

DOI: 10.15593/2224-9400/2018.3.08

УДК 66 094. 4: 661. 723

**В.И. Скудаев, А.Б. Соломонов**Пермский национальный исследовательский  
политехнический университет, Пермь, Россия**ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ  
ХЛОРИДА ВОДОРОДА И ОКСИДА ХЛОРА**

*Для хлорида водорода, являющегося побочным продуктом производства органических хлорпродуктов (а также ряда других), с трудом находятся пути полезного использования. Получаемая из него соляная кислота вследствие присутствия в ней органических примесей также находит весьма ограниченные области реализации.*

*Оптимальным решением проблемы признано создание сбалансированных по хлору процессов, в которых хлорид водорода, образующийся на стадии прямого хлорирования углеводорода, используется здесь же на стадии окислительного хлорирования того же сырья с получением тех же хлорпродуктов, что и при прямом хлорировании. На практике идея создания сбалансированного процесса реализована только при получении винилхлорида из этилена. В отношении других углеводородов (метана, бензола) реализация процесса сдерживается гораздо более низкими скоростями стадии окислительного хлорирования в сравнении с прямым хлорированием. Признано, что лимитирующей стадией оксихлорирования является процесс Дикона – окисления хлорида водорода в хлор кислородом на катализаторе, основным компонентом которого являются хлориды меди. Многочисленные попытки усовершенствовать катализатор подбором металлов и их соединений, а также модификацией носителей для них не привели к существенному ускорению процесса. Гораздо больший эффект наблюдается при замене кислорода более активными окислителями: оксидами азота, озоном, пероксидом водорода, особенно – монооксидом хлора  $Cl_2O$ .*

*Поскольку взаимодействие монооксида хлора с хлоридом водорода протекает практически мгновенно уже при комнатной температуре, потребовалось создать аппаратуру и приспособления для их получения, хранения и дозирования, а также методик анализа исходных веществ и продуктов. Для изучения кинетики процесса использовали метод низкотемпературной инфракрасной спектроскопии, позволявшей непосредственно следить за скоростью расходования реагентов и накопления продуктов, что потребовало разработки кюветы-реактора специальной конструкции, обеспечивающей поддержание требуемых низких температур в течение времени, достаточного для завершения реакции. По данным ИК-спектров сделаны предположения о составе продуктов реакции окисления хлорида водорода монооксидом хлора, а также о вероятном механизме этой реакции.*

**Ключевые слова:** хлорид водорода, утилизация, окислительное хлорирование, процессы, катализаторы, окислители, монооксид хлора, кинетика окисления, продукты окисления, механизм.

**V.I. Scudaev, A.B. Solomonov**

Perm National Research Polytechnic University,  
Perm, Russian Federation

## **STUDY OF THE INTERACTION OF HYDROGEN CHLORIDE AND CHLORINE OXIDE**

*Hydrogen chloride, a by-product of the production of organic chlorine products (as well as a number of others), finds it difficult to find useful ways. The hydrochloric acid obtained from it, due to the presence of organic impurities in it, also finds very limited areas of realization.*

*The optimal solution to the problem is the creation of chlorine-balanced processes in which the hydrogen chloride produced in the direct chlorination of the hydrocarbon is used here in the oxidative chlorination stage of the same feedstock to produce the same chlorinated products as in direct chlorination. In practice, the idea of creating a balanced process is realized only when obtaining vinyl chloride from ethylene. For other hydrocarbons (methane, benzene), the process is constrained by the much lower oxidative chlorination stage rates compared to direct chlorination. It is recognized that the limiting stage of oxychlorination is the Deacon process—the oxidation of hydrogen chloride to chlorine by oxygen on a catalyst whose main component is copper chloride. Numerous attempts to improve the catalyst by the reconsideration of metals and their compounds, as well as the modification of carriers for them, did not lead to a significant acceleration of the process. A much greater effect is observed when oxygen is replaced by more active oxidizers: nitrogen oxides, ozone, hydrogen peroxide, especially chlorine monoxide  $Cl_2O$ .*

*Since the interaction of chlorine monoxide with hydrogen chloride occurs almost instantaneously already at room temperature, it was necessary to create equipment and devices for their production, storage and dosing, as well as methods for analyzing starting materials and products. To study the kinetics of the process, a method of low-temperature infrared spectrophotometry was used that made it possible to directly monitor the rate of consumption of reagents and the accumulation of products, which required the development of a special design cuvette reactor that maintained the required low temperatures for a time sufficient to complete the reaction. According to the IR spectra data, the assumptions about the composition of the reaction products of the oxidation of hydrogen chloride with chlorine monoxide are made, as well as the probable mechanism of this reaction.*

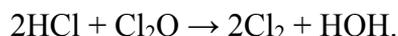
**Keywords:** *hydrogen chloride, utilization, oxidative chlorination, processes, catalysts, oxidants, chlorine monoxide, oxidation kinetics, oxidation products, mechanism.*

Известно, что побочным трудно утилизируемым продуктом ряда производств, связанных с получением в первую очередь хлорорганических продуктов, является хлорид водорода. Одним из возможных путей решения этой проблемы является использование хлорида водорода в качестве источника хлора в процессах окислительного хлорирования с получением тех же хлорорганических продуктов, при производстве которых он образовался [1–4].

Анализ литературных данных, а также собственные исследования показали, что лимитирующей стадией процесса является окисление хлорида водорода до хлора. Поскольку подбор катализаторов не привел к желаемому результату, то поиск путей ускорения процесса был направлен в сторону замены кислорода более активными окислителями [5–8]. Были изучены процессы с использованием для этих целей оксидов азота, озона и были получены результаты, подтверждающие эффективность выбранного направления [9].

Тем не менее выбор иных активных окислителей был продолжен, поскольку и оксиды азота, и озон имеют серьезные недостатки в том смысле, что их применение сопряжено со значительными трудностями технологического характера.

Весьма перспективным в этом отношении оказался монооксид хлора  $\text{Cl}_2\text{O}$ , в присутствии которого окисление хлорида водорода происходит практически мгновенно уже при комнатной температуре с образованием хлора и воды [10]:



В таблице приведены тепловые эффекты и константы равновесия для данной реакции.

Тепловые эффекты и константы равновесия реакции

$T, \text{K}$	$\Delta H(T), \text{кДж}\cdot\text{моль}$	$K_p$
298	-136,194	$3,21\cdot 10^{23}$
400	-136,665	$2,64\cdot 10^{17}$
600	-137,632	$2,85\cdot 10^{11}$
800	-138,503	$2,82\cdot 10^8$

**Экспериментальная часть.** Оксид  $\text{Cl}_2\text{O}$  получали известным в лабораторной практике окснортутным методом, в основе которого лежит оригинальный метод Боларда [11]:



Максимально возможная поверхность контакта хлора с оксидом ртути достигалась следующим образом. Оксид ртути марки ХЧ сушили в течение 4–6 ч при температуре 120–130 °С в тонком слое при периодическом перемешивании. Перед каждым опытом брали нужное количество сухого зернистого кирпича (диаметр частиц около  $3\cdot 10^{-3}$  м)

и сухой  $\text{HgO}$  (примерно четвертая часть объема взятого носителя) и тщательно перемешивали в сухой закрытой склянке, при этом зерна носителя покрываются тонким равномерным слоем порошка  $\text{HgO}$ .

Схема лабораторной установки для получения жидкого оксида хлора (I) представлена на рис. 1.

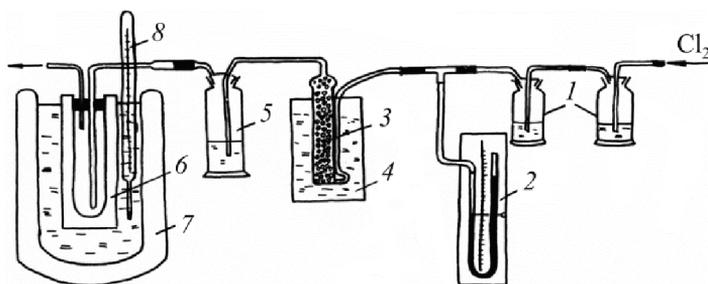


Рис. 1. Схема установки для получения жидкого оксида хлора (I):

- 1, 5 – склянка с концентрированной серной кислотой;
- 2 – водяной манометр; 3 – реактор; 4 – сосуд с водой;
- 6 – ловушка; 7 – сосуд Дьюара; 8 – термометр

Хлор, поступающий из газометра, сушат в двух промывных склянках 1, 5 с концентрированной серной кислотой. Высушенный газ поступал в нижнюю часть реактора 3, предварительно заполненного зернами кирпича с нанесенным на них оксидом ртути. Полезная рабочая высота реактора равна 0,27 м. Реактор помещали в сосуд с водой, что предохраняло реактор от перегрева и, как следствие, взрыва образовавшегося оксида хлора (I). Давление хлора, поступающего из газометра в реактор, контролировали с помощью водяного манометра 2 и оно не превышало 100 мм вод. ст.

Смесь хлора и оксида хлора (I) после реактора 3 через промывную склянку 5 с концентрированной серной кислотой поступали в ловушку 6, находившуюся в сосуде Дьюара 7. Ловушку охлаждали ацетоном, приливая в него жидкий азот, до температуры  $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ , которая не менялась в течение 3–4 ч. Этого времени было достаточно для получения нужного количества жидкого оксида хлора (I). Дальнейшее понижение температуры могло вызвать загрязнение монооксида хлора сконденсировавшимся хлором. Ловушкой служил специально сконструированный толстостенный баллон из фторопласта (рис. 2).

Во время получения жидкого оксида хлора (I) баллон без крышки помещали в сосуде Дьюара и прикрывали пробкой. Газовая смесь по фторопластовой трубке поступала на дно цилиндра, при этом оксид

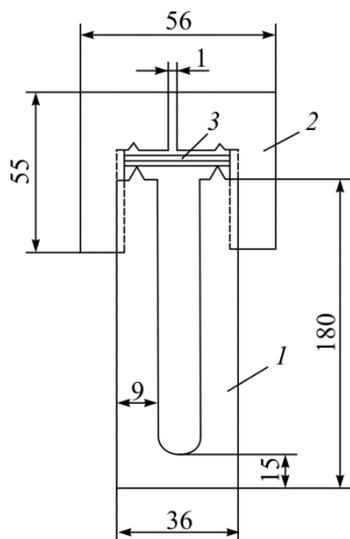


Рис. 2. Фторопластовый баллон для хранения оксида хлора (I):  
1 – баллон; 2 – крышка; 3 – мембраны из кислотоупорной резины и ФУМа

хлора (I) конденсировался на дне, а хлор через отводную трубку удалялся из реактора. После получения нужного количества оксида хлора пробку убирали, а цилиндр закрывали завинчивающейся крышкой, в которой имелось отверстие, закрываемое мембраной из кислотоупорной резины и фторопластового уплотнительного материала, через которое иглой можно было набрать в медицинский шприц необходимое количество газа. Для анализа смеси, содержащей хлор и оксид хлора (I), была разработана специальная методика, основанная на их йодометрическом определении.

Для изучения механизма окисления хлорида водорода оксидом хлора и в дальнейшем кинетики процесса был выбран метод инфракрасной спектроскопии. Исследования проводили на двухлучевом приборе Specord-75JR с использованием специально сконструированной газовой кюветы, позволявшей следить за скоростью реакции при отрицательных температурах. Данная кювета представляла собой цилиндр из кварцевого стекла диаметром  $5,6 \cdot 10^{-2}$  м и длиной  $8 \cdot 10^{-2}$  м (рис. 3) с окнами из хлорида натрия. С целью теплоизоляции кювету помещали в кожух из пенополиуретана. Контроль температуры осуществляли с помощью терморпары, размещаемой внутри кюветы в специальном кармане.

Охлаждение кюветы проводили путем заливки в нее жидкого азота через патрубков, что позволяло исследовать процесс при отрицательных температурах в среде инертного азота. Во избежание запотевания и помутнения окон из хлорида натрия на торцах кюветы были установлены дополнительные фторопластовые насадки с окошками из хлорида натрия, межстекольное пространство в насадках продували аргоном во избежание конденсации паров воды на охлажденных окнах кюветы.

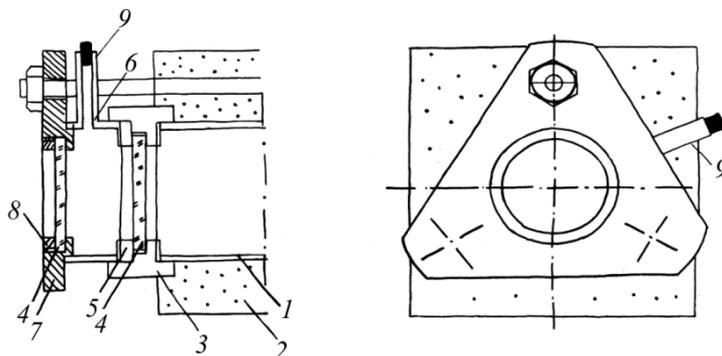


Рис. 3. Устройство торцевой части кюветы: 1 – кварцевый цилиндр; 2 – пенопластовый кожух; 3 – переходник; 4 – окошко из NaCl; 5 – прижимное кольцо; 6 – штуцер; 7 – металлический фланец; 8 – прижимное кольцо

Компоненты реагирующей смеси вводили в кювету с помощью медицинского шприца через патрубков. Во избежание взаимодействия агрессивных газов с металлическими деталями шприца шток был изготовлен из фторопласта, а наконечник с внутренней части шприца закрыт фторопластовой прокладкой. Продувку и разбавление компонентов газовой смеси осуществляли аргоном.

Возможность применения оксида хлора (I) в качестве окислителя хлорида водорода может быть оценена на основе детального изучения механизма их взаимодействия. Из-за нестабильности оксида хлора (I), его способности к взрывчатому превращению немногочисленные исследования в этом направлении не получили дальнейшего развития. Однако способность практически мгновенно окислять хлорид водорода при комнатной температуре стимулирует интерес к изучению этого вещества с целью его практического применения в процессах утилизации абгазного хлорида водорода.

**Результаты и их обсуждение.** С целью изучения механизма реакции взаимодействия хлорида водорода и оксида хлора (I) нами были проведены опыты по дискретному вводу газообразного хлорида водорода к оксиду хлора (I) малых концентраций, поскольку введение дозированных объемов хлорида водорода позволяет снять спектры состава газовой смеси, где наряду с исходными веществами определяются промежуточные и конечные продукты. Для этого в газовую кювету, заполненную смесью аргона и оксида хлора (I) концентрацией  $1,7 \cdot 10^{-3}$  моль/м<sup>3</sup>, медицинским шприцем ввели по 1 мл хлорида водорода с объемной концентрацией 96 %, снимая каждый раз полный спектр газовой смеси до появления по-

лос непрореагировавшего хлорида водорода. Ниже представлен последовательный ряд спектров, который позволяет проследить возникновение новых полос поглощения, характеризующих промежуточные продукты, которые затем исчезают по мере нарастания полос конечных продуктов.

На рис. 4 показан спектр исходного оксида хлора (I). Помимо слабых полос поглощения на частотах 684, 668 и 640  $\text{см}^{-1}$  ярко выражены sdвоенные полосы поглощения 1220, 1252  $\text{см}^{-1}$  и 3592, 3628  $\text{см}^{-1}$ . В литературе нет упоминаний о том, что эти полосы имеют отношение к оксиду хлора (I).

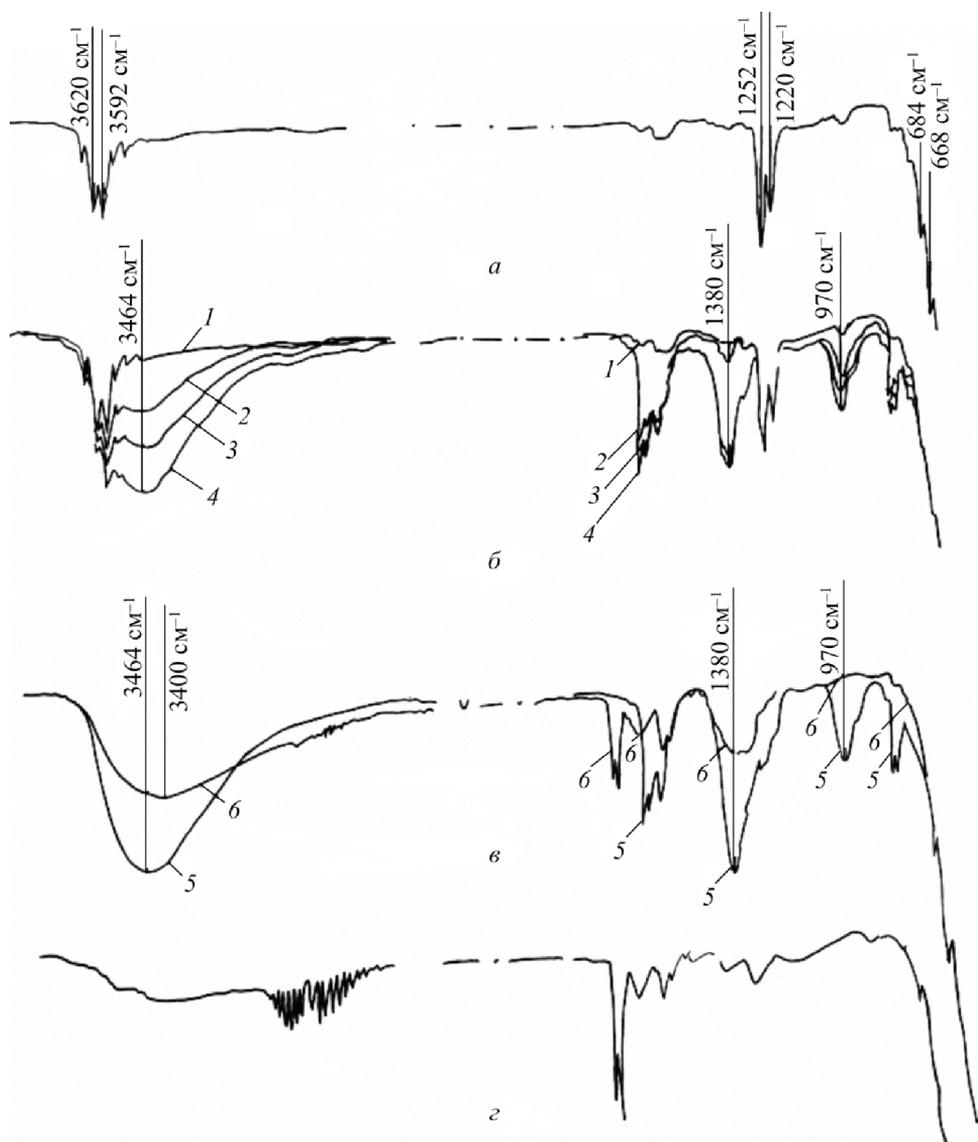


Рис. 4. ИК-спектр монооксида хлора  $\text{Cl}_2\text{O}$

Полоса с частотой  $1250\text{ см}^{-1}$  характерна для плоских колебаний свободных (неассоциированных) гидроксильных групп. Эти же группы характеризуются полосами с частотой  $3640\text{--}3600\text{ см}^{-1}$ . Вряд ли, однако, можно ожидать образования в ходе реакции значительных количеств свободных гидроксильных групп. Кроме того, в этих же интервалах лежат и частоты  $3626, 1242, 739\text{ см}^{-1}$ , относящиеся к колебаниям изогнутых молекул  $\text{HOCl}$  [12].

На рис. 4, б, в прослеживается появление полосы на частоте  $970\text{ см}^{-1}$ . Ряд исследователей [9] относит ее на счет присутствия радикала  $\text{ClO}^\bullet$ . Другие же авторы [9] считают, что долгоживущий радикал  $\text{ClO}^\bullet$  имеет слабую полосу поглощения на частоте  $844\text{ см}^{-1}$ . В этой же области наблюдали дублет  $995, 986\text{ см}^{-1}$  в ИК-спектре продуктов фотолиза смеси  $\text{Cl}_2\text{O}$  с озоном в аргоновой матрице [9]. Авторы отнесли эти полосы к димеру  $\text{Cl-O-O-Cl}$ . Точно такая же полоса наблюдается в ИК-спектре испаренного оксида хлора (I) (рис. 5).

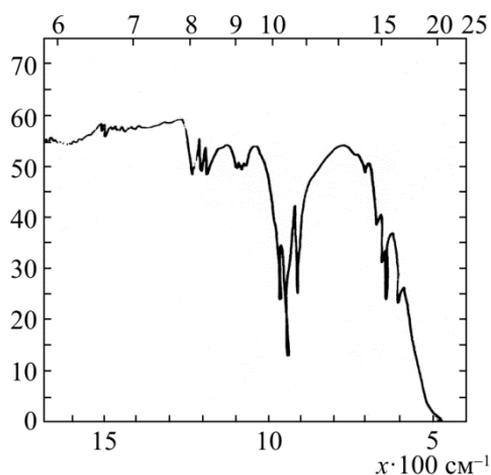


Рис. 5. ИК-спектр испаренного оксида хлора (I)

Таким образом, исходя из опытных и литературных данных, трудно прийти к однозначному выводу. Ясно одно, что наличие полосы на частоте  $970\text{ см}^{-1}$  указывает на появление в системе соединения со связью  $\text{Cl-O}$ . Мы склонны считать, что эта полоса принадлежит радикалу  $\text{ClO}^\bullet$ . Подводя предварительный итог, можно заключить, что полоса на частоте  $1380\text{ см}^{-1}$ , появляющаяся в ходе реакции, определена как полоса, принадлежащая парам воды [12]. Конденсированная вода дает полосы поглощения на частотах  $3400$  и  $1686\text{ см}^{-1}$ . На частотах  $3622$  и  $1220\text{ см}^{-1}$  поглощает хлорноватистая кислота  $\text{HOCl}$ , полоса на частоте  $970\text{ см}^{-1}$  обусловлена присутствием радикала  $\text{ClO}^\bullet$ .

С целью изучения механизма реакции методом ИК-спектрофотометрии снимали динамику изменения интенсивности характерных полос поглощения участников реакции. Поскольку при комнатной температуре взаимодействие хлорида водорода и оксида хлора (I) происходит практически мгновенно, опыты проводили в кювете, охлаждаемой жидким азотом до температуры  $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ . По результатам опыта (рис. 6), можно видеть, что при температуре  $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$  первые 7 с идет интенсивное образование гидроксилсодержащих соединений (кривая 2). Затем на изотерме образуется небольшое плато, появление которого говорит о достижении квазистационарного состояния, когда скорости образования и расходования гидроксилсодержащих продуктов равны. При этом кривая 1, которая, по нашему мнению, описывает поведение радикала  $\text{ClO}^{\bullet}$ , монотонно убывает. У кривой 3, которая характеризует изменение содержания  $\text{HCl}$  во времени, существует небольшой индукционный период, в течение которого концентрация  $\text{HCl}$  меняется слабо.

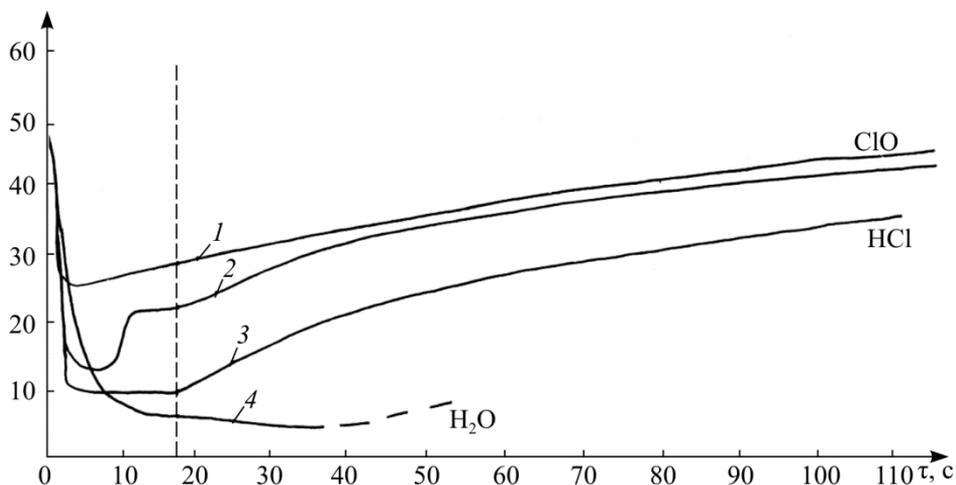
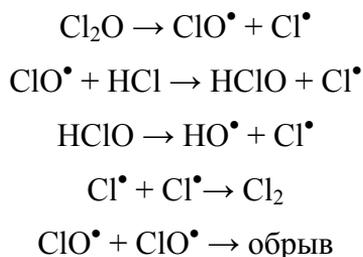


Рис. 6. Динамика изменения полос: 1 – частотой  $970\text{ см}^{-1}$  (радикал  $\text{ClO}^{\bullet}$ ); 2 – частотой  $1252\text{ см}^{-1}$  (свободные гидроксильные группы  $\text{OH}^{\bullet}$ ); 3 – частотой  $2926\text{ см}^{-1}$ ; 4 – частотой  $3400\text{ см}^{-1}$  (полоса конденсированной  $\text{H}_2\text{O}$ )

Исходя из приведенных экспериментальных данных можно утверждать, что механизм реакции состоит из двух этапов. На первом этапе происходит быстрое образование промежуточных соединений, вероятно,  $\text{HClO}$  и  $\text{ClO}^{\bullet}$ . На втором этапе происходит более медленная реакция взаимодействия этих промежуточных веществ с хлоридом во-

дорода с образованием конечных продуктов. Высокую скорость первого этапа можно объяснить его цепным механизмом.

Из кинетических измерений, подробные данные о которых будут сообщены отдельно, нами был получен первый порядок по хлориду водорода и порядок 0,5 по оксиду хлора (I). При некоторых допущениях найденным порядкам реакции удовлетворяет следующий возможный механизм:



Приведенный механизм предполагает образование в качестве промежуточного продукта радикалов  $\text{OH}^\bullet$ . В то же время можно предположить другой механизм, в той же мере удовлетворяющий найденным порядкам реакции, что говорит о целесообразности продолжения исследований в этом направлении.

### Список литературы

1. Разработка технологии утилизации абгазного хлорида водорода производства хлористого аллила / У.Ш. Рысаев, З.Г. Расулов, Ю.К. Дмитриев, А.З. Абдуллин, Д.У. Рысаев // Башкирский химический журнал. – 2006. – Т. 13, № 3. – С. 42–47.
2. Трегер Ю.А., Розанов В.Н. Получение низших олефинов из природного газа через синтез и пиролиз хлористого метила // Газохимия. – 2010. – № 12. – С. 44–50.
3. Каталитический пиролиз метилхлорида для получения этилена и пропилена / Ю.А. Трегер, В.Н. Розанов, С.А. Луньков, О.П. Мурашова, Г.С. Дасаева // Катализ в промышленности. – 2009. – № 2. – С. 3–4.
4. Пат. 2304136 Рос. Федерация, МПК С07С17/156. Способ получения 1,2-дихлор этана и устройство для его осуществления / Каммерхофер П., Мильке И., Эртль Х., Штайб Г. – Оpubл. 10.08.2007.
5. Пат. 2220000 Рос. Федерация, МПК С07С17/156. Катализатор, способ его получения и его применение в синтезе 1,2-дихлорэтана / Кармелло Д., Гарили М., Фатутто П., Каччиалуни Л. – Оpubл. 27.12.2003.
6. Пат. 2265006 Рос. Федерация, МПК С07С17/156. Способ конверсии этилена в винилхлорид и новые каталитические композиции, полезные для указанного способа / Джоунс М., Олкен М., Хикман Д. – Оpubл. 27.11.2005.

7. Пат. 2387479 Рос. Федерация, МПК С07С17/156. Каталитические композиции и процесс оксихлорирования / Крамер К., Кауфер Д. – Оpubл. 27.04.2010.

8. Павлова И.Н. Микросферические катализаторы для окислительного хлорирования этилена и дегидрирования изопентана: дис. ... канд. хим. наук: 02.00.15. – Уфа, 2005. – 119 с.

9. Скудаев В.И. Исследование системы окислитель – хлорид водорода – хлориды меди – восстановитель в расплаве хлорида цинка: дис. ... канд. хим. наук. – Свердловск, 1983. – 163 с.

10. Никитин И.В. Химия кислородных соединений галогенов – М.: Наука, 1986. – 104 с.

11. Галлак В.М., Белинская Н.И., Павлова Т.А. Хлорирование метана оксидом хлора // Журн. прикл. химии. – 1965. – Т. 38. – С. 1225.

12. Накамото К. Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений. – М.: Мир, 1966. – 411 с.

### References

1. Rysaev U.Sh. Rasulov Z.G., Dmitriev Iu.K., Abdullin A.Z., Rysaev D.U. Razrabotka tekhnologii utilizatsii abgaznogo khlorida vodoroda proizvodstva khloristogo allila [Development of a technology for utilization of abgas hydrogen chloride from the production of allyl chloride]. *Bashkirskii khimicheskii zhurnal*, 2006, vol. 13, no. 3, pp. 42-47.

2. Treger Iu.A., Rozanov V.N. Poluchenie nizshikh olefinov iz prirodnogo gaza cherez sintez i piroliz khloristogo metila [Preparation of lower olefins from natural gas through the synthesis and pyrolysis of methyl chloride]. *Gazokhimiia*, 2010, no. 12, pp.45-50.

3. Treger Iu.A., Rozanov V.N., Lun'kov S.A., Murashova O.P., Dasaeva G.S. Kataliticheskii piroliz metilkhlorida dlia polucheniia etilena i propilena [Catalytic pyrolysis of methyl chloride to produce ethylene and propylene]. *Kataliz v promyshlennosti*, 2009, no. 2, pp. 3-4.

4. Kammerhofer P., Mil'ke I., Ertl' Kh., Shtaib G. Sposob polucheniia 1,2-dikhlor etana i ustroistvo dlia ego osushchestvleniia [Method for the preparation of 1,2-dichloroethane and a device for its implementation]. Patent Rossiiskaia Federatsiia no. 2304136 (2007).

5. Karmello D., Garilli M., Fatutto P., Kachchialuni L. Katalizator, sposob ego polucheniia i ego primenie v sinteze 1,2-dikhloretana [The catalyst, the method for its preparation and its use in the synthesis of 1,2-dichloroethane]. Patent Rossiiskaia Federatsiia no. 2220000, (2003).

6. Dzhouns M., Olken M., Khikman D. Sposob konversii etilena v vinilkhlorid i novye kataliticheskie kompozitsii, poleznye dlia ukazannogo sposoba [A process for the conversion of ethylene to vinyl chloride and novel catalyst compositions useful for said process]. Patent Rossiiskaia Federatsiia no. 2265006, (2005).

7. Kramer K., Kaufer D. Kataliticheskie kompozitsii i protsess oksikhlorirovaniia [Catalytic compositions and oxychlorination process]. Patent Rossiiskaia Federatsiia no. 2387479. (2010).

8. Pavlova I.N. Mikrosfericheskie katalizatory dlia okislitel'nogo khlorirovaniia etilena i degidrirovaniia izopentana [Microspherical catalysts for the oxidative chlorination of ethylene and the dehydrogenation of isopentane]. Ph. D. thesis. Ufa, 2005, 119 p.

9. Skudaev V.I. Issledovanie sistemy okislitel' – khlorid vodoroda – khloridy medi – vosstanovitel' v rasplave khlorida tsinka [Investigation of the oxidizer – hydrogen chloride system – copper chloride – reducing agent in the melt of zinc chloride]. Ph. D. thesis. Sverdlovsk, 1983, 163 p.

10. Nikitin I.V. Khimiia kislorodnykh soedinenii galogenov [Chemistry of oxygen compounds of halogens]. Moscow, Nauka, 1986, 104 p.

11. Gallak V.M., Belinskaia N.I., Pavlova T.A. Khlorirovanie metana oksidom khloro [Chlorination of methane with chlorine oxide]. *Zhurnal prikladnoi khimii*, 1965, vol. 38, p. 1225.

12. Nakamoto K. Infrakrasnye spektry neorganicheskikh i koordinatsionnykh soedinenii [Infrared spectra of inorganic and coordination compounds]. Moscow, Mir, 1966, 411p.

Получено 25.07.2018

### **Об авторах**

**Скудаев Владимир Иванович** (Пермь, Россия) – кандидат технических наук, доцент кафедры химии и биотехнологии Пермского национального исследовательского политехнического университета (614990, г. Пермь, Комсомольский пр., 29).

**Соломонов Анатолий Борисович** (Пермь, Россия) – кандидат технических наук, доцент кафедры химии и биотехнологии Пермского национального исследовательского политехнического университета (614990, г. Пермь, Комсомольский пр., 29; e-mail: solomon1943@bk.ru).

### **About the authors**

**Vladimir I. Scudaev** (Perm, Russian Federation) – Ph.D in Technical Sciences, Associate Professor. Department of Chemistry and Biotechnology, Perm National Research Polytechnic University (29, Komsomolsky av., Perm, 614990).

**Anatoly B. Solomonov** (Perm, Russian Federation) – Ph.D in Technical Sciences, Associate Professor. Department of Chemistry and Biotechnology, Perm National Research Polytechnic University (29, Komsomolsky av., Perm, 614990, e-mail: solomon1943@bk.ru).

DOI: 10.15593/2224-9400/2018.3.09

УДК 661.832. + 66.012.22

**П.А. Уляшова, В.В. Вахрушев**Пермский национальный исследовательский  
политехнический университет, Пермь, Россия**ИЗУЧЕНИЕ ПЕНООБРАЗУЮЩЕЙ СПОСОБНОСТИ  
РАСТВОРОВ СОЛЯНОКИСЛОГО АМИНА  
И УСТОЙЧИВОСТИ ОБРАЗУЮЩИХСЯ ПЕН**

*Обогащение калийных руд методом пенной флотации осуществляется при участии флотационных реагентов. В качестве собирателя сильвина используют первичные алифатические амины. Образующаяся в процессе минерализованная пена должна быть устойчивой, плотной и подвижной. Получение пен может быть обусловлено действием нескольких источников пенообразования одновременно. Наиболее стойкая пена получается из растворов с концентрацией, немного большей или равной критической концентрации мицеллообразования (ККМ). При концентрациях ниже ККМ количество ПАВ недостаточно для образования устойчивых адсорбционных слоев. При концентрациях, больших ККМ, адсорбционные слои малоподвижны, хрупки и неустойчивы. С целью экономии собирателя желательнее, чтобы флотация происходила при возможно меньшей плотности покрытия молекулами поверхности частиц минерала. Однако в некоторых случаях необходима относительно высокая концентрация собирателя для образования полимолекулярных адсорбционных слоев. На основании этого важным моментом при флотационном обогащении сильвинитовых руд является получение пен, имеющих достаточную устойчивость.*

*В данной работе определены значения критической концентрации мицеллообразования для различных температур методом пластины Вильгельми, причем в интервале исследуемых концентраций были обнаружены две характерные точки:  $ККМ_1$  и  $ККМ_2$ . Установлено, что для растворов солянокислого амина значения первой и второй концентрации мицеллообразования равны 0,001 и 0,1 % (мас.) соответственно при температурах 38–69 °С.*

*Проведен анализ процессов пенообразования и устойчивости образующихся пен растворов солянокислого амина. Выявлено, что процесс пенообразования начинается у растворов с концентрацией, равной второй критической концентрации мицеллообразования. Показано, что максимально устойчивая пена образуется из растворов с концентрацией 0,8 % (мас.) при температуре 54 °С.*

**Ключевые слова:** *раствор солянокислого амина, пена, пенообразующая способность, устойчивость пены, критическая концентрация мицеллообразования.*

**P.A. Ulyashova, V.V. Vakhrushev**

Perm National Research Polytechnic University,  
Perm, Russian Federation

## **RESEARCH OF FOAMING CAPACITY OF AMINE HYDROCHLORIDE SOLUTION AND STABILITY OF FORMED FOAM**

*The beneficiation of potash ores by a froth flotation technique utilizing with the participation of flotation reagents. Primary aliphatic amines are used as the sylvinitic collector. The formed mineralized foam should be stable, dense and mobile. The production of foams can be caused by the action of several sources of foaming simultaneously. The most stable foam is produced from solutions with a concentration is equal to or slightly greater the critical micelle concentration (CMC). The amount of surfactants for the formation of stable adsorption layers is insufficient at concentrations below the CMC. Adsorption layers are inactive, fragile and unstable at concentrations greater than the CMC. In order to save the collector, it is desirable that the flotation occurs at the lowest possible density of coating by the molecules of the surface of the mineral particles. However, sometimes a relatively high concentration of the collector is necessary for the formation of polymolecular adsorption layers. On the basis of this, an important point in The beneficiation of sylvinitic ores is the production of foams having sufficient stability.*

*In this paper, the values of the critical micelle concentration were determined by Wilhelmy Plate Method at different temperatures, and two characteristic points were discovered in the concentration range under study:  $CMC_1$  and  $CMC_2$ . It was established that for the amine hydrochloride solution, the values of the first and second critical micelle concentrations are 0.001 and 0.1 % (mas.), respectively, at temperatures of 38-69 °C.*

*The analysis of foaming capacity and stability of amine hydrochloride solution is carried out. It was found that the process of foaming capacity begins in solutions with a concentration is equal to the second critical micelle concentration. It is shown that the maximum stable foam is formed from solutions with a concentration of 0.8 % (mass.) at a temperature of 54 °C.*

**Keywords:** *amine hydrochloride solution, foam, foaming capability, foam stability, critical micelle concentration.*

Флотационное обогащение калийных солей, так же как и других руд, осуществляется при участии флотационных реагентов. В промышленных масштабах получение хлорида калия осуществляют пенной флотацией. Закономерности, которыми характеризуется процесс образования пены, существенно зависят от условий проведения конкретного технологического процесса или эксперимента. Согласно литературным данным на процесс пенообразования и устойчивости образующихся пен влияет строение молекул и концентрация поверхностно-активных веществ (ПАВ), температура, значение pH среды, а также поверхностное натяжение [1, 2]. Перерасход флотационных реагентов

может приводить к увеличению себестоимости продукции, а в ряде случаев негативно сказывается на самом производственном процессе. Поэтому важной задачей является определение оптимального расхода флотационных реагентов на каждой производственной стадии, в частности на стадии сильвиновой флотации.

Целью данной работы является изучение процесса пенообразования и устойчивости пен растворов солянокислого амина. Объектом исследований были растворы солянокислого амина (СК-амин), максимальная концентрация которых составляла 1 % (мас.).

Известно, что наиболее стойкая пена образуется из растворов с концентрацией, немного большей или равной критической концентрации мицеллообразования (ККМ) [3, 4]. При концентрациях ниже ККМ количество ПАВ недостаточно для образования устойчивых адсорбционных слоев. При концентрациях, больших ККМ, адсорбционные слои малоподвижны, хрупки и неустойчивы [5–7]. Поскольку для растворов ионогенных ПАВ существует тенденция смещения ККМ при увеличении температуры [10], то важной задачей являлось определение данной точки для СК-амин в интервале температур 27–69 °С. Наиболее часто в исследовательской практике для определения ККМ используются зависимости мутности растворов, поверхностного натяжения, электрической проводимости, коэффициента преломления света и вязкости от общей концентрации растворов [11]. В данной работе значение ККМ определяли по изменению поверхностного натяжения растворов СК-амин методом пластины Вильгельми с помощью процессорного тензиометра К100 немецкой фирмы Kruss. Поверхностное натяжение рассчитывается на основании измеряемой силы ( $F$ ), длины смачиваемой поверхности ( $L$ ) и краевого угла смачивания ( $\theta$ ; для стандартной пластины  $\theta=0^\circ$ ) по формуле

$$\sigma = \frac{F}{L \cdot \cos \theta}. \quad (1)$$

Величину ККМ определяли по точке излома на кривой в координатах  $\sigma - \ln C$  [12]. В результате проведенных экспериментов были получены две характерные точки: первая критическая концентрация мицеллообразования (ККМ<sub>1</sub>) и вторая критическая концентрация мицеллообразования (ККМ<sub>2</sub>). Полученные результаты представлены в табл. 1.

По данным табл. 1 видно, что для растворов СК-амин первая критическая концентрация мицеллообразования в исследованном температурном интервале имеет постоянное значение – 0,001 % (мас.).

В свою очередь увеличение температуры от 27 до 38 °С приводит к смещению ККМ<sub>2</sub> с 0,05 до 0,1 % (мас.). Дальнейшее увеличение температуры до 69 °С не приводит к смещению второй критической концентрации мицеллообразования. Таким образом, оценку пенообразующей способности растворов СК-амина и устойчивость образующихся пен необходимо проводить для растворов с концентрацией не менее 0,001 % (мас.).

Таблица 1

Влияние температуры на величины ККМ<sub>1</sub> и ККМ<sub>2</sub> для СК-амина

Температура, °С	Концентрация СК-амина, % (мас.)	
	ККМ <sub>1</sub>	ККМ <sub>2</sub>
27	0,001	0,05
38	0,001	0,1
54	0,001	0,1
69	0,001	0,1

Создание и анализ образующихся пен из растворов СК-амина осуществляли методом продувания с помощью динамического анализатора пены DFA100 немецкой фирмы Ktuss, схематично представленного на рис. 1.

Стекланный термостатируемый цилиндр в DFA100 располагается между источником света и фотодетектором. Жидкая и газовая фазы пропускают свет; точки раздела фаз жидкость–пена и пена–воздух фиксируются по изменению интенсивности светового потока.

Перед проведением анализа при помощи расходомера (4) устанавливали требуемый расход воздуха (0,5 л/мин). Далее от раствора СК-амина шприцом отбирали пробу объемом 20 мл и помещали в термостатируемый измерительный

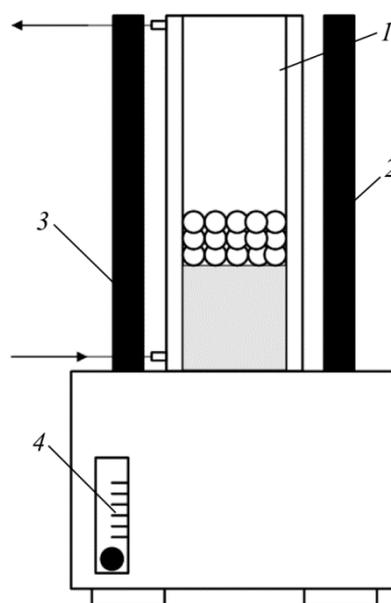


Рис. 1. Анализатор пен:  
1 – измерительный цилиндр с рубашкой; 2 – светодиоды;  
3 – датчик света; 4 – расходомер газа

цилиндр (1). Пропускание воздуха через жидкость осуществляли в течение 10 с. На протяжении всего анализа через измерительный цилиндр от светодиодов (2) пропускается свет, полученные результаты измерений считываются с датчика света (3).

Склонность вещества к пенообразованию напрямую коррелируется с максимальным значением общего объема образующейся пены. Результаты пенообразующей способности растворов СК-аминa представлены на рис. 2. Данные по пенообразованию представлены для растворов с концентрацией 0,1 % (мас.), соответствующей ККМ<sub>2</sub>, и выше, поскольку при более низких концентрациях растворов солянокислого амина пенообразования не происходило.

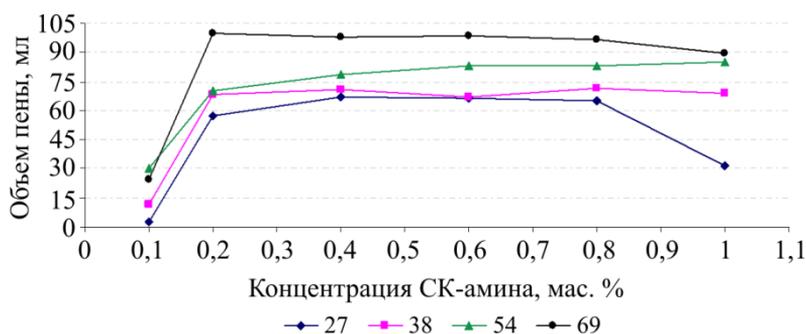


Рис. 2. Влияние концентрации растворов СК-аминa на объем образующейся пены при различных температурах

Проиллюстрированные зависимости (см. рис. 2) показывают, что при увеличении концентрации СК-аминa от 0,1 до 0,2 % (мас.) наблюдается скачок образования пены для всех исследованных температур. Далее до концентрации 0,8 % (мас.) уровень пены остается примерно одинаковым, затем наблюдается небольшой спад. Исключение составляет кривая для температуры 54 °C, где наблюдается повышение пенообразующей способности на всем интервале увеличения концентрации растворов СК-аминa. Максимальная пенообразующая способность получена для раствора с концентрацией 0,2 % (мас.) при температуре 69 °C.

Стоит отметить, что максимальный объем пены может не коррелировать с устойчивостью образовавшейся пены [5, 13]. Поэтому проведена оценка устойчивости образующихся пен, в качестве показателя устойчивости было выбрано время полураспада. Полученные результаты представлены в табл. 2 и на рис. 3.

Таблица 2

Влияние концентрации раствора СК-амина и температуры на время полураспада пены

Концентрация, % (мас.)	Время полураспада пены, с, при температуре			
	27 °С	38 °С	54 °С	69 °С
0,1	6,6	45,4	38,8	27,5
0,2	30,6	46,5	352,6	55,8
0,4	86,9	197,5	526,5	54,0
0,6	160,0	260,5	634,0	64,8
0,8	59,2	373,5	1322,0	58,2
1,0	67,6	607,5	1092,0	64,0

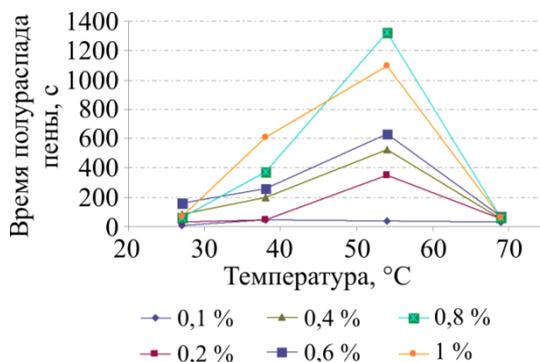


Рис. 3. Влияние температуры на время полураспада пен, полученных из растворов СК-амина различной концентрации

По данным табл. 2 и рис. 3 можно видеть, что максимальная устойчивость пен СК-амина получена при концентрации 0,8 % (мас.) и температуре 54 °С. В этих условиях время полураспада пены составило 1322 с. Установлено, что кривые полураспада имеют экстремальный характер с максимумом при температуре 54 °С для диапазона концентраций 0,2–1,0 % (мас.), что не противоречит известным литературным данным [14, 15]. Это объясняется тем, что при повышении температуры до 54 °С увеличивается растворимость СК-амина, повышается давление внутри пузырька, наблюдается снижение поверхностного натяжения [13, 16]. Уменьшение устойчивости пены при нагреве является следствием снижения вязкости раствора ПАВ и возрастания скорости истечения жидкости из пленок пены. Действие этих факторов усиливается одновременным испарением дисперсионной среды и обезвоживанием пленок пены.

Таким образом, в данной работе было рассмотрено влияние температуры в интервале 27–69 °С и концентрации растворов солянокислого амина от 0,0005 до 1,0 % (мас.) на величину поверхностного на-

тяжения с целью определения критической концентрации мицеллообразования. По результатам проведенных исследований были обнаружены две характерные точки ККМ. Установлено, что ККМ<sub>1</sub> в исследованном интервале температур имеет постоянное значение 0,001 % (мас.), в свою очередь увеличение температуры от 27 до 38 °С приводит к смещению ККМ<sub>2</sub> с 0,05 до 0,1 % (мас.).

Проведен анализ пенообразующей способности растворов СК-амина и устойчивости образующейся пены в интервале 0,1–1,0 % (мас.). Установлено, что процесс пенообразования растворов СК-амина начинается при достижении ККМ<sub>2</sub>, а максимальная пенообразующая способность получена для раствора с концентрацией 0,2 % (мас.) при температуре 69 °С. Определено, что кривые полураспада имеют экстремальный характер с максимумом при температуре 54 °С для диапазона концентраций 0,2–1,0 % (мас.). Максимальная устойчивость пен СК-амина получена при концентрации 0,8 % (мас.) и температуре 54 °С.

#### Список литературы

1. Кругляков П.М., Ексерова Д.Р. Пена и пенные пленки. – М.: Химия, 1990. – 432 с.
2. Штюпель Г. Синтетические моющие и очищающие средства: пер. с нем. – М., 1960. – 672 с.
3. Кругляков П.М., Кузнецова Л.Я. Закономерности адсорбционного концентрирования поверхностно-активных веществ в пене с высоким капиллярным давлением в каналах Плато–Гиббса // Коллоидный журнал. – 1972. – Т. 34, № 2. – С. 297–301.
4. Patel P.D., Russel W.B. An experimental study of aqueous suspension ... // Colloids and Surf. – 1988. – Vol. 31. – P. 355–383.
5. Тихомиров В.К. Пены. Теория и практика их получения и разрушения. – 2-е изд., перераб. – М.: Химия, 1983. – 264 с.
6. Абрамов А.А. Флотационные методы обогащения. – М.: Недра, 1984. – 383 с.
7. Фролов Ю.Г. Курс коллоидной химии (Поверхностные явления и дисперсные системы): учеб. для вузов. – М.: Химия, 1982. – 400 с.
8. Шубов Л.Я., Иванков С.И., Щеглова Н.К. Флотационные реагенты в процессах обогащения минерального сырья: справ.: в 2 кн. / под ред. Л.В. Кондратьевой. – М.: Недра, 1990. – Кн. 1. – 400 с.
9. Овчаренко Ф.Д., Вдовенко Н.В., Морару В.Н. Влияние природы поверхностно-активных веществ на коллоидно-химические свойства дисперсных минералов // Физико-химические основы применения поверхностно-активных веществ. – Ташкент: ФАН, 1977. – С. 69–93.

10. Воюцкий С.С. Курс коллоидной химии. – 2-е изд., перераб. и доп. – М.: Химия, 1976. – 512 с.
11. Гельфман М.И., Ковалевич О.В., Юстратов В.П. Коллоидная химия. – 5-е изд., стер. – СПб.: Лань, 2010. – 336 с.
12. Мицеллообразование // Химическая энциклопедия. – Т. 2. – М.: Большая Российская энциклопедия, 1992. – С. 95–96.
13. Ерчиковский Г.О. Образование флотационной пены. – М.: ГОНТИ, 1939. – 168 с.
14. Влияние больших концентраций ПАВ на свойства полимерной пены / П.М. Кругляков, В.Д. Мальков, В.Н. Хаскова. – Черкассы, 1986. – 35 с.
15. Пустовалов Н.Н., Пушкарев В.В., Березюк В.Г. Пенообразования в растворах алкилсульфатов натрия // Коллоидный журнал. – 1974. – Т. 36, № 1. – С. 171–173.
16. Казаков М.В. Исследование пенообразующей способности поверхностно-активных веществ: автореф. дис. ... канд. хим. наук / Моск. хим.-технол. ин-т. – М., 1969. – 20 с.

#### Reference

1. Krugliakov P.M., Ekserova D.R. Pena i pennyie plenki [The foam and foam films]. Moscow, Khimiia, 1990, 432 p.
2. Shtiupeľ G., Sinteticheskie moiushchie i ochishchaiushchie sredstva [Synthetic detergents and cleaning agents], Moscow, 1960, 672 p.
3. Krugliakov P.M. Zakonomernosti adsorbtsionnogo kontsentrirvaniia poverkhnostno-aktivnykh veshchestv v pene s vysokim kapilliarnym davleniem v kanalakh Plato-Gibbsa [Regularities of adsorption concentration of surface-active substances in foam with high capillary pressure in Plato-Gibbs channels]. *Colloid Journal*, 1972, vol. 34, no. 2, pp. 297-301.
4. Patel P.D., Russel W.B. *Colloids and Surf*, 1988, vol. 31, pp. 355-383.
5. Tikhomirov V.K. Peny. Teoriia i praktika ikh polucheniia i razrusheniia [Foam. Theory and practice of their production and destruction]. Moscow, Khimiia, 1975, 264 p.
6. Abramov A.A. Flotatsionnie metody obogascheniia [Flotation beneficiation methods]. Moscow, Nedra, 1984, 383 p.
7. Frolov Iu.G. Kurs kolloidnoi khimii (Poverkhnostnye iavleniia i dispersnye sistemy) [Course of colloid chemistry (Surface phenomena and disperse systems)]. Moscow, Khimiia, 1982, 400 p.
8. Shubov L.Ia., Ivankov S.I., Shcheglova N.K. Flotatsionnye reagenty v protsessakh obogashcheniia mineral'nogo syr'ia [Flotation reagents in the process of mineral processing], Moscow, Nedra, 1990, Book 1, 400 p.
9. Ovcharenko F.D., Vdovenko N.V., Moraru V.N. Vliianie prirody poverkhnostno-aktivnykh veshchestv na kolloidno-himicheskie svoystva dispersnykh mineralov [Influence of the nature of surface-active substances on the colloid-chemical properties of dispersed minerals]. *Fiziko-himicheskie osnovy primeneniia poverkhnostno-aktivnykh veshchestv*. Tashkent, FAN, 1977.
10. Voiutskii S.S. Kurs kolloidnoi khimii [Colloid chemistry course]. 2<sup>nd</sup> ed. Moscow, Khimiia, 1976, 512 p.

11. Gelfman M.I., Kovalevich O.V., Yustratov V. P. *Kolloidnaia khimiia* [Colloid chemistry]. Saint Petersburg, Lan, 2010, 336 p.

12. Mitselloobrazovanie [Micelle formation]. *Khimicheskaiia entsiklopediia*. Vol. 2. Moscow, Bol'shaia Rossiiskaia entsiklopediia, 1992, 673 p.

13. Erchikovskii G.O. *Obrazovanie flotatsionnoi peny* [Formation of flotation foam], Moscow, Gosudarstvennoe obedinennoe nauchno-tekhnicheskoe izdatelstvo, 1939, p. 168.

14. Krugliakov P.M., Mal'kov V.D., Khaskova V.N. *Vliianie bol'shikh kontsentratsii PAV na svoistva polimernoi peny* [The effect of high surfactant concentrations on the properties of polymer foam]. Cherkassy, 1986, 35 p.

15. Pustovalov N.N., Pushkarev V.V., Berezyuk V.G. *Colloid Journal*, 1974, vol. 36, no. 1, pp. 171-173.

16. Kazakov M. V. *Issledovanie penoobrazuiushchei sposobnosti poverkhnostno-aktivnykh veshchestv* [Investigation of the foaming ability of surfactants.]. Ph. D. thesis, Moscow, Vserossiyskiy nauchno-issledovatel'skiy institut protivopozharnoy oborony, 1969.

Получено 05.07.2018

### Об авторах

**Уляшова Полина Александровна** (Пермь, Россия) – магистрант кафедры химических технологий Пермского национального исследовательского политехнического университета (614990, г. Пермь, Комсомольский пр., 29, e-mail: ul.polina.a@gmail.com).

**Вахрушев Вячеслав Валерьевич** (Пермь, Россия) – кандидат технических наук, научный сотрудник кафедры химических технологий Пермского национального исследовательского политехнического университета (614990, г. Пермь, Комсомольский пр., 29, e-mail: vahvv@rambler.ru).

### About the authors

**Polina A. Ulyashova** (Perm, Russian Federation) – Undergraduate Student, Department of Chemical technologies, Perm National Research Polytechnic University (29, Komsomolsky av., Perm, 614990, e-mail: ul.polina.a@gmail.com).

**Vyacheslav V. Vakhrushev** (Perm, Russian Federation) – Ph.D. in Technical sciences, Researcher, Department of Chemical technologies, Perm National Research Polytechnic University (29, Komsomolsky av., Perm, 614990, e-mail: vahvv@rambler.ru).

DOI: 10.15593/2224-9400/2018.3.10

УДК 544.33

**Я.О. Шабловский**Гомельский государственный технический университет,  
Гомель, Белоруссия**ЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ И МАГНИТНАЯ АКТИВАЦИЯ  
КОНДЕНСИРОВАННЫХ КОМПОНЕНТОВ  
РЕАКЦИОННЫХ СМЕСЕЙ**

*Электрические и магнитные воздействия на вещество традиционно рассматриваются в свете их влияния на ионы и диполи. Между тем круг химических явлений, индуцируемых электрическими и магнитными полями, намного шире. В частности, практика доказывает высокую активационную эффективность электромагнитных воздействий на реакционные смеси с конденсированными компонентами.*

*Традиционный способ осуществления электромагнитной активации – воздействие на реакционную смесь высокочастотным электромагнитным полем – имеет принципиальные недостатки, не позволяющие эффективно использовать его в технологической практике. В связи с этим предлагается использовать для активации реагентов электрокалорический и магнитокалорический эффекты.*

*В настоящей работе выполнен термодинамический анализ индуцированного калорического отклика конденсированных компонентов реакционных смесей на воздействие электрического и магнитного поля. Определены количественные характеристики электрокалорического и магнитокалорического эффектов. Показано, что электрокалорический эффект и магнитокалорический эффект – явления универсальные и притом инвертируемые: они, во-первых, возможны в любой среде, во-вторых, могут использоваться как для активирования реагентов, так и для их дезактивирования.*

*Получены аналитические выражения для электроиндуцированных и магнитоиндуцированных приращений температуры конденсированной фазы. Показано, что интенсивность проявления этих температурных эффектов в веществе определяется не только его собственными характеристиками, но и иными факторами, которые поддаются варьированию в широких пределах. Для технологической практики наиболее существенно то, что индуцированные приращения температуры пропорциональны скорости изменения интенсивности внешнего поля, так что обращение направления изменения интенсивности поля вызывает обращение знака соответствующего приращения температуры.*

**Ключевые слова:** *реакционная смесь, конденсированная фаза, реакционная способность, активация реагента, нетермическая активация, электрокалорический эффект, магнитокалорический эффект.*

Ya.O. Shablovsky

Gomel State Technical University, Gomel, Republic of Belarus

## ELECTRIC AND MAGNETIC ACTIVATION OF CONDENSED COMPONENTS IN REACTION MIXTURES

*Traditionally electric and magnetic effects on substances are considered from the viewpoint of their affecting ions and dipoles. The scope of chemical phenomena in electric and magnetic fields is much wider. Namely, practice has proved high activation efficiency of electromagnetic fields applied to reaction mixtures with condensed components.*

*The usual way of electromagnetic activation via high-frequency electromagnetic processing the reaction mixture has some flaws making it ineffective for technological practice. Activating reagents by means of electrocaloric and magnetocaloric effects is suggested.*

*The paper deals with the induced caloric response of condensed reagents to electric and magnetic fields. To describe this response we determined qualitative characteristics of electrocaloric and magnetocaloric effects. It is shown that both electrocaloric and magnetocaloric effect are universal and inversible. On the one hand, they can be observed in any medium, on the other hand, they can be used either for activating reagents or for disactivating reagents.*

*Analytical expressions for electroinduced and magnetoinduced changes in the temperature of a condensed component. It is shown that the intensity of these thermal effects is subject to external factors that can be easily varied. Of primary importance is the fact that induced temperature changes are proportional to the velocity of the field so that the reversion of the field intensity change inverts the sign of the corresponding temperature change.*

**Keywords:** *reaction mixture, condensed phase, reactivity, reagent activation, non-thermal activation, electrocaloric effect, magnetocaloric effect.*

Воздействие электромагнитного поля на реакцию смесь способно заметно ускорить реакцию, а также существенно упростить ее осуществление. С конца прошлого века эти возможности реализует микроволновая химия [1], прогресс которой имеет не только практическое, но и методологическое значение. В самом деле успехи в применении коротковолновых электромагнитных воздействий на реакционные смеси доказали принципиальную возможность нетермической активации химических реакций, сопоставимой по своей эффективности с термической активацией [2].

Существенно, что для достижения активационного эффекта используют именно коротковолновое электромагнитное воздействие, т.е. поле весьма высокой частоты (СВЧ-диапазон). Из-за этого электромагнитная активация проводится только в лабораторных условиях [3]. В технологической практике высокочастотную электромагнитную обработку реакционных смесей, как правило, не производят по двум при-

чинам. Во-первых, интенсивному СВЧ-облучению нельзя подвергать металлические компоненты реакционных смесей. Во-вторых, высокочастотное электромагнитное поле очень быстро затухает по мере проникновения в конденсированную среду, поэтому объем загрузки микроволнового реактора редко превышает 5 мл [4].

Эти затруднения можно обойти, используя электрокалорический и магнитокалорический эффекты в квазистатических (апериодических) и низкочастотных полях.

Изначально эти эффекты были теоретически предсказаны [5, 6] для кристаллов, структура которых способна к спонтанному электрическому либо магнитному упорядочению, т.е. для сегнетоэлектриков и ферромагнетиков. По этой причине большинство авторов придерживается убеждения, что электрокалорический эффект (ЭКЭ) возможен только в сегнетоэлектриках, а магнитокалорический эффект (МКЭ) – только в ферромагнетиках (см., например, [7–9]). Среди технологически значимых реагентов ферромагнитны только соединения железа, кобальта и никеля, а сегнетоэлектрики вообще не встречаются, поэтому до настоящего времени ЭКЭ и МКЭ не привлекали внимания исследователей. Между тем в действительности ЭКЭ и МКЭ – явления универсальные и притом инвертируемые: они, во-первых, возможны в любой среде, во-вторых, могут использоваться как для активирования реагентов, так и для их дезактивирования. Далее в данной статье мы докажем это.

**Термодинамический анализ индуцированных калорических эффектов.** Количественной характеристикой ЭКЭ является электрокалорический коэффициент  $\Xi_e = (\partial T / \partial E)_S$ , где  $T$  – температура,  $E$  – напряженность электрического поля,  $S$  – молярная энтропия. Количественной характеристикой МКЭ является магнитокалорический коэффициент  $\Xi_m = (\partial T / \partial h)_S$ , где  $h$  – напряженность магнитного поля.

Следуя [5, 6], ЭКЭ обычно рассматривают как эффект, обратный пирозлектрическому эффекту, а МКЭ – как эффект, обратный пиромагнитному эффекту. Между тем в соответствии с общими дифференциальными соотношениями термодинамики [10] имеет место равенство

$$\left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_E = \left( \frac{\partial S}{\partial E} \right)_T = - \frac{\Xi_e C_E}{T},$$

где  $C_E$  – молярная теплоемкость при постоянном электрическом поле. Величина  $P$  в этом равенстве есть полная электрическая поляризация

вещества, включающая не только спонтанную (пироэлектрическую) поляризацию, характерную только для сегнетоэлектриков, но и индуцированную поляризацию, создаваемую внешним электрическим полем в любой среде. Поскольку спонтанная поляризация определяется температурой вещества, а индуцированная поляризация – напряженностью приложенного электрического поля, ЭКЭ вовсе не является эффектом, обратным пироэффекту. Другими словами, возможность наблюдения ЭКЭ не ограничивается пироэлектрическими (сегнетоэлектрическими) веществами. Аналогичный ход рассуждений позволяет убедиться, что возможность наблюдения МКЭ не ограничивается ферромагнитными веществами.

Из общих термодинамических соотношений

$$\Xi_e = - \left( \frac{\partial S}{\partial E} \right)_T \frac{T}{C_E}, \quad \Xi_m = - \left( \frac{\partial S}{\partial h} \right)_T \frac{T}{C_h}, \quad (1)$$

где  $C_h$  – молярная теплоемкость при постоянной напряженности магнитного поля, следует, что для количественного описания электрокалорического и магнитокалорического эффектов необходимо получить аналитическое выражение для молярной энтропии вещества, помещенного в электрическое или магнитное поле. Принято считать, что стандартную заготовку решения такой термодинамической задачи можно найти в любом учебнике по термодинамике или электромагнетизму (например, [11, 12]).

Однако упомянутый стандартный подход, предложенный Гуггенгеймом [13], неизменно излагают и используют не только без указания первоисточника, но и без учета тех ограничений, которые накладывает лежащая в его основе концепция электрической и магнитной индукции. Ее формальное применение к квазистатическим и низкочастотным полям приводит к грубым ошибкам, причем не только количественным, но и качественным\*. Поэтому в следующем разделе мы дадим термодинамическое описание квазистатических и низкочастотных полей, не использующее эту концепцию.

**Термодинамическое описание квазистатических и низкочастотных полей.** Полагаем, что электростатическое поле  $E$  создается свободными электрическими зарядами, распределенными в пространстве с объемной плотностью  $\rho_0$ :

---

\* Детальное обсуждение этого вопроса см. в работах [14, 15].

$$\nabla \mathbf{E} = 4\pi\rho_0. \quad (2)$$

При воздействии поля  $\mathbf{E}$  на диэлектрик часть энергии поля затрачивается на электрическую поляризацию диэлектрика, количественной характеристикой которой является электрический момент  $\mathbf{P}$  единицы объема вещества. Электрический потенциал  $\phi$  совокупности связанных зарядов поляризованного диэлектрика объемом  $\nu$  выражается равенством [16]

$$\phi = \int_{\nu} \frac{\mathbf{P}\mathbf{r}}{r^3} d\nu,$$

где  $\mathbf{r}$  – радиус-вектор. Поскольку

$$\frac{\mathbf{P}\mathbf{r}}{r^3} = \mathbf{P}\nabla\left(\frac{1}{r}\right) = \nabla\left(\frac{\mathbf{P}}{r}\right) - \frac{\nabla\mathbf{P}}{r},$$

имеем

$$\phi = \int_{\nu} \nabla\left(\frac{\mathbf{P}}{r}\right) d\nu - \int_{\nu} \frac{\nabla\mathbf{P}}{r} d\nu = \int_{\Omega} \frac{P_n}{r} d\Omega - \int_{\nu} \frac{\nabla\mathbf{P}}{r} d\nu, \quad (3)$$

где  $\Omega$  – замкнутая поверхность, ограничивающая объем  $\nu$ ;  $P_n$  – составляющая вектора  $\mathbf{P}$  в точках поверхности  $\Omega$ , определяемая в направлении нормали к этой поверхности. По своей математической структуре выражение (3) идентично вытекающему из уравнения Пуассона общему выражению

$$\phi = \int_{\Omega} \frac{\sigma}{r} d\Omega + \int_{\nu} \frac{\zeta + \rho_0}{r} d\nu \quad (4)$$

для результирующего потенциала  $\phi$  электростатического поля, создаваемого свободными электрическими зарядами [уравнение (2)], двумерной системой зарядов, распределенных на поверхности  $\Omega$  с плотностью  $\sigma$ , и трехмерной системой связанных зарядов, распределенных в объеме  $\nu$  с плотностью  $\zeta$ . Однако поверхностные заряды могут стабильно сохраняться только на границе с вакуумом, тогда как в любой реальной среде неизбежно достигается термодинамически равновесное состояние  $\sigma = 0$ . Следовательно,  $P_n = 0$ ;  $\zeta = -\nabla\mathbf{P}$ . Тогда из (2)–(4) вытекает, что напряженность электрического поля в объеме диэлектрика определяется вектором

$$\mathbf{E} = \mathbf{E} - 4\pi\mathbf{P}, \quad (5)$$

который удовлетворяет уравнениям

$$\nabla \mathbf{E} = 4\pi\rho, \quad (6)$$

$$\mathbf{E} = \frac{E}{\varepsilon}, \quad (7)$$

где  $\rho = \zeta + \rho_0$ ;  $\varepsilon$  – диэлектрическая проницаемость.

Энергия электростатического поля есть энергия взаимодействия зарядов, создающих это поле. Поэтому энергия электростатического поля  $\mathbf{E}$  в свободном пространстве объемом  $\nu$  равна

$$U_e = \frac{1}{2} \int_{\nu} \varphi \rho_0 d\nu. \quad (8)$$

Воспользовавшись универсальным соотношением  $\mathbf{E} = -\nabla\varphi$ , уравнением Пуассона и известной из векторного анализа теоремой Грина, нетрудно получить следующее равенство:

$$\int_{\nu} [-4\pi\varphi \rho_0 + E^2] d\nu = \int_{\Omega} \left[ \varphi \frac{\partial\varphi}{\partial\ell} \right] d\Omega, \quad (9)$$

где  $\ell$  – нормаль к поверхности  $\Omega$ . С помощью известных приемов [16] можно показать, что поверхностный интеграл в правой части этого равенства пропорционален плотности двумерного заряда на поверхности  $\Omega$ . Исходное соотношение (2) подразумевает отсутствие такого заряда, поэтому из (8) и (9) следует, что при наличии электростатического поля  $\mathbf{E}$  в объеме  $\nu$  свободного пространства сосредоточена энергия

$$U_e(E) = \frac{1}{8\pi} \int_{\nu} E^2 d\nu.$$

При внесении в поле  $\mathbf{E}$  диэлектрика пространственное распределение напряженности в его объеме определится соотношениями (5) и (6). Это означает, что в формулах (8) и (9) величину  $\rho_0$  следует заменить на  $\rho$ , а вектор  $\mathbf{E}$  должен быть заменен вектором  $\mathbf{E}$ . Благодаря тому, что эти замены суть аддитивные переопределения соответствующих величин, итоговое выражение для энергии электростатического поля в диэлектрике будет иметь вид, аналогичный вышеприведенному:

$$U_e(\mathbf{E}) = \frac{1}{8\pi} \int_{\nu} \mathbf{E}^2 d\nu.$$

Энергетическое состояние, характеризуемое этой величиной, возникает при электрической поляризации диэлектрика, т.е. при смещениях его связанных зарядов под действием поля  $\mathbf{E}$ . Следовательно, в результате воздействия электростатического поля внутренняя энергия  $U$  диэлектрика получает приращение («работа поляризации»)

$$\Delta_e U = U_e(\mathbf{E}) - U_e(\mathbf{E}_0).$$

С учетом (7) для 1 моль однородного диэлектрика будем иметь

$$\Delta_e U = VLE^2, \tag{10}$$

где

$$L = \frac{\varepsilon^2 - 1}{8\pi\varepsilon^2}, \tag{11}$$

$V$  – молярный объем.

Магнитное поле, в отличие от электрического, создается только движущимися зарядами, т.е. электрическими токами. Согласно общепринятым представлениям, воздействие магнитного поля на вещество заключается в упорядочении молекулярных токов – движений заряда внутри ионов и молекул. Результатом такого упорядочения является намагничивание вещества, создаваемое суперпозицией его молекулярных токов.

Намагничивание характеризуется вектором намагничивания  $\mathcal{M}$  – магнитным моментом единицы объема. По формальным признакам такой вектор аналогичен вектору поляризации  $\mathbf{P}$ , однако эта аналогия – неполная. В отличие от электрической поляризации, намагничивание не сопровождается совершением работы. Поэтому термодинамический результат воздействия магнитного поля на вещество будет определяться величиной потенциальной функции системы молекулярных токов в магнитном поле.

Для произвольной системы токов такая функция выражается равенством [16]

$$U_m = -\frac{1}{8\pi} \int_{\nu} \mathcal{A} \mathbf{j} d\nu, \tag{12}$$

где  $\mathbf{j}$  – вектор плотности тока. Чтобы найти векторный потенциал поля молекулярных токов  $\mathcal{A} = \int_{\nu} \frac{[\mathcal{M} \times \mathbf{r}]}{r^3} d\nu$ , воспользуемся тем, что

$$\frac{[\mathcal{M} \times \mathbf{r}]}{r^3} = -[\mathcal{M} \times \nabla r^{-1}] = [\nabla \times (r^{-1} \mathcal{M})] - r^{-1}[\nabla \times \mathcal{M}],$$

$$\mathfrak{I} \equiv \int_{\mathfrak{v}} [\nabla \times (r^{-1} \mathcal{M})] d\mathfrak{v} = \int_{\Omega} \frac{[\ell \times \mathcal{M}]}{r} d\Omega. \quad (13)$$

Рассечем трехмерную область объема  $\mathfrak{v}$  на плоскопараллельные слои, перпендикулярные координатной оси  $OX$ , тем самым заменив в выражении для вспомогательной величины  $\mathfrak{I}$  интегрирование по поверхности  $\Omega$  интегрированием по боковым поверхностям этих слоев. Без ограничения общности можно считать, что вектор  $\mathcal{M}$  сонаправлен координатной оси  $OZ$ . Тогда в выражениях для компонент вектора  $\mathcal{N} = [\ell \times \mathcal{M}]$  будем иметь  $\ell_x = 0$ ,  $\mathcal{M}_x = \mathcal{M}_y = 0$ , вследствие чего  $\mathcal{N}_y = \mathcal{N}_z = 0$ .

В предельном случае бесконечно тонких плоскопараллельных слоев интегрирование по боковой поверхности слоя сведется к циркуляции вектора  $r^{-1} \mathcal{N}$  по соответствующему замкнутому контуру. По теореме Стокса такая циркуляция равна потоку ротора этого вектора через поверхность, опирающуюся на контур. Непосредственное вычисление позволяет убедиться, что указанный поток тождественно равен нулю, т.е.  $\mathfrak{I} \equiv 0$ . Тогда с учетом (13) будем иметь

$$\mathcal{A} = - \int_{\mathfrak{v}} \frac{[\nabla \times \mathcal{M}]}{r} d\mathfrak{v}.$$

В общем случае векторный потенциал произвольной системы токов определяется равенством

$$\mathcal{A} = \frac{1}{4\pi} \int_{\mathfrak{v}} \frac{\mathbf{j}}{r} d\mathfrak{v},$$

следовательно, вектор плотности молекулярных токов

$$\mathbf{j} = -4\pi [\nabla \times \mathcal{M}]. \quad (14)$$

С учетом (14) выражение (12) приобретает вид

$$U_m = \frac{1}{2} \int_{\mathfrak{v}} (\mathcal{A} \cdot [\nabla \times \mathcal{M}]) d\mathfrak{v}. \quad (15)$$

Примем во внимание соотношения

$$\mathcal{A} \cdot [\nabla \times \mathcal{M}] = \mathcal{M} \cdot [\nabla \times \mathcal{A}] + \nabla[\mathcal{M} \times \mathcal{A}], \quad \mathbf{h} = [\nabla \times \mathcal{A}].$$

Применив теорему Гаусса для перехода от объемного интеграла к поверхностному, вместо (15) получим

$$U_m = \frac{1}{2} \int_{\nu} \mathcal{M} h d\nu + \frac{1}{2} \int_{\Omega} [\mathcal{M} \times \mathcal{A}]_n d\Omega.$$

Во втором слагаемом данного равенства имеем выражение для потока вектора  $[\mathcal{M} \times \mathcal{A}]$  через поверхность  $\Omega$ . Величину этого потока легко определить, воспользовавшись тем, что в общем случае поток произвольного вектора  $\mathbf{a}$

$$\int_{\Omega} a_n d\Omega = \int_{\Omega} a_x dydz + a_y dx dz + a_z dy dx.$$

Если, как и ранее, направить вектор  $\mathcal{M}$  вдоль координатной оси  $OZ$ , то в такой системе координат вектор  $[\mathcal{M} \times \mathcal{A}]$  будет располагаться в плоскости  $XY$ . Это означает, что  $\int_{\Omega} [\mathcal{M} \times \mathcal{A}]_n d\Omega = 0$ . Следовательно, воздействие магнитного поля напряженностью  $h$  на образец вещества объемом  $\nu$  изменяет его внутреннюю энергию  $U$  на величину

$$\Delta_m U = \frac{1}{2} \int_{\nu} \mathcal{M} h d\nu.$$

Для однородного вещества  $\mathcal{M} = \chi h$ , где  $\chi$  – магнитная восприимчивость. Следовательно, для 1 моль вещества

$$\Delta_m U = \frac{\chi h^2 V}{2}. \tag{16}$$

**Результаты и их обсуждение.** Из (10) и (16) вытекает, что изотермические приращения молярной энтропии  $S$ , вызванные воздействиями электрического поля ( $\Delta_e$ ) и магнитного поля ( $\Delta_m$ ), выражаются равенствами

$$\Delta_e S = \frac{VLE^2}{T}, \quad \Delta_m S = \frac{V\chi h^2}{2T}. \tag{17}$$

При этом давление  $p$ , отвечающее термодинамическому равновесию образца вещества, определяется равенством

$$p = p_0 + p_e + p_m, \tag{18}$$

где

$$p_e = LE^2, \quad p_m = \frac{\chi h^2}{2}, \quad (19)$$

$p_e$  – давление среды, окружающей образец вещества.

Из (18), (19) следует, что

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_E = E^2 \cdot \left(\frac{\partial L}{\partial T}\right)_E.$$

Величина  $(\partial L/\partial T)_E$  определяется температурной зависимостью диэлектрической проницаемости  $\epsilon$  [см. (11)]. Подавляющее большинство технологически значимых реагентов не обладает сегнетоэлектрическими свойствами, и температурная зависимость их диэлектрической проницаемости проявляется только при очень низких температурах. Для несегнетоэлектрических реагентов вне области сверхнизких температур  $\epsilon \approx \text{const}$ ,  $(\partial L/\partial T)_E \approx 0$ , так что

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_E = 0. \quad (20)$$

Поскольку

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_E = -\left(\frac{\partial p}{\partial E}\right)_T / \left(\frac{\partial T}{\partial E}\right)_p,$$

равенство (20) будет выполнено, если  $(\partial T/\partial E)_p = \infty$  либо  $(\partial p/\partial E)_T = 0$ .

Первая из указанных возможностей исключена в силу общего термодинамического соотношения

$$\left(\frac{\partial T}{\partial E}\right)_p = \frac{T}{C_E} \left[ \left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_p - \left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_T \right] < \infty.$$

Следовательно,

$$\left(\frac{\partial p}{\partial E}\right)_T = 0. \quad (21)$$

В силу равенства

$$C_E = C_p - T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_E$$

где  $C_p$  – изобарная молярная теплоемкость) из (21) следует, что для несегнетоэлектрических веществ  $C_E = C_p$ . Аналогично доказывается, что для ферромагнитных веществ  $C_h = C_p$ .

Возвращаясь с учетом этого к исходным равенствам (1), с помощью (17) получаем

$$\Xi_e = -\frac{2VLE}{C_p}, \quad \Xi_m = -\frac{V\chi h}{C_p}. \quad (22)$$

Из (22) вытекает следующее.

Если напряженность электрического поля изменяется со временем  $t$  по закону  $E(t)$ , то к моменту  $t = \tau$  температура вещества изменится на величину

$$\Delta T_e(\tau) = -\frac{2VL}{C_p} \int_0^\tau E(t) \frac{dE}{dt} dt. \quad (23)$$

Если напряженность магнитного поля изменяется со временем по закону  $h(t)$ , то к моменту  $t = \tau$  температура вещества изменится на величину

$$\Delta T_m(\tau) = -\frac{V\chi}{C_p} \int_0^\tau h(t) \frac{dh}{dt} dt. \quad (24)$$

Приращения температуры  $\Delta T_e$  и  $\Delta T_m$  пропорциональны скорости изменения напряженности внешнего поля\*. Благодаря этому знаки величин  $\Delta T_e$  и  $\Delta T_m$  определяются направлением изменения напряженности поля: при нарастании напряженности  $\Delta T_e < 0$ ,  $\Delta T_m < 0$ , а при ее убывании  $\Delta T_e > 0$ ,  $\Delta T_m > 0$ .

Последний вывод имеет особое практическое значение, поскольку означает, что одно и то же техническое решение позволяет как активировать реагенты, так и дезактивировать их. Характер оказываемого воздействия на реакционную смесь будет определяться выбираемым по усмотрению экспериментатора направлением изменения напряженности приложенного поля, что значительно проще осуществить на

---

\* Эффект влияния формы временной развертки электрического поля на интенсивность ЭКЭ экспериментально наблюдался в работе [17].

практике, нежели известный способ нетермического активирования-дезактивирования химических реагентов [18].

Дополнительным преимуществом предложенного здесь способа нетермического активирования-дезактивирования реагентов является возможность его применения к реакционным смесям с металлическими компонентами. Для металлов  $\varepsilon = \infty$ ,  $L = 0$ ,  $\Xi_e = 0$ . С учетом этого для нетермической активации-дезактивации металлических компонентов следует либо использовать МКЭ, либо (при необходимости применения электрического поля) размещать металлические компоненты на диэлектрических подложках.

**Заключение.** На основании проведенного в работе термодинамического анализа электрокалорического и магнитокалорического эффектов предложено использовать эти эффекты для нетермической активации химических реагентов. Показано, что электрокалорический эффект и магнитокалорический эффект – явления универсальные и притом инвертируемые.

Определены количественные характеристики электрокалорического и магнитокалорического эффектов, получены аналитические выражения для электроиндуцированных и магнитоиндуцированных приращений температуры конденсированной фазы. Показано, что интенсивность проявления этих температурных эффектов в веществе определяется не только его собственными характеристиками, но и внешними факторами, которые поддаются варьированию в широких пределах. Наиболее существенно то, что индуцированные приращения температуры пропорциональны скорости изменения напряженности внешнего поля, так что обращение направления изменения напряженности поля вызывает обращение знака соответствующего приращения температуры. Благодаря этому электрокалорический и магнитокалорический эффекты могут использоваться не только для активирования реагентов, но и для их дезактивирования.

### Список литературы

1. Microwave-Enhanced Chemistry. Fundamentals, Sample Preparation and Applications / ed. by H. Kingston & S. Haswell; American Chemical Society. – Washington, D.C., 1997. – 772 p.

2. Microwave Heating as a Tool for Sustainable Chemistry / ed. by N.E. Leadbeater. – CRC Press, Boca Raton, 2010. – 278 p.

3. Кубракова И.В. Микроволновое излучение в аналитической химии: возможности и перспективы использования // *Успехи химии*. – 2002. – Т. 71, № 4. – С. 327–340.
4. Реактор для проведения эндотермических процессов под действием СВЧ-излучения / Р.Р. Даминев, А.В. Бахонин, И.Р. Кузеев, И.Х. Бикбулатов, Д.Л. Рахманкулов, Н.С. Шулаев, Е.И. Бахонина // *Башкирский химический журнал*. – 2002. – Т. 9, № 1. – С. 57–62.
5. Voigt W. Die fundamentalen physikalischen Eigenschaften der Krystalle. – Leipzig: Verlag von Veit & Co, 1898. – P. 215–218.
6. Voigt W. Ueber Pyro- und Piezomagnetismus der Krystalle // *Nachrichten von der Königlichem Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen*. – 1902. – Bd. 314, № 9. – P. 94–114.
7. Архипов М.А. Описание и прогнозирование величины электрокалорического эффекта в сегнетоэлектриках // *Неорганические материалы*. – 1995. – Т. 31, № 6. – С. 823–826.
8. Флеров И.Н. Калорические эффекты в твердых телах и перспективы их практического использования // *Известия Санкт-Петербургского университета низкотемпературных и пищевых технологий*. – 2008. – Вып. 1. – С. 41–63.
9. Митюк В.И., Говор Г.А., Будзински М. Фазовые переходы и магнитокалорический эффект в монокристаллах MnAs // *Неорганические материалы*. – 2013. – Т. 49, № 1. – С. 17–21.
10. Сычев В.В. Дифференциальные уравнения термодинамики. – М.: Изд-во МЭИ, 2010. – 256 с.
11. *Physical chemistry: An advanced treatise* / ed. by H. Eyring & W. Jost. – Vol. I: Thermodynamics. – N.Y.: Academic Press, 1971. – 684 p.
12. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. *Электродинамика сплошных сред*. – М.: Наука, 1982. – 621 с.
13. Guggenheim E. On Magnetic and Electrostatic Energy // *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences*. – 1936. – Vol. 155, № 884. – P. 49–70.
14. Чуев А.С. Полевые электромагнитные величины // *Законодательная и прикладная метрология*. – 2012. – № 3. – С. 71–75.
15. Чуев А.С. Магнитное поле // *Законодательная и прикладная метрология*. – 2012. – № 6. – С. 45–48.
16. Тамм И.Е. *Основы теории электричества*. – М.: Физматлит, 2003. – 616 с.
17. Старков А.С., Пахомов О.В., Старков И.А. Параметрическое усиление электрокалорического эффекта при периодическом изменении электрического поля // *Письма в ЖТФ*. – 2011. – Т. 37, № 23. – С. 125–131.
18. Пат. 2334553 Рос. Федерация. Способ нетермического активирования-дезактивирования химических реагентов / Шипунов Б.П., Стась И.Е. – Оpubл. 27.09.2008.

## References

1. Microwave-Enhanced Chemistry. Fundamentals, Sample Preparation and Applications. Ed. by H. Kingston & S. Haswell. American Chemical Society, Washington, D.C., 1997, 772 p.
2. Microwave Heating as a Tool for Sustainable Chemistry. Ed. N.E. Leadbeater. CRC Press, Boca Raton, 2010, 278 p.
3. Kubrakova I.V. Mikrovolnovoe izluchenie v analiticheskoi khimii: vozmozhnosti i perspektivy ispol'zovaniia [Microwave radiation in analytical chemistry: the scope and prospects for application]. *Russian chemical review*, 2002, vol. 71, no 4, pp. 283-294.
4. Daminev R.R., Bakhonin A.V., Kuzeev I.R., Bikbulatov I.Kh., Rakhmankulov D.L., Shulaev N.S., Bakhonina E.I. Reaktor dlia provedeniia endotermicheskikh protsessov pod deistviem SVCh-izlucheniia [A reactor for endothermic processes in UHF-radiation]. *Bashkirskii khimicheskii zhurnal*, 2002, vol. 9, no. 1, pp. 57-62.
5. Voigt W. Die fundamentalen physikalischen Eigenschaften der Krystalle. – Leipzig: Verlag von Veit & Co, 1898, pp. 215-218.
6. Voigt W. Ueber Pyro- und Piezomagnetismus der Krystalle. *Nachrichten von der Königlichen Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen*. – 1902. – Bd. 314, no. 9, pp. 94-114.
7. Arkhipov M.A. Opisanie i prognozirovaniie velichiny elektrokaloicheskogo efekta v segnetoelektrikakh [Describing and predicting electrocaloric effect in ferroelectrics]. *Neorganicheskie materialy*, 1995, vol. 31, no. 6, pp. 823–826.
8. Flerov I.N. Kaloricheskie efekty v tverdykh telakh i perspektivy ikh prakticheskogo ispol'zovaniia [Caloric effects in solids and the prospect of their application]. *Izvestiia Sankt-Peterburgskogo universiteta nizkotemperaturnykh i pishchevykh tekhnologii*, 2008, no. 1, pp. 41-63.
9. Mitiuk V.I., Govor G.A., Budzinski M. Fazovye perekhody i magnitokaloricheskie effekt v monokristallakh MnAs [Phase transitions and magnetocaloric effect in single crystals MnAs]. *Neorganicheskie materialy*, 2013, vol. 49, no 1, pp. 17-21.
10. Sychev V.V. Differential'nye uravneniia termodinamiki. [Differential equations of thermodynamics]. Moscow, MEI, 2010, 256 p.
11. Physical chemistry: An advanced treatise. Ed. by H. Eyring & W. Jost. Vol. I: Thermodynamics. N.Y.: Academic Press, 1971, 684 p.
12. Landau L.D., Lifshits E.M. Elektrodinamika sploshnykh sred [Electrodynamics of continuous media]. Moscow, Nauka, 1982, 621 p.
13. Guggenheim E. On Magnetic and Electrostatic Energy. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences*. 1936, vol. 155, no. 884, pp. 49-70.
14. Chuev A.S. Polevye elektromagnitnye velichiny [Field electromagnetic quantities]. *Zakonodatel'naia i prikladnaia metrologiia*, 2012, no 3, pp. 71-75.
15. Chuev A.S. Magnitnoe pole [Magnetic field]. *Zakonodatel'naia i prikladnaia metrologiia*, 2012, no 6, pp. 45-48.
16. Tamm I.E. Osnovy teorii elektrichestva [The principles of electricity]. Moscow, FIZMATLIT, 2003, 616 p.
17. Starkov A.S., Pakhomov O.V., Starkov I.A. Parametricheskoe usilenie elektrokaloicheskogo efekta pri periodicheskom izmenenii elektricheskogo polia [Para-

metric amplification of electrocaloric effect at periodical changes of electric field]. *Pis'ma v ZhTF*, 2011, vol. 37, no 23, pp. 125-131.

18. Shipunov B.P., Stas' I.E. Sposob netermicheskogo aktivirovaniya-dezaktivirovaniya himicheskikh reagentov [A means of non-thermal activation-deactivation of reagents]. Patent Rossiiskaia Federatsiia no. 2334553 (2008).

Получено 11.07.2018

### **Об авторе**

**Шабловский Ярослав Олегович** (Гомель, Белоруссия) – кандидат физико-математических наук, ведущий научный сотрудник НИЧ Гомельского государственного технического университета (246746, г. Гомель, пр. Октября, 48, e-mail: ya.shablowsky@yandex.ru).

### **About the author**

**Yaroslav O. Shablovsky** (Gomel, Republic of Belarus) – Ph.D. of Phys.-Math. Sciences, Senior Researcher of the Scientific Department, Gomel State Technical University (48, October av., Gomel, 246746, e-mail: ya.shablowsky@yandex.ru).

# **Условия публикации статей в журнале «Вестник Пермского национального исследовательского политехнического университета. Химическая технология и биотехнология»**

## **1. Общие положения**

- 1.1. Журнал «Вестник Пермского национального исследовательского политехнического университета. Химическая технология и биотехнология» является периодическим печатным научным рецензируемым журналом (ISSN 2224-9400). Журнал зарегистрирован в Федеральной службе по надзору в сфере связи, информационных технологий и массовых коммуникаций (Роскомнадзор), свидетельство ПИ № ФС77-56521 от 26.12.2013 г. До 2012 г. журнал носил название «Вестник Пермского государственного технического университета. Химическая технология и биотехнология».
- 1.2. Журнал выпускается Пермским национальным исследовательским политехническим университетом.
- 1.3. Журнал входит в проект «Российский индекс научного цитирования» (РИНЦ).
- 1.4. Журнал выходит 4 раза в год. Установлены сроки выхода номеров:

Номер	Сроки приема статей	Сроки выхода номера
1	до 1 февраля	30 марта
2	до 1 мая	30 июня
3	до 1 августа	30 сентября
4	до 1 ноября	30 декабря

## **2. Требования к представляемым материалам**

- 2.1. К опубликованию в журнале «Вестник Пермского национального исследовательского политехнического университета. Химическая технология и биотехнология» принимаются статьи (в том числе обзорного характера), ранее не публиковавшиеся и содержащие существенные результаты в области химической технологии и биотехнологии, в том числе по направлениям:
  - химическая технология неорганических веществ;
  - технология новых материалов, катализаторов и удобрений;
  - технология переработки нефти и газа;
  - биотехнология;
  - промышленная экология;
  - нанохимия;
  - процессы и аппараты химической технологии;

- автоматизация и управление химическими процессами;
- математическое моделирование химико-технологических процессов и систем.

- 2.2. Рукописи статей объемом до 15 страниц (для обзоров – до 30 страниц), подготовленные с помощью редактора текста Word for Windows 2003, направляются по адресу: 614990, г. Пермь, Комсомольский пр., 29, ПНИПУ, редакция журнала «Вестник ПНИПУ. Химическая технология и биотехнология». Электронный вариант статьи одновременно направляется на адрес (e-mail): sas@pstu.ru или chudinova.olga@rambler.ru.
- 2.3. Правила оформления статьи (см. образец на сайте <http://vestnik.pstu.ru/biohim/toauthors/requirements/>):

**Заголовки:**

название статьи: шрифт – Arial, полужирный; размер символов – 14, верхний регистр; подзаголовки (при наличии): шрифт – Arial, полужирный; размер символов – 12; выравнивание заголовка и подзаголовка – по центру.

**Текст статьи:**

шрифт – Times New Roman, размер символов – 12, выравнивание по ширине, межстрочный интервал – одинарный; выравнивание по ширине страницы; переносы желательно не использовать; поля страницы: левое – 3 см; правое – 2 см; верхнее – 2,5 см; нижнее – 2,5 см. Абзацный отступ 1,25 см.

Для набора формул используется редактор Equation 3.0, параметры: шрифт – Times New Roman Cyr; размер: 12 (обычный); параметры: шрифт – Times New Roman; размер: 12 (обычный); формулы размещать в центре, а их номера – у правого поля страницы. Тензорные и векторные величины набираются прямым полужирным шрифтом, русские и греческие символы – прямым шрифтом, латинские скалярные величины и индексы – наклонным. После формулы необходимо приводить обозначения всех не упоминавшихся ранее величин. Размерности единиц измерения должны соответствовать системе СИ.

**Рисунки и таблицы**, содержащиеся в статье, рекомендуются оформлять согласно следующим правилам:

- рисунки и таблицы помещаются внутри текста, в центре страницы;
- фотографии должны подаваться в электронном виде, сохраненные в одном из форматов хранения растрового изображения;
- рисунки должны быть подготовлены в векторных графических форматах;
- на рисунки и таблицы в тексте должны быть ссылки.

- 2.4. Библиографический список оформляется в соответствии с требованиями ГОСТа. Романоязычный список литературы обязателен. Обра-

зец оформления ссылок в романоязычном списке литературы приведен на сайте <http://vestnik.pstu.ru/biohim/toauthors/requirements/>.

- 2.5. Все статьи журнала «Вестник ПНИПУ. Химическая технология и биотехнология» подлежат обязательному рецензированию членами редколлегии и независимыми внешними экспертами. Авторы извещаются о результатах рецензирования.
- 2.6. В редколлегию должны быть представлены:
  - 2.6.1. Номер УДК в соответствии с классификатором (в заголовке статьи).
  - 2.6.2. Название статьи на русском и английском языках.
  - 2.6.3. Аннотация статьи (не менее 200 слов) на русском и английском языках.
  - 2.6.4. Ключевые слова статьи (до 10 слов) на русском и английском языках.
  - 2.6.5. Текст статьи, оформленный согласно требованиям (см. п. 2.3).
  - 2.6.6. Сведения об авторах (на русском и английском языках, форма приведена на сайте <http://vestnik.pstu.ru/biohim/toauthors/requirements/>).
  - 2.6.7. Сопроводительное письмо на имя главного редактора серии, подписанное руководителем организации, в которой работает автор.
  - 2.6.8. Акт экспертизы о возможности опубликования статьи в открытой печати.
- 2.7. Редакция кроме бумажного издания журнала организует формирование полнотекстовых электронных версий статей журнала, доступных на сайте журнала.

### **3. Рассмотрение материалов**

- 3.1. Представленные в редколлегию материалы первоначально рассматриваются на предмет выполнения требований к оформлению и передаются для рецензирования. После одобрения материалов (или согласования различных вопросов с автором) редколлегия сообщает автору решение об опубликовании работ или направляет автору мотивированный отказ.
- 3.2. После издания номера журнала в течение месяца редколлегия высылает автору по указанному в сведениях об авторе адресу один экземпляр журнала.
- 3.3. Публикация статей осуществляется бесплатно.

Более подробную информацию можно получить на сайте журнала <http://vestnik.pstu.ru/biohim/> или по электронной почте [sas@pstu.ru](mailto:sas@pstu.ru) или [katherin85@rambler.ru](mailto:katherin85@rambler.ru).

Научное издание

ВЕСТНИК ПЕРМСКОГО НАЦИОНАЛЬНОГО  
ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКОГО  
ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО УНИВЕРСИТЕТА

**ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ  
И БИОТЕХНОЛОГИЯ**

---

BULLETIN OF THE PERM NATIONAL  
RESEARCH POLYTECHNIC UNIVERSITY

**CHEMICAL TECHNOLOGY  
AND BIOTECHNOLOGY**

№ 3

Редактор и корректор *Н.В. Бабинова*

---

Выход в свет 28.09.2018. Формат 70×100/16.  
Усл. печ. л. 10,64. Тираж 100 экз. Заказ № 189/2018.  
Свободная цена

---

Отпечатано в типографии Издательства  
Пермского национального исследовательского  
политехнического университета.  
Адрес: 614990, г. Пермь, Комсомольский пр., 29, к. 113.  
Тел. (342) 219-80-33.