляции $r=0,99985$, достигается при значении параметра $E_0=0,1802$ В. Близость коэффициента корреляции к 1 убедительно свидетельствует об адекватности процессов моделирования опытным данным.

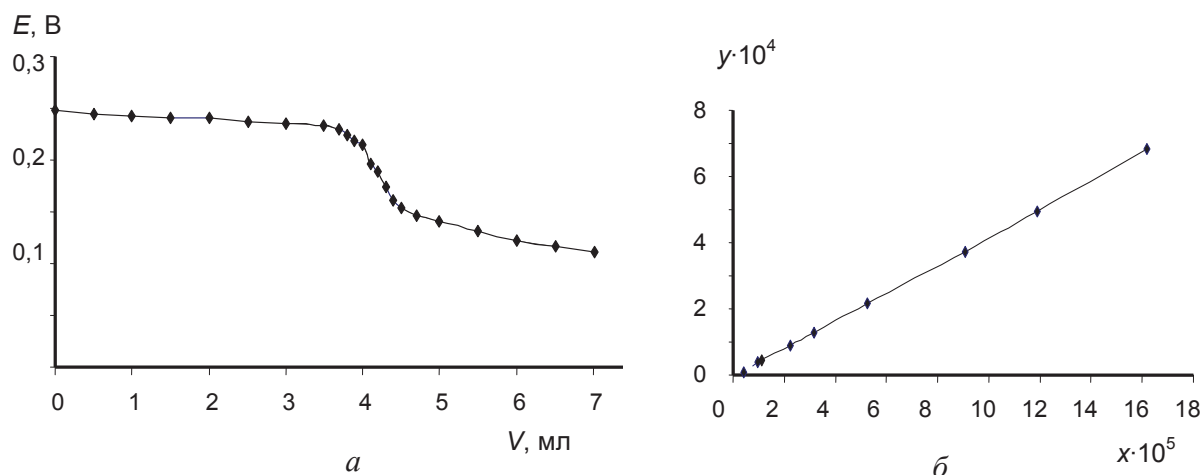


Рисунок. Кривая потенциметрического титрования 50 мл $2,26 \cdot 10^{-9}$ М AgNO_3 раствором $2,4 \cdot 10^{-8}$ М KI (а) и график её линейаризации (б) ($\text{pH}=5$, AgЭ)

Проверку правильности определения содержания серебра в модельном растворе проводили методом «введено-найденно». В табл. 1 приведены результаты титрования растворов, содержащих различные количества определяемого иона. Как видно, между введенными и найденными содержаниями серебра не наблюдается статистически значимых расхождений, погрешность результатов анализа в серии 6 параллельных определений для каждой концентрации определяемого диапазона в большинстве случаев не превышает 4 %, величина относительного стандартного отклонения s , колеблется от 0,03 до 0,10. Произведение растворимости AgI условиях титрования, рассчитанное по величине свободного члена регрессии отрезка y_0 , составляет $7,35 \cdot 10^{-16}$.

По разработанной методике с целью определения содержания показателей качества и безопасности проведено потенциметрическое определение серебра в фармацевтических препаратах.

Таблица 1. Результаты потенциметрического титрования модельных растворов серебра раствором KI (объем титруемого раствора 50,0 мл; $P=0,95$; $n=6$)

Введено Ag		Найдено Ag		Относительная погрешность δ , %
c , М	m , г	$(m \pm \Delta)$, г	s_r	
$5,29 \cdot 10^{-5}$	$2,90 \cdot 10^{-4}$	$(2,91 \pm 0,30) \cdot 10^{-4}$	0,03	0,3
$2,82 \cdot 10^{-6}$	$1,52 \cdot 10^{-5}$	$(1,49 \pm 0,25) \cdot 10^{-5}$	0,10	-2,0
$2,82 \cdot 10^{-7}$	$1,52 \cdot 10^{-6}$	$(1,50 \pm 0,20) \cdot 10^{-6}$	0,10	-1,3
$2,20 \cdot 10^{-8}$	$1,18 \cdot 10^{-7}$	$(1,15 \pm 0,06) \cdot 10^{-7}$	0,09	-2,5
$1,10 \cdot 10^{-8}$	$5,90 \cdot 10^{-8}$	$(6,10 \pm 0,20) \cdot 10^{-8}$	0,03	3,4
$2,26 \cdot 10^{-9}$	$1,22 \cdot 10^{-8}$	$(1,08 \pm 0,09) \cdot 10^{-8}$	0,08	-11,5

Методика определения серебра в фармацевтическом препарате «Аргосульфан»

Для анализа навеску мази «Аргосульфан» массой 1 г помещали в тигель, добавляли 6 мл HNO_3 при нагревании и переводили в мерную колбу вме-

стимостью 100 мл. Затем отбирали 5 мл раствора в мерную колбу вместимостью 500 мл, добавляли 5 г KNO_3 и доводили объем бидистиллированной водой до метки. Аликвотную часть (50 мл) полученного раствора титровали раствором $4 \cdot 10^{-5}$ М KI , в качестве индикаторного электрода использовали серебряный металлический электрод в паре с хлорид-серебряным электродом сравнения. В процессе титрования раствор непрерывно перемешивали с помощью магнитной мешалки, дожидаясь между добавлениями титранта устойчивых показаний иономеров.

Результаты анализа проб препарата предлагаемым методом в сопоставлении с данными, полученными независимым методом, приведены в табл. 2. Правильность результатов проверена сравнением с результатами твердофазно-спектрофотометрического определения серебра с использованием дитизона, иммобилизованного в полиметакрилатную матрицу [5].

Таблица 2. Результаты определения содержания серебра в 1 г мази «Аргосульфан» ($P=0,95$)

Метод определения	Найдено	s_r	n
Потенциметрическое титрование	$(19,6 \pm 0,5)$ мг	0,02	6
Твердофазно-спектрофотометрическое определение	$(19,0 \pm 2,5)$ мг	2,00	5

Методика определения серебра в препарате «Протаргол»

1 мл 2%-го раствора препарата «Протаргол» помещали в фарфоровую чашку и нагревали на водяной бане с азотной кислотой, взятой в трехкратном избытке до разложения органической основы и перехода коричневой окраски препарата в светло-желтую. Полученный раствор охлаждали, переносили в мерную колбу вместимостью 500 мл и разбавляли водой до метки. Для анализа отбирали аликвотную 50,00 мл полученного раствора. В качестве индикаторного элект-

трода использовали серебряный металлический электрод в паре с хлорид-серебряным электродом сравнения. Результаты анализа представлены в табл. 3.

Таблица 3. Результаты определения содержания $Ag(I)$ в 2 % растворе протаргола ($n=5$, $P=0,95$)

Метод определения	Найдено	s_r
Потенциометрическое титрование	$(0,152 \pm 0,008) \%$	0,02
Твердофазно-спектрофотометрическое определение	$(0,153 \pm 0,017) \%$	0,09

Результаты анализа проб препарата показывают, что доверительные интервалы для средних значений накрывают ожидаемые содержания компонентов и в пределах случайной погрешности согласуются с результатами независимого метода.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Пятницкий И.В., Сухан В.В. Аналитическая химия серебра. — М.: Наука, 1975. — 264 с.
2. Марьянов Б.М., Зарубин А.Г., Шумар С.В. Применение прямой регрессии для обработки кривых дифференцированного потенциометрического титрования бинарной смеси гетеровалентных ионов по реакциям осаждения // Журнал аналитической химии. — 2003. — Т. 58. — № 4. — С. 342–346.
3. Марьянов Б.М. Метод линеаризации в инструментальной титриметрии. — Томск: Изд-во Том. ун-та, 2001. — 156 с.

Выводы

Показана возможность потенциометрического определения ионов серебра осадительным титрованием в сильноразбавленных растворах с использованием метода фрагментарной линеаризации. Рабочий диапазон определяемых концентраций расширен более чем на три порядка и составляет $10^{-2} \dots 10^{-9}$ М. При содержании $Ag(I)$ от $2,9 \cdot 10^{-4}$ до $1,2 \cdot 10^{-8}$ г в 50 мл раствора величина относительного стандартного отклонения колеблется от 0,03 до 0,10. Погрешность результатов анализа обычно не превышает 3,5 %. Методика успешно апробирована на фармацевтических препаратах.

Автор благодарит кандидата химических наук, старшего научного сотрудника Томского политехнического университета Н.В. Саранчину за проведённое твердофазно-спектрофотометрическое определение серебра в медицинских препаратах «Аргосульфам» и «2 % раствор Протаргола».

4. Марьянов Б.М., Шумар С.В., Гавриленко М.А. Обработка данных потенциометрического осадительного титрования смеси изовалентных ионов с помощью линейного регрессионного анализа // Журнал аналитической химии. — 1994. — Т. 49. — № 9. — С. 946–951.
5. Гавриленко Н.А., Саранчина Н.В. Твердофазно-спектрофотометрическое определение серебра с использованием дитизона, иммобилизованного в полиметакрилатную матрицу // Журнал аналитической химии. — 2010. — Т. 68. — № 2. — С. 153–157.

Поступила 20.12.2011 г.

УДК 543.42-12

АТОМНО-АБСОРБЦИОННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ КРЕМНИЯ В ПРИРОДНЫХ ВОДАХ

М.Г. Камбалина, Н.П. Пикула

Томский политехнический университет

E-mail: mari_kambalina@mail.ru

Показана возможность определения содержания кремния в природных и подземных водах различной минерализации методом атомной абсорбции с зеемановской коррекцией неселективного поглощения фона. Высокая селективность метода позволяет определять содержание кремния без предварительной подготовки проб даже в высокоминерализованных образцах подземных вод (в частности, в пластовых водах).

Ключевые слова:*Анализ, природные воды, содержание кремния, атомная абсорбция.***Key words:***Analysis, natures water, silicon content, atomic absorption.***Введение**

Кремний, как один из компонентов химического состава воды, всегда присутствует в природных водах, поскольку соединения кремния широко распространены в горных породах. Но за счет их низкой растворимости в природной поверхностной воде только небольшое количество кремния присутствует в виде кремневой кислоты, содержание которой не превышает 50 мг/дм³ [1]. Лишь в природных водах термальных источников содержание кремневой кислоты достигает 150...200 мг/дм³.

Для определения концентрации кремния в природных водах (поверхностных и подземных) в аналитических лабораториях часто используют следующие физико-химические методы: фотоколориметрический метод определения кремния по желтому кремнемолибденовому комплексу с диапазоном измерений от 0,5 до 15 мг/дм³ [2] и метод атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой с диапазоном измерений от 0,5 до 5 мг/дм³ [3]. Методом [2] в зависимости от способа пробоподготовки можно определить формы существования кремния в воде: мономерно-дисперсную — без предварительного нагревания в присутствии щелочей и растворенных полимерных форм кремния — выпариванием на водяной бане со щелочами. К недостаткам метода [3] можно отнести спектральные помехи, вызванные наложением линий, возникающих при работе с высокоминерализованными образцами проб воды. Используя данные методы анализа, не всегда возможно определить содержание кремния (и его форм) с достаточной точностью и достоверностью ввиду ряда причин, обусловленных неоднородной (различной) матрицей природной воды (ультрапресные, пресные, солоноватые, рассолы и крепкие рассолы) и величиной щелочности вод (значение pH).

Авторами [4] предложена методика прямого определения кремния методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой. Достоинством метода [4] является самый низкий на сегодняшний день предел обнаружения, но за счет вы-

сокой стоимости оборудования (выше 5 млн рублей) не каждой лаборатории под силу его приобретение.

Учеными немецкой компании Varian была разработана методика [5] определения кремния методом атомной абсорбции с электротермической атомизацией (ААС-ЭТА). Однако область применения данной методики узка; она применима только для анализа высокоочищенных технических (промышленных) вод, используемых в электротехнической промышленности.

Поэтому встает задача разработки методики определения кремния методом ААС-ЭТА, позволяющей проводить прямое определение содержания кремния в водах различной минерализации в широком диапазоне концентраций.

Целью работы является подбор оптимальных условий для прямого определения кремния и разработка методики определения кремния методом ААС-ЭТА.

Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие задачи: выбрать объект исследования, подобрать рабочие параметры, разработать алгоритм методики измерений.

1. Средства измерения

В работе использовался атомно-абсорбционный спектрометр МГА-915, выпускаемый фирмой аналитического приборостроения «Люмэкс» (Санкт-Петербург). Особенностью данного спектрометра является универсальная высокая селективность, связанная с использованием эффективного варианта селективного атомно-абсорбционного анализа, т. е. зеемановской модуляционной поляризационной спектроскопии, позволяющей проводить коррекцию неселективного поглощения фона и определять содержание различных элементов в пробах с различной матрицей без предварительной подготовки проб или с минимальной пробоподготовкой.

Метод атомной абсорбции основан на измерении резонансного поглощения света, возникающего при его прохождении через слой атомного пара

в графитовой печи атомно-абсорбционного спектрометра. Эффект Зеемана представляет собой расщепление спектральных линий и уровней энергии атомов в магнитном поле. Содержание элементов определяется величиной интегрального аналитического сигнала и рассчитывается по предварительно установленной градуировочной характеристике [6]. Аналитическим сигналом в ААС-ЭТА является оптическая плотность атомного пара на одной из резонансных линий A_λ определяемого элемента, связанная с концентрацией вещества C законом Бугера–Ламберта–Бера.

$$A_\lambda = K_\lambda CL,$$

где K_λ — показатель поглощения на длине волны аналитической линии; L — толщина поглощающего слоя в атомизаторе.

Для выделения линий поглощения атомизированной пробы использована кремниевая лампа полового катода с током в 10 мА, шириной спектральной щели 0,2 нм и длиной волны 251,6 нм.

В качестве печи атомизатора использованы графитовые кюветы с пиропокрытием Массмана и графитовые кюветы с платформой Львова.

Управление процессом измерения и обработка полученной информации проводится с помощью компьютера.

Дозирование жидкой пробы в печи атомизатора производится ручным микродозатором объемом от 5 до 50 мм³.

2. Стандартные образцы, аттестованные смеси и растворы

Для проведения экспериментов использованы следующие модельные растворы и пробы объектов: стандартные образцы состава раствора ионов кремния с массовой концентрацией кремния ($1,00 \pm 0,05$) мг/дм³; аттестованные смеси (растворы с массовой концентрацией ионов кремния 100 мкг/дм³), приготовленные разбавлением стандартного образца; пробы природных поверхностных и подземных вод различной минерализации.

Дистиллированную воду, применяемую для приготовления разбавленных растворов проб и аттестованных смесей, предварительно пропускали через комплексную систему очистки воды Simplicity фирмы Millipore.

3. Экспериментальная часть

Выбор условий регистрации сигнала

Подготовка спектрометра к работе осуществляется в соответствии с руководством по его эксплуатации.

Поскольку в документации на прибор не указаны рабочие параметры для определения кремния, наша задача заключалась в составлении измерительной программы для методики измерения массовой концентрации кремния в природной воде.

Кремний представляет собой типичный неметалл, и для его эффективной атомизации требуется быстрый разогрев. Поэтому основными задачами

для определения содержания кремния являются правильный подбор температур на различных стадиях (сушки, пиролиза и атомизации), а также корректный расчет величины коэффициента построения градуировочного графика (коэффициента расчета), поскольку аналитический сигнал кремния имеет вид резкого высокоамплитудного пика, что связано с термохимией элемента.

Весь процесс измерения концентрации кремния можно представить в виде последовательности шагов (стадии процесса): 1 — сушка; 2 — пиролиз 1; 3 — пиролиз 2; 4 — оценка нуля; 5 — атомизация и регистрация сигнала; 6 — очистка печи с максимальным потоком аргона; 7 — пауза.

В ходе работы изучено влияние длительности стадии и температур в вышеуказанных стадиях на величину интегрального аналитического сигнала кремния. Использованы растворы кремния с концентрацией 100 мкг/дм³ в деионизированной воде. Значения температур сушки, пиролиза и атомизации варьировались с шагом 50 °С, а времени — с шагом 5 с в диапазонах (начальный, конечный), указанных для каждой стадии в табл. 1.

Таблица 1. Диапазон варьирования температур и времени в различных стадиях при определении кремния методом ААС-ЭТА

Наименование стадии	Длительность, с		Температура, °С	
	начальная	конечная	начальная	конечная
Сушка	20	40	50	150
Пиролиз 1	10	30	400	800
Пиролиз 2	0	10	1000	1650
Атомизация	0	10	1500	2700

Полученные зависимости величины интегрального аналитического сигнала кремния от значений температур сушки, пиролиза 1, пиролиза 2 и атомизации приведены на рис. 1.

Из рис. 1 следует, что при определении кремния методом атомно-абсорбционной спектроскопии на спектрометре МГА-915 температуры не должны превышать значений, указанных в табл. 2, которые выбраны в качестве рабочих условий процедуры анализа.

Подобранные и оцененные рабочие параметры метода позволили разработать аналитическую программу, выполнение которой приводит к получению достоверных результатов измерений. На основе этой программы с учетом [7] нами сформулированы общие рекомендации по каждой стадии процесса при определении содержания кремния в природных водах путем прямого ввода образца.

Рекомендации по стадиям процесса

Правильная техника сушки имеет особо важное значение для получения оптимального аналитического сигнала кремния и наилучшей сходимости (повторяемости) результатов измерений, поэтому для стадии «сушка» следует использовать малый

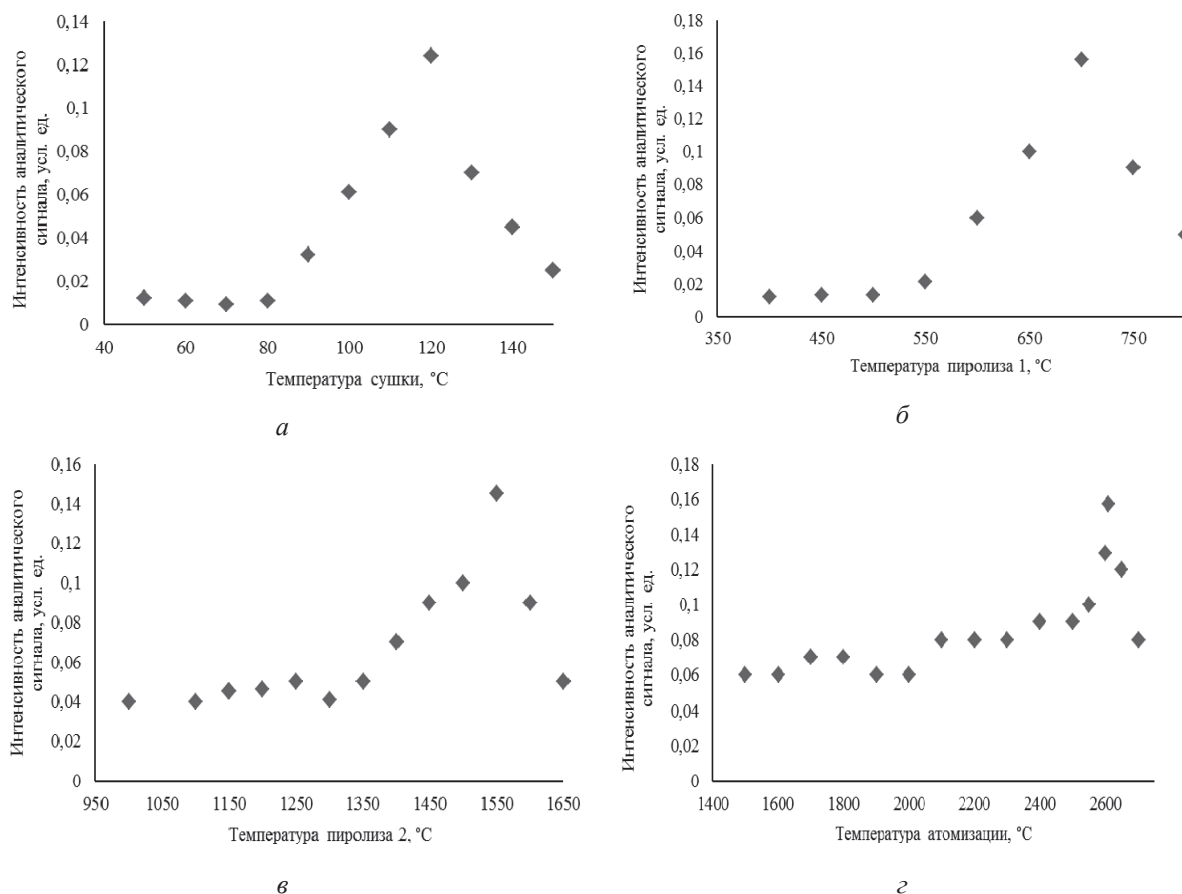


Рис. 1. Зависимость величины интенсивности интегрального аналитического сигнала кремния ($C=100$ мкг/дм³) от температуры при длительности: а) сушки – 30 с; б) пиролиза 1 – 20 с; в) пиролиза 2 – 5 с; г) атомизации – 2 с

поток аргона – 0,5 л/мин при температуре 120 °C и длительности 30 с.

Стадия «пиролиз 1» подразумевает постепенный разогрев внесенного в кюветное отделение образца и постепенное его высушивание до сухого остатка. Поток аргона на этой стадии должен быть 0,5 л/мин.

На этапе стадий «пиролиз 2», «оценка нуля» и «атомизация» необходимо установить оптимальные рабочие значения времени и температуры, указанные в табл. 2. Для получения максимальной чувствительности при регистрации аналитических сигналов поток газа на стадии атомизации должен быть остановлен. Перед атомизацией следует включать шаг «оценка нуля» длительностью 1...2 с без потока газа. Регистрация аналитического сигнала начинается на шаге подъема температуры и продолжается до завершения процесса атомизации.

Время стадии «очистка» соответствует длительности процесса атомизации, при этом температуру стадии необходимо увеличить (табл. 2). На этой стадии должен быть установлен максимальный поток аргона (1 л/мин) для того, чтобы удалить возможные остатки пробы и очистить кюветное

отделение (графитовую печь). Продолжительность стадии «пауза» зависит от температуры атомизации: чем выше температура атомизации, тем больше длительность паузы. Стадия «пауза» выводит спектрометр на новый режим измерения.

Таблица 2. Рабочие условия печи

Наименование стадии	Температура, °C	Время, с	Поток газа (аргон), л/мин
Сушка	120	30	0,5
Пиролиз 1	700	20	0,5
Пиролиз 2	1550	5	0,5
Оценка нуля	0	7	0
Атомизация	2610	2	0
Очистка	2750	2	1
Пауза	0	100	0,5

Итак, в результате изучения зависимостей величин интегрального аналитического сигнала кремния от температуры стадий сушки, пиролиза и атомизации и от времени проведения стадий нами определены рабочие параметры для прямого определения кремния без предварительной подготовки анализируемых проб методом ААС-ЭТА в электр-

ческом атомизаторе спектрометра МГА-915, которые приведены в табл. 2 в качестве рекомендуемых параметров для каждой из стадий.

Построение градуировочного графика

Количественное определение содержания кремния в водах проводится с использованием градуировочных графиков. Построение градуировочных графиков основано на регистрации величины аналитического сигнала при разных вводимых аликвотах (объемах) раствора кремния с концентрацией 100 мкг/дм³, которые соответствуют различной концентрации кремния (рис. 2). Процесс измерения проводится в условиях, указанных в табл. 2.

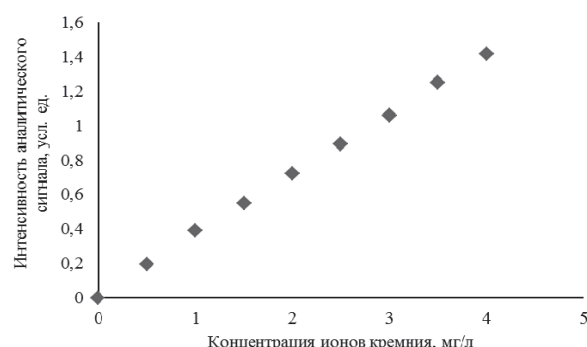


Рис. 2. Градуировочный график для определения кремния методом ААС-ЭТА

Градуировочный график описывается линейной зависимостью: $y=0,3499x+0,0191$ с квадратичным коэффициентом корреляции, близким к единице (0,9944).

Методика измерений

При выполнении измерений содержания кремния в пробах природных вод должны быть выполнены следующие процедуры: отбор проб, подготовка спектрометра к работе, подготовка графитовой кюветы, проверка качества деонизированной воды и непосредственно процесс измерения.

Отбор проб природной воды проводится по ГОСТ Р 17.1.5.05-85. Объем отбираемой пробы не менее 200 мл. Пробы не консервируют, иначе соединения кремния выпадают в осадок.

Перед началом измерения необходимо провести «холостую» атомизацию без ввода пробы, чтобы убедиться в отсутствии загрязнений кюветы определяемым элементом. Для устранения имеющихся загрязнений кюветы необходимо сделать неоднократный отжиг печи.

Микродозатором вводят точную аликвоту анализируемой пробы воды объемом от 10 до 40 мкл (в зависимости от предполагаемого содержания) в кювету прибора и запускают при помощи программного обеспечения процесс измерения, который повторяют не менее трех раз. Количественное содержание кремния проводится с использованием градуировочного графика.

Результаты анализов

Реальными образцами с различной матрицей служили пробы воды, отобранные в различных водоемах и на месторождениях Томской области.

В ходе апробации предлагаемого нами методики определения кремния методом атомной абсорбции на спектрометре МГА-915 проанализированы свыше 50 проб природных вод различного происхождения. Некоторые результаты анализов представлены в табл. 3.

Для проверки правильности результатов измерений применен метод добавок [8], результаты которого также приведены в табл. 3.

Таблица 3. Проверка правильности результатов анализа проб природных вод на содержание кремния методом ААС-ЭТА ($n=6$, $P=0,95$)

Место отбора пробы воды	Найдено в пробе без добавки, мг/дм ³	Введенная добавка, мг/дм ³	Найдено в пробе с добавкой, мг/дм ³
Площадь Верхнекомбарская (пластовая вода)	31,95±4,79	20,00	50,05±7,51
Месторождение Линейное (пластовая вода)	9,88±1,48	10,00	19,56±2,93
Родник 200 м от санатория «Ключи»	9,66±1,45	5,00	14,12±2,12
Водозаборная скважина Парабельского района	13,72±2,06	10,00	27,67±4,15
Озеро Малиновое Алтайского края	1,23±0,25	1,00	2,10±0,42
Озеро Теплое Кемеровской области	19,23±2,85	10	30,00±5,00
Соленое озеро Монголии	0,20±0,04	0,20	0,38±0,08

Полученные результаты анализов использованы для оценивания метрологических характеристик методики, которые не превышают норм погрешности для кремния в природных водах и составляют: характеристика погрешности — 22 %, характеристика случайной составляющей погрешности в условиях воспроизводимости — 10 %, характеристика случайной составляющей погрешности в условиях повторяемости — 10 %.

Основным преимуществом предложенной методики количественного определения кремния в пробах природных вод можно считать экспрессность, поскольку на всю процедуру анализа требуется всего 3...5 мин. Кроме того, что метод позволяет определять содержание кремния прямым вводом пробы (допускается разбавление пробы до 100 раз), поскольку матрица пробы воды учитывается в процессе измерений в выбранных условиях.

Выводы

1. Показана возможность определения кремния в диапазоне концентраций 0,1...100 мг/л в пробах природных вод методом атомной абсорбции на спектрометре МГА-915.

2. Подобраны рабочие параметры метода (температуры и время различных стадий сушки, пиролиза и атомизации спектрометра) для определения количественного содержания кремния в природных водах прямым вводом пробы в кювету прибора.
3. Предложен алгоритм методики атомно-абсорбционного определения массовой концентрации кремния в природных подземных и поверхностных водах без предварительной пробоподготовки. Характеристика погрешности предложенной методики не превышает 20 %.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Резников А.А., Муликовская Е.П., Соколов И.Ю. Методы анализа природных вод. — М.: Недра, 1970. — 488 с.
2. РД 52.24.433-2005. Руководящий документ. Массовая концентрация кремния в поверхностных водах суши. МВИ фотометрическим методом в виде желтой формы молибденовокремниевой кислоты. — Ростов-на-Дону: ГУ ГХИ, 2004. — 25 с.
3. ПНД Ф 14.1:2:4.135-98. МВИ массовых концентраций металлов атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой. — СПб.: Центр исследования и контроля воды, 1998. — 9 с.
4. Сапрыгин А.В., Голик В.М., Трепачев С.А., Голик С.В., Кузьмина Н.В. Исследование возможности прямого определения кремния методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой с использованием динамической реакционной ячейки // Аналитика и контроль. — 2011. — Т. 15. — № 1. — С. 64–77.
5. Fehse F. The determination of silicon in deionized water by graphite furnace AAS // Spectrochimica Acta. — 1984. — V. 39 B. — № 4. — P. 597–598.
6. Пупышев А.А. Атомно-абсорбционный спектральный анализ. — М.: Техносфера, 2009. — 345 с.
7. Ермаченко Л.А., Ермаченко В.М. Атомно-абсорбционный анализ с графитовой печью. — М.: ПАИМС, 1999. — 220 с.
8. РМГ 76-2004. Государственная система обеспечения единства измерений. Внутренний контроль качества результатов количественного химического анализа. — М.: Стандартинформ, 2005. — 86 с.

Поступила 08.12.2011 г.

УДК 66.097

МАРГАНЕЦСОДЕРЖАЩИЕ КАТАЛИЗАТОРЫ ПЕРЕРАБОТКИ ПОПУТНЫХ НЕФТЯНЫХ ГАЗОВ В ОЛЕФИНЫ

С.И. Галанов, О.И. Сидорова, Е.А. Литвак, К.А. Косырева

Томский государственный университет
E-mail: galanov@xf.tsu.ru

Рассмотрены варианты процессов переработки попутных нефтяных газов в жидкие углеводородные топлива. Изучены окислительные превращения C_1 – C_4 -углеводородов в олефины на окисдных марганецсодержащих катализаторах в периодическом режиме. Перспективным направлением переработки попутного нефтяного газа можно считать двухстадийный процесс: первая стадия – синтез олефинов из C_1 – C_4 -углеводородов; вторая – конверсия непредельных углеводородов в моторные топлива.

Ключевые слова:

Переработка попутных нефтяных газов, синтез олефинов, жидкие углеводородные топлива.

Key words:

Processing of passing oil gases, synthesis of olefins, liquid hydrocarbon fuel.

Попутный нефтяной газ (ПНГ) — это смесь газов и парообразных углеводородных и не углеводородных компонентов, выделяющихся из нефтяных скважин и пластовой нефти при её сепарации. В настоящее время потери нефтяного газа формируются, в основном, за счет мелких, малых и средних удаленных месторождений, доля которых по Сибири продолжает увеличиваться [1].

На сегодняшний момент предложены различные процессы переработки углеводородсодержащих газов в жидкие углеводороды на различных стадиях проработки: от лабораторных и опытных установок до промышленной реализации. Все эти технологии объединяются общим названием GTL (*gas-to-liquid*, газ в жидкость).

Из коммерциализованных и перспективных вариантов конверсии ПНГ в жидкие углеводороды, можно выделить следующие:

1. Двух-, трехстадийные технологии, основанные на первичном получении синтез-газа из метана (первая стадия) с последующим синтезом метанола или диметилового эфира и переделом в углеводородные топлива («Синтоп», «Мета-процесс» — Россия или TIGAS, предлагаемый компанией Haldor Topsøe, Mt Synfuels фирмы «Lurgi»). Семейство технологий, базирующихся на переработке синтез-газа по реакции Фишера–Тропша в широкую фракцию углеводородов C_3 – C_{100} с последующим обогащением до товарных топлив (Shell, Sasol SPD, Davy Process

Technology, Syntroleum, Conoco-Phillips). Для снижения удельных капитальных вложений рассматриваются проекты крупных газохимических комплексов: минимальный предел мощности заводов не ниже 1 млн т синтетических жидких углеводородов в год. Для реализации необходимы месторождения с запасами газа в сотни млрд м³ [2, 3].

2. Процесс прямого гомогенного окисления углеводородов (метан или метан-этановые газы) в метанол и этанол (ОАО «GTL», Москва) с дальнейшей переработкой в бензин с использованием цеолитсодержащих катализаторов. Проблема внедрения технологии, помимо высоких давлений 70 атм., и использование в качестве окислителя кислорода также состоит в образовании широкой гаммы побочных продуктов. При производительности установки 5700 м³ бензина в год или по метанолу 10000 т/год образуются: формальдегид — 1670 т, этанол — 500 т, ацетон — 170 т, муравьиная кислота — 180 т [4, 5].
3. Синтез бензол-толуол-ксилольной (БТК) фракции с использованием цеолитсодержащих катализаторов, вовлекается в передел C₃–C₅-углеводороды ПНГ, при этом «сухой» газ (метан, этан и водород) закачивается в газопровод или используется на нужды промыслов [6]. Согласно принятым в РФ нормам на бензины фракция БТК запрещена как октаноповышающая добавка к бензину. В связи с чем фракция БТК может использоваться как нефтехимическое сырье.
4. Процесс, заключающийся в переводе C₁–C₅-углеводородов в смесь олефинов, с последующей полимеризацией и олигомеризацией в жидкие углеводороды [7]. В качестве катализаторов второй стадии используются цеолиты, позволяющие получить из смеси олефинов бензин с октановым числом по исследовательскому методу 90–96 пунктов [8] (ООО «САПр-Нефтехим»).

В отличие от вышеперечисленных процессов по п.п. 1–3, где используются определенные фракции ПНГ, перевод в олефины возможен для метана и его высших гомологов:

1. Метан димеризуется в этан $2\text{CH}_4 + 0,5\text{O}_2 = \text{C}_2\text{H}_6 + \text{H}_2\text{O}$.
2. Этан дегидрируется до этилена $\text{C}_2\text{H}_6 + 0,5\text{O}_2 = \text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2\text{O}$.
3. Парафины C₃–C₄ дегидрируются и крекингуется до смеси олефинов (этилена, пропилена, бутиленов). В дальнейшем смесь олефинов направляется во второй реактор олигомеризации с получением C₅–C₁₂ — углеводородов.

В связи с этим рассматривается два процесса синтеза олефинов из ПНГ [9]:

1. **Непрерывный** — окислитель (кислород или воздух) подаются совместно с углеводородами в реактор. Недостатком этого процесса являются: а) взрывоопасность; б) в случае использования в качестве окислителя кислорода необходима воздушно-разделительная установка; в) при

использовании в качестве окислителя воздуха смесь балластируется азотом и усложняется процесс рецикла углеводородного сырья.

2. **Периодический** — катализатор одновременно является реагентом, конверсия углеводородов происходит за счет кислорода кристаллической решетки катализатора с последующим восполнением кислородом при продувке окислителем — воздухом. Преимущества периодического процесса: в качестве окислителя используется воздух, взрывобезопасность, возможность организации рецикла.

К катализаторам окисления углеводородов в периодическом режиме предъявляются следующие требования:

- стабильность катализатора в широком интервале температур;
- способность элемента с переменной валентностью, входящего в состав катализатора, образовывать стабильные оксиды в различных степенях окисления;
- способность каталитической системы к быстрой и эффективной регенерации (реокислению), т. е. к восстановлению своей каталитической активности.

Целью работы являлось определение оптимального химического состава катализатора, химической природы промотирующей добавки, условий проведения периодического процесса для получения высокого выхода олефинов из смесей углеводородных газов.

В работе использовались массивные и нанесенные на носитель марганецсодержащие катализаторы, промотированные соединениями щелочных металлов. Марганецсодержащие оксидные системы за счет высокой подвижности решеточного кислорода применяются как катализаторы в окислительных процессах: димеризации метана [10], глубокого окисления углеводородов [11], получения синтез-газа из ПНГ [12].

Экспериментальная часть

Массивные образцы катализаторов готовили следующим образом: расчетные количества нитратов марганца (II), лития и фосфорной кислоты или фосфата натрия растворяли в дистиллированной воде, затем раствор выпаривали при перемешивании до получения однородной пасты, сушили при 200 °С в течение 2 ч, полученную массу прокаливали 7 ч при 900 °С. Состав полученных катализаторов соответствовал формуле: $(y)\text{Me}_3\text{PO}_4 \cdot (100-y)\text{MnO}_x$, где (y) отображает молярное соотношение фосфата Me (лития или натрия) и оксида марганца в каталитической системе (в %), а коэффициент кислорода (x) может изменяться в интервале 1,5...2. Нанесенные каталитические системы получали пропиткой гранул $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ или SiO_2 (фракция 0,25...0,5 мм) расчетным количеством $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ и промотирующей добавки: Na_3PO_4 , $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, NaOH , Na_2WO_4 , Na_3VO_4 . Полученную массу просушивали при 150 °С в течение 6 ч и прокаливали 7 ч при 900 °С. Содержание

щелочных металлов в катализаторах определялось на пламенном фотометре ПАЖ-1.

Каталитические свойства контактов исследованы на проточной каталитической установке с неподвижным слоем катализатора в интервале температур 600...850 °С. Условия эксперимента при раздельной подаче реагентов изменялись в интервале: насыпной объём катализатора 3,9...7,9 см³, время контакта от 1 до 3,5 с. Цикл работы каталитического реактора: продувка разогретого реактора азотом, подача на катализатор углеводородного газа (цикл наработки олефинов) от 2 до 10 мин, продувка реактора азотом 2 мин, цикл реокисления катализатора (продувкой воздухом) от 2 до 10 мин, соответственно времени цикла наработки олефинов, продувка реактора азотом 2 мин и повторение циклов. Температура в изотермических условиях поддерживали регулятором РРМ-4 (ООО «ИТМ», г. Томск), точность $\pm 0,1$ °С.

Задача и контроль расхода газовых потоков осуществляли формирователем газовых потоков (ФГП) (ЗАО СКБ «Хроматэк», г. Йошкар-Ола). Температуры в реакторе регистрировали при помощи восьмиточечного АЦП серии ADAM-4018 (Sensor to Computer Interface for Industrial & Lab. Automation, Тайвань), в качестве термодатчиков использовали изолированные хромель-алюмелевые термопары (ООО «Эталон», г. Омск). Анализ исходных газов и продуктов реакции – хроматографический. Для анализа использовался газовый хроматограф «Кристалл-5000.1» с двумя детекторами по теплопроводности и пламенно-ионизационным детектором.

Для разделения газовой смеси применялись следующие хроматографические колонки: 1) насадочная колонка длиной 4 м с сорбентом NaX (60/80 меш) для разделения и определения водорода, кислорода, азота, метана и монооксида углерода (газ-носитель Ar); 2) насадочная колонка длиной 1,5 м с сорбентом Carbosieve S-II (60/80 меш) для обнаружения и расчета концентрации двуокиси углерода (газ-носитель He); 3) капиллярная колонка длиной 50 м HP-PLLOT Al₂O₃(KCl) для разделения и определения углеводородов C₁–C₅. Температура термостата колонок 80 °С. Расчет концентраций компонентов газовой смеси проводили по методу абсолютной калибровки в программе «Хроматэк Аналитик 2.5».

Процесс окисления углеводородов в периодическом режиме является нестационарным и подразумевает взаимодействие молекулы углеводорода с поверхностным кислородом катализатора с образованием радикалов, их последующими превращениями на поверхности катализатора и в газовой фазе [9]. Соответственно, эффективность катализаторов в периодическом режиме, помимо селективности в образовании олефинов и конверсии углеводородов, определяется длительностью рабочего цикла и зависит от поверхностных и объемных свойств кислорода катализатора (скоростью диффузии кислорода из объема кристаллической

решетки катализатора и скоростью взаимодействия поверхностного кислорода с углеводородом и продуктами реакции).

При использовании в качестве углеводородного сырья метана лимитирующей стадией процесса является активация молекулы метана с образованием метильных радикалов, в дальнейшем рекомбинирующих на поверхности катализатора и в газовой фазе с образованием этана, который превращается в этилен. Таким образом, выход этилена зависит не только от первичной реакции активации метана, но и от вторичных реакций этана. Согласно табл. 1, конверсия метана, селективность по этилену и, соответственно, выход этилена для массивных катализаторов увеличиваются с ростом температуры и времени контакта. В качестве промотора лучше подходит фосфат натрия, т. к. по сравнению с литийсодержащим образцом достаточно высокий выход этилена можно достичь уже при температуре 800 °С.

Таблица 1. Каталитические свойства массивных марганцевых систем

Катализатор	Температура реактора, °С	Время контакта, с	Конверсия метана, мол. %	Селективность, %		Выход этилена, %
				C ₂ углеводороды	Этилен	
6 мол. % Li ₃ PO ₄ /MnO _x	800	1	3,8	88,0	26,0	1,0
	800	2	5,8	84,0	36,1	2,1
	850	1	7,4	82,5	41,5	3,1
	850	1,5	9,8	76,4	44,4	4,3
	850	2	11,6	68,9	42,3	4,9
6 мол. % Na ₃ PO ₄ /MnO _x	800	1	7,1	79,2	25,9	1,9
	800	2	9,9	75,0	34,9	3,5

Для повышения эксплуатационных свойств катализаторов, в первую очередь, прочностных характеристик, желательно использовать нанесенные на носитель оксидные системы. Использование в качестве носителя оксида алюминия приводит к снижению селективности по C₂-углеводородам до 0,5 %, в этом случае марганцевые нанесенные системы выступают как катализаторы глубокого окисления. Использование в качестве носителя SiO₂ марки КСК позволяет получить селективные катализаторы окислительной димеризации метана (табл. 2). Из табл. 2 следует, что на активность и селективность нанесенных катализаторов оказывает большое влияние анион промотирующей добавки. Так, использование в качестве промотора NaOH позволяет получать C₂-углеводороды с селективностью 100 %, но конверсия метана низкая, соответственно, низкий выход этилена (табл. 2, образец № 3). Образцы № 2 и 4, промотированные тетраборатом и вольфроматом натрия при высокой конверсии метана, увеличивающейся с ростом температуры (табл. 2), показывают низкую селективность по целевым продуктам. Оптимальным промотором является фосфат натрия (табл. 2, образец 1).

Таблица 2. Каталитические свойства нанесенных марганцевых систем состава: 2 % промотор – 17,4 % $\text{MnO}_x/\text{SiO}_2$

№	Промотор	Температура реактора, °C	Конверсия метана, мол. %	Селективность, %		Выход этилена, %
				C_2 -углеводороды	Этилен	
1	Na_3PO_4	750	3,4	100	43,0	1,5
		800	3,5	100	51,8	1,8
		850	9,2	93,9	54,3	5,0
2	$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$	750	4,6	55,7	13,2	0,6
		800	11,2	35,0	29,3	3,3
		850	30,6	17,7	13,5	4,1
3	NaOH	750	1,3	100	13,8	0,18
		800	2,0	100	42,1	0,84
		850	3,0	100	29,1	0,87
4	Na_2WO_4	750	3,8	60,3	26,9	1,02
		800	11,5	28,8	27,1	3,1
		850	12,9	29,9	21,5	2,8
5	Na_3VO_4	750	2,9	59,4	25,5	0,74
		800	3,8	27,7	11,3	0,43
		850	5,6	20,2	9,8	0,6

При добавлении к метану высших углеводородов этана и пропана значительно увеличивается производительность по этилену (табл. 3), рост производительности по этилену от вводимых в систему углеводородов C_2 – C_3 не пропорционален их концентрации, а значительно больше, так, использование метан-этан-пропановой смеси с концентрацией высших углеводородов 3,6 об. % при одинаковых условиях увеличивает производительность по этилену на порядок по сравнению с чистым метаном. Согласно [9], основное действие катализатора в реакции ОДМ заключается в генерации метильных радикалов, т. е. инициировании радикальной реакции, приводящей к образованию этана, этилена и CO_x . Соответственно, введение высших гомологов метана с энергиями диссоциации связи C-H 97 ккал/моль для этана и пропана, а C-C -связи для этана 84 и для пропана 82 ккал/моль против 102 ккал/моль для диссоциации связи C-H в случае метана, способствует более эффективной генерации радикалов, приводящих к повышению производительности по целевому продукту – этилену (табл. 3).

Использование в качестве углеводородного сырья пропан-бутановой смеси (пропан – 70 мол. %, остальные бутаны) позволяет достичь значительно большего выхода олефинов (рис. 1) при использовании массивного катализатора 6 мол. % $\text{Na}_3\text{PO}_4/\text{MnO}_x$.

На массивном катализаторе в большей степени происходят реакции оксокрекинга, соответственно, наблюдается преобладающий выход этилена продукта крекинга C_3 – C_4 -углеводородов над продуктами дегидрирования – пропиленом и бутиленами, выход продуктов неселективного окисления CO_x низкий, рис. 1. На нанесенном катализаторе 2 %- $\text{Na}_3\text{PO}_4/17,4$ %- $\text{MnO}_x/\text{SiO}_2$ высокий выход олефинов достигается при более низких температурах, выход продуктов дегидрирования – пропилена

и бутиленов значительно выше, чем для массивной каталитической системы, рис. 2.

Таблица 3. Концентрация этилена в реакционных газах (C_{2H_4} , об. %) и производительность катализатора P по этилену при различных составах углеводородного сырья

Состав углеводородного сырья, об. %	Температура реактора, °C	Время контакта, с	C_{2H_4} , об. %	P , г этилена/г катализатора·ч
97,3- CH_4 ; 2,2- N_2 ; 0,48- O_2 +Ar	740	1	1,2	0,10
	780	1	1,9	0,13
	800	1	2,9	0,15
94,9- CH_4 ; 2,4- C_2H_6 ; 2,2- N_2 ; 0,48- O_2 +Ar	740	1	2,5	0,31
	780	1	2,8	0,32
	800	0,4	2,8	0,33
93,7- CH_4 ; 2,4- C_2H_6 ; 1,2- C_3H_8 ; 2,2- N_2 ; 0,48- O_2 +Ar	740	0,2	4,5	1,07
	780	1	5,2	1,16
	800	1	5,3	1,21

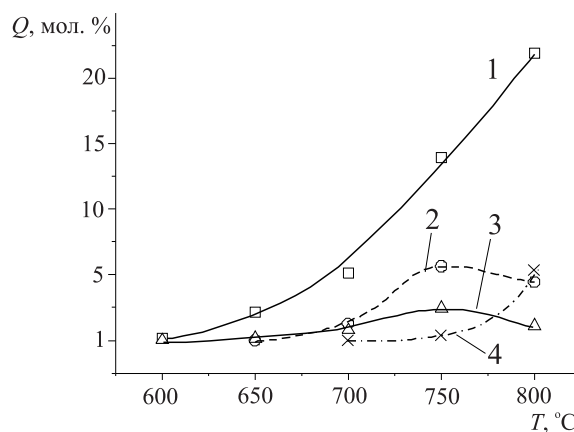


Рис. 1. Зависимость выхода этилена (1), пропилена (2), бутиленов (3), CO_2 (4) от температуры. Катализатор 6 мол. % $\text{Na}_3\text{PO}_4/\text{MnO}_x$

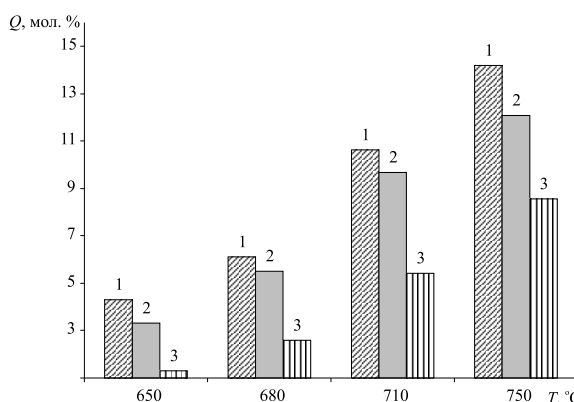


Рис. 2. Зависимость выхода этилена (1), пропилена (2), бутиленов (3) от температуры. Катализатор 2 %- $\text{Na}_3\text{PO}_4/17,4$ %- $\text{MnO}_x/\text{SiO}_2$

Для двухстадийной конверсии ПНГ в синтетические жидкие углеводороды повышенное содержание высших олефинов в сырье оптимально для

второй стадии — олигомеризации в связи с большей реакционной способностью C_3 – C_4 -олефинов по сравнению с этиленом. Исследование по вариации количества наносимого активного компонента MnO_x на SiO_2 (рис. 3) показало, что оптимальное содержание оксидов марганца — 17 %. Увеличение содержания активного компонента приводит к уменьшению выхода олефинов за счет увеличения доли реакций глубокого окисления углеводородов в CO_x ; снижение содержания активного компонента в катализаторе приводит к уменьшению выхода олефинов из-за низкой степени превращения углеводородного сырья (рис. 3).

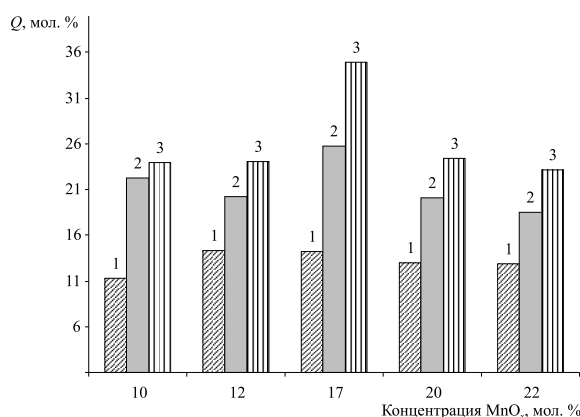


Рис. 3. Зависимость суммарного выхода олефинов от содержания активного компонента MnO_x , нанесенного на SiO_2 . Температура реактора: 1) 680; 2) 710; 3) 750 °C. Время контакта 1 с

При использовании в качестве сырья ПНГ с содержанием метана 60...70 мас. %, остальное C_2 – C_6

углеводороды, что характерно для месторождений Западной Сибири [13], концентрация олефинов в реакционных газах может достигать 25...30 мол. % за один проход реактора. По применяемым на заводах Sasol-II технологиям олигомеризации алкенов C_{2+} можно получать бензин и дизельное топливо, при этом соотношение бензин:дизельное топливо может изменяться в широких пределах — от 10:1 до 1:10 [14]. После олигомеризации олефинов в топлива, непрореагировавшие алканы возвращаются в цикл, смешиваясь с исходным ПНГ.

Выводы

1. Экспериментально показано, что оптимальным катализатором для конверсии попутного нефтяного газа в олефины в периодическом процессе можно считать систему 2 %- Na_3PO_4 /17,4 %- MnO_x/SiO_2 , на которой с высокой эффективностью конвертируются в олефины как метан, так и его высшие гомологи.
2. Температура реактора конверсии попутного нефтяного газа в олефины зависит от химического состава сырья, для газов с высоким содержанием CH_4 оптимальна температура 800...850 °C, для газов с высоким содержанием C_3 – C_4 температура 730...770 °C.
3. Для получения в качестве полупродукта этилена с низким содержанием высших олефинов лучше использовать массивные марганецсодержащие катализаторы.

Работа выполнена при финансовой поддержке ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2007–2013 годы», и ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009–2013 годы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Чернышева Н.А., Шамбазов М.Д. Основные подходы к разработке комплексных программ по использованию попутного нефтяного газа для нефтедобывающих предприятий // Наука и техника в газовой промышленности. — 2008. — № 1 (33). — С. 11–22.
2. Крылов О.В. Синтез Фишера–Тропша // Катализ в промышленности. — 2008. — № 1. — С. 9–13.
3. Арутюнов В.С. Мировая газохимия сегодня (Итоги 8-го Международ. симпози. по конверсии природного газа — NGCS-VIII) // Катализ в промышленности. — 2008. — № 1. — С. 51–58.
4. Simchenko V.P., Shcherbakov P.M., Vedenev V.I., Arutyunov V.S. Oxidation of natural gas to methanol in a cyclic mode // Theoretical Foundations of Chemical Engineering. — 2001. — V. 35. — № 2. — P. 209–211.
5. Технологии. Реактор гомогенного окисления метансодержащего газа / Сайт ОАО «GTL». 2010. URL: <http://gtl-rus.com> (дата обращения: 26.02.2012).
6. Восмериков А.В. Превращение газообразных углеводородов в ароматические соединения на бифункциональных цеолитсодержащих катализаторах: автореф. дис. ... д-ра хим. наук. — Томск, 2009. — 48 с.
7. Lunsford J.H. Catalytic conversion of methane to more useful chemicals and fuels: a challenge for the 21st century // Catalysis Today. — 2000. — V. 63. — P. 165–174.
8. Величина Л.М., Госсен Л.П. Экологические аспекты технологического катализа в нефтехимии (обзор) // Нефтехимия. — 2009. — Т. 49. — № 6. — С. 459–468.
9. Арутюнов В.С., Крылов О.В. Окислительные превращения метана. — М.: Наука, 1998. — 360 с.
10. Галанов С.И., Галанов А.И., Смирнов М.Ю., Сидорова О.И., Курина Л.Н. Окислительная димеризация метана в этилен на оксидных марганецсодержащих системах // Известия Томского политехнического университета. — 2005. — Т. 308. — № 1. — С. 126–130.
11. Цырульников П.Г. Эффект термоактивации в каталитических системах MnO_x/Al_2O_3 для процессов глубокого окисления углеводородов // Российский химический журнал. — 2007. — Т. 51. — № 4. — С. 133–139.
12. Усачев Н.Я., Харламов В.В., Казаков А.В., Беланова Е.П., Старостина Т.С. Новое решение конверсии попутного нефтяного газа в синтез-газ — полупродукт для производства моторных топлив, метанола и других ценных соединений // Инновационные технологии переработки и использования попутного «нефтяного газа»: Сб. матер. Научно-экспертного совета при Председателе Совета Федерации Федерального Собрания Российской Федерации. — 2010. — С. 126–133 / Сайт Совета Федерации Федерального собрания Российской Федерации. 2010. URL: http://council.gov.ru/publications_sf/publisher6/ (дата обращения: 27.02.2012).
13. Андрейкина Л.В. Состав, свойства и переработка попутных газов нефтяных месторождений Западной Сибири: автореф. дис. ... канд. техн. наук. — Уфа, 2005. — 22 с.
14. Катализ в C_1 -химии / под ред. В. Кайма; перев. с англ. под ред. И.И. Моисеева. — Л.: Химия, 1987. — 296 с.

Поступила 27.02.2012 г.

УДК 544.4

ИЗУЧЕНИЕ КИНЕТИЧЕСКИХ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ГЕКСЕНА НА ГЕТЕРОГЕННОМ МИКРОСФЕРИЧЕСКОМ КАТАЛИЗАТОРЕ В НЕСТАЦИОНАРНЫХ УСЛОВИЯХ

В.С. Станкевич, Г.В. Несын*, С.В. Романенко**

ООО «НИОСТ», г. Томск

*ООО «НИЦТНН», г. Москва

**Томский политехнический университет

E-mail: svse@niost.ru

Получены кинетические уравнения процесса полимеризации гексена в нестационарных условиях, экспериментальным путем рассчитаны константы данных уравнений. Показано, что кинетика полимеризации гексена на гетерогенном микросферическом катализаторе зависит от области протекания химического процесса.

Ключевые слова:

Полимеризация, высшие олефины, микросферический катализатор, кинетические константы, степень конверсии, диффузионная область.

Key words:

Polymerization, higher olefins, microsphere catalyst, kinetic constants, conversion, diffusion area.

Гребнеобразные полимеры высших акрилатов [1], а также высших олефинов [2], способны снижать гидродинамическое сопротивление углеводородных жидкостей при течении их по трубопроводам, благодаря чему они нашли свое применение для получения антитурбулентных присадок. В основе способов получения современных суспензионных антитурбулентных присадок лежит блочная полимеризация высших альфа-олефинов, преимущественно гексена [3]. Себестоимость продукта и способность полимера снижать гидродинамическое сопротивление во многом зависят от продолжительности и условий процесса полимеризации гексена. Изучение кинетических закономерностей полимеризации высших альфа-олефинов в массе мономера, как базовой стадии технологии современных антитурбулентных присадок, дает возможность управлять процессом и проводить его в оптимальных условиях.

В настоящей работе изучалась кинетика блочной полимеризации альфа-гексена, протекающей на поверхности гетерогенного микросферического катализатора (МСК) трихлорида титана с участием сокатализатора диэтилалюминийхлорида (ДЭАХ). Как известно [4], механизм полимеризации олефинов на каталитических системах Циглера–Натта основан на многократно повторяющейся мономолекулярной реакции, протекающей на активных центрах гетерогенного катализатора. Согласно теоретическим представлениям о механизме гетерогенных каталитических реакций [5–7], скорость химической реакции будет определяться степенью заполнения каталитической поверхности, то есть концентрацией активных центров катализатора, вовлеченных в процесс полимеризации:

$$\frac{dC}{dt} = -k'C_z, \quad (1)$$

где C – концентрация гексена, г/л; k' – эффективная константа скорости полимеризации, ч^{-1} ; C_z – концентрация активных центров, вовлеченных в процесс полимеризации, г/л.

Уравнение (1) является базовым выражением, которое описывает процесс полимеризации в самом общем виде. Чтобы выразить величины, входящие в данное уравнение, рассмотрим полимеризацию гексена более подробно.

Прежде всего, обратим внимание на то, что частицы гетерогенного катализатора имеют размер порядка 10 мкм и равномерно распределены в реакционном объеме. В литературе подобного рода процесс названы микрогетерогенными [8, 9]. Скорость микрогетерогенных процессов зависит как от скорости непосредственно химической реакции, так и от скорости диффузии реагирующего вещества к поверхности микрочастиц катализатора. В этом случае эффективная константа скорости может быть рассчитана следующим образом:

$$k' = \frac{k\beta}{k + \beta}, \quad (2)$$

где k – константа скорости химической реакции, ч^{-1} ; β – константа массоотдачи к поверхности микрочастицы катализатора, ч^{-1} .

Теперь обратимся к величине концентрации активных центров, вовлеченных в процесс полимеризации C_z . Так как реакция полимеризации гексена протекает по мономолекулярному механизму, то степень заполнения поверхности может быть рассчитана из уравнения Ленгмюра–Хиншельвуда:

$$C_z = \frac{bCZ}{1 + bC + b_{\Pi}C_{\Pi}}, \quad (3)$$

где b – константа адсорбции гексена, л/г; Z – концентрация всех активных центров катализатора, г/л; b_{Π} – константа адсорбции полимера, л/г; C_{Π} – концентрация полимера, г/л.

Поскольку степень полимеризации гексена достигает значений порядка 10^5 , то справедливо неравенство $bC \gg b_{\Pi}C_{\Pi}$, тогда уравнение (3) можно переписать следующим образом:

$$C_z = \frac{bCZ}{1+bC}. \quad (4)$$

Таким образом, подставляя выражения (2) и (4) в уравнение (1), получим уравнение описывающее процесс полимеризации гексена:

$$\frac{dC}{dt} = -\frac{k\beta}{k+\beta} \frac{bCZ}{1+bC}. \quad (5)$$

Как видно из уравнения (5), скорость процесса полимеризации гексена на МСК зависит от нескольких параметров, экспериментальная оценка которых в таком виде требует большого числа опытов. Чтобы упростить задачу экспериментального определения кинетических констант, необходимо учитывать специфические особенности протекания полимеризации гексена.

Главной особенностью процесса является хорошая растворимость образующего полимера в мономере, что приводит к быстрому увеличению вязкости системы с ростом конверсии. Уже при достижении степени конверсии величины 10...12 % раствор полимера практически не течет, а при 25 % конверсии превращается в студень, что делает невозможным перемешивание реакционной массы. Таким образом, процесс полимеризации можно разбить на три этапа: 1) ранний (до 10 % конверсии), 2) переходный (от 10 до 25 % конверсии) и 3) поздний (свыше 25 % конверсии).

На раннем этапе концентрация мономера достаточно велика, чтобы, с одной стороны, исключить влияние диффузионных осложнений, а с другой, – обеспечить максимально полное заполнение поверхности катализатора и участие всех активных центров в полимеризации. В этом случае справедливы неравенства: $k \ll \beta$ и $1 \ll bC$, что позволяет переписать уравнение (5) следующим образом:

$$\frac{dC}{dt} = -kZ. \quad (6)$$

Из уравнения (6) видно, что на раннем этапе процесса скорость полимеризации гексена будет зависеть от общего числа активных центров, иными словами от концентрации катализатора. Здесь остановимся подробнее. Процесс полимеризации гексена является периодическим и протекает в нестационарных условиях (концентрации веществ изменяются со временем). В работе [10] показано, что скорость полимеризации альфа-олефинов в нестационарных условиях определяется скоростью дезактивации катализатора, которая будет приводить к снижению общего числа активных центров катализатора.

Выбор уравнения дезактивации катализатора зависит от механизма процесса дезактивации. Если уменьшение концентрации активных центров происходит в результате мономолекулярной дезактивации центров роста цепи, то уравнение дезактивации имеет первый порядок по концентрации активных центров [11]. Если же допустить, что дезактивация катализатора происходит при взаимодей-

ствии активных центров между собой, то уравнение дезактивации будет иметь второй порядок [12].

В случае полимеризации высших альфа-олефинов дезактивация катализатора протекает в основном по причине взаимодействия активных центров катализатора с каталитическими ядами (внутренними и изомерными алкенами). В этом случае дезактивация катализатора протекает по мономолекулярному механизму, тогда:

$$\frac{dZ}{dt} = -k_1 Z, \quad (7)$$

где k_1 – константа скорости дезактивации активных центров катализатора, $ч^{-1}$.

Проинтегрировав уравнение (7) в пределах от Z_0 до Z и от 0 до t получим:

$$Z = Z_0 e^{-k_1 t}. \quad (8)$$

Уравнение (8) характеризует снижение активности катализатора во времени. После подстановки выражения (8) в (6) получим уравнение скорости процесса полимеризации в кинетической области с учетом дезактивации катализатора:

$$\frac{dC}{dt} = -k Z_0 e^{-k_1 t}. \quad (9)$$

Проинтегрировав уравнение (9) в пределах от C_0 до C и от 0 до t , получим:

$$C_0 - C = \frac{k Z_0}{k_1} (1 - e^{-k_1 t}). \quad (10)$$

Принимая во внимание определение степени конверсии мономера $\varphi = \frac{C_0 - C}{C_0} \cdot 100\%$, а также

значение исходной концентрации мономера $C_0 = 673$ г/л, перепишем уравнение (10) и получим итоговое кинетическое уравнение:

$$\varphi = \frac{k Z_0}{673 k_1} (1 - e^{-k_1 t}). \quad (11)$$

Константы уравнения (11) были рассчитаны путем аппроксимации экспериментальных данных, отражающих зависимость степени конверсии гексена от времени полимеризации при различных температурах (рис. 1). Значения k и k_1 , рассчитанные при различных температурах, приведены в табл. 1.

Таблица 1. Значения констант k и k_1 при различных температурах

Температура, °C	20	10	0
$k, ч^{-1}$	658	287	137
$k_1, ч^{-1}$	0,202	0,0688	0,0253

Принимая, что зависимость констант k и k_1 от температуры описывается законом Аррениуса, можно рассчитать значения энергии активации, которые составили 52,1 и 69,0 кДж/моль соответ-

ственно для процессов полимеризации гексена и дезактивации МСК. Таким образом, уравнение (11), основанное на предположении о снижении активности катализатора, в совокупности со значениями энергии активации с высокой точностью может быть использовано для расчета кинетики полимеризации гексена при различных температурах и концентрациях катализатора при степенях конверсии мономера до 10 %.

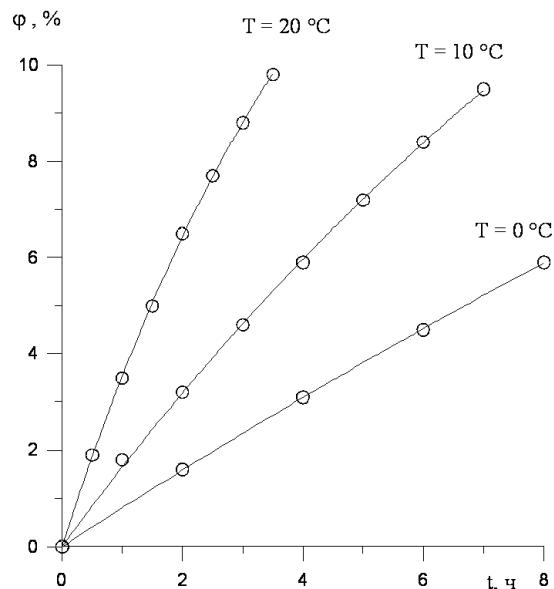


Рис. 1. Зависимость степени конверсии гексена от времени полимеризации при различных температурах

В то же время попытка с помощью уравнения (11) описать кинетику процесса при конверсиях выше 10 % приводит к неверным результатам (рис. 2). Как показали авторы [10, 13], для гетерогенных катализаторов полимеризации наряду с процессом дезактивации первичных активных центров происходит образование вторичных активных центров. Таким образом, для правильного описания скорости процесса при конверсиях мономера на переходном этапе процесса (степень конверсии от 10 до 25 %), следует учитывать обратимость процесса дезактивации активных центров катализатора:



где k_2 — константа образования вторичных активных центров, ч^{-1} .

Тогда изменение количества активных центров катализатора будет описываться уравнением:

$$\frac{dZ}{dt} = -k_1 Z + k_2 Z'. \quad (13)$$

Считая, что общая поверхность катализатора остается неизменной, т. е. $Z + Z' = Z_0$, и подставив $Z' = Z_0 - Z$ в уравнение (13), получим:

$$\frac{dZ}{dt} = -k_1 Z + k_2 (Z_0 - Z). \quad (14)$$

Проинтегрировав уравнение (14) в пределах от Z_0 до Z и от 0 до t , получим:

$$Z = \frac{Z_0}{k_1 + k_2} [k_2 + k_1 e^{-(k_1 + k_2)t}]. \quad (15)$$

Уравнение (15) описывает зависимость количества активных центров катализатора от времени с учетом образования вторичных активных центров. Подставив выражение (15) в уравнение (7), после интегрирования получим:

$$\varphi = \frac{Z_0 k}{0,673(k_1 + k_2)} \left[k_2 t + \frac{k_1}{k_1 + k_2} (1 - e^{-(k_1 + k_2)t}) \right]. \quad (16)$$

Аппроксимация экспериментальных данных с помощью уравнения (16) показала, что при значениях степени конверсии до 25 % уравнение, основанное на предположении об образовании вторичных активных центров катализатора, более точно описывает кинетику полимеризации гексена, чем уравнение, учитывающее только дезактивацию активных центров (рис. 2). Значения констант k_1 и k_2 приведены в табл. 2.

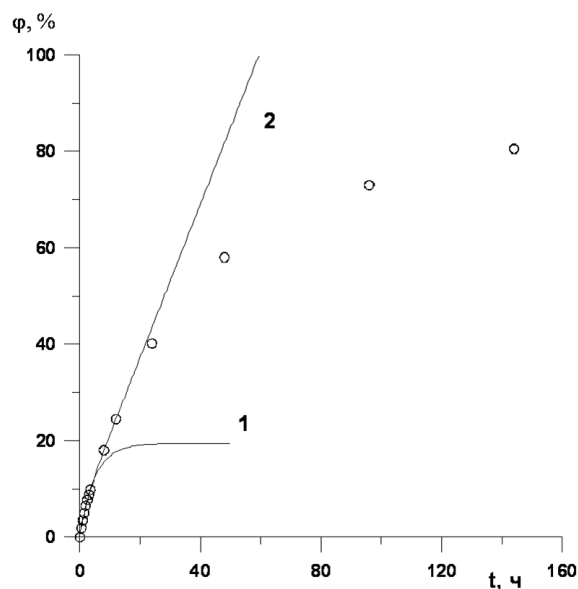


Рис. 2. Аппроксимация экспериментальных данных с помощью модели, основанной на предположении, что происходит: только дезактивация катализатора (1), обратимая дезактивация активных центров с образованием вторичных активных центров (2)

Таблица 2. Значения констант k_1 и k_2 при различных температурах

Температура, °C	20	10	0
$k_1, \text{ч}^{-1}$	0,212	0,0722	0,0281
$k_2, \text{ч}^{-1}$	0,115	0,0344	0,0154

Таким образом, учет образования вторичных активных центров катализатора, позволяет более точно описать кинетику полимеризации гексена на микросферическом катализаторе в нестационарных условиях. Тем не менее, при степенях конверсии выше 25 % происходит резкое снижение скорости процесса и отклонение эксперименталь-

ных данных от расчетных, что вызвано переходом процесса из кинетической области в диффузионную на позднем этапе полимеризации.

На поздней стадии полимеризации реакционная масса переходит из состояния раствора в состояние студня, что, с одной стороны, приводит к неизбежному возникновению диффузионных осложнений, а с другой — препятствует полному насыщению поверхности катализатора. В данной ситуации уравнение (5) можно переписать следующим образом:

$$\frac{dC}{dt} = -\frac{k\beta}{k+\beta} bCZ. \quad (17)$$

При рассмотрении уравнения (17), важно понимать, что концентрация активных центров катализатора Z — это та равновесная концентрация, которая устанавливается на момент перехода процесса полимеризации в позднюю стадию. Чтобы определить значение равновесной концентрации Z , обратимся к ур. (12), из которого (принимая, что $Z+Z'=Z_0$) легко вывести следующее уравнение:

$$Z = \frac{Z_0}{1+k_1/k_2}. \quad (18)$$

Коэффициент массоотдачи к поверхности катализатора β характеризует влияние диффузионных осложнений, возникающих в процессе диффузии мономера из реакционного объема к поверхности катализатора. Чем сильнее диффузионные осложнения, тем меньшее значение принимает β . Поскольку с ростом конверсии все более увеличивается концентрация полимера в реакционном объеме, молекулам мономера становится все труднее диффундировать к поверхности катализатора. Отсюда можно сделать вывод, что коэффициент массоотдачи будет уменьшаться со временем. Зависимость коэффициента массоотдачи от времени хорошо описывается эмпирической зависимостью, согласно которой вначале происходит быстрое снижение значения β , а затем снижение постепенно замедляется:

$$\beta = \frac{\beta_0}{1+\alpha t}, \quad (19)$$

где β_0 — значение коэффициента массоотдачи в начале реакции; α — коэффициент, характеризующий скорость изменения значения β .

Подставляя выражение (19) в уравнение (17), получаем:

$$\frac{dC}{dt} = -\frac{k \frac{\beta_0}{1+\alpha t}}{k + \frac{\beta_0}{1+\alpha t}} bCZ. \quad (20)$$

После преобразования и интегрирования уравнения (20) с учетом уравнения (18) получаем следующее выражение:

$$\varphi = 1 - \left(1 + \frac{k\alpha t}{\beta_0 + k} \right)^{-\frac{b\beta_0 Z_0}{\alpha(1+k_1/k_2)}}. \quad (21)$$

Уравнение (21) описывает кинетику процесса полимеризации гексена на микросферическом катализаторе в области внешней диффузии. Аппроксимация экспериментальных данных с помощью уравнения (21) представлена на рис. 3.

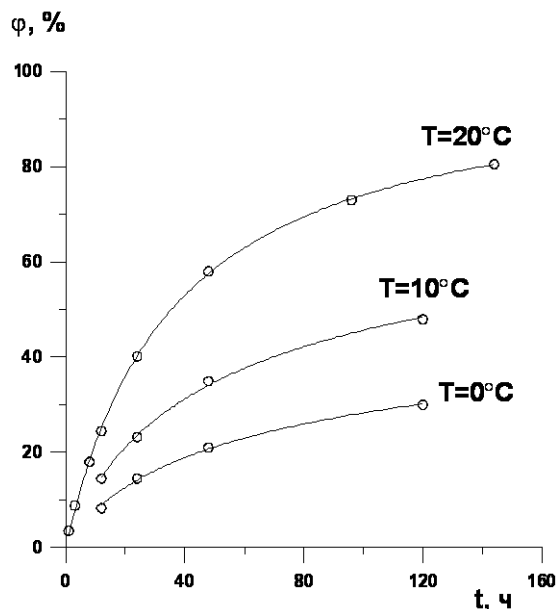


Рис. 3. Зависимость степени конверсии мономера от времени полимеризации при различных температурах, $Z_0=0,04$ г/л

Попытка рассчитать коэффициенты уравнения (21) показала, что коэффициенты α и β_0 могут изменяться в широких пределах, но при этом соотношение β_0/α сохраняется относительно постоянным. Объяснить данное явление достаточно легко. Для этого нужно обратить внимание, что $\beta_0 \gg k$. Приняв указанное условие и обозначив $\beta_0/\alpha = \gamma$, получаем следующее выражение:

$$\varphi = 1 - \left(1 + \frac{kt}{\gamma} \right)^{-\frac{b\gamma Z_0}{1+k_1/k_2}}. \quad (22)$$

Коэффициенты уравнения (22) могут быть определены с высокой точностью, их значения приведены в табл. 3.

Таблица 3. Значения констант b и γ при различных температурах

Температура, °C	20	10	0
$b \cdot 10^3$, л/г	3,17	4,47	5,65
$\gamma \cdot 10^{-3}$	24,3	5,68	2,26

Аппроксимация экспериментальных данных с помощью уравнения (22) при различных концентрациях катализатора (рис. 4) показала, что коэффициент γ также будет зависеть от концентрации катализатора (табл. 4). Объясняется это тем, что с увеличением концентрации катализатора возрастает скорость процесса, а значит возрастает и скорость снижения коэффициента массоотдачи β_0 . Другими словами, с увеличением концентрации катализатора будет увеличиваться значение α .

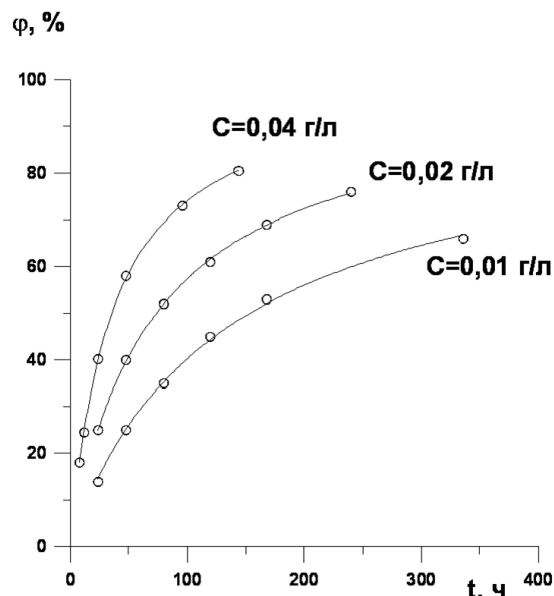


Рис. 4. Зависимость степени конверсии мономера от времени полимеризации при различных концентрациях катализатора, $T=20\text{ }^{\circ}\text{C}$

Таблица 4. Значения констант b и γ при различных концентрациях катализатора

Концентрация, г/л	0,04	0,02	0,01
$b \cdot 10^3$, л/г	3,17	3,21	3,35
$\gamma \cdot 10^{-3}$	24,3	42,8	68,3

Математическая модель, представленная уравнением (22) и описывающая кинетику полимеризации гексена в области внешней диффузии, имеет важное практическое значение. В случае планирования синтезов полигексена с высокой степенью конверсии (75 % и выше) предложенная модель позволяет прогнозировать значение величины конверсии в зависимости от времени реакции при различных температурах и концентрации катализатора.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Несын Г.В., Шаховская Л.И., Шибяев В.П. Поведение разбавленных растворов дифильных полимеров в турбулентном режиме течения // Высокомолекулярные соединения. – 1981. – Сер. Б. – Т. 23. – № 11. – С. 815–818.
- Несын Г.В., Сулейманова Ю.В., Полякова Н.М., Филатов Г.П. Антитурбулентная присадка суспензионного типа на основе полимеров высших альфа-олефинов // Известия Томского политехнического университета. – 2006. – Т. 309. – № 3. – С. 112–115.
- Krentsel B.A., Kissin Y.V., Kleiner V.I., Stotskaya L.L. Polymers and Copolymers of Higher alpha-olefins. – Munich; Vienna; New York: Hanser, 1997. – 243 p.
- Encyclopedia of Polymer Science and Technology, V. 8, Ziegler-Natta Catalysts. – N.Y.: Wiley InterScience, 2009. – P. 517–536.
- Краснов К.С. Физическая химия. Кн. 2. Электрохимия. Химическая кинетика и катализ. – М.: Высшая школа, 2001. – 319 с.
- Боресков Г.К. Гетерогенный катализ. – М.: Наука, 1986. – 304 с.
- Крылов О.В. Гетерогенный катализ. – М.: ИКЦ «Академнига», 2004. – 679 с.
- Франк-Каменецкий Д.А. Основы макрокинетики. Диффузия и теплопередача в химической кинетике. – Долгопрудный: Издат. дом «Интеллект», 2008. – 408 с.
- Дельмон Б. Кинетика гетерогенных реакций. – М.: Мир, 1972. – 556 с.
- Матковский П.Е., Заворохин Н.Д., Чирков Н.М. Кинетика процессов формирования комплексных катализаторов и полимеризации альфа-олефинов в нестационарных условиях // Теоретическая и экспериментальная химия. – 1966. – Т. 2. – Вып. 2. – С. 52–59.
- Smith W.E., Zelmer R.G. An interpretation of ethylene polymerization of alkyl-promoted transition metal catalysts // Journal of Polymer Science. – 1963. – V. 1. – Iss. 8. – P. 2587–2600.
- Herbert N., Friedlander. Influence of catalyst depletion or deactivation on polymerization kinetics // Journal of Polymer Science. – 1964. – V. 2. – Iss. 9. – P. 3885–3900.
- Kissin Y.V., Ришина Л.А. Кинетика полимеризации пропилена и этилена на гетерогенных катализаторах Циглера-Натта: новые результаты // Высокомолекулярные соединения. – 2008. – Сер. А. – Т. 50. – № 11. – С. 1911–1934.

Поступила 23.01.2012 г.

УДК 536.658+541.183

МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ УДЕЛЬНОЙ ПОВЕРХНОСТИ ПОЛИМЕРНЫХ АДсорбЕНТОВ

З.Т. Дмитриева, В.Г. Бондалетов, А.А. Троян

Институт химии нефти СО РАН, г. Томск
Томский политехнический университет
E-mail: ztd@ipc.tsc.ru

Предложен метод определения удельной поверхности полимерных адсорбентов, основанный на измерении их равновесной адсорбционной емкости в процессе поглощения углеводородов из газовой фазы. Применимость метода для определения удельной поверхности полимерных адсорбентов изучена в сравнении с методами расчета удельной поверхности этих же адсорбентов на основе интегральной теплоты адсорбции углеводородов из жидкой фазы и изотерм низкотемпературной адсорбции азота на их поверхности. Величины удельной поверхности, определенные по емкости адсорбентов и по изотерме адсорбции азота, наиболее согласуются между собой. Обсуждена причина различий значений удельной поверхности, полученных тремя независимыми методами.

Ключевые слова:

Стереизомеры полипропилена, адсорбционная ёмкость, теплота адсорбции, изотерма, удельная поверхность.

Key words:

Stereoisomers of polypropylene, adsorption capacity, heat of adsorption, isotherma, specific surface.

Введение

Адсорбционная способность твердых пористых материалов находится в прямой зависимости от величины свободной поверхностной энергии или удельной поверхности. Экспериментально измеряемая величина удельной поверхности дисперсных веществ зависит от метода её измерения: разные методы дают отличающиеся значения удельной поверхности для одних и тех же твёрдых тел.

Метод Гаркинса–Юра заключается в том, что адсорбент, предварительно насыщенный парами адсорбата, погружают в жидкий адсорбат в калориметре. По теплоте ΔQ (Дж/г), выделившейся вследствие исчезновения границы жидкость–газ, рассчитывают удельную поверхность адсорбента [1].

В данной работе калориметрический метод определения удельной поверхности S_a адсорбентов, основанный на измерении теплоты адсорбции [2], модифицирован в метод определения S_a на основе значений равновесной динамической емкости полимерных адсорбентов, измеренных из кинетических зависимостей поглощения углеводородных газов. Применимость предложенного метода проверена в сравнении со стандартным статическим [3] и микрокалориметрическим [2] методами.

Экспериментальная часть

Адсорбенты на основе изотактического полипропилена (ПП), содержащего в своей молекулярной решетке 5, 11, 18, и 40 мас. % стереополимера атактической структуры аПП (СП-5, СП-11, СП-18, и СП-40 соответственно), синтезировали по методике [4, 5], а смеси этих стереополимеров (ПАП-10 и ПАП-15) получили экструдированием 10 и 15 мас. % аПП с ПП в расплаве [6]. Образцы адсорбентов с размером частиц 200...250 мкм перед опытом выдерживали 5...8 ч при 50...60 °С и остаточном давлении 0,133 Па. Изотермы низкотемпературного (77 К) поглощения азота измеряли статическим адсорбционным методом на установке DigiSorb-2600 Micromeritics (США).

В качестве эталона использовали графитированную сажу. Величины поверхности адсорбентов определяли из анализа изотерм адсорбции азота (рис. 1). Обработку изотерм адсорбции проводили сравнительным методом (рис. 2), позволяющим, в отличие от традиционного метода БЭТ, корректно учесть адсорбционное взаимодействие молекул сорбата с поверхностью полимеров при малой величине энергетической константы уравнения БЭТ – $C_{БЭТ}$ [3]. Условием применения сравнительного метода являлось наличие прямолинейного участка на изотерме общего вида:

$$n^s = V_m(P) + S_a t(P) + V_k(P), \quad (1)$$

где $V_m(P)$ – функция, учитывающая вклад адсорбции в микропорах; $S_a t(P)$ – вклад полимолекулярной адсорбции на поверхности мезо- и макропор; $V_k(P)$ – вклад капиллярной конденсации в объеме мезопор. В этом случае величину S_a определяли по тангенсу угла наклона касательной к сравнительному графику на момент времени, когда сорбция в микропорах завершена, $V_m(P) = \text{const}$, а капиллярная конденсация еще не началась.

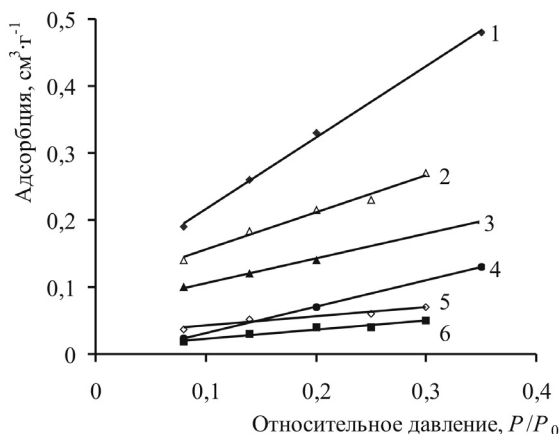


Рис. 1. Изотермы адсорбции (77 К) азота на образцах стереоизомеров полипропилена: 1) СП-18; 2) СП-11; 3) СП-40; 4) СП-5; 5) ПАП-10; 6) ПП

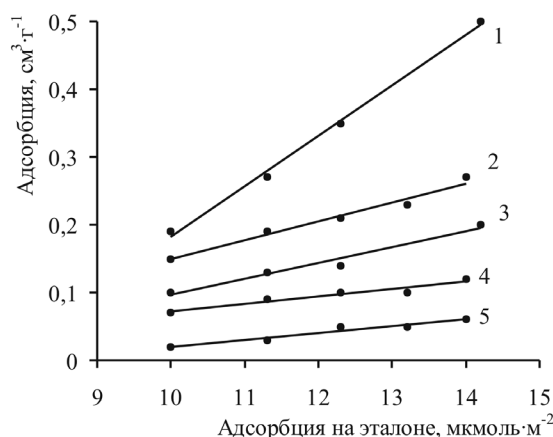


Рис. 2. Сравнительные графики изотерм адсорбции азота на образцах стереоизомеров полипропилена: 1) СП-18; 2) СП-11; 3) СП-40; 4) ПАП-10; 5) ПП

Теплоты взаимодействия жидких углеводородов с поверхностью полимерных материалов измеряли на микрокалориметре МКДП-2 [7]. Теплоту взаимодействия углеводород – адсорбент после установления равновесия определяли как среднее из трех измерений при постоянных дозах (навесках) адсорбата и адсорбента (таблица). Обработку экспериментальных термограмм проводили программным способом, включающим численное интегрирование. Стандартное отклонение значений теплоты не превышало 6...8 % во всем ее интервале. Удельную поверхность адсорбентов определяли методом [2], согласно которому теплота адсорбции связана с поверхностью границы раздела фаз уравнением:

$$\Delta Q = S_a (\gamma - T d\gamma / dT), \quad (2)$$

где ΔQ – теплота, образующаяся при потере межфазной границы раздела между пленкой жидкости и насыщенными парами, Дж/м²; γ – поверхностное натяжение сорбата, Дж/м²; T – абсолютная температура, К; $d\gamma/dT$ – температурный коэффициент поверхностного натяжения сорбата, Дж/м²·К.

Для проведения адсорбции модельных углеводородов из газовой смеси адсорбент загружали в фильтр сплошным слоем, газовой поток, полученный с помощью компрессора, фильтровали через слой адсорбента при исходном давлении $(2...3) \cdot 10^4$ Па. Расход углеводорода в газовой смеси составлял 5...6 см³/ч. Массу адсорбированного углеводорода определяли гравиметрическим методом через 15...20 мин до установления равновесия. Из кинетической зависимости адсорбции углеводородных газов (рис. 3) определяли суммарное количество ($\Sigma \Delta m$) поглощенного углеводорода, соответствующее равновесию процесса.

Равновесную адсорбционную емкость $\Delta E_{ад}$ для каждой взаимодействующей пары адсорбат – адсорбент (табл.) рассчитывали по формуле:

$$\Delta E_{ад} = \Sigma \Delta m / m,$$

где Δm – прирост массы адсорбированного углеводорода за время t , г; m – масса адсорбента в фильтрующем слое, г.

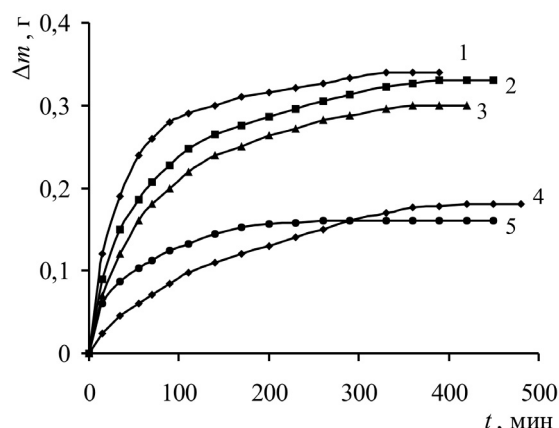


Рис. 3. Кинетическая зависимость адсорбции бензола на образцах стереоизомера полипропилена: 1) СП-40; 2) СП-18; 3) СП-11; 4) СП-5; 5) ПП

Для определения удельной поверхности адсорбента нами предложено преобразование приведенной выше формулы в уравнение

$$S_a = \Delta E_{ад} / (\gamma - T d\gamma / dT), \quad (3)$$

в котором теплота адсорбции ΔQ заменена равновесной адсорбционной емкостью $\Delta E_{ад}$. Применимость уравнения (3) для расчета S_a проверена экспериментально в сравнении с методами [2, 3].

Анализ значений удельной поверхности, определенных разными методами

Величины S_a , определенные по емкости адсорбентов (3) и по изотерме адсорбции азота (1), наиболее согласуются между собой. Хорошая адекватность наблюдается между $S_a(n^\circ)$ и $S_a(\Delta E_{ад})$ для адсорбции бензола и толуола на поверхностях СП (таблица). При адсорбции гексана на полимерах их S_a увеличивается потому, что средство гексана к поверхности адсорбентов полиолефиновой структуры выше, чем для ароматических углеводородов. Расхождение значений $S_a(\Delta Q)$ с $S_a(n^\circ)$ и особенно с $S_a(\Delta E_{ад})$ полимерных адсорбентов имеет принципиальное значение и заключается в следующих положениях. Относительно структуры поверхности или поверхностной энергии адсорбента в равновесном процессе адсорбции-десорбции углеводородов $\Delta E_{ад}$, в отличие от ΔQ , является интегральной величиной, несущей в себе аддитивные свойства.

Адсорбция-десорбция газообразных углеводородов на стереополимерах полипропилена осуществляется на центрах двух типов, – на внешней и внутренней поверхностях [5]. Адсорбционная емкость характеризует процесс межфазного взаимодействия в равновесии суммарно и с учетом емкостных потерь, связанных с десорбцией, диффузией углеводородов в поры (каналы) полимера и фазовыми превращениями адсорбата в узких по-

рах. Метод дифференциальной микрокалориметрии позволяет отдельно регистрировать теплоты (таблица) равновесных процессов адсорбции ($-\Delta Q$) – десорбции ($+\Delta Q$) [8] и других процессов, протекающих с поглощением тепла.

Таблица. Тепловые и емкостные параметры адсорбции газозообразных углеводородов на поверхности композиций стереоизмеров полипропилена

Адсорбент	Адсорбат	$\pm \Delta Q$, Дж/моль	$\Delta E_{ад}$, Г/Г	$S_a(\Delta E_{ад})$	$S_a(\Delta Q)$	$S_a(n^2)$
ПП	Гексан	-156,1760,5	0,05	1,3	0,9	0,4
	Бензол	-0,360, 6,301	0,07	1,0	0,6	
	Толуол	-47,30	0,05	0,7	0,9	
СП-5	Гексан	-65,29, 23,97	0,06	1,4	2,0	0,9
	Бензол	-1,80, 3,42	0,10	1,6	1,9	
	Толуол	-77,35	0,05	0,7	1,3	
СП-11	Гексан	-90,79, 726,9	0,11	2,7	2,7	1,4
	Бензол	-17,22	0,11	1,7	2,8	
	Толуол	-736,7	0,07	1,0	1,4	
СП-18	Гексан	-250,7, 1651,0	0,17	4,0	8,1	2,9
	Бензол	-58,69, 21,12	0,16	2,4	9,4	
	Толуол	-44,52, 194,8	0,09	1,4	4,4	
СП-40	Гексан	-450,4, 441,7	0,15	3,8	14,1	1,0
	Бензол	-10,14, 349,0	0,17	2,6	1,8	
	Толуол	-514,7, 180,3	0,12	1,9	9,1	
ПАП-10	Гексан	–	0,07	1,3	–	0,6
	Бензол	–	0,10	1,5	–	
	Толуол	–	0,05	0,7	–	
ПАП-15	Гексан	–	0,13	2,5	–	0,6
	Бензол	–	0,07	1,1	–	
	Толуол	–	0,06	1,0	–	

В отдельных случаях метод позволяет регистрировать теплоту даже фазовых переходов «жидкость – кристаллическое состояние» адсорбиру-

ванного углеводорода в узких порах (каналах) полимеров [9]. Поскольку удельная поверхность определяется по формуле (2) на основе выделенной теплоты ($-\Delta Q$) адсорбции без компенсации поглощенной теплоты ($+\Delta Q$), то значения S_a полимерных материалов, участвующих в физической адсорбции, всегда завышены (таблица).

Объяснением причины расхождения в значениях S_a по емкости и теплоте адсорбции является также хорошо известный экспериментальный факт, что продолжительность установления равновесия, определенная из кинетических зависимостей адсорбции углеводородных газов на поверхности стереоизмеров полипропилена на 1–2 порядка превышает продолжительность установления равновесия, измеренную по теплотам адсорбции жидких углеводородов на тех же полимерах методом микрокалориметрии.

С ростом содержания аморфного аПП в кристаллическом ПП величина S_a адсорбентов серии СП увеличивается независимо от метода ее определения (таблица), что соответствует развитию макропористой структуры поверхности полимеров. Адсорбенты ПАП-10 и ПАП-15 аналогичные по составу СП, но индифферентны к адсорбции углеводородов. Это лишний раз подтверждает, что структура поверхности твердых тел одного состава зависит от способа их образования.

Выводы

Предложен метод определения удельной поверхности полимерных материалов, основанный на измерениях их равновесной адсорбционной емкости.

Метод можно использовать для исследования твердых тел с гладкой и макропористой поверхностью в процессах физической адсорбции.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Harkins W.D., Jura G. Surface of solids. P. 13. A vapor adsorption method for the determining of the area of a solid // J. Amer. Chem. Soc. – 1944. – V. 66. – P. 1366–1371.
- Partyka S., Rouquerol F., Rouquerol J. Calorimetric Determination of Surface Areas: Possibilities of Modified Harkins and Jura Procedure // J. Colloid Interface Sci. – 1979. – V. 68. – № 1. – P. 21–23.
- Карнаухов А.П. Адсорбция. Текстура дисперсных и пористых материалов. – Новосибирск: Наука, 1999. – 469 с.
- Адсорбент углеводородов из газовой смеси и способ его получения: пат. 2182849 Рос. Федерация. № 2000131340/12; заявл. 13.12.00; опубл. 27.05.02, Бюл. № 15.
- Дмитриева З.Т., Бондалетов В.Г., Антонов И.Г., Чернов Е.Б. Адсорбция углеводородов из газовой смеси на стереоизомерах полипропилена // Журнал прикладной химии. – 2002. – Т. 75. – № 12. – С. 1988–1992.
- Способ получения адсорбента углеводородов из газовой смеси: пат. 2225756 Рос. Федерация. № 2002119945; заявл. 22.07.02; опубл. 20.03.04, Бюл. № 8.
- Великов А.А., Вавилкин А.С. Реконструированный микрокалориметр ДАК-1.1 для исследования веществ разного агрегатного состояния // Журнал физической химии. – 1989. – Т. 63. – № 1. – С. 282–284.
- Дмитриева З.Т., Былина И.В. Теплоты адсорбции углеводородов на твердых поверхностях // Известия РАН. Сер. хим. – 2003. – № 7. – С. 1415–1418.
- Дмитриева З.Т., Былина И.В. Особенности адсорбции циклогексана на кристаллическом полипропилене // Химия нефти и газа: Матер. V Междунар. конф. – Томск, 2003. – С. 527–530.

Поступила 31.05.2011 г.

НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ АЗОТСОДЕРЖАЩИЕ ОСНОВАНИЯ ВЫСОКОПАРАФИНИСТОЙ НЕФТИ

Н.Н. Герасимова, Т.А. Сагаченко, А.М. Аюрова*

Институт химии нефти СО РАН, г. Томск

*Томский государственный университет

E-mail: dm@ipc.tsc.ru

Изучены распределение и структурно-групповой состав низкомолекулярных азоторганических соединений основного характера в высокопарафинистой малосмолистой нефти из палеозойских отложений Западной Сибири. Показано, что содержание этих соединений в исследуемой нефти ниже, чем в одновозрастных мало- и среднепарафинистых малосмолистых нефтях региона. Структурно-групповой состав сильных оснований высокопарафинистой нефти характеризуется набором соединений, типичным для западно-сибирских нефтей.

Ключевые слова:

Высокопарафинистая нефть, низкомолекулярные азотсодержащие основания, содержание, состав.

Key words:

High-paraffin petroleum, low-molecular nitrogen-containing basis, distribution, composition.

Западно-Сибирская нефтегазоносная провинция отличается типовым разнообразием нефтей [1]. Значительную долю в их составе составляют нефти, характеризующиеся высоким содержанием твердых парафинов [2], наличие которых существенно осложняет технологические процессы добычи, транспорта и переработки углеводородного сырья. В связи с этим актуальными становятся исследования состава и свойств высокопарафинистых нефтей. Опубликованные в научной литературе данные касаются, главным образом, изучения их физико-химических свойств и распределения высокомолекулярных алканов [3, 4]. Исследованием практически не затронуты гетероатомные, в частности, азотсодержащие соединения высокопарафинистых нефтей. В то же время известно, что низкомолекулярные азотистые основания (АО) являются природными поверхностно-активными веществами и участвуют в различных взаимодействиях нефтяной системы [5, 6]. Кроме того, они проявляют высокую химическую и термическую стабильность, вследствие чего отрицательно влияют на процессы каталитической переработки нефтяных дистиллятов и эксплуатационные характеристики товарных нефтепродуктов [7].

Целью данной работы является изучение распределения и структурно-группового состава низкомолекулярных АО в высокопарафинистых нефтях на примере нефти Фестивального месторождения (Западная Сибирь).

Экспериментальная часть

Исследованная нефть залегает в карбонатном коллекторе палеозойского возраста (пласт М) на глубине 3010...3092 м, относится к высокопарафинистым (содержание твердых парафинов 15,3 мас. %) и малосмолистым нефтям (содержание смолисто-асфальтеновых веществ 7,6 мас. %) [8].

Низкомолекулярные АО экстрагировали из нефти уксуснокислым раствором серной кислоты с массовым соотношением минеральной и органи-

ческой кислот и воды, равным 25:37,5:37,5 [9]. Выделенные соединения фракционировали на силикагеле, модифицированном щелочью при массовом соотношении образцов: адсорбент 1:100 [10]. Исчерпывающую десорбцию осуществляли растворителями с элюирующей силой ε_{AB}^0 , равной 0,20 и 0,60 [11].

Для определения содержания общего $N_{общ}$ и основного $N_{осн}$ азота, характеристики состава АО методами ИК спектроскопии и масс-спектрометрии использовали ранее применяемые аналитические приемы [12].

Хромато-масс-спектры АО получали на приборе «ТЕРМО-scientific». Газожидкостную хроматографию осуществляли в режиме программированного подъема температур от 80 до 300 °С со скоростью 4 град/мин и затем 30 мин при конечной температуре. Для разделения использовали кварцевую капиллярную колонку TR-5MS (длина 30 м, диаметр 0,25 мм), газ-носитель — гелий. Сканирование масс-спектров проводили каждую секунду в диапазоне масс до 500 а.е.м. Идентификацию соединений осуществляли по характеру фрагментации в масс-спектрах и сравнением с литературными данными [13].

Для определения влияния содержания твердых парафинов на распределение и состав АО результаты проведенного исследования сравнивали с аналогичными данными, полученными для одновозрастных малосмолистых нефтей Западной Сибири с меньшим содержанием твердых парафинов ($\leq 6,0$ мас. %) [14, 15].

Результаты и обсуждение

По данным элементного и функционального анализов содержание $N_{общ}$ и $N_{осн}$ в исследуемой нефти составляет, соответственно, 0,110 и 0,012 мас. %. По концентрации общего азота она практически не отличается от нефтей сравнения, но характеризуется меньшим содержанием азотистых оснований. Так, для нефтей сравнения значения $N_{общ}$ и $N_{осн}$

(средние по 15 образцам) составляют, соответственно, 0,12 и 0,024 мас. % [14].

Различаются нефти и по выходу АО, выделяемых методом кислотной экстракции, и по доле связанного с ними основного азота исходного образца. В случае фестивальной нефти значения этих характеристик равны 0,005 и 1,7, а в случае нефтей сравнения они существенно выше и составляют в среднем (по 7 образцам) 0,055 мас. % и 9,8 отн. %, соответственно. Совокупность данных элементного и функционального анализов и результатов определения молекулярной массы M [16] свидетельствует о том, что аналогично концентратам, получаемым из нефтей сравнения [14], соединения, экстрагируемые из фестивальной нефти, представлены только сильными основаниями, содержащими в каждой молекуле атом азота (табл. 1). При этом в их составе присутствуют также азотсерусодержащие структуры, на долю которых приходится около 30 % АО.

Таблица 1. Характеристика концентрата низкомолекулярных оснований

Выход, мас. %	M	Содержание, мас. %		
		$N_{\text{общ}}$	$N_{\text{осн}}$	$S_{\text{общ}}$
0,005	370	3,78	3,77	2,6

Согласно данным ИК спектроскопии, сильные основания фестивальной нефти, подобно сильным основаниям нефтей сравнения, представлены производными пиридина (дуплет полос поглощения в области 1600...1500 см^{-1}). Наличие в ИК спектре концентрата АО полос поглощения в области 3211...3203 см^{-1} и при 1722 см^{-1} , характерных для карбоксильной группы, свидетельствует о том, что в составе сильных оснований, наряду с азот- и азотсерусодержащими структурами, присутствуют азотсодержащие кислоты [17].

При хроматографическом разделении концентрата АО на модифицированном силикагеле получены две фракции. Большая часть оснований элюируется во фракцию Ф-1 ($\varepsilon_{\text{AB}}^0=0,20$, выход 61,6 отн. %) и по данным ИК спектроскопии не содержит в своем составе азотсодержащих кислот. Карбоксилсодержащие АО элюируются в более полярную фракцию Ф-2 ($\varepsilon_{\text{AB}}^0=0,60$, выход 38,4 отн. %).

Состав АО наиболее представительной по выходу фракции Ф-1 изучали с использованием методов масс- и хромато-масс-спектрометрии. В соответствии с результатами масс-спектрометрического анализа среди оснований фестивальной нефти присутствуют соединения с эмпирическими формулами $C_nH_{2n-z}N$ и $C_nH_{2n-z}NS$, где z — степень водородной ненасыщенности (табл. 2). Они представлены алкил- и нафтенпроизводными пиридина, хинолина, бензо-, дибензо- и трибензохинолинов, азапирена, бензоазапирена и их более высших бензологов (Б.в.б.), а также бензотиазола, тифенохинолина, бензо- и дибензотифенохинолинов. Доминируют $C_nH_{2n-z}N$ соединения (67,5 отн. %), среди

которых повышено относительное содержание хинолинов ($z=11-19$) и бензохинолинов ($z=17-23$). Среди оснований гибридной структуры ($C_nH_{2n-z}NS$, 32,5 отн. %) преобладают бензотиазолы ($z=9-15$) и тифенохинолины ($z=15-19$). Аналогичным набором азот- и азотсерусодержащих соединений характеризуются и нефти сравнения [14, 15].

Таблица 2. Групповой состав низкомолекулярных азотсодержащих оснований высокопарафинистой нефти

Соединения	z	Содержание, отн. %*
$C_nH_{2n-z}N$		67,5
Пиридины	9-13	8,1
Хинолины	11-19	13,2
Бензохинолины	17-23	9,6
Дибензохинолины	23-29	7,2
Трибензохинолины	29-35	6,9
Азапирены	21-25	7,2
Бензоазапирены	27-31	5,4
Б.в.б.	33-41	9,9
$C_nH_{2n-z}NS$		32,5
Бензотиазолы	9-15	9,6
Тифенохинолины	15-19	9,1
Бензотифенохинолины	21-27	8,1
Дибензотифенохинолины	27-33	5,7

*Здесь и далее относительно суммы соответствующих идентифицированных соединений.

Таблица 3. Состав алкилхинолинов и алкилбензохинолинов в высокопарафинистой нефти и нефтях сравнения

Соединение	Эмпирическая формула	M	Содержание, отн. %	
			Высокопарафинистая нефть	Нефти сравнения
Алкилхинолины			57,8	48,2
C ₂	C ₁₁ H ₁₁ N	157	0,6	Следы
C ₃	C ₁₂ H ₁₃ N	171	9,9	0,3
C ₄	C ₁₃ H ₁₅ N	185	30,0	3,1
C ₅	C ₁₄ H ₁₇ N	199	14,4	4,0
C ₆	C ₁₅ H ₁₉ N	213	2,4	12,9
C ₇	C ₁₆ H ₂₁ N	227	0,4	18,4
C ₈	C ₁₇ H ₂₃ N	241	0,1	9,5
Алкилбензохинолины			42,2	51,8
C ₁	C ₁₄ H ₁₁ N	193	6,4	0,3
C ₂	C ₁₅ H ₁₃ N	207	15,1	22,7
C ₃	C ₁₆ H ₁₅ N	221	12,8	20,0
C ₄	C ₁₇ H ₁₇ N	235	7,2	8,3
C ₅	C ₁₈ H ₁₉ N	249	0,6	0,3
C ₆	C ₁₉ H ₂₁ N	263	0,1	0,2

С использованием метода хромато-масс-спектрометрии в составе преобладающих азааренов определены алкилпроизводные хинолинов (C_3-C_8) и бензохинолинов (C_1-C_6) (табл. 3). Большую часть алкилхинолинов составляют гомологи C_4-C_5 , среди которых присутствуют 8-этилдиметилхинолин, 8-этилтриметил-, 2-этилтриметил- и 2,4-диметил-8-изопропилхинолины. Максимальным содержа-

нием среди алкилбензохинолинов характеризуются гомологи C_2-C_3 , представленные только метилзамещенными соединениями. В их составе идентифицированы 2,3-диметил-, 2,4-диметил- и 2,4,6-триметилбензо(н)хинолины. Присутствие среди алкилпроизводных хинолинов и бензохинолинов структур, содержащих заместители в α -положении к атому азота, обеспечивает высокую стабильность таких изомеров.

Сравнительный анализ полученных результатов и ранее опубликованных данных [14, 15] показывает, что по набору гомологов в составе алкилхинолинов и алкилбензохинолинов высокопарафинистая нефть практически не отличается от одновозрастных малосмолистых нефтей Западной Сибири с содержанием парафинов ≤ 6 мас. %. Состав алкилхинолинов и алкилбензохинолинов нефтей сравнения (средний по 5 образцам) приведен в табл. 3.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Конторович А.Э. Очерки теории нафтидогенеза: Избранные статьи / под ред. С.Г. Неручева. – Новосибирск: Изд-во СО РАН, филиал «Гео», 2004. – 545 с.
2. Ильин А.Н., Полищук Ю.М., Яшенко И.Г. Анализ закономерностей пространственного размещения высокопарафинистых нефтей // Добыча, подготовка, транспорт нефти и газа: Матер. 4 Всеросс. научно-практ. конф. 8–12 октября 2007 г., г. Томск. – Томск: Изд-во ИОА СО РАН, 2007. – С. 119–122.
3. Халикова Д.А., Юсупова Т.Н. Оценка влияния высокомолекулярных n-алканов на физико-химические свойства парафинистых нефтей // Нефтегазовое дело. – 2009. – Т. 7. – № 1. – С. 133–136.
4. Ганеева Ю.М., Фосс Т.Р., Юсупова Т.Н., Романов А.Г. Распределение высокомолекулярных n-алканов в парафинистых нефтях и асфальтосмолопарафиновых отложениях // Нефтехимия. – 2010. – Т. 50 – № 1. – С. 19–24.
5. Герасимова Н.Н., Коваленко Е.Ю., Сагаченко Т.А. Катионоактивные ПАВ остаточных нефтей // Нефтяное хозяйство. – 1998. – № 5. – С. 59–61.
6. Прозорова И.Г., Лоскутова Ю.В., Коваленко Е.Ю., Мин Р.С., Небогина Н.А. Влияние нефтяных гетероатомных соединений на структурно-реологические свойства нефти // Нефть и газ. – 2009. – № 3. – С. 96–102.
7. Багрий Е.И., Нехаев А.И. Нефтехимия и защита окружающей среды // Нефтехимия. – 1999. – Т. 39. – № 2. – С. 83–97.
8. Современные методы анализа нефтей / под ред. А.И. Богомолова, М.Б. Темянка, Л.И. Хотынцевой. – Л.: Недра, 1984. – 432 с.
9. Герасимова Н.Н., Сагаченко Т.А., Бейко О.А., Огородников В.Д. Выделение и фракционирование азотистых оснований из нефти // Нефтехимия. – 1987. – Т. 27. – № 1. – С. 32–38.
10. Коваленко Е.Ю., Герасимова Н.Н., Сагаченко Т.А., Голушко-ва Е.Б. Азотсодержащие основания тяжелой нефти месторож-

Выводы

1. Показано, что палеозойская малосмолистая нефть Фестивального месторождения (Западная Сибирь) с содержанием парафинов 15,3 мас. % близка к одновозрастным малосмолистым нефтям Западной Сибири с содержанием парафинов $\leq 6,0$ мас. % по общей концентрации азотистых соединений, но характеризуется более низкой концентрацией азотистых оснований, в частности, низкомолекулярных сильноосновных соединений.
2. Установлено, что структурно-групповой состав низкомолекулярных сильных оснований высокопарафинистой нефти характеризуется набором соединений, типичным для одновозрастных малосмолистых нефтей Западной Сибири с содержанием парафинов $\leq 6,0$ мас. %.

дения Ван-Еганское // Химия и технология топлив и масел. – 2001. – № 4. – С. 33–35.

11. Лукьянов В.И., Бейко О.А. Анализ нефтяных азотистых соединений по типам методом жидкостной адсорбционной хроматографии с линейным элюированием // Проблемы химии нефти: Сб. науч. тр. / под ред. Г.Ф. Большакова. – Новосибирск: Наука, 1992. – С. 56–64.
12. Герасимова Н.Н., Коваленко Е.Ю., Яновская С.С., Сергун В.П., Сагаченко Т.А., Мин Р.С. Сернистые и азотистые соединения тяжелых высокосмолистых нефтей Усинского месторождения // Известия Томского политехнического университета. – 2009. – Т. 314. – № 3. – С. 127–131.
13. Ignatiadis I., Schmitter J.M., Arpino P.J. Separation et identification par chromatographie en phase gazeuse et chromatographie en phase gazeuse-spectrometrie de masse de composés azotés d'une huile lourde desasphaltee // Journal of Chromatography. – 1985. – V. 324. – № 1. – P. 87–111.
14. Герасимова Н.Н., Сагаченко Т.А. Распределение и состав азотсодержащих соединений в нефтях из отложений доюрского комплекса юго-востока Западной Сибири // Геология нефти и газа. – 2002. – № 4. – С. 43–46.
15. Gerasimova N.N., Kovalenko E.Yu., Sergun V.P., Sagachenko T.A., Min R.S. Nitrogen and Sulfur Compounds in Oils Occurring in Lower Jurassic and Paleozoic Deposits of West Siberia // Progress in Oilfield Chemistry. V. 7. Smart Fields, Smart Wells and Smart Technologies / Ed. by I. Lakatos. – Budapest, 2007. – P. 279–290.
16. Полякова А.А. Молекулярный масс-спектральный анализ органических соединений. – М.: Химия, 1983. – 248 с.
17. Jewell D.M. The role of nonhydrocarbons in the analysis virgin and biodegraded petroleum // Petroleum in the marine environment. Adv. in Chem. – N.Y., 1980. – Ser. 185. – P. 219–232.

Поступила 05.12.2011 г.

Наши юбиляры

ПРОФЕССОРУ В.И. ВЕРЕЩАГИНУ – 70 ЛЕТ



Владимир Иванович Верещагин, 1942 г. рождения, русский, в 1964 г. с отличием закончил Томский политехнический институт, химико-технологический факультет (квалификация инженер-технолог, специальность «Технология силикатов»). После окончания очной аспирантуры при Томском политехническом институте в 1968 г. он защитил кандидатскую диссертацию и был утвержден в ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.17.11 – Технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов.

1968 г. – начало научно-педагогической деятельности В.И. Верещагина на кафедре технологии силикатов химико-технологического факультета Томского политехнического университета (до 18.10.1991 г. – института); занимаемые должности: старший инженер, старший преподаватель, младший научный сотрудник, доцент. В 1974 г. Владимир Иванович утвержден в ученом звании доцента.

С 1980 г. В.И. Верещагин работает в должности заведующего кафедрой технологии силикатов (с 2008 г. кафедры технологии силикатов и наноматериалов). В 1983 г. им защищена докторская диссертация, в 1985 г. Владимир Иванович утвержден в ученом звании профессора по кафедре технологии силикатов.

Кафедра технологии силикатов и наноматериалов последние годы занимает 1 место по мини-

стерскому рейтингу по специальности «Химическая технология тугоплавких неметаллических и силикатных материалов» и дважды была первой (2002 и 2010 гг.) среди выпускающих кафедр Томского политехнического университета.

За период с 1968 г. по настоящее время В.И. Верещагиным выполняется педагогическая, учебно-методическая, научная работа и внедрение научных разработок в производство. Освоены и читались в разные годы курсы лекций по дисциплинам: «Физико-химические методы исследования силикатов», «Химическая технология тонкой керамики», «Оборудование стекольных заводов», в настоящее время читается курс «Физическая химия тугоплавких неметаллических и силикатных материалов» для студентов специальности 24.03.04 – Химическая технология тугоплавких неметаллических и силикатных материалов, изданы и переизданы 2 учебных пособия по данному курсу, которые востребованы во всех вузах России и стран ближнего зарубежья, где осуществляется подготовка специалистов силикатного профиля. Пособия отмечены дипломами на конкурсах Томского политехнического университета (2001–2003 гг.). Владимир Иванович руководит квалификационными работами бакалавров и магистров, аспирантов и докторантов.

Владимир Иванович Верещагин — автор ряда крупных научных работ в области химии и технологии силикатных и тугоплавких неметаллических материалов. Он является руководителем сложившейся в г. Томске Сибирской научной школы в области химии и технологии силикатов, в которой сохраняются и развиваются традиции нескольких поколений. В рамках приоритетного направления «Индустрия наносистем и материалов» Владимир Иванович — руководитель работ в области модифицирования добавками керамических стекло-видных и композиционных материалов на основе силикатов и оксидов. По данному направлению защищена докторская диссертация. Опубликовано более 500 научных работ, в том числе 6 монографий, 85 авторских свидетельств и патентов на изобретение. Запатентованные научные разработки используются на предприятиях Сибири и Урала (Томский завод керамических материалов и изделий, Завод художественной керамики, ЗАО «Карьероуправление», Новосибирский электровакуумный завод, Южно-Уральский завод радиокерамики, Ангарский керамический завод).

Основные достижения научной деятельности В.И. Верещагина — разработка способов получения высокопрочной нестареющей стеатитовой радио-керамики. Обнаружен эффект термохимического диспергирования микродобавки до наноразмеров кристаллических пироксенов. Установлены закономерности модифицирования микродобавками керамических материалов в оксидных системах и их влияние на спекание, структуру и свойства керамических материалов. Совместно с учениками разработаны составы и способы использования нового диопсидового сырья. На основе работ коллектива под руководством В.И. Верещагина этот вид сырья начали разрабатывать и применять в России. Новый класс теплоизоляционных материалов аналогичных пеностеклу с более высокой прочностью с использованием нетрадиционных видов кремнеземистого и алюмосиликатного сырья разработан совместно с коллегами. Создана Сибирская школа технологии силикатов и тугоплавких неметаллических наноматериалов.

Комплекс научных работ в области химии и технологии силикатов, выполненных под руководством В.И. Верещагина по теме «Силикатные материалы на основе нетрадиционных видов кальций-магний силикатного сырья», отмечен первой премией ВХО им. Д.И. Менделеева в 1988 г.

Результатом исследований Владимира Ивановича стало освоение и разработка в Иркутской области нового вида силикатного сырья — диопсидовых пород для производства тонкой и строительной керамики в России (2003 г.), что позволит расширить сырьевую базу керамических производств и улучшить качество выпускаемой продукции.

По тематике направления Владимиром Ивановичем подготовлено 36 кандидатов и 6 докторов наук. Ученики В.И. Верещагина работают в вузах

гг. Томска, Новосибирска, Иркутска, Красноярска, Абакана.

За последние 5 лет В.И. Верещагиным опубликовано более 135 научных работ, 53 статьи в ведущих российских журналах и 9 — в зарубежных журналах («Журнал Европейского керамического общества», «Немецкий керамический журнал» и др.), 4 публикации в журналах с высоким индексом цитирования («Импакт-фактором»). Получено 11 патентов. Сделано 36 докладов на Международных конференциях и симпозиумах. Подготовлено 6 кандидатов и 1 доктор наук.

В.И. Верещагин — Заслуженный химик Российской Федерации (1996 г.), Заслуженный деятель науки Российской Федерации (2008 г.), Заслуженный профессор ТПУ, действительный член Международной академии высшей школы и член Российской академии естественных наук, председатель диссертационного совета Д 212.269.08 при Томском политехническом университете, член редакционных советов ведущих научных журналов России в области технологии силикатных и тугоплавких неметаллических материалов: «Стекло и керамика», «Строительные материалы», «Новые огнеупоры».

Практическая реализация научных работ Владимира Ивановича в промышленности отмечена Большими Золотыми медалями на выставках «Стройсиб-2001», «Сибстройтех-2002», «Стройсиб-2003», Выставочного Общества «Сибирская ярмарка» г. Новосибирск, Бронзовой медалью Всероссийского научно-промышленного форума «Россия Единая 2003» Выставочного акционерного общества «Нижегородская ярмарка».

Научно-педагогическая деятельность В.И. Верещагина отмечена Почетной грамотой Администрации Томской области (2002 г.), Почетной грамотой Администрации г. Томска (2002 г.), Дипломом лауреата конкурса Томской области в сфере образования и науки (2003 г.), Дипломом лауреата конкурса научно-исследовательских работ Томского политехнического университета (2003 г.), Дипломом Всероссийского научно-промышленного форума «Россия Единая», г. Нижний Новгород (2004 г.), Орденом почета (2000 г.), Юбилейной медалью «400 лет городу Томску» (2004 г.), Золотой медалью «За заслуги перед Томским Политехническим Университетом» (2011 г.), Почетной грамотой редакции научно-технического и производственного журнала «Строительные материалы» (2005 г.), Дипломом лауреата конкурса Томской области в сфере образования, науки, здравоохранения и культуры (2010 г.). В.И. Верещагин дважды был занесен на Галерею Почета ТПУ (2009 г., 2011 г.).

В свободное от работы время Владимир Иванович увлекается лыжами, горным туризмом, путешествиями по Сибири, рыбалкой со спиннингом.

Коллектив кафедры технологии силикатов и наноматериалов, коллеги по совместной работе, друзья поздравляют Владимира Ивановича с юбилеем.

Summaries

UDC 544.452.2

Root L.O., Smorygina K.S., Zvyagintseva E.S., Ilyin A.P.
**CATALYTIC EFFECT OF CHROMIUM (III) OXIDE ADDITIVES
ON ALUMINUM NANOPOWDER COMBUSTION PROCESS
IN THE AIR**

The authors studied the effect of chromium (III) oxide additives on aluminum nanopowder combustion process in the air and parameters of its chemical activity. It was determined that the maximum oxidation rate grew at increase of the test additive content in the mixture and achieved maximum (24,15 wt. %/min) for the mix of aluminum nanopowder with 1,6 mole % Cr_2O_3 . It was ascertained that chromium (III) oxide additives (0,1...1,6 mole %) stimulate the increase of aluminum nitride yield decreasing the content of unburnt aluminum. The authors made a conclusion on catalytic effect of chromium (III) oxide additives on oxidation processes of aluminum nanopowder.

UDC 546.3:537.39:544.77.023.523

Korshunov A.V.
**FEATURES OF DISPERSE COMPOSITION AND MORPHOLOGY
OF PARTICLES OF THE METAL POWDERS PRODUCED
BY THE METHOD OF WIRES ELECTRIC EXPLOSION**

The author studied the disperse composition and morphology of particles of electroexplosive powders of Al, Cu, Fe, Ni, Mo, W metals using the complex of methods including scanning and transmission electronic microscopy, low-temperature argon adsorption and dynamic light scattering. The article demonstrates the features of applying the methods to the samples with multimodal particle diameter distribution. The authors ascertain the dependence of diameter distribution function type on metal density and electric explosion conditions. The authors explained the formation of different size particles at electric explosion based on the overcooling effect of molten metal small volumes on the base of morphological and structural differences of nanoscale range particles with the diameter less than 50...80 nm determined experimentally and having mainly polyhedral shape and spherical particles of micron range as well as on the base of thermodynamic calculations.

UDC 546.3:537.39:544.778.4:539.26:537.533.35

Korshunov A.V.
**SIZE DEPENDENCE OF PARTICLE STRUCTURE
PARAMETERS OF ELECTROEXPLOSIVE METAL POWDERS**

The author studies the structure of oxide shell and particle metal core of electroexplosive powders of Al, Cu, Fe, Ni, Mo, W metals using the techniques of X-ray diffraction and high-resolution transmission electron microscopy. The influence of oxide shell state and its phase composition on protective function relative to metal particle oxidation at storing is analyzed. It is shown that in case of high values of molar volume ratio of surface crystal oxide and metal the oxide shell does not form continuous contact with metal and does not prevent full oxidation of nanoscale range particles. It is ascertained that the parameter of metal particle elementary cell with the diameter of 20 nm and more is not a dimension-dependent magnitude and takes the values common for solid state metals within the measurement accuracy. It is shown that size dependence occurs in features of structure faults of different size range particles. The author proposes the explanation of the observed dependence which considers the difference in temperature conditions of powder particles formation.

UDC 546.82:539.374.6:544.65

**Bozhko P.V., Korshunov A.V.,
Grabovetskaya G.P., Stepanova E.N.**
**THE INFLUENCE OF Zr-1 % Nb ALLOY STRUCTURE
ON ITS ELECTROCHEMICAL BEHAVIOR**

Using the cyclic voltammetry method the authors study electrochemical behavior of Zr-1 % Nb alloy with coarse-grain ($d=6 \mu\text{m}$) and submicrocrystalline structure ($d\approx 0,6$ and $0,15 \mu\text{m}$) obtained at severe plastic deformation, in H_2SO_4 , HCl, NaOH solutions, artificial sea water, physiological solution. It is shown that the alloy structure influence on its electrochemical characteristics occurs to a greater extent in H_2SO_4 solutions owing to higher conversion rate of the material with submicrocrystalline structure into a passive state. Based on thermodynamic calculations of equilibrium activities of metal-solution interaction products as well as on the basis of anodic process parameter values the authors explain Cl^- ion activate influence on high velocity of anodic oxidation of Zr in comparison with Ti.

UDC 544.43

Stepashina E.V., Mustafina S.A.
**FORMING MATHEMATICAL MODEL OF CATALYTIC
PROCESSES WITH VARIABLE REACTION VOLUME BASED
ON THEORETICAL-GRAPH APPROACH**

Based on graph theory the properties of solving chemical process kinetic model were proved. The algorithm for specifying the chemical reaction mechanism was developed on the base of the method for analyzing the direct link graph with error propagation. The numerical algorithm is tested on the catalytic process of α -methylstyrene dimerization.

UDC 544.72.31.17

**Gonchikov V.Ch., Gubaydulina T.A.,
Kaminskaya O.V., Apkaryan A.S.**
**FILTER MATERIAL FOR PURIFYING WATER FROM IRON,
MANGANESE AND HYDROGEN SULPHIDE**

The authors obtained a new filter material for water purification from iron, manganese and hydrogen sulphide. It contains as a base the local granular material of natural origin – the burnt rock of Kiselevsk coal deposit «Dalnie gory» in Kemerovo region. The laboratory researches and field tests of the filter material were carried out at different water types. The conclusion is made that oxide and hydroxide complex obtained at the burnt rock surface allows removing from water not only iron and manganese but hydrogen sulphide as well.

UDC 622.778:621.318.2

**Sofronov V.L., Buynovsky A.S., Makaseev Yu.N.,
Makaseev A.Yu., Dogaev V.V.**
**MAGNETIC SEPARATION OF SLAGS OF REM-Fe(Co)-B
AND REM-Fe ALLOYS PRODUCTION**

The article introduces the results of investigation of applying magnetic separation in processing production wastes of manufacturing REM-Fe (Co)-B and REM-Fe magnetic alloys by fluorine technology. The authors show the possibility of obtaining magnetic fraction in the form of REM-containing concentrate at REM extraction to 60 wt. % from residual content of metal fluoride reduction melting in slags.

UDC 691.4

Safonova T.V., Vereshchagin V.I., Bayandina E.V.
PROCESSING CHARACTERISTICS AND SINTERING
OF CLAY RAW MATERIAL IN SOUTH BAIKAL REGION

The article demonstrates the dependence of processing characteristics of polymineral clay raw material in South Baikal region on the amount and type of clay minerals. These rocks plasticity grows at increase of clay mineral content in the raw material. Sensitivity coefficient to raw material drying depends on clay particle content and it is mainly determined by montmorillonite occurrence. The article introduces the dependence of strength development intensity at various stages of clay raw material burning on mineral composition.

UDC 691.327.333

Lotov V.A., Sudarev E.A.
THE INFLUENCE OF SODIUM CHLORIDE AND CALCIUM
CARBONATE ON RHEOLOGICAL CHARACTERISTICS
OF SYNTHETIC FOAMING AGENTS
IN MANUFACTURING FOAM CONCRETE

The authors consider the influence of inorganic salts on the main rheological characteristics of synthetic foaming agents by the example of NaCl and CaCO₃. Optimal salt consumption and optimal mass fraction of foaming agent in water solution are determined. Application of NaCl and CaCO₃ allows obtaining persistent foam concrete mass. It is shown that foam concrete obtained on the basis of this mass has high strength properties and uniform-pore structure with the predominant closed porosity.

UDC 66.021.1

Balyasnikov A.V., Zaripova L.F., Pishchulin V.P.,
Svarovsky A.Ya.
MODELING THE MIXING PROCESS BY THE JET METHOD
OF LIQUID RADIOACTIVE WASTE IN CYLINDER RESERVOIRS

The authors consider the process of liquid radioactive wastes (LRW) mixing in cylinder reservoirs under tangent position of nozzles. The process modeling is carried out on the basis of the similarity theory. The authors define the constructive characteristics of mixing devices; the solution velocity characteristics while flowing from mixing devices; the conditions of particles weighing in weak-salt LRW for defining the time of mixing by the jet method.

UDC 544.653.22

Ustinova E.M., Gorchakov E.V., Kolpakova N.A.
THE RESEARCH OF COMPOSITION OF BINARY
ELECTROLYTIC INDIUM-PLATINUM DEPOSIT

The authors studied the composition of binary electrolytic indium-platinum deposit and proposed the method for calculating potential displacement value of electronegative component (indium) from electrolytic deposit with platinum. The comparison of calculated data obtained when using Pauling equation with the experimental data obtained at the deposit electro-oxidation allows estimating the phase composition of intermetallic compounds formed at the electrode. It is shown that the formation of five intermetallic compounds is observed at indium platinum ratio from 5000:1 and higher. At indium platinum ratio higher than 10000:1 the formation of one intermetallic compound.

UDC 544.653.22

Shekhovtsova N.S., Glyzina T.S.
USING THE STEP-BY-STEP METHOD OF MATHEMATICAL
RESOLUTION FOR ESTIMATING THE COMPOSITION
OF ELECTROLYTIC DEPOSIT Pt-Bi

Using the step by step method of mathematical separation of overlapping signals the authors separated multicomponent signals obtained at electro-oxidation of binary deposits Pt-Bi from graphite electrode surface by the stripping voltammetry technique. The authors compared the calculated and experimentally determined potential displacement values of bismuth selective electro-oxidation peaks from intermetallic compound with platinum.

UDC 771.534.2:771.534.13

Gudymovich E.N., Vanifatyeva E.Yu.
PHOTOETCHING OF SILICON DIOXIDE FILMS
IN DONOR-ACCEPTOR COMPOSITIONS

The article introduces the experimental results in photo activated etching of SiO₂ dielectric layers used in microelectronic planar technique. It is shown that the compositions containing proton donors and acceptors and fluorine-containing compounds support high velocity of silicon dioxide etching owing to fluorine ion release from solvate shell and their activation at UV irradiation.

UDC 542.61

Tosmagambetova K.S., Dosmagambetova S.S., Tashenov A.K.
THE INFLUENCE OF ACCOMPANYING ELEMENTS
ON SILVER EXTRACTION WITH THIOSEMICARBAZIDE
IN STEARIC ACID MELT

The authors studied some factors influence on extraction extent of cations of copper (II), zinc (II), lead (II) accompanying silver cation (I) in polymetallic ores with thiosemicarbazide in stearic acid melt. Optimal conditions of their quantitative extraction are determined. The differences in values of pH solutions at optimal extraction conditions may be used for separating these metals cations from silver cation. The results are proved by artificial mixture analysis.

UDC 542.61

Tosmagambetova K.S., Dosmagambetova S.S., Tashenov A.K.
THE INFLUENCE OF ACCOMPANYING ELEMENTS
ON SILVER SPECTROSCOPIC DETERMINATION
WITH THIOSEMICARBAZIDE IN STEARIC ACID MELT

The authors obtained the spectra of diffusive reflection and adsorption of copper (II), zinc (II), lead (II) compounds in thiosemicarbazide melt in stearic acid. The spectra are characterized by proper parameters different from those of original reagents and silver compounds (I) spectra. Based on spectral characteristics of the samples obtained by extraction of water solutions containing ions of silver (I) and copper (II), zinc (II), lead (II) in different ratios and the analysis of artificial mixtures containing simultaneously all the elements studied it is shown that the accompanying metals ions to the ratio 1:10 do not influence on spectroscopic determination of silver (I) in solid extracts.

UDC 661.721.41:544.478-03:544.18

Kravtsov A.V., Popok E.V., Yuryev E.M.
MATHEMATICAL MODELING OF METHANOL SYNTHESIS
BY QUANTUM-CHEMICAL COMPUTATIONAL TECHNIQUES

The authors studied the methanol synthesis mechanism on the surface of low-temperature zinc-copper catalysts. The rates of the mechanism different stages were calculated by the quantum-chemical techniques. It was proved that hydrogen surface adsorption is the limiting state of the process. Hydrogen adsorption velocity for low-temperature contacts promoted by boron and zirconium was computed. Based on the values obtained the authors formed the process modeling system and carried out the adequacy test of this system.

UDC 66.048.3

Samborskaya M.A., Kravtsov A.V., Volf A.V.
THE ANALYSIS OF POLYSTATIONARITY
OF OIL AND OIL PRODUCT FRACTIONATION

Multiplicity analysis is a key stage in chemical engineering design and control system development. The authors developed the method for analyzing multiplicity based on distillation mathematical models. The proposed algorithm for model conversion to obtain analytical dependencies of output variables of the project, design and control parameters enables to analyze input-output multiplicity due to various factors. Input multiplicity analysis for crude distillation unit was implemented. The existence of equal mole fractions was shown for a number of components under different input conditions. The recommendations on selection of the key components and the range of process variables were given to increase the efficiency of the design calculations.

UDC 66.01;004.422.8

**Dolganov I.M., Kirgina M.V., Ivashkina E.N.,
Ivanchina E.D., Dolganova I.O.
OPTIMIZATION OF HIGHER ALKANE DEHYDROGENATION
INSTRUMENTATION USING THE MATHEMATICAL
SIMULATION TECHNIQUE**

The authors propose a new method for increasing operating efficiency of the reactor block for paraffin dehydrogenation using the mathematical model considering the interaction of the processes occurring in chemical-engineering system apparatus. The numerical estimation of the influence of raw material chemical composition, process conditions and catalyst deactivation degree on operating efficiency of chemical-engineering sheet devices of dehydrogenation industrial plant is carried out.

UDC 66.097

**Sharova E.S., Faleev S.A., Ivanchina E.D.,
Poluboyartsev D.S., Kravtsov A.V.
STUDYING THE COMPOSITION AND THE PROPERTIES
OF Pt-CATALYSTS OF BENZENE REFORMING
INDUSTRIAL PROCESS**

The mechanism of forming coke on Подробно изучен Pt-contact surface in reforming benzenes was studied in details. Differential-thermal and X-ray structure analyses of industrial catalysts samples were carried out. The possibility of hydrogenating amorphous coke deposits when regulating the process main technological parameters was determined. The necessity of continuous monitoring of industrial plants for increasing their operation level was proved.

UDC 66.011

**Gorda E.O., Chekantsev N.V.,
Ivanchina E.D., Gyngazova M.S.
ESTIMATING THE RECONSTRUCTION EFFICIENCY
OF A ONE-PASS CIRCUIT OF L-35-11/300 DEVICE USING
THE MATHEMATICAL MODEL**

The article considers the variants of reconstruction of a one-pass circuit for isomerization device using the mathematical model. The authors estimate the economic effect and payback period at implementation of different variants – with unconverted component recycle, with the preliminary deisopentanisation of raw materials and using the combined variant.

UDC 544.23.057:621.3.048.81

**Shulikin S.N., Shulikina M.S., Marin S.S.
THERMODYNAMIC COMPATIBILITY OF SOLVENTS
AND KINETICS OF THEIR EVAPORATION AT HEAT
TREATMENT OF INSULATING IMPREGNATING COMPOUNDS**

The article considers the issues of solvent thermodynamic compatibility with insulating impregnating compounds. The interaction between solvent capacity of polymeric film organic solvents and their strength is determined. The authors obtained experimentally the evaporation intensity kinetic curves of the solvent of alkyd-melamine varnish ML-92 with different viscosity and under different modes of heat treatment.

UDC 543.544.72

**Zhdanev O.V.
CHROMATOGRAPHY OF THE VARIABLE GEOMETRY**

The author describes for the first time the theory of chromatographic system with the variable geometry column and optimal profiles of distributing chromatographic column parameters. The results of modeling allow concluding that these changes correspond in their effects to the methods for programming temperature and flow and lift some fundamental restrictions. The column profiles proposed in the article allow increasing considerably the resolution ability of chromatographic system and reducing the time for analysis.

UDC 543.544.72

**Zhdanev O.V.
CHROMATOGRAPHY OF THE VARIABLE GEOMETRY IN THE
CASE OF RECTANGULAR CHROMATOGRAPHIC COLUMNS**

The author describes the theory of chromatographic system with the rectangular column of the variable geometry. The results of modeling allow concluding that the use of the column rectangular profile allows preserving all the main advantages of modulating the chromatographic system geometry, opening simultaneously the way to industrial application of the proposed technique.

UDC 546.15:543.253

**Noskova G.N., Zakharova E.A., Chernov V.I.,
Zaichko A.V., Elesova E.E. Kabakaev A.S.
PROPERTIES AND APPLICATION
OF GOLD-CARBON-BEARING COMPOSITE ELECTRODES
IN ELECTROCHEMICAL ANALYSIS TECHNIQUE**

The authors studied the properties of composite solid carbon electrodes of industrial polyethylene concentrate of technical carbon and ensemble of golden micro/nanoelectrodes arranged irregularly on their substrate. The concentrate parameters influencing the analytical characteristics of electrodes were determined. The electrodes are simple in production and possess high sensitivity and stability during the long operation time (not less than 14 days). The electrode in the form of golden microelectrode ensemble may be used for determining arsenic, copper, selenium, mercury on the level of 10^{-4} mg/l by the stripping voltammetry method; iron and chromium are determined by the method of the direct voltammetry on the level of 10^{-3} mg/l.

UDC 543.554.4

**Shumar S.V.
POTENTIOMETRIC DETERMINATION OF SILVER USING
THE PROCESS MATHEMATICAL MODEL**

The author proposes the technique for quantitative determination of silver ions by the method of potentiometric precipitation titration with the computer processing of titration curves by partial linearization. The use of the process mathematical model and the post-processing of the experimental data allowed decreasing by three orders a lower boundary in the range of determining silver ions, defining the product of precipitation solubility and the equivalence point with high accuracy. The medicines «Argosulphan» and «Protargol» were analyzed by the proposed technique.

UDC 543.42-12

**Kambalina M.G., Pikula N.P.
ATOMIC ADSORPTION DETERMINATION
OF SILICON CONTENT IN NATURAL WATERS**

The article shows the possibility of determining silicon content in natural and underground waters of different mineralization by the atomic adsorption method with Zeeman correction of background nonselective adsorption. This method high selectivity allows determining silicon content without preliminary sample preparation even in high-mineralized samples of underground waters (in particular, in formation waters).

UDC 66.097

**Galanov S.I., Sidorova O.I., Litvak E.A., Kosyreva K.A.
MANGANIFEROUS CATALYSTS FOR PROCESSING
PASSING OIL GASES INTO OLEFINS**

The article considered the variants of processing the passing oil gases into liquid hydrocarbon fuels. The authors studied the oxidative transformations of C_1-C_4 -hydrocarbons into olefins on the oxide manganiferous catalysts in periodic mode. The two-stage process may be considered as the promising direction in processing passing oil gas. The first stage is the olefins synthesis from C_1-C_4 -hydrocarbons; the second stage is the conversion of unsaturated hydrocarbons into engine fuels.

UDC 544.4

**Stankevich V.S., Nesyn G.V., Romanenko S.V.
STUDYING THE KINETIC LAWS OF HEXENE
POLYMERIZATION ON HETEROGENIC MICROSPHERE
CATALYST IN UNSTEADY CONDITIONS**

The authors obtained the kinetic equations of hexene polymerization in unsteady conditions, calculated experimentally the constants of these equations. It was shown that the kinetics of hexene polymerization on heterogenic microsphere catalyst depends on the chemical process area.

UDC 536.658+541.183

**Dmitrieva Z.T., Bondaletov V.G., Troyan A.A.
THE METHOD FOR DETERMINING SPECIFIC SURFACE
OF POLYMER ADSORBENTS**

The authors proposed the method for determining specific surface of polymer adsorbents based on the measurement of their equilibrium adsorption capacity at hydrocarbon adsorption from gas phase. The applicability of the method for determining the specific surface of

polymer adsorbents was studied in comparison with the methods for calculating the same adsorbents specific surface based on the integral heat of hydrocarbon adsorption from liquid phase and isothermas of low-temperature nitrogen adsorption on their surface. The specific surface values determined by the adsorbent capacity and by nitrogen adsorption isotherma conform best of all to each other. The authors discussed the reason of differences in specific surface values obtained by three independent techniques.

UDC 547.8.3.665.61

**Gerasimova N.N., Sagachenko T.A., Ayurova A.M.
LOW-MOLECULAR NITROGEN-CONTAINING BASES
OF HIGHLY PARAFFINIC CRUDE**

Low-molecular nitrogen-containing bases of highly paraffinic and sweet crude oil from Paleozoic deposits of West Siberia have been studied. It was shown that the content of these compounds in the test oil was lower than that in coeval low- and medium-paraffinic sweet oils occurring in the region. The structural-group composition of strong bases in highly paraffinic oil is characterized by a set of compounds typical for the West Siberian crudes.

Сведения об авторах

Апкарьян Афанасий Саакович, 1949 г.р., канд. техн. наук, руководитель структурного подразделения Научно-образовательного центра по нанотехнологиям Института физики прочности и материаловедения СО РАН, г. Томск. Р.т. 49-11-61. E-mail: asaktc@ispms.tsc.ru. Область научных интересов: получение наноматериалов и исследование нанопокровов.

Аюрова Анара Майрамбековна, 1988 г.р., магистрант кафедры высокомолекулярных соединений и нефтехимии химического факультета Томского государственного университета. Р.т. 49-21-44. E-mail: dm@ipc.tsc.ru. Область научных интересов: химия нефти, гетероорганические соединения, выделение, разделение, анализ, состав.

Балясников Александр Валерьевич, 1980 г.р., аспирант кафедры машин и аппаратов химических производств технологического факультета Северского технологического института НИЯУ «МИФИ». Р.т. 8-(382-3)-55-47-90. E-mail: familybav@mail.ru. Область научных интересов: технология урана, переработка отходов химических предприятий, включая жидкие радиоактивные отходы.

Баяндина Елена Викторовна, 1972 г.р., канд. техн. наук, доцент, доцент кафедры архитектуры и градостроительства Иркутского государственного технического университета. Р.т. 8-(395-2)-40-50-97. E-mail: bayandinvv@yandex.ru. Область научных интересов: строительные материалы на основе сырья Байкальского региона.

Божко Полина Владимировна, аспирант кафедры общей и неорганической химии Института физики высоких технологий ТПУ. Р.т. 56-34-74. E-mail: polya.bozhcko@yandex.ru. Область научных интересов: электрохимические свойства и коррозионная устойчивость наноструктурированных металлов.

Бондалетов Владимир Григорьевич, 1957 г.р., канд. хим. наук, доцент кафедры технологии основного органического синтеза и высокомолекулярных соединений Института природных ресурсов ТПУ. Р.т. 56-35-84. E-mail: toos@toos.chtd.tpu.ru; bondaletovVG@mail.ru. Область научных интересов: синтез нефтеполимерных смол, кинетика полимеризации, свойства полимеров, пленкообразующие материалы, маркетинг химической промышленности.

Ванифатьева Екатерина Юрьевна, аспирант кафедры аналитической химии химического факультета Томского государственного университета. Р.т. 42-10-41. E-mail: ar-fys@sibmail.com. Область научных интересов: фотоактивированное травление диэлектрических слоев микроэлектроники.

Верещагин Владимир Иванович, 1942 г.р., д-р техн. наук, профессор, Заслуженный химик РФ, зав. кафедрой технологии силикатов и наноматериалов Института физики высоких технологий ТПУ. Р.т. 56-31-69. E-mail: vver@tpu.ru. Область научных интересов: синтез и изучение свойств керамических материалов, самораспространяющийся высокотемпературный синтез, огнеупоры.

Вольф Андрей Викторович, 1986 г.р., аспирант кафедры химической технологии топлива и химической кибернетики Института природных ресурсов ТПУ. Р.т. 70-17-77, доб. 14-62. E-mail: a_wolf@sibmail.com, awolf@tpu.ru. Область научных интересов: устойчивость и управление сложных ректификационных систем.

Галанов Сергей Иванович, 1964 г.р., канд. хим. наук, ст. науч. сотр., доцент кафедры неорганической химии химического факультета Томского государственного университета. Р.т. 42-03-86. E-mail: galanov@xf.tsu.ru. Область научных интересов: гетерогенный катализ; окислительные превращения углеводов; катализаторы селективного окисления; катализ в нестационарных условиях; технология каталитической переработки газового сырья.

Герасимова Наталья Николаевна, 1951 г.р., канд. хим. наук, ст. науч. сотр. лаборатории гетероорганических соединений нефти Института химии нефти СО РАН, г. Томск. Р.т. 49-21-44. E-mail: dm@ipc.tsc.ru. Область научных интересов: химия и геохимия нефти, гетероорганические компоненты, выделение, состав, применение.

Глызина Татьяна Святославовна, канд. хим. наук, науч. сотр. кафедры геологии и разведки полезных ископаемых Института природных ресурсов Института природных ресурсов ТПУ. Р.т. 42-11-00. E-mail: inosine@yandex.ru. Область научных интересов: теоретическая и прикладная электрохимия, электрохимические методы изучения бинарных сплавов.

Гончиков Валерий Чирипович, 1961 г.р., канд. физ.-мат. наук, начальник проектно-конструкторского отдела Управления по инновационной и производственной деятельности ТПУ. Р.т. 56-34-76. E-mail: vgntd@tpu.ru. Область научных интересов: разработка новых материалов для водоподготовки, конструирование и расчёт комплексов водоочистки.

Горда Евгений Олегович, 1989 г.р., магистрант кафедры химической технологии топлива и химической кибернетики Института природных ресурсов ТПУ. Р.т. 56-34-43. E-mail: gordaeo@sibmail.com. Область научных интересов: математическое моделирование процесса каталитической изомеризации пентан-гексановой фракции.

Горчаков Эдуард Владимирович, 1977 г.р., канд. хим. наук, науч. сотр. ИНОЦ «Золото-платина» Института природных ресурсов ТПУ. Р.т. 42-11-00. E-mail: gorchakov-eduard@mail.ru. Область научных интересов: изучение и определение благородных металлов методом инверсионной вольтамперометрии и атомно-абсорбционной спектроскопией.

Грабовещкая Галина Петровна, д-р физ.-мат. наук, вед. науч. сотр. лаборатории физического материаловедения Института физики прочности и материаловедения СО РАН, г. Томск. Р.т. 28-69-49. E-mail: grabg@ispms.tsc.ru. Область научных интересов: физика высокотемпературной пластической деформации и разрушения металлических материалов; диффузия и диффузионно-контролируемые процессы в нано- и поликристаллических материалах.

Губайдулина Татьяна Анатольевна, канд. техн. наук, ст. науч. сотр. лаборатории материаловедения покрытий и нанотехнологий Института физики прочности и материаловедения СО РАН, г. Томск. Р.т. 28-68-82. E-mail: karel@ispms.tsc.ru. Область научных интересов: получение покрытий с применением наноматериалов химическим и электрохимическим способами, разработка материалов для очистки воды и воздуха от вредных веществ.

Гудымович Елена Никифоровна, канд. хим. наук, доцент кафедры аналитической химии химического факультета Томского государственного университета. Р.т. 42-10-41. E-mail: 240738@mail.ru. Область научных интересов: светочувствительные соединения и фоторезисты, фотолиграфия.

Гыгазова Мария Сергеевна, ассистент кафедры химической технологии топлива и химической кибернетики Института природных ресурсов ТПУ. Р.т. 56-34-43. E-mail: gypgazova@mail.ru. Область научных интересов: моделирование химико-технологических процессов, гетерогенные каталитические процессы.

Дмитриева Зинаида Тихоновна, д-р хим. наук, вед. науч. сотр. лаборатории реологии нефти Института химии нефти СО РАН, г. Томск. Р.т. 49-20-31. E-mail: ztd@ipc.tsc.ru. Область научных интересов: физико-химические основы структурообразования в жидких системах, процессы адсорбции углеводородов, регенерация и утилизация вторичного углеводородного сырья.

Долганов Игорь Михайлович, 1987 г.р., аспирант кафедры химической технологии топлива и химической кибернетики Института природных ресурсов ТПУ. Р.т. 56-34-43. E-mail: dolganovim@tpu.ru. Область научных интересов: математическое моделирование процессов переработки углеводородного сырья, объектно-ориентированное программирование.

Долганова Ирэна Олеговна, аспирант кафедры химической технологии топлива и химической кибернетики Института природных ресурсов ТПУ. Р.т. 56-34-43. E-mail: dolganovaio@sibmail.com. Область научных интересов: математическое моделирование процессов переработки углеводородного сырья, объектно-ориентированное программирование.

Досмагамбетова Сауле Саркантаевна, 1950 г.р., докт. хим. наук, профессор кафедры химии факультета естественных наук Евразийского национального университета им. Л.Н. Гумилева, г. Астана, Казахстан. Р.т. 8-(717-2)-35-74-51. E-mail: Dosmagambetova_SS@enu.kz. Область научных интересов: аналитическая химия.

Елессова Елена Евгеньевна, 1968 г.р., химик-аналитик ООО «НПП «Томбаналит». Р.т. 24-17-95. E-mail: tan@mail.tomsknet.ru. Область научных интересов: разработка вольтамперометрических методик анализа.

Жданев Олег Валерьевич, 1978 г.р., канд. физ.-мат. наук, ассистент кафедры промышленной электроники Института неразрушающего контроля ТПУ. Р.т. 8-(+47)-902-97-274. E-mail: Oleg_1978@mail.ru. Область научных интересов: петролеомика, геофизика и испытания скважин, аналитическая химия, физико-химия пластовых жидкостей, физика и техника лазеров.

Заичко Анна Владимировна, 1961 г.р., ст. науч. сотр. кафедры физической и аналитической химии Института природных ресурсов ТПУ. Р.т. 24-19-55. E-mail: zaichko@mail.ru. Область научных интересов: разработка вольтамперометрических методик анализа.

Зарипова Людмила Федоровна, канд. техн. наук, доцент кафедры машин и аппаратов химических производств технологического факультета Северского технологического института НИЯУ «МИФИ». Р.т. 8-(382-3)-78-01-51. E-mail: mila_zf@sibmail.com. Область научных интересов: электротехнологические процессы, технология получения фтороводорода, переработка отходов химических предприятий.

Захарова Эльза Арминовна, 1938 г.р., канд. хим. наук, ст. науч. сотр. кафедры физической и аналитической химии

Института природных ресурсов ТПУ. Р.т. 24-19-55. E-mail: elaz38@mail.ru. Область научных интересов: разработка вольтамперометрических методик анализа, исследование поверхности электродов электрохимическими методами.

Звягинцева Евгения Сергеевна, аспирант кафедры общей неорганической химии Института физики высоких технологий ТПУ. Р.т. 56-34-74. E-mail: genja_zwjan@mail.ru. Область научных интересов: горение нанопорошков металлов и их смесей, физико-химические свойства нанопорошков.

Иванчина Эмилия Дмитриевна, д-р техн. наук, профессор кафедры химической технологии топлива и химической кибернетики Института природных ресурсов ТПУ. Р.т. 56-34-43. E-mail: ied@zmail.ru. Область научных интересов: системный анализ и математическое моделирование процессов нефтепереработки и нефтехимии.

Ивашкина Елена Николаевна, канд. техн. наук, доцент кафедры химической технологии топлива и химической кибернетики Института природных ресурсов ТПУ. Р.т. 56-34-43. E-mail: ivashkinaen@tpu.ru. Область научных интересов: математическое моделирование процессов переработки углеводородного сырья.

Ильин Александр Петрович, 1949 г.р., д-р физ.-мат. наук, профессор, зав. кафедрой общей неорганической химии Института физики высоких технологий ТПУ. Р.т. 56-46-33. E-mail: genchem@mail.ru. Область научных интересов: физическая химия наноматериалов, горение, взаимодействие энергии высокой плотности мощности с металлами.

Кабакаев Александр Сергеевич, 1982 г.р., техник управления по информатизации ТПУ. Р.т. 70-16-16. E-mail: alex@kabakaev.ru. Область научных интересов: электрохимия.

Камбалина Мария Геннадьевна, 1987 г.р., мл. науч. сотр. ПНИЛ гидрогеохимии НОЦ «Вода» кафедры гидрогеологии, инженерной геологии и гидрогеоэкологии, аспирант кафедры физической и аналитической химии Института природных ресурсов ТПУ. Р.т. 70-18-33. E-mail: mari_kambalina@mail.ru. Область научных интересов: геохимия природных вод, изучение распространенности элементов в природных водах, метрологическое обеспечение аналитических лабораторий.

Каминская Ольга Викторовна, ведущий инженер лаборатории «Металл-тест» Института физики прочности и материаловедения СО РАН, г. Томск. Р.т. 28-69-14. E-mail: ovk@ispms.tsc.ru. Область научных интересов: разработка методик химического анализа воды, исследование наночастиц для очистки воды.

Киргина Мария Владимировна, аспирант кафедры химической технологии топлива и химической кибернетики Института природных ресурсов ТПУ. Р.т. 56-34-43. E-mail: IceFlame@sibmail.com. Область научных интересов: математическое моделирование процессов переработки углеводородного сырья.

Колпакова Нина Александровна, д-р хим. наук, профессор кафедры физической и аналитической химии Института природных ресурсов ТПУ. Р.т. 56-38-60. E-mail: nak@tpu.ru. Область научных интересов: теоретическая и прикладная электрохимия, электрохимические методы изучения бинарных сплавов.

Коршунов Андрей Владимирович, 1970 г.р., канд. хим. наук, доцент кафедры общей и неорганической химии Института физики высоких технологий ТПУ. Р.т. 56-34-74. E-mail: korshunov@tpu.ru. Область научных интересов:

- дисперсные системы, нанопорошки металлов, наноструктурированные функциональные материалы, физико-химические закономерности протекания гетерогенных процессов.
- Косырева Ксения Анатольевна**, 1990 г.р., студент кафедры неорганической химии химического факультета Томского государственного университета. Область научных интересов: гетерогенный катализ; окислительные превращения углеводородов; катализаторы селективного окисления.
- Кравцов Анатолий Васильевич**, 1938 г.р., д-р техн. наук, профессор кафедры химической технологии топлива и химической кибернетики Института природных ресурсов ТПУ. Р.т. 56-46-08, 70-17-77. Доб. 14-03. E-mail: kravtsov@tpu.ru. Область научных интересов: математическое моделирование на физико-химической основе многокомпонентных промышленных процессов переработки углеводородного сырья.
- Литвак Евгений Александрович**, 1991 г.р., студент кафедры неорганической химии химического факультета Томского государственного университета. Область научных интересов: гетерогенный катализ; окислительные превращения углеводородов; катализаторы селективного окисления.
- Лотов Василий Агафонович**, 1942 г.р., д-р техн. наук, профессор кафедры технологии силикатов и наноматериалов Института физики высоких технологий ТПУ. Р.т. 56-31-69. E-mail: valotov@tpu.ru. Область научных интересов: исследования материалов на основе силикатных дисперсных систем.
- Марьин Сергей Сергеевич**, 1977 г.р., канд. техн. наук, ведущий инженер производственно-диспетчерской службы ООО «Газпром трансгаз Томск». Р.т. 60-36-15. E-mail: mss_tpu@mail.ru. Область научных интересов: повышение надежности электротехнических устройств, передача данных по кабельным линиям связи различных конструкций.
- Мустафина Светлана Анатольевна**, д-р физ.-мат. наук, профессор кафедры математического моделирования Стерлитамакской государственной педагогической академии им. Зайнаб Биишевой. Р.т. 8-(347-3)-43-10-39. E-mail: Mustafina_SA@rambler.ru. Область научных интересов: математическое моделирование и исследование экстремальных свойств химико-технологических процессов, протекающих в присутствии катализатора; поиск оптимальных, конструктивных и режимных параметров реакторов; учет влияния неопределенности в кинетических исследованиях.
- Несын Георгий Викторович**, 1954 г.р., д-р хим. наук, главный специалист ООО «НИЦТНН», г. Москва. Р.т. 8-(495)-950-82-95. Доб. 2335. E-mail: nesynvgv@niitnn.transneft.ru. Область научных интересов: разработка и внедрение новых полимерных материалов.
- Носкова Галина Николаевна**, 1969 г.р., канд. хим. наук, науч. сотр. кафедры физической и аналитической химии Института природных ресурсов ТПУ. Р.т. 24-19-55. E-mail: gnoskova@mail.ru. Область научных интересов: исследование и разработка вольтамперометрических сенсоров.
- Пикун Нина Павловна**, канд. хим. наук, доцент кафедры физической и аналитической химии Института природных ресурсов ТПУ. Р.т. 56-38-60. E-mail: pikula@tpu.ru. Область научных интересов: метрология аналитического контроля, аттестация методик.
- Пищулин Владимир Петрович**, 1943 г.р., канд. техн. наук, профессор кафедры машин и аппаратов химических производств технологического факультета Северского технологического института НИЯУ «МИФИ». Р.т. 8-(382-3)-78-01-52. E-mail: pischulin@ssti.ru. Область научных интересов: электротехнология, технология получения фтороводорода, урана, переработка отходов химических предприятий, включая жидкие радиоактивные отходы.
- Полубоярцев Дмитрий Сергеевич**, 1982 г.р., канд. техн. наук, главный специалист отдела концептуального проектирования и технико-экономического анализа проектов, ОАО «ТомскНИПИнефть». Р.т. 72-71-30. Доб. 2367. E-mail: PoluboyartsevDS@nipineft.tomsk.ru. Область научных интересов: технология и математическое моделирование процессов нефтепереработки и нефтехимии, процессы производства моторных топлив.
- Попок Евгений Владимирович**, 1987 г.р., аспирант кафедры химической технологии топлива и химической кибернетики Института природных ресурсов ТПУ. Р.т. 70-50-16. E-mail: evgen-san@inbox.ru. Область научных интересов: химическая технология, кинетика, катализ, математическое моделирование, квантово-химические методы расчетов.
- Романенко Сергей Владимирович**, 1972 г.р., д-р хим. наук, зав. кафедрой экологии и безопасности жизнедеятельности Института неразрушающего контроля ТПУ. Р.т. 56-36-50. E-mail: svr@tpu.ru. Область научных интересов: аналитическая химия, математическое моделирование обработки аналитических сигналов.
- Роот Людмила Олеговна**, канд. техн. наук, доцент кафедры общей неорганической химии Института физики высоких технологий ТПУ. Р.т. 56-34-74. E-mail: tolbanowa@tpu.ru. Область научных интересов: физико-химические свойства нанопорошков, химическое связывание азота воздуха.
- Сагаченко Татьяна Анатольевна**, 1941 г.р., д-р хим. наук, вед. науч. сотр. лаборатории гетероорганических соединений нефти Института химии нефти СО РАН, г. Томск. Р.т. 49-21-44. E-mail: dm@ipc.tsc.ru. Область научных интересов: химия нефти, гетероорганические соединения, выделение, разделение, анализ, состав, применение, генезис.
- Самборская Марина Анатольевна**, 1960 г.р., канд. техн. наук, доцент кафедры химической технологии топлива и химической кибернетики Института природных ресурсов ТПУ. Р.т. 70-17-77, доб. 14-61. E-mail: sma@tpu.ru. Область научных интересов: анализ полистадианности и устойчивости сложных массообменных процессов, математическое моделирование, оптимальное проектирование и регулирование химико-технологических процессов.
- Сафонова Татьяна Валерьевна**, 1982 г.р., аспирант кафедры химической технологии неорганических веществ и материалов филиала Иркутского государственного технического университета в г. Усолье-Сибирском. Р.т. 8-(395-43)-6-38-05. E-mail: Tanya1082@mail.ru. Область научных интересов: строительная керамика на основе композиций глинистого и диопсидового сырья.
- Сваровский Александр Яковлевич**, 1938 г.р., д-р техн. наук, профессор кафедры машин и аппаратов химических производств Северского технологического института НИЯУ «МИФИ». Р.т. 8-(382-3)-78-01-52. E-mail: pischulin@ssti.ru. Область научных интересов: процессы и ап-

- параты технологий ядерно-топливного цикла, обезвреживание радиоактивных отходов и защита окружающей среды, включая жидкие радиоактивные отходы.
- Сидорова Ольга Ивановна**, 1976 г.р., канд. хим. наук, ст. науч. сотр., доцент кафедры физической и коллоидной химии химического факультета Томского государственного университета. Р.т. 42-03-86. E-mail: sidorova@xf.tsu.ru. Область научных интересов: гетерогенный катализ; окислительные превращения углеводородов; катализаторы селективного окисления; технология каталитической переработки газового сырья.
- Сморыгина Кристина Станиславовна**, магистрант кафедры общей неорганической химии Института физики высоких технологий ТПУ. Р.т. 56-34-74. E-mail: kristina-smorygina@mail.ru. Область научных интересов: горение нанопорошка алюминия и его смесей, физико-химические свойства нанопорошков.
- Станкевич Владислав Сергеевич**, 1986 г.р., инженер-проектировщик отдела технологического инжиниринга ООО «НИОСТ», г. Томск. Р.т. 28-36-15. E-mail: svse@niost.ru. Область научных интересов: химическая технология высокомолекулярных соединений.
- Степанова Екатерина Николаевна**, канд. техн. наук, доцент кафедры общей физики Физико-технического института ТПУ. Р.т. 56-38-45. E-mail: enstepanova@tpu.ru. Область научных интересов: влияние легирования водородом на структурно-фазовое состояние и деформационное поведение металлов.
- Степашина Евгения Викторовна**, аспирант кафедры математического моделирования Стерлитамакской государственной педагогической академии им. Зайнаб Бишевой. Р.т. 8-(347-3)-43-10-39. E-mail: zhenja05@rambler.ru. Область научных интересов: математическое моделирование химических реакторов и численные методы решения задач оптимального управления.
- Сударев Евгений Александрович**, 1986 г.р., аспирант кафедры технологии силикатов и наноматериалов Института физики высоких технологий ТПУ. Р.т. 56-31-69. E-mail: sudarev@ngs.ru. Область научных интересов: вяжущие материалы и изделия на их основе.
- Ташенов Ауэзхан Карипханович**, 1950 г.р., д-р хим. наук, профессор, зав. кафедрой химии факультета естественных наук Евразийского национального университета им. Л.Н. Гумилева, г. Астана, Казахстан. Р.т. 8-(717-2)-35-74-51. E-mail: Tashenov_AK@enu.kz. Область научных интересов: неорганическая химия.
- Тосмаганбетова Кульди Сулейменовна**, 1969 г.р., ст. преподаватель кафедры химии факультета естественных наук Евразийского национального университета им. Л.Н. Гумилева, г. Астана, Казахстан. Р.т. 8-(717-2)-35-74-51. E-mail: guldi69@mail.ru. Область научных интересов: аналитическая химия.
- Троян Анна Алексеевна**, инженер кафедры технологии основного органического синтеза и высокомолекулярных соединений Института природных ресурсов ТПУ. Р.т. 56-40-49. E-mail: aatroyan@sibmail.com. Область научных интересов: синтез и модификация нефтеполимерных смол, озонирование и окислительное хлорирование полимеров.
- Устинова Эльвира Маратовна**, аспирант кафедры физической и аналитической химии, техник-проектировщик кафедры геологии и разведки полезных ископаемых Института природных ресурсов ТПУ. Р.т. 56-36-06. E-mail: emg87@mail.ru. Область научных интересов: разработка методики на определение платиновых металлов в рудах.
- Фалеев Сергей Александрович**, 1985 г.р., начальник установки Л-35-11/600 ООО «КИНЕФ», г. Кириши, Ленинградская обл., аспирант кафедры химической технологии топлива и химической кибернетики Института природных ресурсов ТПУ. Р.т. 56-34-43. E-mail: Faleev_S_A@Kinef.ru. Область научных интересов: каталитические процессы, математическое моделирование, процессы и аппараты.
- Чеканцев Никита Витальевич**, канд. техн. наук, доцент кафедры химической технологии топлива и химической кибернетики Института природных ресурсов ТПУ. Р.т. 56-34-43. E-mail: domik86nik@mail.ru. Область научных интересов: моделирование химико-технологических процессов, гетерогенные каталитические процессы.
- Чернов Владимир Ильич**, 1962 г.р., директор ООО «НПП «Томьяналит». Р.т. 24-17-95. E-mail: vichernov@mail.ru. Область научных интересов: разработка электрохимических анализаторов.
- Шарова Екатерина Сергеевна**, канд. техн. наук, ассистент кафедры химической технологии топлива и химической кибернетики Института природных ресурсов ТПУ. Р.т. 56-34-43. E-mail: sharova@sibmail.com. Область научных интересов: математическое моделирование реакционных процессов нефтепереработки и нефтехимии, каталитический риформинг углеводородов бензиновой фракции и процессы коксоотложения на активной поверхности катализатора.
- Шеховцова Наталья Сергеевна**, канд. хим. наук, ассистент кафедры экологии и безопасности жизнедеятельности Института неразрушающего контроля ТПУ. Р.т. 56-38-60. E-mail: nssh@tpu.ru. Область научных интересов: электроаналитическая химия, общая теория аналитических сигналов, хеометрическое обеспечение анализа, химический анализ объектов окружающей среды.
- Шуликин Сергей Николаевич**, 1981 г.р., ст. преподаватель кафедры электромеханических комплексов и материалов Энергетического института ТПУ. Р.т. 56-35-38. E-mail: huru@tpu.ru. Область научных интересов: надежность электрических машин общепромышленного применения.
- Шуликина Мария Сергеевна**, 1982 г.р., канд. физ.-мат. наук, ст. преподаватель кафедры высшей математики и математической физики Физико-технического института ТПУ. Р.т. 41-89-17. E-mail: kobylyina@math.tsu.ru. Область научных интересов: математический и функциональный анализ.
- Шумар Светлана Викторовна**, канд. хим. наук, доцент кафедры аналитической химии химического факультета Томского государственного университета. Р.т. 42-10-41. E-mail: shumar.svetlana@yandex.ru. Область научных интересов: инструментальная титриметрия, потенциометрия, хеометрика.
- Юрьев Егор Михайлович**, 1986 г.р., канд. техн. наук, доцент кафедры химической технологии топлива и химической кибернетики Института природных ресурсов ТПУ. Р.т. 70-50-16. E-mail: emyu@tpu.ru. Область научных интересов: технология нефти и газа, катализ, математическое моделирование, технология приготовления катализаторов.

К СВЕДЕНИЮ АВТОРОВ

Принимаются статьи, подготовленные в MS Word-2003 (файл и распечатка). Статья должна быть подписана авторами и иметь сопроводительное письмо на бланке организации.

Объем статьи до 8 стр., включая рисунки и таблицы, размещенные в тексте по упоминанию. Размер бумаги А4, поля по 25 мм. Текст в 1 интервал **без переносов, лишних пробелов и абзацных интервалов**, шрифт Times New Roman, 12 пунктов. Файлы рисунков (в градациях серого) в jpg, tif, cdr или иных форматах редакторов Photoshop, Corel Draw с разрешением 300 dpi прилагаются к статье. Рисунки и таблицы: **Рис. 1. Название; Таблица. Название.** Кавычки вида «...». Интервалы – 1,2...1,8 мм или 5–7 шт. Формулы – в MathType, настройка по умолчанию. Нумеруются только те формулы, на которые есть ссылка в тексте.

Курсивом – буквы латинского алфавита, кроме входящих в имена собственные, обозначения стандартных математических функций и химических элементов ($U_{пр.}$, Φ_i , но Al_2O_3 , $\cos\alpha_i$, $\max$, lg , «BASF»). Векторы – полужирным курсивом. Список литературы – по ГОСТ Р 7.0.5-2008 (см. пример). Литература – по упоминанию: [1, 2], [2. С. 245], [3–7].

УДК 621.37 (Пример оформления статьи)

АНАЛИЗ РАБОТЫ СИСТЕМЫ АВТОМАТИЧЕСКОЙ РЕГУЛИРОВКИ

И.И. Иванов, П.П. Петров*

Томский политехнический университет

*ОАО «Центр», г. Москва

E-mail: ivanov@tpu.ru

Показана возможность расчета ... Установлено, что ... Сделан вывод о том, что ... (Аннотация, 10 кегль).

Ключевые слова (ниже ключевые слова на английском языке):

Усилительный каскад, регулировка тока.

В [1, 2] показано, что усилительный каскад с автоматической регулировкой потребляемого тока (АРПТ) позволяет получить ...

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Фамилия И.О. Название книги. – М.: Издательство, 2012. – 123 с.
2. Название книги / под ред. И.О. Фамилия. – М.: Издательство, 2012. – 123 с.
3. Фамилия И.О. Название статьи // Журнал. – 2012. – Т. 316. – № 4. – С. 71–77.
4. Фамилия И.О. Название диссертации: автореф. дис. ... канд. физ.-мат. наук. – Томск, 2008. – 19 с.
5. Название изобретения: пат. 2000000 Рос. Федерация. № 2009129009/10; заявл. 27.07.10; опубл. 10.10.12, Бюл. № 4. – 3 с.
6. Фамилия И.О. Название статьи // Наименование конференции: Труды VII Междунар. научно-практ. конф. молодых ученых. – Томск, 2012. – Т. 1. – С. 226–228.
7. Фамилия И.О. Название статьи // Наименование ресурса. 2012. URL: <http://www.tpu.ru/html/izvestia.htm> (дата обращения: 25.09.2012).

Поступила 25.04.2012 г.

Сведения об авторах:

Иванов Иван Иванович, 1975 г.р., канд. техн. наук, ст. науч. сотр. кафедры автоматики и компьютерных систем Института кибернетики ТПУ. Р.т. 22-22-22. E-mail: ivanov@tpu.ru. Область научных интересов: анализ...

Редактирование и корректура *М.А. Шустов*
Компьютерная верстка *О.Ю. Аршинова*
Перевод на англ. язык *С.В. Жаркова*

Подписано к печати 10.04.2012. Формат 60х84/8. Бумага «Снегурочка».
Печать XEROX. Усл. печ. л. 17,5. Уч.-изд. л. 15,8.
Заказ 513-12. Тираж 500 экз.



Национальный исследовательский Томский политехнический университет
Система менеджмента качества
Издательства Томского политехнического университета сертифицирована
NATIONAL QUALITY ASSURANCE по стандарту BS EN ISO 9001:2008



ИЗДАТЕЛЬСТВО  ТПУ. 634050, г. Томск, пр. Ленина, 30. Тел./факс: 8(3822) 563-291, www.tpu.ru, shustov@tpu.ru