

### СБОРНИК СТАТЕЙ

# ПО ХИМИИ И ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ ХУ

СЕРИЯ А



Ep. 6./

# TALLINNA POLUTEHNILISE INSTITUUDI TOIMETISED ТРУДЫ ТАЛЛИНСКОГО ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА

СЕРИЯ А

## № 238

1966

# СБОРНИК СТАТЕЙ ПО ХИМИИ И ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ

XY

Таллин 1966

Toadusiik Reamatukogu

#### ТАLLINNA POLUTEHNILISE INSTITUUDI TOIMETISED ТРУЛН ТАЛЛИНСКОГО ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА

СЕРИЯ А № 236 1966

УДК 621.315.592

### П.Л.Кукк, А.Ю.Сюгис, Ю.А.Варвас, Э.Т.Липпмаа

ИССЛЕДОВАНИЕ СПЕКТРА ШУМА В ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКОМ СУЛЬФИЛЕ КАЛМИЯ

### I. Введение

Усовершенствование методов изготовления фотосопротивлений с высокими фотоэлектрическими параметрами значительно расширило границы их применимости. Во многих новых приборах фотосопротивления используются в качестве детекторов слабых световых сигналов на постороннем фоне. При этом от фотопроводника требуется не только высокая чувствительность, но и низкий порог чувствительности, иными словами, малый уровень собственных шумов, как основного фактора, ограничивающего чувствительность детектора.

Этим условиям в видимой части спектра наилучше отвечают фотопроводники из сульфида и селенида кадмия. В последнее время наряду с монокристаллическими CdS и CdSe фотосопротивлениями появились и соответствующие поликристаллические фотосопротивления, по свойствам не устулающие первым [1].

Настоящая работа посвящена проблеме измерения спектра шума одного из новоразработанных типов CdS поликристаллических фотосопротивлений С-092 [2], являясь первым этапом задуманного нами исследования пороговой чувствительности поликристаллического сульфида кадмия.

Была поставлена цель получить наиболее общий вид спектра шума в возможно широком диапазоне частот. Так как сообцения о шумах в поликристаллическом сульфиде кадима весьма

немногочисленние [3, 4], при разработке соответствующего усилителя-спектрометра (часть Ш) использовались данные измерений шума на монокристаллах CdS [5-18], тонких пленках PbS [19, 20] и таллофидах [21], а также имеющиеся к настоящему времени теоретические представления о шумах в фотопроводниках, изложенные вкратце во П части.

В ІУ части приводятся некоторые результати измерений спектра пума поликристаллических Cd S фотосопротивлений.Более подробные экспериментальные данные, полученные с помощью разработанной в настоящей работе аппаратуры, содержатся в [22, 23].

В У части даются краткие выводы.

### П. Шумы в фотопроводниках

Теоретическое исследование пумов в фотопроводниках основано на статистических методах [24-26]. Формулы обратимой термодинамики здесь неприменимы, поскольку взаимодействие светового излучения с твердым телом является неравновесным процессом. Несмотря на это, некоторые виды шумов выражаются одинаково для равновесного и неравновесного состояний фотопроводника. К таковым в первую очередь относится тепловой щум. Формула Найквиста [27, 28] для нассивного сопротивления R

$$S_{i} = \frac{4kT}{R} , \qquad (I)$$

где S; - спектральная плотность шумового тока короткого замыкания,

k - пост. Больцмана,

Т - абс. температура,

R - сопротивление образца,

применима и для возбужденного фотопроводника при условии, что время жизни свободных электронов намного больше времени установления равновесия с зоной проводимости [29,30,6]. Тогда R в (I) - сопротивление образца на свету.

При протекании сквозъ фотопроводник невозмущенного тока 1. появляются щумы сверх теплового, т.н. токовые щумы [31], по спектру напоминающие дробовой и фликкер-шумы электронных ламп [32]. Из них наиболее важны генерационно-рекомбинационный шум (в дальнейшем г-р шум), дробовой шум и избыточный шум (над тепловым и г-р шумами) со спектром  $\int_{-\infty}^{-\infty}$ , где d = 1 + 2.

Механизм генерации этих шумов не в одинаковой степени ясен. Относительно лучше изучены г-р щум и дробовой щум в монокристаллических фотопроводниках [5-14, 30, 33-40]. Щумы в р - п переходах и гранулированных материалах рассмотрены А.Ван-дер-Зилом [41] и Р. Петрицем [19, 42]. Контактный щум дискутировался в работах Г. Мак-Фэрлена [43], Р.Бэджесса [44] и Дж. Ричардсона [45]. Попытку теоретического объяснения фликкер-шума (избыточного шума) предприняли А. Ван-дер-Зил [46] и Л.Бесс [47]. Фотонный шум, т.е. флуктуации числа фотонов в потоке излучения, подробно исследован В. Лъюисом [48] и Р.Джонсом [49-51]. Было показано, что фотонный шум, подобно тепловому, характеризуется "белым" спектром вилоть до инфракрасных частот.

Имеется некоторый произвол в терминологии шумов в полупроводниках, особенно в применении понятий г-р шум и дробовой шум (сравни, например, [5], [52] и [31]). Ниже будем придерживаться терминологии К. Ван-Флита [31].

Г-р шум обусловлен флуктуациями скоростей генерации, рекомбинации, прилипания и других переходов в "пространстве" энергии, т.е. флуктуациями концентрации свободных носителей.

Если в полупроводниках с узкой запрещенной зоной г-р шум имеет в основном тепловую природу, например, в PbS всего I% г-р шума радиационного происхождения [20], то в фотопроводящих изоляторах типа CdSr-р шум до 50% фотоиндуцирован [31].

Выражение для спектральной плотности S<sub>i</sub> г-р вума идеального бевловушечного фотопроводника, как эквивалентного генератора шумового тока, получено Ван-Флитом и Блоком [30] методом корреляции по схеме: уравнение непрерывности уравнение Ланджевена — автокорреляционная функция теорема Винера-Хинчина. Средний квадрат отклонения числа свободных электронов оме от среднего значения N = N<sub>0</sub> определяется из статистических наблюдений [24, 53-58]. При

$$\Delta N^2 = N_0 \tag{2}$$

$$N_{0} = \mathcal{T}_{0} F , \qquad (3)$$

где C. - среднее время жизни свободного электрона, F - число генераций в секунду,

г-р щума выражается [30]:

$$S_{i} = 4ei_{o} \frac{T_{o}}{T_{d}} \left(1 + \omega^{2} T_{o}^{2}\right)^{-4}, \qquad (4)$$

где

е - заряд электрона,

- 10- постоянный ток сквозь образец,
- Т<sub>1</sub> время прохождения электроном межалектродного пространства,
- ш круговая частота.

В случае реального фотопроводника, имеющего т локальных уровней, включая и обе зоны, (4) переходит в сумму [6, 7, 30, 31] вида

$$S_{i} = 4 \sum_{r=1}^{\frac{m-1}{2}} C_{r} \widehat{T}_{r} \left(1 + \omega^{2} \widehat{T}_{r}^{2}\right)^{-4}, \qquad (5)$$

имеющего весьма сложный вид. При некоторых значениях С, и С. (5) может быть аппроксимирован функцией типа f<sup>-d</sup>.

Часть токового шума, которая генерируется флуктуациями дрейфа свободных носителей, называется дробовым шумом по аналогии с электронными лампами [30, 6]. Полный дробовой шум [30]

$$\dot{i}^2 = 2 \, \mathrm{si}_0 \, \mathrm{Af} \, , \qquad (6)$$

где i2 - средний квадрат шумового тока,

∆f - полоса пропускания, проявляется при малых напряженностях электрического поля, когда время прохождения межэлектродного расстояния C<sub>d</sub> намного больше времени жизни C<sub>o</sub>. При больших напряженностях, ногда C<sub>d</sub> «C<sub>o</sub>, приходим к коэффициенту автокорреляции [59, 24, 25]

$$u(v) = \begin{cases} 1 - \frac{v}{\tau_d} & v \leq \tau_d \\ 0 & v > \tau_d \end{cases}$$
(7)

что подстановкой в формулу Винера-Хинчина дает 24]

$$\mathbf{S}_{i} = 4 \overline{\mathbf{i}^{2}} \int_{0}^{\infty} \mathbf{u} \left( \mathbf{v} \right) \cos \mathbf{w} \mathbf{V} d\mathbf{v} = 2 \operatorname{ei}_{0} \frac{\sin^{2} \left( \frac{\omega T_{d}}{2} \right)}{\left( \frac{\omega T_{d}}{2} \right)^{2}}$$
(8)

Та же формула (8) получается и из Фурьс-анализа элементарных флуктуаций дивергенции плотности тока проводимости фотопроводника [30].

В действительности экстремумы (8) не наблюдаются вследствие некоторого различия времен пробега  $T_d$  отдельных носителей [60], не учтенного при выводе (8).

Менее ясна природа избыточного или модуляционного [42] шума вида ј<sup>-4</sup>, простирающегося от инфранизких частот 10<sup>-6</sup> гц в точечных полупроводниковых диодах [61, 62] до 10<sup>6</sup> гц в кристаллических выпрямителях [63] и угольных сопротивлениях [64].

Предложен ряд гипотез для объяснения избыточного шума, однако удовлетворительной теории этого явления пока нет.

По-видимому, ј шум является результатом совместного действия нескольких механизмов: спонтанных флуктуаций захвата и освобождения носителей медленными поверхностными состояниями [65, 31], миграции посторонних атомов и ионов на поверхностях микрокристаллов (это приводит к модуляции проходящего через образец тока) [24, 42], диффузии примесей вдоль краевых дислокаций [47, 66, 67] и т.д.

При специальных предположениях диффузионный механизм генерации избыточного щума приводит к следующей формуле спектральной плотности [24, 45, 46]:

$$S_{i} = \text{const} \int u(v) v (1 + w^{2} v^{2})^{-1} g(v) dv$$
, (9)

где (Ф) - функция распределения времени корреляции У .

При соответствующем выборе g(v) [46] (9) дает функцию типа f<sup>-4</sup>.

Итак, для фотопроводника можно ожидать спектральную плотность щума в виде:

$$S_{i} = A + B \left( 1 + \frac{f^{2}}{f^{2}} \right)^{-1} + C f^{-\alpha},$$
 (10)

где А, В, С - постоянные коэффициенты,

f - характеристическая частота. Первый член в (IO) - тепловой шум, второй - г-р шум, третий - избыточный шум. В разных областях частот могут доминировать разные виды шума.

### П. Спектрометр

# I. Соображения по выбору метода измерения

Мощность измеряемого шума на порядок выше термического, поэтому можно обойтись без разбиения диапазона на 2 канала [69]. Режимы входных ступеней получены путем компромисса между требованиями минимизации собственных шумов [68] и обеспечения полосы пропускания от 0,1 до 10<sup>5</sup> гц.

Один анализатор спектра с преобразованием частоты не может работать в столь широком диапазоне, что заставило бы применить комбинированную аппаратуру [5, 20]. Мы применили резонансный метод анализа спектра без преобразования частоты и без плавного перекрытия диапазонов. Резонансный RC - усилитель нижних частот [71, 72] работает при добротности Q = 10 только до 500 гц. Данный диапазон все же можно покрыть при помощи резонансного RC - усилителя высших частот [69].

Для определения мощности шума преобладают измерители с квадратичной характеристикой [5, 64, 70], однако встречается и линейное детектирование [20]и прямая запись самописцем на очень низких частотах [72]. Для шума с гауссовым распределением амплитуд линейные и квадратичные детекторы эквивалентны по точности [73], но линейный детектор имеет меньшую ошибку от насыщения усилителя [74]. В данном случае резонансная схема (Q = 10) позволяет применить линейный детектор для шума с любым распределением амплитуд, так как напряжение в течение полупериода мало отличается от синусоидального.

## 2. Усилитель - спектрометр

Прибор имеет 7 резонансных частот (0,1; 1; 10;...10<sup>5</sup>гц) для измерения спектра шума, а также широкополосное положение для обзорного наблюдения шума и для частотных характеристик фотопроводника, возбужденного модулированным светом.



Фиг. 1. Принципиальная схема усилителя-сцектрометра

Схема усилителя-спектрометра представлена на фиг. І. Напряжение питания подается на фотопроводник  $R_{\varphi}$  через переключаемые сопротивления нагрузки  $R_{\mu}$  анодного источника – 300 в или от аккумуляторной батареи 6 + 24 в. При измерении шума для получения максимального выхода  $R_{\mu} > R_{\varphi}$ , а при измерении сигнала от модулированного света для получения правильных частотных характеристик  $R_{\mu} \ll R_{\varphi}$  [75]. Входной катодный повторитель Л I находится в измерительной головке.

Усилитель построен с минимальным числом переходных емкостей без падения на них постоянного напряжения, что снижает требования к их изоляции (кроме первого, который **NOJTOMV** полистироловый). Итак, схема состоит из четырех ячеек C прямой связью (Л2 - 1/2 Л3; 1/2Л3 - 1/2 Л4; Л6 - 1/2Л? 西 . 1/2 Л7 + Л8) и резонансного усилителя (1/2 Л4 и Л5), которые проанализированы в 69 . В диапазоне 0,I + 10 гц реле РКМ отпущено, а в дианазоне 100 + 105 гц притянуто; частоту резонанса, соответственно, определяют произведения R.C. R. C. . Сопротивления Р5 и Р6 служат для подстройки pesoнанской частоты. Первое положение переключателя П5 широкополосное: остальные - резонансные. Усиление изменяется переключателем Л4 (от I:I до I:2000); сопротивлением Р? пользуются только для калибровки усиления, а входным делителем ПЗ (от I:I до I:2500) - только при измерении большого CNTнала от модулированного света. За усилителем следует двухполупериодный линейный детектор (2хДІОЗ), фильтр с переключаемой (П6 и П?) постоянной времени от 2 до 50 сек и катодный вольтметр (Л9). Выход I служит для осциллографа, а BHход П - для самописца при более длительном усреднении шума во времени.



Фиг. 2. Принципиальная схема блока питания

Усиление усилителя одинаковое при резонансе и широкой полосе и составляет 2°10<sup>6</sup>. Собственные шумы (резонансный режим): при 0,1 гц - 3 мкв; при 1 + 20 гц - 1 мкв и при 100 + 10<sup>5</sup> гц - 0,4 + 0,6 мкв (эфф.).

Стабилизаторы питания (фиг. 2) для минимизации флуктуаций имеют большое усиление и положительную обратную связь (Р9 и РІО), повышающее еще на порядок общее усиление.

Высокоомные пленочные сопротивления кроме обычного избыточного шума [61] на частотах ниже 5 гц имеют значительно большие флуктуации от изменения температуры проводящего слоя под влиянием движения воздуха. Следовательно, сопротивления в цепях с низким уровнем сигнала, находящиеся под большим постоянным напряжением, должны иметь защищенную поверхность (см. фиг. I)

### IУ. Проведение эксперимента

# I. Объекты измерения

Измерения нума проводились на образцах из высоколегированного поликристаллического сульфида кадмия CdS:Cu:Cl в виде спрессованных и спеченных таблеток диаметром 6 мм и толциной I мм, полученных методом, разработанным на кафедре неорганической химии TII [2].

Фиг. 3. Объекты измерения: А -фотосопротивление С-092; Б - образец с электродом (зачерненная часть) на противоположных сторонах, 1 - вид сверху, П - вид снизу





На таблетки наносились индиевые электроды различной конфигурации. Образцы A (фиг. 3) - фотосопротивления С-092 2; Б - с электродами на противоположных сторонах для измерения шума тока, протекающего параллельно потоку возбуждающих фотонов Фо.

Все образцы обладали высоким отношением световой ( при 200 лк) и темновой проводимостей порядка 10<sup>7</sup> - 10<sup>8</sup>, большим темновым сопротивлением R<sub>T</sub>≥10<sup>10</sup> ом, линейной вольтамперной характеристикой в пределах 0,1 - 100 в, приближаюцейся к линейной люкс-амперной характеристики в области освещенностой 1 - 500 лк.

Спектральный максимум фоточувствительности расположен в области 580 - 640 нм для образцов А и 700-750 нм для образцов Б. Смещение максимума фоточувствительности в красную часть для образцов Б со сквозной проводимостью обусловлено глубиной проникновения излучения, сильно возрастающей в длиноволновой части спектра.

## 2. Блок-схема аппаратуры

Блок-схема измерительной аппаратуры изображена на фиг.4. Образец  $R_{\phi}$  помещался в криостате КР с двумя окнами О<sub>I</sub> и О<sub>2</sub>. Подсветка  $\Phi_0$  создавалась лампой накаливания Л<sub>I</sub>. Линзы К<sub>I</sub> обеспечивали равномерную освещенность в плоскости образца с максимальной интенсивностью в 15 000 лк.



Фиг. 4. Блок-схема измерительной установки

В держатель Ф<sub>I</sub> вставлялись интерференционные и ослабляющие нейтральные фильтры. Световой сигнал Ф<sub>с</sub> от лампы Л<sub>2</sub> монохроматор УМ-2 сфокусировался конденсором К<sub>2</sub> на плоскость дискового модулятора M и линзами К<sub>З</sub> направлялся на образец. В держатель Ф<sub>2</sub> вставлялись ослабляющие фильтры. Световой сигнал Ф<sub>с</sub> в данной работе не использовался.

Температура образца регистрировалась температурой Т, записывалась самописцем СП<sub>I</sub> и автоматически поддерживалась на заданном уровне электронным регулятором ЭРТ тока нагревателя Н держателя образца.

Система измерения сигнала или щума фотосопротивления состояла из измеритальной головки ИГ (катодный повторитель), усилителя-спектрометра УС, самописца СП<sub>2</sub> и электронного осциллографа ЭО.

Для получения низких температур использовался жидкий азот, при этом криостат эвакуировался форвакуумным насосом ВН.

# 3, Результаты измерений

Данные измерений представлены на фиг. 5-8. По вертикальной оси отложена спектральная плотность Si эквивалентного генератора шумового тока  $\sqrt{i^2}$ , рассчитанная по формуле

$$S_i = \frac{i^2}{\Delta f}$$
,

где  $\Delta \int -$  полоса пропускания усилителя.

Образцы А.

I) "Белый" свет (см. фиг. 5). Температура образца  $T=22^{\circ}C$ , напряжение на образце  $U_{ev}=I$  в. При освещенности  $E_{o}=3,2$  лк,  $S_{i}$  в пределах  $IO^{-I} - IO^{3}$  гц выражается функцией

$$S_i \sim f^{-1,6}$$
.

Для более сильных освещенностей E<sub>0</sub>=40 лк и E<sub>0</sub>= 200 лк кривая S; приобретает S-образный вид.

2) Собственное возбуждение (см. фиг. 6),  $\lambda$  = 446 нм, T = +22°C,  $U_{\phi}$ = I в. Кривые слегка S-образны, аппроксимируются функцией









 $\Phi_{\text{MT}}$ , 8,  $1 \rightarrow E_{0} = 15000 \text{ mm}$ ,  $2 \rightarrow E_{0} = 2500 \text{ mm}$ ,  $3 - E_{0} = 630 \text{ mm}$ 

**I**4

3) Примесное возбуждение (см. фиг. 7),  $\Lambda = 600$  нм,  $T = +22^{\circ}$ С,  $U_{qr} = I$  в. Все кривые S; несколько s-образны со средним неклоном приблизительно - I,4.

Образцы Б.

"Белый" свет (см. фиг. 8),  $T = +22^{\circ}C$ ,  $U_{\varphi} = I$  в. Кривые S; очень близки к функции  $\int_{-\infty}^{-\infty} g$ 

где:

 $\mathcal{L} = 1.33$  при  $E_0 = 630$  лк,  $\mathcal{L} = 1.25$  при  $E_0 = 2500$  лк,  $\mathcal{L} = 1.00$  при  $E_0 = 15000$  лк.

V. Выводы

1) Кривая спектрального распределения токового щума фотосопротивлений С-092 имеет слегка с образную форму, допускающую в ряде случаев аппроксимацию функцией

 $S_{i} \sim f^{-d}$  (d = I + I, 6), что указывает на наличие модуляционного шума, характерного для гранулированных материалов. Этот вывод был полтвержден зондовыми измерениями [23], обнаружившими спектр вида  $^{1}/f$ , поэтому s -образность шумового спектра C-092 следует, видимо, принисать влиянию приконтактных областей.

 С увеличением освещенности Ф спектральная плотность шума S; растет как Ф<sup>2</sup>; 
несколько уменьшается.

3)  $S_i$  зависит от напряжения на образце  $U_{\varphi}$  приблизительно по степенному закону ~  $U_{\varphi}^{\gamma}$ со значением  $\gamma = I, 4 - I, 6$  (график зависимости здесь не представлен).

4) Учитывая вышесказанное, спектральная плотность шумового тока фотосопротивлений С-092 может быть представлена приближенной формулой (в пределах освещенностей, при которых темновая проводимость мала по сравнению с фотопроводимостью)
S<sub>i</sub> = const. U γ φ<sup>β</sup> f<sup>-λ</sup>,

FRO Y = 1.4 - 1.6,

 $\beta = I_{,8} - 2_{,0},$  $\alpha = I_{,0} - I_{,6},$  5) Измерения при различном расположении электродов (см. фиг. 3) не обнаружили заметного различия в шумовом спектре.

# Литература

I.	Ю.А. Варвас, П.Л. Кукк, А.Х. Сталь, М.Г. Ляэтс. Труды
	ТПИ, серия А, №195, 143 (1962).
2.	Ю.А.Варвас,П.Л.Кукк.Труды ТПИ, серия А, №230, стр. 109(1965).
3.	С.В. Свечников, В.И. Дворцин. Радиотехника и электрони-
	ka 3, 3, 409 (1958).
4.	R.J.Zijlstra, A.Van-der-Ziel. Physica 29,8,851 (1963).
5.	C.I.Schulman. Phys. Rev. 98, 3, 384 (1955).
6.	K.M.Van-Vliet, J.Blok. Physica 22, 525 (1956).
7.	K.M.Van-Vliet, C.Ris, J.Blok, J.Steketee. Physica 22,
	723 (1956).
8.	J:Brophy, R.Robinson. Phys. Rev. 117, 3, 738 (1960).
9.	J.Brophy, R.Robinson. Phys. Rev. 118, 4, 959 (1960).
10.	J.Brophy. Phys. Rev. 119, 2, 224 (1960).
II	J.Brophy, R.Robinson, J.Appl. Phys. 31, 8, 1343 (1960).
12.	J.Brophy. Phys. Rev. 122, 1, 26 (1961).
13.	R.Robinson, J.Brophy. Physica 26, 440 (1960).
14.	R.L.Williams. Can. J. Phys. 36, 91 (1958).
15.	М.К. Шейнкман, Н.Б. Лукъянчикова. ФТТ 4,5,1213 (1962).
16.	М.К.Шейнкман, Н.Б. Лукъянчикова. УФХ 7, 223 (1962).
17.	М.К.Шейнкман, Н.Б. Лукъянчикова. УФЕ 8, 1103 (1963).
18.	Н.Б.Лукъянчикова, И.В.Маркевич, Г.А.Федорус, М.К.Шейнк-
	ман. УФЖ 10, 1, 27 (1965).
19.	R.L.Petritz. Phys. Rev. 104, 6, 1508 (1956).
20.	F.L.Lummis, R.L.Petriz. Phys. Rev. 105, 2, 502 (1957).
21.	Л.Я. Первова. Радиотехника и электроника 3,3,405 (1958)
22.	П.Л. Кукк. Труды ТПИ, серия А, №230,109(1965)
23.	П.Л. Кукк. Труды ТПИ, серия А, №230;125 (1965)
24.	А. Ван-дер-Зил. Флуктуации в радиотехнике и физике ,
	Госэнергоиздат. Москва 1958.

- А. Ван-дер-Зил. Флуктуационные явления в полупроводниках. ИЛ, Москва 1961.
- 26. R.Blackman, J.Tukey. Bell Syst. Techn. J. 37, 1, 185 (1958) 37, 2, 485 (1958).
- 27. H.Nyquist. Phys. Rev. 29, 614 (1927).
- 28. H.Nyquist. Phys. Rev. 32, 110, (1928).
- 29. C.J.Bakker, G.Heller. Physica 6, 262 (1939).
- 30. K.M. Van-Vliet, J.Blok. Physica 22, 231, (1956).
- 3I. K.M. Van-Vliet, Proc. IRE 46, 1004 (1958).
- Шумы в электронных приборах Под ред. Л.Д. Смуллина и Г.А. Хауса, изд. "Энергия", 1964.
- R.H.Mattson, A.Van der Ziel. J. Appl. Phys. 24, 2, 222 (1953).
- 34. G.B.Herzog, A.Van der Ziel. Phys. Rev. 84, 1249 (1951).
- 35. A.Van der Ziel. J. Appl. Phys. 24, 2, 222 (1953).
- 36. A.Van der Ziel. J. Appl. Phys. 24, 1063 (1953).
- 37. J.Hill, K.M.Van Vliet, J. Appl. Phys. 29, 2. 177 (1958).
- 38. S.Teitler. J. Appl. Phys. 34, 9, 2751 (1963).
- L.J.Neuringer, W.Bernard. J. Phys. Chem. Solids 22, 385 (1961).
- F.M.Klaassen, K.H.Van Vliet, J.R.Fassett. J. Phys. Chem. Solids 22, 391 (1961).
- 41. A.Van der Ziel. Proc. IRE 46, 1019 (1958).
- 42. R.L.Petritz. Proc. IRE 40, 1440 (1952).
- 43. G.G.Macfarlane. Proc. Phys. Soc. B 63, 807 (1950).
- 44. R.Burgess. Proc. Phys. Soc. B 66, 334 (1953).
- 45. J.M.Richardson. Bell Syst. Techn. J. 29, 117 (1950).
- 46. A.Van der Ziel. Physica 16, 4, 359 (1950).

47. L.Bess. Phys. Rev. 91, 1569 (1953).

- 48. W.B. Lewis . Proc. Phys. Soc. 59,34 (1947).
- 49. R.C.Jones. J. Opt. Soc. Am, 37, 11, 879 (1947).
- 50. R.C.Jones. J. Opt. Soc. Am. 39, 5, 327 (1949).
- R.C.Jones. Adv. Electronics. New-York Acad. Press, vol. 5, (1953).
- 52. R.C.Jones. Proc. IRE 47, 1481 (1959).
- 53. R.E.Burgess. Physica 20, 1007 (1954).
- 54. R.E. Burgess. Proc. Phys. Soc. B 68, 661 (1955).
- 55. R.E.Burgess. Proc. Phys. Soc. B 69, 1020 (1956).

56. R.E. Burgess. Canad. J. Phys. 36, 1569 (1958).
57. R.E.Burgess, Disc. Faraday Soc. 28, 151 (1959).
58. K.M.Van Vliet. Thys. Rev. 133, 44, 1182 (1964).
59. Б. Давылов, Б. Гуревич, Phys. USSR 7, 138 (1943).
60. Л. Мак-Доналд. Введение в бизику шумов в блуктуаций .
Изд. "Мир". Москва 1964.
61. ).Baker. J. Appl. Phys. 25, 922 (1954).
62 Firle, H. Wintson, J. Appl. Phys. 26, 716 (1955).
63. P.H.Miller. Proc. IRE 35, 252 (1947).
64. K.M.Van Vliet. C.J.Van Leeuwen, J.Blok, C.Ris. Physica
20, 481 (1954).
GE AT Mellhantan Contaond Curf Dhur Dhiladalahia
University of Densylvania Dass 1057
CE I Deca I April Days CE 1200 (1000)
CO. L. Deca. There Day 402 D2 (4056)
07. 1. Bess. Phys. Rev. 103, 72 (1930).
CO. 4 10 draw Hanagers AN DCCD IS 102 (1966)
50 K W Bien II Himmel G. Molreder, Ann. d. Phys.
17 Jun (1056)
1/1 P. F. Cahneiden Dhil Meg 36: 271 (1045).
70 B I Brie Binslags Engineen 33 201 (1956).
72. F. Cohn Boy Set Instr 35 638 (1964)
73. G.L. COMM. Rev. DGL. Matt. JJ, 000 (1904).
74. C.B. COIII. REV. DOL. INDEL. 37, 70. (1904).
75. Ю.А. Варвас, В.Р. Хейнрихсен, П.Л. Кукк. Труды ШИ, се-
рия А, 195, 155 (1962).
76. H.C.Montgomery. Bell Syst. Techn. J. 31, 950 (1952).
77. J.J.Brophy. Phys. Rev. 106, 4, 675 (1957).

TALLINNA POLÜTEHNILISE INSTITUUDI TOIMETISED ТРУДЫ ТАЛЛИНСКОГО ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА

СЕРИЯ А

Nº 238

**1966** 

УДК 621.315.592

П.Л. Кукк, Ю.А. Варвас

# ИССЛЕДОВАНИЕ ЭФФЕКТА ХОЛЛА В ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКОМ СУЛЬФИДЕ КАДМИЯ

#### Введение

Исследование эффекта Холла, отсюда и холловской подвижности в монополярных и квазимонополярных полупроводниках и фотопроводниках позволяет разрешить ряд важных проблем:

 по знаку холловской э.д.с. установить знак основных носителей, т.е. тип проводимости;

2) по температурной зависимости подвижности M = M (T)установить преобладающий механизм рассеяния – на тепловых колебаниях решетки [I-3], ионизированных примесях [2-4], барьерах [5], крупных неоднородностях [6] и т.д.;

3) в случае рассеяния на заряженных примесях по виду кривой  $\frac{1}{H} = \int (E_F)$  (где  $E_F$  -соответствующий квазиуровень Ферми)<sup>н</sup> возможно определить энергетический спектр рассеивающих центров и знак их заряда, а по известной их концентрации и эффективное поперечное сечение рассеяния S [7,8];

4) по зависимости подвижности М, концентрации свободных носителей п и фототока і от освещённости Ф возможно установить преобладающий механизм фотопроводимости в поликристаллическом образце – концентрационный dn » dh или барьерный dr 5,9,10;

5) в случае барьерного механизма (барьерного усиления) по зависимости  $\ln \mu = \chi \left(\frac{1}{T}\right)$  (где Т – абс. температура)можно оценить эффективную высоту барьеров при данной освещенности [5,11,12]; 6) по измеренной величине подвижности М возможно определить ряд параметров фотопроводника, например, коэффициент дистузии D[2], квантовое усиление G [13] и т.д.

В настоящей работе эффект Холла исследовался в поликристаллическом сульфиде кадмия CdS: Cu : Cl, являющемся фоточувстительным материалом разработанных нами фотосопротивлений с условным обозначением С-092 [I4]. Измеряемые образцы выпиливались из спрессованных и спеченных таблеток Ø 6 мм в виде параллелепипедов 5 х 2,3 х 0,8 мм<sup>3</sup>. По торцам наносились токовые контакты, по боковым поверхностям - холловские контакты в виде узкой вертикальной полоски на равных расстояниях от торцов образца.

#### Аппаратура и методика эксперимента

Обзор современных методов измерения эффекта Холла приведен в [15]. Нами использован обычный компенсационный метод [16]. Магнитное поле максимальной напряженностью H<sub>max</sub> = 10<sup>4</sup> гаусс создавалось электромагнитом постоянного тока, напряжение на образец подавалось от аккумуляторной батареи U<sub>0</sub> = 24 в, э.д.с. Холла замерялся электрометрическим усилителем 2517 М фирмы<sup>\*</sup> Orion -Keli, Венгрия. Измеряемый об-

Фиг. 1. Вакуумный крностат: 1 - измеряемый образец, 2-слюдяная пластинка, З-сосуд из красной меди. 4-внутренняя трубка из нержавеющей стали. 5-внешняя трубка нэ меди, 6-корпус крностата из меди, ?-резиновая уплотнительная прокладка, 8-электрические выводы. 9-отверстия для затягивающих болтов, 10- лампа накаливания, 11 - линза, 12-держатель линзы, 13-держатель фильтров, 14-стеклянная пластинка, 15-наклонное зеркало под 45°, 16- жилкий азот. Прерывистой чертой обозначены полюса электро-MAPHETA N H S



помещался в металлическом криостате, см. фиг.I, со Dasell встроенной системой освещения. Криостат, вставленный между полюсами электромагнита (пирина зазора 4 см), имел возможность поворачиваться вокруг вертикальной оси на + 180°. Для охлаждения использовался жидкий азот, при этом криостат отключался форвакуумным насосом. Специальный нагреватель. вставляемый в вертикальную трубку криостата, совместно C электронной системой контроля и регулирования обеспечивал поддержание заданной температуры в интервале 20 + 160° С. Максимальная освещенность от 90-ваттной лампы накаливания цветовой температурой в 2800°К в плоскости образца со-C ставляла 2000 лк. ослабление производилось нейтральными фильтрами, монохроматизация - интерференционными фильтрами. Длинноволновое излучение обрезалось фильтром СЗС-14.

S.д.с. Холна определялась из разности показаний электрометра AV при двух противоположных направлениях магнитного поля, что достигалось поворотом криостата на 180°. Абсолютная величина э.д.с. Холла не зависела от полярности приложенного к образцу напряжения U<sub>0</sub>.

Холловская подвижность М вычислялась по формуле [17], приспособленной к нашим условиям:

$$\mu = \frac{40^8}{HU_0} \cdot \frac{L}{d} \cdot \frac{\Delta V}{2}$$
(1)

со следующими значениями входящих в (I) величин:

H = 5400 raycc, $U_0 = 24,4 \text{ B},$ 

<u>L</u> = 2,3 отношение длины образца к его ширине.

Аппаратура позволяла достоверно измерить  $\Delta V$  при сопротивлениях образца  $R \leq 10^{6}_{cm}$ , поэтому подвижность в темноте (  $R > 10^{41}_{cm}$ ) определить не удалось.

Одновременно измерялся фототок і сквозь образец. По известным значениям і и р. определялась концентрация свободных электронов n , отсида и электронный квазиуровень Ферми E<sub>r</sub> [3] в предположении, что m<sup>\*</sup> = 0,3 m [18], m<sup>\*</sup>- эффективная масса свободного электрона. При расчете и для простоты считалось, что носители генерируются равномерно в объеме с некоторой эффективной глубиной  $h_{ef}$ , равной обратной величине показателя поглоцения  $\mathcal{H}$  в области наибольшей спектральной чувствительности. Такой прием использован Р.Бъюбом и А.Дрибеном [I9]. В нашем случае  $\mathcal{H} \approx 100 \text{ см}^{-1}$  ( $\lambda = 600-650 \text{ нм}$ ), учитывая наши измерения в области  $\lambda = 700-850 \text{ нм}$  [I4], а также данные, приведенные в [I9], для образцов Cd S со сходным составом примесей.

Таким образом и является некоторой средней концентрацией свободных электронов. Но так как в дальнейшем нас в первую очередь интересует относительное изменение и лод действием различных факторов (свет, температура), то вышеприведенное определение эффективной глубины h f можно считать удовлетворительным.

### Результаты и их обсуждение

Типичные зависимости фототока і ,холловской подвижности И и концентрации фотоэлектронов и от интенсивности белого



Фиг. 2. Зависимость **і.**п и Д от освещенности **9** при T=288<sup>0</sup>К

света φ приведены на фиг. 2. Как видно і (φ), и (φ) и μ (φ) в диапазоне освещенностей

Если определить фоточувствительность, как производную от Igi ( $\phi$ ) по Ig $\phi$  (темновой проводимостью пренебрегаем по малости), то вклад в фотопроводимость отдельно от и и  $\mu$  опресостветственно. Данные фиг. 2

деляется величиной В и У состветственно. Данные фиг. 2 показывают, что изменение проводимости (фототока і) с изменением освещенности происходит главным образом за счет изменения концентрации свободных электронов (β = 0,63) и в меньшей мере за счет изменения подвижности (γ = 0,25).Следовательно, для освещенностей Ф≥ I лк преобладает концентрационный механизм проводимости. Однако из фиг. 2 не выявляется причина изменения М. Имеются две основные возможности: либо это вызвано изменением условий рассеяния внутри микрокристаллов, либо модуляцией светом межкристаллических барьеров, если они имеются.

Фиг. 3. Зависимость *і*, *и* и *µ* от температуры Т при Ф = 130 лк



Дискриминирующим опытом может служить измерение температурной зависимости подвижности, см. фиг. 3 и 4.

На приведенных графиках мы не наблюдаем характерной для барьерного механизма экспоненциальной зависимости  $\mu$  от температуры T [5, 12]:

$$H = H_0 e^{-\frac{\Delta E}{KT}}, \qquad (2)$$

где <sub>Мо</sub>- подвижность в отсутствие барьеров, <u>AE</u> - высота потенциального барьера,

k - пост. Больцмана,

Если при сильной освещенности  $\mu$  монотонно уменьшается с ростом T, то при более слабых освещенностих наблюдается небольшой рост  $\mu$  в области низких температур, затем  $\mu(T)$ проходит максимум, а с повышением T выше +50°С подвижность



освещенностях

резко падает. Нагревание образца до более высоких температур (>100<sup>0</sup>C) приводит к необратимым изменениям (или изменениям с большим временем релаксации) подвижности в сперсну умяншения. Это вызвано видимо хемосорбцией кислорода, интенсивно протекающей при высокой температуре [20].

Отсутствие закона  $\mu \sim T^{-3/2}$  [I-3] в интервале T=I50-300<sup>0</sup>К указывает на высокую роль рассеяния на заряженных примесях. Сильное, приближенно экспоненциальное уменьшение  $\mu$  при высоких температурах требует специельного исследования.

Таким образом, анализ данных фиг.2-4 показывает, что для практически используемых освещенностей Ф>I лк барьерное усиление в наших образцах не проявляется.

Фиг. 5. Зависимость // от электронного квазиуровня Ферми Е при Т = 299°К



Увеличение же подвижности с ростом освещенности объясняется, видимо, уменьшением концентрации заряженных центров, т.е. заполнением уровней захвата в кристаллитах.

Следовательно, основные процессы фотопроводимости происходят внутри микрокристаллов, а не в межкристаллических прослойках, и мы попытаемся применить для нахождения энергетического спектра рассеивающих центров те же методы, что и для монокристаллов – по виду кривой зависимости обратной подвижности от электронного квазиуровня Ферми Е<sub>2</sub> [7, 8]. Гладкая, монотонно растущая кривая на фиг. 5 указывает на

непрерывное или квазинепрерывное энергетическое распределение центров донорного типа (нейтральных после захвата электрона) в интервале Е = 0,16 + 0,30 эв под зоной проводимости. Сплошной спектр локальных центров в поликристаллическом сульфиде кадмия получен и в [21].

По величине подвижность в поликристаллических CdS таблетках при  $\Phi > 100$  лк сравнима с подвижностью в CdS монокристаллах [22], что является дополнительным подтверждением отсутствия барьеров по крайней мере для средних и сильных освещенностей.

### Выводы

Исследование эффекта Холла в поликристаллических сернистокадмиевых (CdS: Cu: Cl) спрессованных и спеченных таблетках нозволяет сделать следующие выводы.

I. Тип проводимости - электронный.

2. Механизм фотопроводимости – концентрационный, по крайней мере для освещенностей Ф≥ I лк. Противоположный результат – барьерный механизм – получен в работах И. Гашки [23, 24], проводившего измерения фотопроводимости методом СВЧ на CdS таблетках, изготовленных, однако, по технолотик, заметно отличающейся от нашей.

3. В интервале T = 150 • 300<sup>0</sup>К преобладает, видимо, расссяние на изнизированных примесях. Это довольно естественный результат, учитывая применяемые нами высокие концентрации активаторов: Си до 0,05% и СІ до 1%.

4. Обнаружено непрерывное энергетическое распределение центров донорного типа в интервале E = 0, I6 - 0, 30 эв ниже дна зоны проводимости.

5. При сильном освещении  $\mu \ge 100$  в сек, что сравнимо с подвижностью в фоточувствительных CdS монокристалиех. 6. Резкое уменьшение фотопроводимости при Т > 300<sup>0</sup>К можно приписать как уменьшению концентрации свободных электронов (температурное гашение), так и подвижности.

В заключение отметим, что в спеченных слоях CdSe и CdS-Cd Se обнаружен также концентрационный механизм фотопроводимости [25] с сходной зависимостью подвижности от осмещения.

### Литература

- I. G.L.Pearson, J.Bardeen. Phys. Rev. 75,865 (1949).
- Д.Н. Шайв. Физические свойства и конструкции полупроводниковых приборов. ГЭИ, 1963.
- Ф.Д. Блатт. Теорин подвижности электронов в твердых телах. ГИФ-ИЛ, 1963.
- 4. E.Conwell, V.F.Weisskopf. Phys. Rev. 77, 388 (1950).
- 5. R.L.Petritz. Phys. Rev. 104, 6, 1508 (1956).
- 6. L.R.Weisberg. J. Appl. Phys. 33, 5, 1817 (1962).
- 7. R.H.Bube, H.E.MacDonald. Phys. Rev. 121, 473 (1961).
- 8. М.К.Шейнкман, Н.Е.Корсунская, И.В. Маркевич. УФК 8, 474 (1963).
- 9. J.F.Woods. Phys. Rev. 106, 2, 235 (1957).
- И.А.Бережная, В.И.Бирклев, И.Г.Копилевич, Е.В.Прокофьев. ФТТ, 6,9, 2873 (1964).
- II. J.Dresner, F.V.Shallcross. J. Appl. Phys. 34, 2390 (1963).
- I2. И.А.Карпович, Б.Н.Звонков. ФТТ, 6, II, 3392 (1964).
- 13. R.H.Bube, L.A.Barton. RCA Rev. 20, 4, 564 (1959).
- 14. Ю.А.Варвас, П.Л.Кукк. Труды ТПИ, серия А, 230,109(1965).
- I5. В.Н.Богомолов, В.П.Жузе. Порошковая металлургия № 6, 89 (1962).
- I6, H.E.MacDonald, R.H.Bube. Rev. Sci. Instr. 33, 7, 721 (1962).
- A.Waxman, V.E.Henrich, F.V.Shallcross, H.Borkan, P.K.Weimer, J. Appl. Phys. 36, 1, 168 (1965).

- I8. F.A.Kröger, H.J.Vink, J.Volger. Phil. Res. Rep. 10, 39 (1955).
- 19. R.H.Bube, A.B.Dreeben. Phys. Rev. 115, 6, 1578 (1959).
- 20. P.Mark. J. Phys. Chem. Solids 26, 6, 959 (1965).
- 2I. R.H.Bube, H.E.MacDonald, J.Blanc, J. Phys. Chem. Solids 22, 173 (1961).
- 22. Р. Бьюб. Фотопроводимость твердых тел. ИЛ, Москва 1962.
- 23. И.И. Гашка. Труды АН Лит.ССР, БЗ, 26, 133 (1961).
- 24. И.И. Гашна, А.К. Лауринавичис. Литовский физический сборник 5, 3, 409 (1965).
- 25. A.L.Robinson, R.H.Bube. J. Electrochem. Soc. 112, 10, 1002 (1965).

### TALLINNA POLÜTEHNILISE INSTITUUDI TOIMETISED ТРУДН ТАЛЛИНСКОГО ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА

СЕРИЯ А

胞 238

**1966** 

УДК 542.91

Х.Раудсепп, Х. Киппер

# ИССЛЕДОВАНИЕ СИНТЕЗА И СВОЙСТВ ОКСИ- И АЛКОКСИФЕНОКСИАЦЕТАЛЕЙ

В наших предыдущих исследованиях [1, 2, 3] была показана возможность синтеза оксибензофуранов внутримолекулярной конденсацией окси- и алкоксифеноксикетонов. При этом были получены различные 2- и 3-замещенные окси- и алкоксибензофураны. Представляло большой интерес изучение возможностей получения незамещенных оксибензофуранов внутримолекулярной конденсацией соответствующих окси- и алкоксифеноксиацеталей или полученных их гидролизом окси- и алкоксифеноксиацетальдегидов. Данные о синтезе окси- или алкоксибензофуранов по этой схеме отсутствуют в литературе.

В литературе описано [4] получение разных феноксиацеталей конденсацией фенолятов с хлорацеталями и бромацеталями. Однако данные о синтезе соответствующих оксифеноксиацеталей и алкоксифеноксиацеталей отсутствуют. Можно предполагать, что их синтез протекает аналогично синтезу окси- и алкоксифеноксикетонов, хотя и по имеющимся литературным данным реакции конденсации галогеноацеталей требуют более жестких режимов конденсации [4,5], длительного времени конденсации [6] и более высоких температур [5,7].

### Экспериментальная часть

### I. Синтез окси- и алкоксифеноксиацеталей

Был использован метод конденсации фенолятов с бромацеталем в растворе безводного этанола при 150-155°. Отвешенные количества исходных соединений, фенолы и алкоголят натрия в этанольном растворе были запаяны в стеклянные ампулы 75 мл. Запаянные ампулы нагревали в термостате при температуре I50-I55<sup>0</sup> в течение 6 часов. После охлаждения ампул до комнатной температуры и вскрытия установили титрованием, что при данных условиях реакции галоид был замещен полностью. Отгоняли этанол, добавляли в избытке I,5 норм.раствор NaOH и экстрагировали нейтральные компоненты бензолом. После нейтрализации раствора выделили фенольные соединения экстрагированием бензолом. Полученные нейтральные и фенольные продукты очищались перегонкой в вакууме. Результаты опытов приведены в сводных таблицах I и 2.

Таблица І

Результаты конденсации двухатомных фенолов и их этиловых моноэфиров с бромацеталем. Температура 150-155°, продолжительность 6 часов

№ п.п.	Использс- ванный фенол	Количество взятых соединений, в мил- лимолях фенол бром- алко- аце- таль натрия			Получено нейтраль- ных сос- динений	о В Г Фено- КСИ- ацо- Таля	Выход фенов- сиаце- таля в пере- счете на бром- ацелаль в % от	
I	Резорцин	100	95,3	II2	7,0	9,6	44,6	
2	Пирокате- хин	100	95,3	II2	7,8	9,6	44,6	
3	Гидрохинон	100	95,3	II2	7,8	8,I	37,6	
4	3-этокси- фенод	100	100	106	-	16,6	65,5	
5	4-этокси- фенол	100	100	106		17,3	68,0	

Результати опитов показывают, что выходы 2- и 3-оксифеноксиацеталей составляют 45% от теоретического, между тем как выход 4-оксифеноксиацеталя составляет 35%. Выходы этоксифеноксиацеталей значительно выше и составляют 65%. Повышенный выход этоксифеноксиацеталей можно объяснить тем, что при их синтезе часть бромацеталя не используется на образование диацеталей. Нейтральные компоненты, образующиеся при конденсации пирокатехина и резорцина с бромацеталем, содержат еще, по всей вероятности, 2-этоксиацеталя (I,I,2-триэтоксиэтана).

Таблица 2

Элементарные составы продуктов реакции двухатомных фенолов и их ионоэтиловых эфиров с бромацеталем

ke	Анализи-	Найдено			Вычисле-		
п.п.	руемое вещество	C%	H%		E%	H%	
I	Нейтраль- ные соеди- нения из резорцина	58,3	8,84	· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·		· ם	
2	Нейтраль- ные соеди- нения из пирокате- хина	58,6	8,63	C6H4 [OCH2CH (OC2H5)2]2	63,2	8,80	
3	3-оксифе- нокснаце- таль	63,6	7,94				
4	2-оксифе- ноксиаце- таль	64,I	8,04	HO-C6H4- OCH2CH(OC2H5)2	63,6	7,95	
5	4-оксифе- ноксиаде- таль	62,7	8,04				
6	З-этокси- фенокси- ацеталь	65,8	8,60	С <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> - -OCH <sub>2</sub> CH(OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	66,I	8,65	
7	4-этокси- фенокси- ацеталь	65,9	8,80			in the	
	2.	Peaku	ия гид Си-фен	цролиза и циклизации Юксиапсталей			

Ацетали не гидролизуются в целочной среде. Поскольку для циклизации и образования оксибензофуранов необходим их предварительный гидролиз, реакции циклизации были проведены в кислой среде, в водно-этанольном и в бензольном растворах.

Опыт I. 2,5 г З-оксифеноксиацеталя суспендировали в 50 мл 4% раствора серной кислотн и IO мл этанола, нагревали при постоянном перемешивании до кипения. Происходило растворение З-оксифеноксиацеталя, и одновременно образование осадка. Осадок отфильтровывали, промывали водой и высущивали. Продукт реакции не растворяется в растворителях. Элементарный анализ продукта дал результаты С 61,2%, Н 76%, О 33,0%.

Опыт 2. 3,6 г 3-оксифеноксиацеталя растворяли в 80 мл бензола. Отгонкой примерно 10 мг бензола отделяли влагу из реакционной смеси. После этого через реакционную смесь пропускали осушенный газообразный хлористый водород при температуре 75-80°. Началось образование осадка. После 15 минут прекратили пропускание хлористого водорода и отгоняли бензол. При этом в виде азеотропной смеси отгонялись вода и этанол. Остаток отфильтровывали, промывали водой и ацетоном и высушивали. Был получен белый, слегка коричневый порошок. Элементарный анализ продукта дал следующие результаты: С 64,0%, Н 5,70%, 0 30,3%.

Опыт 3. Реакция циклизации 2-оксифеноксиацеталя была проведена в бензольном растворе аналогично опыту 2.Была получена вязкая неперегоняемая в вакууме жидность. Элементарный состав продукта С 67,9%, Н 6,43%, 0 25,7%.

Опыт 4. Реакция циклизации 4-оксифеноксиацеталя была проведена в бензольном растворе аналогично опыту 2. Была получена жидкость, перегоняемая при 108-112<sup>0</sup> при 5мм рт.ст. Элементарный анализ продукта дал результаты: С 66,1%, Н 6,84%, 0 27,1%.

Результаты опитов показывают, что при нагревании оксифеноксиацеталей в кислой среде не образуются соответствующие оксибензофураны, но высокомолекулярные продукты конденсации нерастворимы в растворителях. Только при конденсации 4-оксифеноксиацеталя образуется низкомолекулярный продукт, который, однако, по данным элементарного анализа не является 5-оксибензофураном. Из этого можно сделать вывод, что при реакции конденсаций, образовавшихся при гидролизе оксифеноксиальдегидов в вышеназванных условиях, не происходит образования оксибензофуранов, а образуются продукты поликонденсации. При этом альдегидная группа реагирует с ароматическим ядром другой молекулы.

По данным элементарного анализа образовавшихся продуктов реакции можно вычислить примерную их структуру.

Реакцию поликонденсации можно представить так, что из а молекул оксифеновсиацеталей образуется продукт поликонденсации и при этом выделяются с молекул этанола и V молекул воды. Следовательно, молекулярная формула продукта реакции должна выражаться:

$$a C_{12}H_{18}O_4 - e C_2H_6O - v H_2O_6$$

IJ

a	H	0,00695	C	+	0,1665 e,	
8	-	0.0418	C	-	0.334 H - 0.667 v	

v = 0.0178 C + 0.143 H - 0.0805 0.

В таблице 3 приведены данные элементарных анализов продуктов реакции и вычисленные значения a, е и v .

Таблица 3

Элементарные составы и значения а, е, v продуктов гидролиза и циклизации оксифеноксиацеталей

12 ОПЫ Та	Исходный фенокси- ацеталь	Элементарный состав. в %			Вычисленные значения			Округленные значения			
		C	H	0	a	0	v	a	е	v	
I	З-оксифе-						u				
	таль	61,2	5,76	33,0	0,615	I,I4	-0,73	6	II	7	
2	З-оксифе-										
	таль	64,0	5,70	30,3	0,626	I.09	-0,49	6	II	-5	
3	2-оксифе-										
	таль	67,9	6,43	25,7	0,590	0,74	-0,07	6	7	-1	
4	4-оксифе- ноксиаце- таль	66,I	6,84	27,I	0,540	0,49	0,00	5	5	0	

Из данных таблицы вытекает, что, например, при конденсации З-оксифеноксиацеталя из 6 молекул ацеталя выделяются II молекул этанола, присоединяются 5 молекул воды и продукт поликомденсации имеет следующее среднее элементарное звено:



Несомненно следует предполагать, что продукт поликонденсации является смесью соединений и вышеприведенная формула является средней статистической. Можно предполагать, что в первом этапе реакции в основном протекает гидролиз ацеталя, во втором этапе реакции — Присоединение ароматического ядра к альдегидной группе с образованием продукта поликонденсации.

По данным таблицы 3 при реакции 4-оксифеновсиацеталя выделялась только одна молекула этанола, следовательно, соединение должно иметь структурную формулу:



Элементарный состав найден : С 66,1%, Н 6,84%, 0 27,1%, вычислено С<sub>IO</sub>H<sub>I2</sub>O<sub>3</sub>: С 66,7%, Н 6,67%, 0 26,63%.

# Реакция гидролиза и циклизации З-этоксифеноксиацеталя

Реакция гидролиза и циклизации 3-этоксифеноксиацеталя были проведены в подкисленном водно-этанольном растворе, так и газообразном HCI в бензольном растворе.
Опыт 5. 8,3 г 3-этоксифеноксиацеталя растворили в 30 мл этилового спирта и 5 мл воды. К раствору добавили 2 мл концентр. соляной кислоты и нагревали в течение 40 минут. При этом выделилось 7,3 г жидкости, не смешиваемой с водно-этанольным раствором реакционной смеси (5-а). Последняя, однако, при легком нагревании с соляной кислотой превращается в твердое вещество (5-6).

Опыт 6. 18 г 3-оксифеноксиацеталя растворили в 100 мл бензола. При температуре 85<sup>0</sup> через реакционную смесь пропускали ток газообразного HCI. После I,5 часов отогнали бензол. Продукт реакции - неперегоняющаяся в вакууме вязкая жидкость.

Опыт 7. К раствору I,5 г 3-этоксифеноксиансталя в 5 мл этилового спирта и 5 мл воды прибавили 0,5 мл концентрированной соляной кислоты и нагревали до кипения. После отгонки растворителя была получена твердая светлая смола.

Опыт 8. 4,0 г 3-этоксифеноксиацеталя нагревали при перемешивании с 50 мл воды и с 3 мл конц. соляной кислоты в течение часа. Экстракцией бензолом был выделен продукт реакции.

Проведенные опыты показывают, что в кислой среде протекает расцепление ацеталя с одновременным образованием продуктов поликонденсации. При этом не наблюдалось образования этоксибензофуранов. Для вычисления структуры продуктов поликонденсации использовались результаты элементарного анализа и формула

a  $C_{14}H_{22}O_4 - C_2H_6O - V H_2O_8$ 

**FA**0

 $a = 0,00595 C + 0,143 e_{9}$ 

a = 0,046 C - 0,35 H - 0,704 v

v = 0,006 C + 0,214 H - 0,0895 0.

В таблице 4 приведены результаты элементарного анализа продуктов поликонденсации, полученных при опытах 5, 6, 7, 8 и вычисленные значения a, е и v .

#### Таблица 4

Элементарные составы и значения а, е и v продуктов гидролиза и циклизации 3-этоксифеноксиацеталя

№ п.п.			Элементарный состав, в %		Вычисление значения			Округленные значения			
	1.4		C	H	0	a	e	V	a	e	v
I	Опыт дукт	5, npo- 5-a	67,4	7,89	24,7	0,46	0,42	-0,12	. 5	4	-I
2	Опыт дукт	5, про- 5-0	71,0	6,80	22,2	0,56	0,96	-0,II	6	IO	-I
3	Опыт	6	68,9	7,64	23,5	0,48	0,50	-0,06	5	5	I
Ц	Опыт	7	68,8	7,32	23,9	0,51	0,71	-0,16	5	7	-2
5	Onit	8	69,4	6,78	23,8	0,56	I,00	-0.26	6	IO	-3

Как вытекает из данных таблицы 4, продукты реакции отличаются главным образом степенью выделения этанола В xone реакции (по всей вероятности и молекулярным весом, который, однако, не определили). Это ясно видно из результатов элементарного анализа продуктов поликонденсации опыта 5. При образовании промежуточного продукта реакции (5-а) вылелилось на каждне 5 молекул 3-этоксифеноксиацеталя только 4 молекулы этанола. При дельнейшей конденсации (5-б) на 6 молекул 3-этоксифеноксиацеталя выделилось всего 10 молей 378нола.

### Выводы

I. Синтезированы 2-, 3- и 4-оксифеноксиацетали конденсацией фенолятов пирокатехина, резорцина и гидрохинона с бромацеталем в этанольном растворе.

2. Синтезированы 3- и 4-этоксифеноксиацетали конденсацией фенолятов моноэтиловых эфиров резорцина и гидрохинона с бромацеталем.

3. Показано, что при гидролизе оксифеноксиацеталей и этоксифеноксиацеталей в кислой среде образуются преимущественно продукты поликонденсации и не образуются окси- или этоксибензофураны.

## Литература

- Х.Т. Раудсепп, Х.Я.Киппер. Труды ППИ, серия А,№215, 97 (1964).
- Х.Я. Киппер, Х.Т.Раудсепп. Труды ТПИ, серия А, № 230, 67 (1965).
- З. Х.Я. Киппер и др. Труды ТПИ, серия А, № 230, 77 (1965).
- Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl). Sauer stoff=verbindungen II, Teil I, Aldehyde. G.Thieme Verlag, Stuttgart 1954.
- J.Hesse. B. 30, 1438 (1897); R.Störmer. B. 30, 1700 (1897).
- 6. F.P. 1026008 (1950).
- 7. H.Bagnaz, E.Brinkmann. B. 86, 148 (1953).



## TAILINNA POLOTENNILISE INSTITUUDI TOIMETISED ТРУЛЫ ТАЛЛИНСКОГО ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА

СЕРИЯ А № 238 1966

УДК 532.529.6

Я.Г. Шмагин, Э.К. Сийрде

СКОРОСТЬ ДВИЖЕНИЯ КАПЕЛЬ В ПЕРЕХОДНОЙ ОБЛАСТИ ПРИ ЭКСТРАКЦИИ ФЕНОЛОВ РАСТВОРАМИ ЕДКОГО НАТРА

Изучению скорости движения капель и пузырьков газа постоянной масси в различных средах посвящены экспериментальные работи многих исследователей. Установлено, что до значений чисел Re, близких к 700, закон сопротивления движению имеет тот же вид, что и для твердых сферических частиц (при тех же числах Re) [1].

Скорость движения твердых сферических частиц в переходной области (Re = 2 + 300), как известно, определяется классической формулой Аллена [2]:

$$W = \sqrt[3]{\left(\frac{2}{15}\right)^2 \frac{g^2 d^3}{v_c} \left(\frac{\varrho_r - \varrho_c}{\varrho_c}\right)^2}$$

Формула может быть преобразована в критериальное уравиение вида:

$$Re = 0,26I Ar \frac{1}{3}$$
.

Подобний вид уравнения получен Смирновым и Рубаном [3,4] для перемещения капель в движущейся жидкой среде. В случае массообмена при контакте двух жидкостей с ограниченной взаимной растворимостью Шевяхова и Смирнов [5] ввели в уравнение движения капель дополнительные критерии, характеризующие влияние диффузии и нестационарности процесса. Однако применение этих уравнений к другим системам, в силу сложности поверхностных явлений, не представляется возможным. Для ряда систем при экстракции фенолов изменение массы капли не превышает 5-7% и существенно не влияет на скорость ее движения. В этих случаях для определения скорости подъема капель может быть использовано критериальное уравнение вида . m

$$Re = cAr$$
.

Установление математического вида этой зависимости для переходной области является задачей настоящего исследования.

#### Экспериментальная часть

Схема экстракционной установки приведена на фиг. 1. Исследование относительной скорости подъема капель производилось в колонках диаметром 25 и 38 мм, высотой I,I5 м, при скорости сплошной фазы 0,2-0,3 мм/сек, температуре 20 ± 0,5°С и времени истечения из капилляра 25 капель IO-I5 сек. Изменение размеров капель достигалось сменой капилляров. Диаметр капли определялся из результатов их подсчета и замера объема растворителя по формуле

$$d = \sqrt{\frac{6v}{\pi n}}$$
.

Для расчета скорости движения капель секундомером измерялось время подъема их от начала капилляра до уровня раздела фаз в верхней части колонки. Среднее время определялось не менее чем из 15 измерений, отклонения от среднего значения не превышали 3-4%.

Опыты проводились таким образом, чтобы по возможности более шире изменять физико-химические свойства растворителей и фенолов. Для этой цели были приготовлены смеси растворителей с содержанием до 20% следующих веществ: фенола, о- и м-крезолов, тимола, & -нафтола, бензойной кислоты, технического трикрезола и промышленной фракции сланцевых фенолов (180-280°С). В качестве растворителей для фенолов применены бензол, толуол, гептан, дихлорэтан, анизол, н. октиловый спирт, керосин и обесфеноленная фракция сланцевой смолы (180-330°С). Кроме того, для сравнения были проведе-

40



ны измерения скорости подъема капель воды в фурфуроле, насыщенном водой, и промышленной фракции сланцевой смолы (180-330°С) с содержанием фенолов в пределах 10.8-13,0%.Сплошной фазой были водные растворы едкого натра концентрации в пределах 0-30% и смеси их с о-крезолом и с -нафтолом до насыщения, соответствующего стехиометрическому соотношению. Необходимые для расчета критериев данные о вязкости и плотности растворов едкого натра и растворителей взяты из справочника химика [6] или получены экспериментально. Плотность смесей определялась по формуле

$$\varrho_{\rm CM} = \frac{1}{\frac{\chi_1}{\varrho_1} + \frac{\chi_2}{\varrho_2}}$$

T.a G I H I B

Параметры процесса экстранции

Pacreonsre.	1	Pacreopennoe B	emecrao	Предели	MBMCHCHER	na anticipante de contra constructiva de contra construcción de la contra construcción de la contra construcción	- HACKO
Наимекование	RIOTEOCTE, Kr/M <sup>3</sup>	Наименование	HIOT- HOCTE, KT/M <sup>8</sup>	концентрация раствора ед- когод изтра,	Re	концентрация вещества, кг/кг	TOTHTOR
Benson	875	- А Авфтол Трикрезол Феноц	1224 1038 1071	15-25 15 15	16-75 86 116-120	0,0,I 0,128 0,094	งงง
Toayon	864	Фенол ос-нафтол	8 8	015 0-25	47-300 18-308	0-0.2	200
Гептан	684	0-kpeson	1046	0-25	31-290	0,-0,I8	25
Дихлорэтен	1252	Bensoënas Kuczofa	I266	I0-25	26-244	0-0,07	8
ARNSON	998	Сланцевие феноли	1054	I5-25	4-30	0-0,05	23
E . OKTHAOBHÉ CIMPT	825	фенол	1	15.	21-92	0,018-0,2	3
Kepocan	7,85	Фенол Тимол м-крезол Грикрезол Сланцевые фенолы	-969 1034	15 12 130 15	154-156 72-83 121-185 10-224 61-67	0,019-0,05 0,04-0,13 0,11 0,11 0-0,20	mmo 4
Фракцая слен-	926	Сланцевие феноли		2,5-15	30-I29	0,II-0,I3	IO
Вода	866	@yp@ypon ]	IISI	0	I50-160	0-0,08	II

Пределы изменения параметров процесса экстракции исследованных веществ приведени в таблице.

#### Результаты опытов и их обсуждение

Результаты опытов в виде зависимости критерия Re от критерия Ar приведены на фиг. 2 и сопоставлены с данными Лященко [2] (спловная линия). Из фиг. 2 видно, что результаты измерений хорово согласуются с данными для движения твердых сферических частиц.

Опытные данные были обработаны в виде зависимости



Re=cArm.



Значение т из фиг. 2 резно 2/3, а среднее значение С из 194 опытов составило 0,259, что с высокой точностью совпало с иритериальным уравнением движения твердого шарика в переходной области. Корреляция опытных и расчетных точек по уравнению (2) приведена на фиг. З.



Фиг. 3. Корреляция опытных и расчетных значений критерия Re

На корреляционном графике всего лишь несколько точек вышли за пределы 10%. В большинстве случаев вычисленные и опытные значения критериев Рейнольдса различаются не более чем на ± 5-7%.

Из результатов исследованый вытекает, что присутствие в капле извлекаемого вещества концентрации до 20% существенно не влияет на скорость ее движения по сравнению с движением капли чистого растворителя тех же размеров.Имевщие место изменения скорости находятся в пределах ошибок опытов. Уравнение (2) с достаточной для технических расчетов точностью может применяться для определения скорости движения капель с более высоким содержанием фенолов.В этих случаях при расчете критерия Ar необходимо использовать средние значения физических величин и диаметра капель.

44

Необходимо отметить, что в наших опытах вязкость и плотность сплошной фазы поддерживались постоянными; значения критерия Ar были определены по начальному диаметру капли и ее плотности. Из уравнения (I) видно, что в пределах исследованных нами значений чисел Рейнольдса 4-300 относительная скорость движения капель прямо пропорциональна ее диаметру.

Из результатов опытов можно сделать заключение о том, что закономерности движения твердых сферических частиц могут быть распространены на движение капель в ламинарной и турбулентной области.

### Выводы

Экспериментально установлено, что скорость движения капель в условиях экстракции фенолов растворами едкого натра в пределах исследованных значений чисел Re = 4 + 300 хоропо согласуется с формулой Аллена для движения твердых сферических частиц.

#### Литература

- В.Г. Левич. Физико-химическая гидродинамика. Физматгиз, 1959, стр. 431.
- П.В. Лященко. Гравитационные методы обогащения. Гостоптехиздат, 1940, стр.25.
- 3. Н.И. Смирнов, В.Л. Рубан. Относительная скорость движения капель в переходной области. XIIX, 24, 47 (1951).
- 4. Н.И.Смирнов, В.Л. Рубан. Движение капель в среде. XIIX, 26. IIO (1953).
- И.П. Шевяхова, Н.И.Смирнов. Двихение капель переменной массы в жидкой среде. КПХ, 29,83 (1956).
- 6. Справочник химика, П. Госхимиздат, 1952.

## TALLINNA POLÜTERNILISE INSTITUUDI TOIMETISED TPYAH TAAENHCKOFO HOANTEXHNYECKOFO NHCTNTYTA

CEPUSA

238

1966

УДК 532.507

Р.Р. Мунтер, Э.К. Сийрде

# ГИДРОДИНАМИЧЕСКОЕ СОПРОТИВЛЕНИЕ ПРЯМОТОЧНОГО СИТЧАТОГО АППАРАТА (типа "ФОНАРЬ") ПРИ НИСХОДЯЩЕМ ДВУХФАЗНСМ ПОТОКЕ

Интенсификация процессов обработки газов и индкостей актуальная проблема в химической промышленности и в различных отрасаях современной техники.

В водоочистительной практике при озонировании воды наиболее зажной технологической проблемой является смешение озона с обрабатываемой водой. В настоящее время в этой области разрабатываются новые эффективные методы и аппараты [I-6].

По данным предварительных полупромымленных опытов, проведенных на водоочистительной станции г.Таллина [7-9], наиболее перспективным смесительным аппаратом из всех испытанных нами моделей является ситчатый аппарат типа "Фонарь".

Окончательное внедрение его в производство требует всесторониего изучения процессов гидродинамики и массообмена.

Гидродинамическое сопротивление является одним из важнейших показателей аппарата, т.к. определяет расходы на его эксплуатацию. Общие гидродинамические режимы массообменного аппарата типа "фонарь" были определены намы в работе [10] как:

I Безвихренное движение двухфазного потока.

П Пенные слон на тарелках (переходный режим).

П Работа наполненного пеной аппарата.

Так как производительность и эффективность аппарата максимальны при третьем режиме, то он имеет наибольшее практическое значение и рассматривается нами в настоящей работе.

В литературе имеются лишь немногочисленные сведения по гидродинамическому сопротивлению тарельчатых аппаратов с нисходящим прямотоком, а по гидродинамике аппарата типа "Фонарь" данные отсутствуют.

Гидродинамическое сопротивление в тарельчатых противоточных аппаратах рассматривается обычно как состоящее из двух частей: а) сопротивление при однофазном (газовом) потоке б) дополнительные потери напора, связанные с орошением тарелки жидкостью [11-14]. Разделение общего сопротивления на составляющие его части по нашему мнению не отражает правильно сложность гидродинамических условий на тарелке.

Некоторые авторы [I5,I6] представляют сопротивление орошаемой ситчатой тарелки в виде обобщенного критериального уравнения.

Гидродинамическое сопротивление тарелки двухфазному потоку нами рассматривается в обобщенном виде, наиболее пригодном для практического применения.

## Теоретический анализ

Основными дифференциальными уравнениями, определяющими гидродинамику на тарелке, являются уравнения Навье-Стокса для жидкой и газовой фаз, уравнения неразрывности потока и краевые условия (неуправляемые и управляемые). Неуправляемые краевые условия включают следующие уравнения: равенство давлений на границе раздела фаз, равенство касательных напряжений и равенство граничных скоростей.

Управляемые краевые условия (условия ввода жидкости и газа в тарелку) можно полностью определить заданием эквивалентного диаметра отверстий в виде симплекса Г<sub>I</sub> и свободной площади тарелки в виде симплекса Г<sub>2</sub>. Названные безразмерные параметры, характеризующие геометрические размеры тарелки, должны быть введены в общее критериальное уравнение. Для учета расхода дисперсной фазы (газа) целесообразно ввести в систему критериев массовое отношение жидкостного и газового потоков L/G, обычно связанных между собой.

Учитывая вышеприведенное, из уравнений движения и краевых условий путем масштабных преобразований получается следующая система критериев (в качестве определяющей взята скорость сплошной фазы (жидкости)):

В качестве характерного линейного размера в критериях принят эквивалентный диаметр отверстий d<sub>3</sub>. Критерий

$$Eu_{\mathbf{x}} = \frac{\Delta p \cdot q}{\gamma_{\mathbf{x}} \cdot W_{\mathbf{x}}^2}$$

заменяем критерием Лапласа

$$Eu_{\mathbf{x}} \cdot Fr_{\mathbf{x}} \cdot We = \frac{\Delta p \cdot q \cdot W_{\mathbf{x}}^2 \cdot \gamma_{\mathbf{x}} \cdot d_a^2}{\gamma_{\mathbf{x}} \cdot W_{\mathbf{x}}^2 \cdot q \cdot d_a \cdot G} = \frac{\Delta p \cdot d_a}{G}$$

**О** - поверхностное натяжение жидкости,

**Др - общая затрата энергии (давления) жидкости.** 

Критерий Лапласа Lp характеризует отношение между затратой энергии и величиной созданной межфазной поверхности в зависимости от поверхностного натяжения. Полудаем вместо (I)

$$\int (Fr_{\mathcal{H}}, Re_{\mathcal{H}}, L_{\mathcal{G}}, Lp, We, \frac{H_r}{H_{\mathcal{H}}}, \frac{\gamma_r}{\gamma_{\mathcal{H}}}, \Gamma_1, \Gamma_2) = 0.$$
 (2)  
Из двух критериев, определяющих движение сплошной фазы(жид-  
кости), оставим критерий  $Re_{\mathcal{H}}$ , предполагая, что режим те-

чения двукфазного потока и распыление газа в жидкость в исследуемом аппарате определяется только вынужденным движением и турбулентностью жидкости.

И, полагая определяемым критерием Lp ,получим из (2)

 $Lp = f(Re_{\mathcal{H}}, L_{G}, We, \frac{M_{r}}{M_{\mathcal{H}}}, \frac{\gamma_{r}}{\gamma_{\mathcal{H}}}, \Gamma_{1}, \Gamma_{2}).$ (3)

Параметры этого уравнения (3) были определены экспериментальным путем.

#### Экспериментальная часть

Установка и общая методика эксперимента при исследовании гидродинамики были описаны нами в работе [10]. Пределы изменения отдельных параметров представлены в таблице I.

Таблица І

	Annual Constitution of Constitution and Constitution of Constitution of Constitution	Strate Large	and the second second second second
№ п.п.	Параметр	Размер- пость	Пределы изменения
I	Диамстр алпарата	M	0,06; 0,09; 0,13
2	Длина аппарата	M	0,4
3	Диаметр тарелок (сеток)	o M	0,06; 0,09; 0,13
4	Число тарелок (сеток)	MT	I, 3, 5
5	Толщина а) тарелок	, M	0,0025
	d) cetor	M	0,0005 - 0,00I
6	Расстояние между тарелкам (сетками)	M M	0.018 - 0.18 (0.2D - 2.0D)
7	Свободная площадь тарелон (сеток) (доля от общего)		0,135; 0,198; 0,285; 0,38: 0,48: 0,60
8	Эквивалентный диаметр от- верстий	MM	0,5; I,0; I,4; 3,0; 5,8; 8,0; 12,7;I8,0.
9	Объемная скорость воды L	м <sup>8</sup> /час	2 - 16
10	Объемное соотношение во-	M3/M3	I - 10
II	Массовое соотношение во- ди и воздуха L/G 50	Kr/Kr	840 - 8400

Характеристика использованной аппаратуры

В качестве ситчатых тарелок в аппарате были использованы плоские перфорированные тарелки из пластмассы с равномерным распределением отверстий и металлические сетки.

Измерением расходов воды и воздуха и потерь напора в аппарате при двухфазном потоке были определены все члены в уравнении (3). По измеренным потерям напора в аппарате, с учетом сопротивлений входа в аппарат и выхода из него, было определено сопротивление тарелок.

#### Анализ экспериментальных данных

По данным сопротивлений нескольких тарелок была установлена прямопропорциональная зависимость сопротивления от числа тарелок в аппарате. Влияние числа тарелок на их conpoтивление показано на фиг.І. Исходя из этого, рассматриваем сопротивление только одной тарелки в зависимости от интенсивности потоков и геометрических параметров тарелки. Критерий Lp рассчитан по величинам сопротивлений одной тарелки двухфазному потоку. За определяющую скорость принята скорость сплошной фазы (воды) в отверстиях тарелки. По pacсчитанным значениям критериев Lp , Re, и L/G были COCTABлены графические зависимости. На фиг. 2 показано влияние критерия Re, при постоянном соотношении расходов 4/6 на критерий Lp . Гидродинамическое сопротивление при третьем режиме работы аппарата определяется

$$Lp = A_4 \cdot Re_{\mathcal{H}}^{4,2}$$

Зависимость Lp от L/G дана на фиг. 3. По наклону прямой на графике

$$Lp = A_2 \cdot (\frac{L}{G})^{-0,35}$$

Влияние геометрических размеров тарелки определяется эквивелентным диаметром отверстий и свободной площадых тарелки. Зависимость Lp от свободной площади S в виде отношения площади отверстий к площади тарелки представлена на фиг. 4, откуда Lp = A<sub>3</sub> · S<sup>-0,6</sup>.



Фиг. 1. Влияние числа тарелок на их сопротивление. Свободная площадь тарелок S = 0,285 и эквивалентный днаметр отверстий d<sub>3</sub> = 8 мм. Соотношение расходов жидкости и газа L/<sub>G</sub> = 4200 кг/кг.

×	-Re_=	9,800 ;
×	-Re.=	12,300 ,
\$	-Re=	17.200

Показатель степени при We, а также общий коэффициент уравнения были определены по фиг. 5.

$$\frac{Lp}{Re_{w}^{42} \cdot (\frac{L}{6})^{-0.36} \cdot S^{-0.5}} = 4 \cdot 10^{-2} We^{-0.2}$$



Фиг. 2. Зависимость критерия Lp от критерия Re. Свободная площадь тарелок S = 0.285 к эквивалентиый диаметр отверстий d<sub>3</sub> = 8 мм. Соотношение расходов жид-кости и газа L/G = 2520 кг/кг



Фиг. 3. Зависимость критерия Lp от соотношения расходов  $\frac{1}{6}$ .  $\Delta - S = 0.285$ ,  $d_3 = 8$  мм,  $Re_{\pi} = 16,000$ ,  $\Box - S = 0.48$ ,  $d_3 = 8$  мм,  $Re_{\pi} = 10,000$  Окончательный вид уравнения (3)



Фиг. 4. Зависимость критерия рот свободной площади тарелох S. о-d<sub>3</sub> = 3,0 мм, х-d<sub>3</sub> = 8,0 мм

Корреляция формулы (4) дана на фиг. 6.

Расхождение опытных и расчетных точек не превышает ±20%. Выведенное уравнение действительно в пределах третьего режима.

Наши опыты не показали заметного влияния на гидродинамическое сопротивление расстояния между тарелками в пределах 0,2 - 2 диаметра аппарата. Толщина тарелки была исключена из расмотрения, так как на практике эта величина меняетоя в пределах 3 - 4 мм.







Фиг. 6. Корреляция формулы (4)

Переход аппарата в третий, самый эффективный режим работы, определяется значением Re, кр. и зависит, судя по опытным данным, от ряда факторов: соотношения расходов 4/6, свободной площади S , эквивалентного диаметра отверстий d, и диаметра аппарата D.

При обработке экспериментальных данных получено следую-

цее уравнение для определения критических значений  $\operatorname{Re}_{\mathbf{x}}^{\mathbf{m}}$ :  $\operatorname{Re}_{\mathbf{x}, \mathbf{kp}}^{\mathbf{m}} = 1,9 \cdot \left(\frac{\mathbf{L}}{6}\right)^{0,25} \cdot 5^{4,0} \cdot \operatorname{We}^{0,5} \cdot \left(\frac{\mathbf{D}}{\mathbf{D}}\right)^{4,3}$ . (5) Влияние диаметра аппарата учтено симплексом  $\frac{D_o}{D}$ , где  $D_o$  аппарат диаметром I м. Уравнение можно считать экспериментально обоснованным в пределах таблицы I. На фиг. 7 дана корреляция расчетных и опытных данных, которая показывает их хорошее совпадение.



Фиг. 7. Корреляция формулы (5)

Заключение

В настоящей работе исследовано гидродинамическое сопротивление тарельчатого прямоточного смесительного апларата при нисходящем двухфазном потоке. На основе экспериментального материала установлены вид и пределы применения обобценного критериального уравнения (4) для инженерного расчета.

## Литература

- I. H.Gubelmann, H.Scheller, Schweiz. Verein von Gas und Wasserfachmännern, Monatsbulletin, 33, 53, 99 (1953).
- 2. IBedu. nar. 311985 (1956), PMX, 1958, 36, 724.
- Л.И.Смирнов. Водоструйные смесители для установок по обесцвечиванию и обеззараливанию воды озоном на водопроводах малой производительности."Водоснабжение и санитарная техника", 1961, №6, 13.
- 4. H.Scheller, Schweiz. Verein von Gas und Wasserfachmännern, Monatsbulletin, 36, Nr. 4, 74 (1956).
- Л.А.Кульский, М.А.Шевченко. Технологические схемы озонирования питьевой воды. В сб. "Охрана водоёмов и методы очистки воды". Киев, АН УССР, 1962. 23.
- G.E.Kurzmann, Molkerei und Käserei Zeitung, 10, Nr.33, 58 (1959).
- Э.К.Сийрде, М.М.Раукас, Л.А.Тепакс, Х.А.Лооритс. Труды ТПИ, серин А. №212, 1964. Сообщение I. стр. 3-16.
- Э.К.Сийрде, Ы.М.Раукас, Л.А.Тепакс, Х.А.Лооритс. Труды ТПИ, серия А. № 212, 1964. Сообщение П., стр. 17-25.
- Э.К.Сийрде, М.М.Раукас, Л.А.Тепакс, Х.А.Лооритс. "Водоснабжение и санитарная техника", 1965. №2.
- Р.Р.Мунтер, Э.К.Сийрде, Труды ТПИ, серия А, № 228, 1965. (в печати).
- II. И.П. Усюкин, Л.С. Аксельрод. Кислород I. 1949.
- 12. А.Г.Касаткин, Ю.И.Дытнерский, Д.М.Попов, Хим.пром. 7, 1961.
- А.Г.Касаткин, Ю.И.Дытнерский, С.У.Умаров, Хим.пром., З. 1958.
- 14. В.В.Дилъман, Е.П. Даровских, М.Э.Аэров, Л.С. Аксельрод. Хим.пром., 3, 1956.
- I5. А.А.Носков, В.Н.Соколов. Хим.наука и пром., том 3, № 4, 1958.
- 16. D.K.Молоканов.Химин и технология топлив и масел, № 3, 1962.

## ТАLLINNA POLÜTEHNILISE INSTITUUDI TOIMETISED ТРУДЫ ТАЛЛИНСКОГО ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА

СЕРИЯ А

脸 238

1966

УДК 532.507

Р.Р. Мунтер, Э.К. Симрле

# МАССООБМЕН В СИСТЕМЕ ГАЗ-ЖИДКОСТЬ В ПРЯМОТОЧНОМ СИТЧАТОМ АППАРАТЕ (типа "ФОНАРЬ")

(Сообщение І)

Испытание прямоточного ситчатого аппарата в процессе абсорбции газа при озонировании воды привело и хорошим результатам [1-3]. Целью дальнейшей работы являлось более детальное изучение процессов гидродинамики и массообмена в аппарате. Результаты исследования гидродинамики были представлены нами в работах [4,5]. Процесс массообмена рассматривается в настоящей работе.

Растворение озона в воде с последующей ревкцией его с органическими соединениями относится к процессам хемосорбцин. Вследствие сложности механизма растворения озона (менающее влияние мутности воды и др.) и некоторых экспериментальных трудностей, связанных с нестабильностью свойств сирой воды, в качестве объекта исследования и моделью процесса окисления была использована система: водный раствор сульфита натрия - кислород воздуха. Условия процесса окисления сульфита натрия кнолородом походи на условия озонирования воды. Химические реакции в обеих системах одного и того же порядка относительно реагирующего газа: в пределах коёцентрации сульфита натрия от 0.01 М до I И скорость Deaknaw зависит от кислорода в первой степени [6, 13-15], а порядок окислительной реакции и разложение озона по данным инотих исследовтелей близки к одному относительно озона в 38.00 висимости от свойств воды [28, 29, 31].

Общая скорость абсорбщии в вышеупомянутых системах лими-

59

тируется скоростью массопередачи из газа в жидкость, т.к. большая скорость каталитического процесса окисления сульфита натрия и озонирования воды позволяет вести исследование в диффузионной области и наблыдать влияние гидродинамических условий на процесс массособмена [13-17; 28-32].

Заслуживают внимания и некоторые другие особенности XMмической реакции в системе сульфит-кислород: скорость eë практически не зависит от температуры в пределах 0°-75°С от рН среды в пределах 5,9-10 6, 13-15. Поэтому данная система, предложенная Купером с сотрудниками 6 и применялась рядом исследователей 7-18 для изучения процесса перемешивания и оценки Эффективности мешалок. Несмотря Ha имеющийся экспериментальный материал, сущность механизма окисления сульфита окончательно ещё не выяснена. Выволы. полученные при интерпретации опытных данных, противоречивы.

Наибольший интерес представляет теоретический анализ процесса, приведенный в работах Филлипса, Юшида,Вестертерпа и Ван де Вуссе [15-18]. Исходя из этих исследований иожно из дирфузионных сопротивлений кислорода сопротивлением газовой пленки пренебречъ и определить коэффициент массоотдачи в иидкости. Теоретические основи процессов хемосорбции представлены в работах Позина [22], Кузнецова [23], Рамма [24] и Хоблера [25].

Среди попыток математического обобщения хемосорбции заслуживает особого внимания метод, использующий критерий Хатта [19,20,21]. Результаты, полученные по указанному методу, удаётся увязать с формулами физического массообмена. Кроме того, показано успешное практическое применение теории Хатта [21,26,27]. Ока позволяет применять для расчётов обычные уравнения физической абсорбции, вводя определённый множитель (критерий На), который показывает, во сколько раз уменьшается сопротивление жидкостной пленки при химической реакции [20, 24-26]. При быстрой необратимой реакции критерий Хатта выражается [19, 20, 24-26]

$$Ha = Z_{\rm III} \sqrt{\frac{K}{D_{\rm A}}},$$

гле

- толщина жидкостной пленки, - константа скорости реакции,

# D<sub>4</sub> - коэффициент диффузии газа в жидкости.

Рассмотрим общие уравнения массопередачи при физической абсорбции и хемосорбции. Если движущая сила процесса выражена через среднюю разность  $\Delta p_{cp}$  (H/m<sup>2</sup>), а коэффициенты массоотдачи  $\beta_r$  и  $\beta_{x}$  имеют размерности соответственно  $\left[\frac{KMOЛЬ}{m^2 \cdot q \cdot h/m^2}\right]$  и  $\left[\frac{M}{q}\right]$ , то общее уравнение массопередачи представляется в виде

$$G = K_{\Delta p} \cdot F \cdot \Delta p_{cp} \cdot T$$

и, при допущении равновесия на поверхности раздела фаз, для физической абсорбции общий коэффициент массопередачи выражается

$$K_{\Delta p} = \frac{1}{\frac{4}{\beta_r} + \frac{\psi}{\beta_m}} \begin{bmatrix} \frac{KMORL}{M^2 \cdot \eta \cdot H/M^2} \end{bmatrix},$$
  

$$\psi = KOHCTAHTA PABHOBECUM \begin{bmatrix} \frac{H/M^2}{KMORL/M^3} \end{bmatrix}. \quad \psi HORYHAETCH = CARADA C$$

NS Y

p\*=K·x,

где К - константа Генри,

Х - мольная доля компонента в жидкой фазе,

р"- парциальное давление компонента в газовой *d***ase** над жидкостью в условиях равновесия. Если  $C_x$  - концентрация компонента в жидкой смеси в то  $x = \frac{C_x \cdot M_{kk} \cdot c_M}{Q_{kk} \cdot c_M}$ 

ж. ст или приближенно, при малых значениях  $x : x \approx \frac{C_x \cdot M_{H}}{\varrho}$ ,

M<sub>ж</sub>; M<sub>жсм</sub>-молекулярная масса жидкого поглотителя смеси, <sup>Q</sup>ж; 9<sub>жсм</sub>-плотность жидкого поглотителя и смеси. гле N

Подставив значение Х в уравнение закона Генри, получаем

$$p^* \approx \frac{K \cdot M_{*K}}{\varrho_{*}} C_{x} = \Psi \cdot C_{X} .$$
$$\Psi = \frac{K \cdot M_{*K}}{\varrho_{*}} \cdot$$

Отсила

где

В случае хемосорбции постоянная равновесия на границе фаз будет соответствовать физической растворимости газового компонента в растворителе, содержащем продукт реакции. Эта постоянная очень немного отличается от постоянной растворимости компонента в чистом растворителе.

Уравнение аддитивности диффузионных сопротивлений при протекании химической реакции выражается [24,25]



где В" - коэффициент массоотдачи жидкости с учётом реакции.

$$\beta_{*} = \beta_{*} + Ha$$
 [24,25].

При физической абсорбции основными дифференциальными уравнениями, определяющими процесс массопередачи на ситчатой тарелке, являются: уравнения движения газовой и жидкой фаз, уравнения неразрывности потоков, уравнение диффузии в жидкой фазе и краевые условия (неуправляемые и управляемые).

Неуправляемые краевые условия включают: уравнение диффузии через поверхность, равенство поверхностного натяжения на границе фаз, равенство сил трения, равенство скоростей жидкости и газа на границе фаз.

Управляемые кразвые условия включают условия ввода жидкости и газа на тарелку и полностью определяются безразмерными параметрами Г<sub>I</sub> и Г<sub>2</sub>, учитывающими эквивалентный диаметр отверстий и свободную площадь тарелки. Исходя из вышеупомянутых уравнений на основе представленного теоретического анализа получается следующее критериальное уравнение при физической абсорбции, лимитируемой сопротивлением жидкой фазы

$$Nu_{grk} = \int \left( Re_{\pi}, \frac{L}{6}, W_{\theta}, Ga_{\pi}, Pr_{grk}, \frac{H_{\pi}^{2} \cdot g^{4}}{\varrho_{\pi}^{4} \cdot \sigma^{3}/2}, \frac{H_{r}}{H_{\pi}}, \frac{\varrho_{r}}{\varrho_{\pi}}, \Gamma_{4}, \Gamma_{2} \right)$$
  
rge 
$$Nu_{grk} = \frac{B_{\pi} \cdot d_{3}}{D_{A}}$$

При протекании химической реакции в жидкости

$$\operatorname{Nu}_{qw}^{*} = \int \left( \operatorname{Re}_{w, \overline{G}}, \operatorname{We}, \operatorname{Ga}_{w}, \operatorname{Pr}_{qw}, \operatorname{Ha}, \frac{\mathcal{H}_{w}^{*} \cdot g^{2}}{\mathcal{Q}_{w}^{*}} \frac{\mathcal{H}_{r}}{\mathcal{Q}_{w}}, \frac{\mathcal{Q}_{r}}{\mathcal{Q}_{w}}, \Gamma_{1}, \Gamma_{2} \right),$$

TIS

$$Nu'_{gx} = \frac{\beta'_{x} \cdot d_{a}}{D_{A}}$$

При энспериментальном определении вида уравнения (2) влияние критерия На учтено общим коэффициентом уравнения, который в этом случае представляет собой произведение коэффициента уравнения при физической абсорбции (1) и мнолителя На. Скорости потоков в аппарате отнесены к отверстиям тарелки. В качестве характерного линейного размера системы выбран эквивалентный диаметр отверстий.

#### Аппаратура и методика эксперимента

Целью опытов окисления раствора сульфита натрия кислородом воздуха являлось определение влияния гидродинамических условий на массообмен. Характеристика использованной алпарат. 25 мена в работах по гидродинамике аппарата [4,5]. Дополнительные условия массообменных опытов даны в таблице L.

Таблица І

-	A DEAL OF A	The second se	
№ П.П.	Параметр	Размер- ность	Пределы изменения
I	Концентрация раствора сульфита натрия	HONT JETP	0,I - 0,2
2	Концентрация катализато- ра Си SO <sub>4</sub>	<u>моль</u> литр	10 <sup>-3</sup> H 10 <sup>-6</sup>
3	Объемная сворость раствора	Mac	2 - 16
4	Объемное соотномение раст- вора и воздуха	113 113	I - 10
5	Температура окисления	0°C	20 <sup>0</sup> ± 1 <sup>0</sup>

Условня окисления сульфита натрия

Для окисления применяли разбавленный водный раствор сульфита натрия с начальной концентрацией 0,1-0,2 М. Катализатором служил сульфат меди.

Эффективность массообмена определяли по количеству поглощенного кислорода при помощи иодометрического титрования проб раствора до и после контакта с воздухом. Температуру поддерживали постоянной с точностью ± 1° С. Одновременно регистрировали расходы жидкости и газа, сопротивление аппарата и фотографировали картину смешения на тарелках.

При обработке экспериментальных данных массообмена использовали основное уравнение массопередачи:

$$G = K_{An} \cdot F \cdot \Delta p_{cn} \cdot T$$
.

Большая скорость необратимого каталитического процесса окиления делает возможным при расчете движущей силы принять давление кислорода в растворе равным нулю. Движущая сила процесса выражена парциальным давлением кислорода в н/м<sup>2</sup> в виде средней разности парциальных давлений кислорода на входе в аппарат и выходе из него. Эффект массообмена выражен в кг-молях поглощенного кислорода на м<sup>2</sup> площади одной тарелки. Входящий в критерий Nu<sup>2</sup><sub>QK</sub> коэффициент массоотдачи жидкости с учетом реакции В<sup>2</sup><sub>K</sub> определяется из уравнения аддитивности диффузионных сопротивлений

$$\beta'_{\mathbf{x}} = \Psi \cdot K_{\Delta p} \cdot \mathbf{W}_{\mathbf{x}}$$

Константа равновесия

$$\psi = \frac{K \cdot M_{\mathcal{K}}}{\varrho_{\mathcal{K}}}$$

определяется при помощи константы Генри К для растворимости кислорода в разбавленном растворе продукта реакции (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>). Коэффициент диффузии кислорода в жидкости D<sub>A</sub> вычислялся по формуле Арнолъда [24,25].

## Обобщение экспериментальных данных

Первоначальным результатом обработки экспериментального материала была получена зависимость общего коэффициента массопередачи К<sub>ар</sub>от интенсивности потоков и геометрических размеров тарелки. Изменение числа тарелок в аппарате показало, что количество поглощенного кислорода прямопропорционально числу тарелок в исследованных пределах. На фиг. I дана названная зависимость



Фиг. 1. Влияние числа тарелок на количество поглощенного кислорода. Диаметр аппарата D =0,09 м, свободная площадь тарелок S =0,285 и эквивалентный диаметр стверстий d =8 мм.

 $\mathbb{R} \in \mathbb{R} = 12.300,$   $\mathbb{R} \in \mathbb{R} = 17.200,$ 

 $\frac{L}{G} = 4200 \text{ kr/kr}$ 

При изучении гидродинамики были выяснены три режима работы аппарата. Характерно, что те же режимы отражаются и в изменении общего коэффициента массопередачи  $K_{\Delta p}$  в зависимости от критерия  ${\rm Re}_{x}$  при постоянном соотношении жидкой и газовой фаз  $L_{G}$ . Следует отметить, что отдельные участки



Фиг.2. Характерные режимы изменения общего коэффициента массопередачи К<sub>др</sub> ж гидродинамического сопротивления в виде критерия Lp . Свободная площадь тарелок S =0,285, эквивалентный диаметр отверстий d<sub>9</sub> =8,0 мм. Массовое соотношение фаз L/G=2520 ; • изменение К<sub>др</sub>; • изменение Lp

(режимы) на графиках изменения  $K_{\Delta p}$  хорошо соответствуют участкам (режимам) изменения гидродинамического критерия Lp. На фиг. 2 представлены зависимости  $K_{\Delta p}$  и Lp от Re<sub>ж</sub> при постоянных прочих условиях. Из вышеупомянутого соответствия на фиг. 2 следует, что точки перехода между режимами в виде критических значений Re<sub>ж</sub> должны совпадать. Действительно, при обработке экспериментальных данных вынснилось, что точки перехода в третий режим на графике зависимости  $K_{\Delta p}$  подчиняются уже известному из предыдущей работы [5] уравнению для Re<sup>m</sup><sub>ж</sub>, мр. Представленные на фиг.2 отдельные области изменения  $K'_{\Delta p}$  можно назвать:

- I малоинтенсивный режим ,
- П интенсивный (переходный) режим
- П высокоинтенсивный режим смещения.

В пределах переходного режима, в довольно узком диапазоне изменения Re<sub>ж</sub>, происходит постепенное наполнение аппарата пеной.

По наклону прямой третьего режима на фиг. 2

$$K_{\Delta p} = B_4 \cdot Re_{\pi}^{20}$$

Влияние дисперсной газовой фазы на К<sub>др</sub> выражено симплексом L/<sub>с</sub> на фиг. 3.

$$K_{\Delta p} = B_2 \cdot \left(\frac{L}{G}\right)^{-4,0}$$

Зависимость К<sub>ар</sub> от свободной площади тарелки S дана на фиг. 4.

$$K_{\Delta p} = B_3 \cdot S^{4,15} \cdot \frac{K_{\Delta p} \cdot \psi \cdot d_3}{D_A} = Nu'_{qw}$$

Учитывая, что

получим по наклону прямой на фиг. 5 показатель степени при We, а также общий козффициент уравнения

8

$$\frac{\text{Nu}_{0\%}^{2}}{\text{Re}_{\%}^{2,0} \cdot (\tilde{L}/_{6})^{-1,0} \cdot S^{4,45}} = 34,3 \cdot We^{-0,7}$$

н. в окончательном виде





Корреляция формулы (3) дана на фиг.6. Мы не обнаружили заметного различия в значениях К<sub>др</sub> и Nu<sup>'</sup>gk в зависимости от угла наклона конусообразной тарелки в пределах 0<sup>0</sup>-60<sup>0</sup> и от расстояния между тарелками в пределах 0,2-2,0 диаметра аппарата.



Фиг.4. Зависимость общего коэффициента массопередачи К $_{\Delta p}$  от свободной площади тарелок S . о d  $_{\odot}$  = 3,0 мм

Формула (3) действительна в пределах третьего режима массопередачи, переход в который определяется критическим значением  $\operatorname{Re}_{\mathbf{x}, \kappa p}^{\operatorname{III}}$  [5]. Она может считаться экспериментально обоснованной в пределах, указанных в таблице I и в предшествующей работе [5].




Фиг.6. Корреляция формулы (3)

#### Заключение

В настоящей работе исследована массопередача в прямоточном ситчатом аппарате (типа "фонарь") при окислении сульфита натрия кислородом воздуха. На основе экспериментального материала установлен вид критериального уравнения массопередачи и даны условия применения выведенного уравнения.

# Литература.

I. Э.К. Сийрде, М.М. Раукас, Л.А. Тепакс, Х.А. Лооритс, Тру-
ды TIIИ. серия А, M2I2, 1964. Сообщение I; стр. 3-16.
2. Э.К. Сийрде, М.М. Раукас, Л.А. Тепакс, Х.А. Лооритс, Тру-
ты ТПИ, серия А, № 212, 1964. Сообщение П, стр. 17-25.
З. Э.К. Сийоде. М.М. Раукас, Л.А. Тепакс, Х.А. Лосритс. "Во-
поснабжение и санитарная техника", 102, 1965.
4. Р.Р. Мунтер. Э.К. Сийрде, Труды ШИ, серия А, №228 1965.
5. Р.Р. Мунтер, Э.К. Сийрде. См.наст.сборник, стр. 47.
6. C.M. Cooper. G.A. Fernstrom, S.A. Miller. Ind. Eng. Chem,
36, 504-509 (1944).
7. И.С. Павлушенко, Л.Н. Брагинский, В.Н. Брылов. ЖПХ, 34,
W4. 805. (I96I).
8. J.Y. Oldshue. Ind. Eng. Chem. 48, 2194 (1956).
9. H.A.Nelson, W.D. Maxon, T.H. Elferdink. Ind. Eng. Chem,
48, 2183 (1956).
10. A.W. Hixon, E.Gaden. Ind. Eng. Chem. 42, 1792 (1950).
11. E. Chain, S. Paladino, D.Gallow, F.Ugolini. Bl. World
Health Organization, 6, 73, (1952).
12. W.D. Maxon, M.J. Johnson. Ind. Eng. Chem, 45, 2554 (1953)
13. J. Schultz, E. Gaden, Ind. Eng. Chem. 48, 2204 (1956).
14. E.C. Fuller, R.H. Crist. J. Am. Chem. Soc, 63, 1644
(1941).
15. K.R. Westerterp. L.L. van Dierendonck, J.A. de Kras.
Chem. Eng. Sci. 18, Nr. 3 (1963).
16. F. Yoshidal A.Ikeda. Ind. Eng. Chem. 521 5 (1960).
17. J.G. van de Vusse. Chem. Eng. Sci., 8, 72 (1958).
18. D.H. Phillips, M.J. Johnson. Ind. Eng. Chem. 51, 83
(1959).
19. Hatta. Techn. Rep. Tohoku Imp. Univ. 8, 1, (1928) 61929).
20. D.W. Van Krevelen, P.J. Hoftijzer. Chem. Eng. Progr.
44, 7, 529 (1948).
21. А.П.Белопольский. ЖПХ, 19,10/11,1181 (1946)
22. М.Е. Позин. ЖПХ, 12, 1318 (1946).
23. М.Я. Кузнецов. ЖПХ, 22, 9, 943 (1949).
24. В.М. Рамм. Абсорбционные процессы в химической промыш-
ленности. М., Госхимизлат, 1951, стр. 128-150.
the second

- Т. Хоблер. Массопередача и абсорбция. Химия, 1964, стр. 328-351.
- H.A. Pieters, D.W. Van Krevelen, Monographs on the Progress of Research in Holland, Amsterdam, 1946.

27. Э.Я. Турхан. ЖПХ, 9, 927 (1948).

- 28. M.G. Alder, G.R. Hill, J. Am. Chem. Soc. 72, 1884 (1950).
- 29. W.Stumm. Helv. Cmim, Acta, 37,773 (1954).
- A. Seidell. Solubilities of inorganic and metalorganic Compounds, vol. I. New-York, 1940,
- M.L. Lilpatrick, C.C. Herrick, M. Kilpatrick, J. Amer. Chem, Soc. 78. 1784 (1956).
- М.М.Раукас, Э.К.Сийрде, С.Р.Кюлм. Труды ТПИ, серия А, №198, 1962.



#### **ΤΑΙLΙΝΝΑ ΡΟΙÜTEHNILISE INSTITUUDI TOIMETISED** ΤΡΥΛΗ ΤΑ ΠΛИНСКОГО ΠΟΛΝΤΕΧΗΝ ЧЕСКОГО ИНСТИТУТА

СЕРИЯ

A

№ 238

1966

УДК.532.507

Р.Р.Мунтер, Э.К.Сийрде

# МАССООБМЕН В СИСТЕМЕ ГАЗ - ЖИДКОСТЬ В ПРЯМОТОЧНОМ СИТЧАТОМ АППАРАТЕ (типа "ФОНАРЬ")

(Сообщение П)

Лабораторное исследование процесса массообмена на системе кислород воздуха – водный раствор сульфита натрия имело целью получить исходные данные для проектирования полупромышленного аппарата и планирования дальнейших опытов. Результаты исследования приводятся в сообщении I [19].

В настоящем сообщении рассматриваются основные результаты проведенных полупромышленных опытов на системе озон вода.

Озон как применяемое в водоподготовке средство оказывает влияние одновременно на бактериологические, химические, физические и органолептические свойства воды. В связи с использованием озона в водоочистке возникла необходимость определить ряд величин, характеризующих отношение озона к воде. Некоторые данные о растворимости и кинетике реажции разложения озона представлены в работах [I-I6].

Необходимая доза озона для приведения воды в соответствие с санитарными нормами зависит от примесей в воде и определяется опытом. Результаты исследования влияния озона на воду озера Юлемисте даны в работах [16-18, 20]. В упомянутых работах рассматриваются технологические проблемы при озонировании воды. В данной работе основное внимание обращено на изучение определяющих процесс абсорбции озона закономерностей и на выяснение оптимальной аппаратуры для смешения озона с водой. Процесс растворения и реакции озона рассматривается нами с точки зрения общей теории хемосорбции, основные положения которой приведены в сообщении I [19].

#### Аппаратура и методика эксперимента

Опыты по озонированию воды проводились на водоочистительной станции г.Таллина на полупромышленной установке, схема которой дана на фиг. І. При исследованиях использовалась профильтрованная через микрофильтр озерная вода.Чтобы изучить влияние свойств сырой воды на эффект озонирования, опыты проводились в разные времена года (летом, осенью, зимой). Пределы изменения свойств сырой воды в зависимости от времени года приведены в таблице І.

m	9	R	TT	75	77	9	- C - C - T
the last	a	U	31	21	4	a	1

-		Set - Carlos and	and the state of the	and the second	a the second second
No	Показатель	Единица	Пре	еделы измен	ения
П.П.	nonaourany	измере ния	летом	осенъю	зимой
I	Цветность	градус	30-35	30-35	35-50
2	Щелочность	<u>мг-экв</u> литр	3-3,3	3-3,6	3,1-3,8
3	Окисляемость (перманганат- ная)	мг О2 литр	12-17	I2-I4	II-13
4	pH		8,5-8,7	8,4-8,6	7,5-7,9
5	Температура	0 <sup>C</sup>	19-21	I8-20	8-I2
6	Мутность (по весу)	<u>ыг</u> литр	14-19	II-I4	I,0-I,5
7	Прозрачность (по кресту)	CM	10-30	30-60	350
8.	Йутность про- фильтрованной микрофильтром воды (по весу)	<u>мг</u> литр	6-8	5-6	0-I
9	Прозрачность профильтрован- ной микрофильт- ром воды (по кресту)	CM	80I00 76	100	350

Свойства сырой воды



9 - контактный резервуар, 10 - микрофильтр

кв вознуха, 5 - кононка с склякогелем для осущки воздуха, 8 -озонатор, 7 - затвор, 8 - смесительный аппарат, 1 в 3 - маспо-и пылеуповители, 2 - автоматический регулятор расхода воздуха, 4 - колонка с СаСІ<sub>9</sub> для осушХарактеристика геометрических размеров смесительного аппарата и пределы изменения параметров опытов даны в таблице 2.

Таблица 2

# Характеристика использованной аппаратуры и пределы изменения параметров опытов

№ п.п.,	Показатель	Единица измере- ния	Пределы изменения
I	Диаметр аппарата	CM	6,0
2	Длина аппарата	CM	40
3	Диаметр тарелок	CM	6,0
4	Свободная площадь тарелок	%	20, 30, 60
5	Число тарелок	ШТ	I, 3, 5
6	Эквивалентный диаметр от- верстий	MM	0,5; I,0
7	Расстояние между тарелками	CM	6,0 - I2
8	Объемная скорость воды	Mag	6,0 - 16
9	Объемное соотношение воды и воздуха	M3 M3	I,0 - IO
IO	Концентрация озона в воз- духе перед аппаратом	иг 0 <sub>3</sub> литр	5 - 15
II	Доза озона, вводимая в вод	ит 0 <sub>3</sub> литр	0,5 - 8

Опыты проводились по следующей схеме: сначала устанавливали необходимый режим работы микрофильтра, затем включали насос и компрессор для питания смесительного алиарата и, наконец, озонатор. Необходимая концентрация озона в воздухе достигалась регулированием напряжения озонатора. Для разложения остаточного озона служил контактный резервуар за смесительным аппаратом.

При опытах определили йодометрически концентрацию озона в воздухе и в воде перед и после аппарата и за контактным резервувром. Определялись также цветность, мутность, окисляемость и рН исходной озерной воды, профильтрованной воды.



Фыг. 2. Зависьмость К<sub>ар</sub> от Ra<sub>ж</sub> при третьем режиме. <sup>1</sup>/G =2240 кг/кг и концентрация озона в воздухе 15 мг/литр. Свободная площадь тарелок S =0,3 и днеметр отверстий d =0,5 мм

озонированной воды за аппаратом и за контактным резервуаром.

Результаты полупромышленных опытов обработаны по методике, описанной ранее [19]. Общий коэффициент массопередачи К<sub>АР</sub> в <u>кг-молях 0</u> рассчитан по количеству абсорбированного озона, найденного по разности концентраций озона в воздухе до и после смешения в аппарате.

Обобщение опытных данных

Представляя опытные денные по озонированию воды в виде зависимости общего коэффициента массопередачи от скоростей потоков и от геометрических размеров тарелки, мы опре-



Фиг. 3. Зависимость К<sub>др</sub> от L/<sub>6</sub> при Re<sub>ж</sub> =2000. Концентрация озона в воздухе 15 мг/литр. Тарелки: S=0,3 и d<sub>9</sub>=0,5 мм

делили показатели степени при критериях, входящие в правую часть общего критериального уравнения массоотдачи жидкости в виде зависимости Nug\* от критериев Re\*, <sup>L</sup>/G, S и We[19].

Следует отметить, что в изменении К<sub>ор</sub> наблюдались те же три режима различной интенсивности, которые были отмечены при исследовании окисления сульфита натрия [19].

На фиг. 2 дана зависимость Кар от Re<sub>ж</sub> при третьем режиме при постоянных значениях соотношения фаз и концентрации озона в воздухе. По наклону прямой на графике (фиг.2)

$$K_{\Delta p} = A_4 \cdot \operatorname{Re}_{\pi^{2,0}}$$
.

Влияние соотношения фаз <sup>1</sup>/<sub>G</sub> на Кър при постоянной нонцентрации озона в воздухе представлено на фиг. 3. Из графической зависимости следует

$$K_{\Delta p} = A_2 \cdot (\frac{L}{G})^{-4,0}$$

Показатель степени при симплексе свободной площади определяется по фиг. 4

$$K_{\Delta p} = A_3 \cdot S^{4.15}$$
.

Как видно, найденные выше показатели степени при озонировании воды идентичны показателям, определенным при окислении сульфита натрия, что свидетельствует об одинаковых закономерностях в обеих исследованных системах. Общий коэффициент критериального уравнения А определяется из соотношения





$$A = \frac{Nu'_{qw}}{Re_{w}^{2.0} \cdot (L/_{6})^{-1.0} \cdot S^{4.47} \cdot We^{-0.7}} = 2.5$$

Итак, общее критериальное уравнение при озонировании воды можно представить в виде

$$Nu'_{GK} = 2.5 \cdot Re_{K}^{20} \cdot (L'_{G})^{-4.0} \cdot S^{4.35} \cdot We^{-0.7}$$
. (I)



Фиг.5. Корреляция формулы (1)

Корреляция формулы (I) дана на фиг. 5. Она может считаться экспериментально обоснованной в пределах, указанных в таблицах I и 2, и в предвествующем сообщении. При сравнении критериельных уравнений массообмена на системах сульфит – кислород и вода – озон видно, что процесс хемосорбции описывается в них одинаковыми уравнениями, за исключением общего коэффициента уравнения.Последний учитывает свойства жидкой фазы и особенности химической реакции, протекающей в ней.

В технологии очистки воды наиболее характерным показателем смесительного аппарата является снижение цветности воды



Фиг.6. Уменьшение цветности воды в аппарате с тремя тарелками: S=0,3 и d\_=0,5 мм. <sup>L</sup>/G=3200кг/кг и концентрации озона в воздухе 15 мг/литр

в результате смещения. На фиг. 6 представлено уменьшение цветности воды мутностью 70<sup>0</sup> и начальной цветностью 45<sup>0</sup> при различных режимах работы исследуемого аппарата. Видно, что общий характер изменения кривой снижения цветности совпадает с изменением коэффициента массопередачи К<sub>ор</sub>. По показателям эффективности массопередачи, учитывая гидродинамическое сопротивление и производительность аппарата, можно рекомендовать для практической работы область третьего режима вблизи точки перехода из второго режима в третий, определяемой в виде  $\operatorname{Re}_{\infty, \ Kp}^{\mathrm{III}}$  [19].

Результаты исследования влияния свойств сырой воды на эффект озонирования подтвердили ранее опубликованные данные [18].

## Заключение

В настоящей работе исследован процесс озонирования воды в смесительном аппарате типа "фонарь". Полученные данные полупромышленных опытов по озонированию подтвердили результаты и выводы лабораторного исследования массообмена на системе сульфит – кислород. Определен общий коэффициент критериального уравнения при озонировании воды и рекомендована область практической работы аппарата.

# Іитература

I.	Schöne, Ber. Chem. Ges., 6, 1224 (1873).
2.	Mailfert. Compt. Rend., 119, 951 (1894).
3.	Luther. Zeitschrift f. Elektrochemie, 11, 832 (1905).
4.	V.Rothmund. Festschrift (Nernst), Halle, 1912, p. 391.
5.	F.Karvamura. J. Chem. Soc. Japan, 53, 783 (1932).
6.	E.Briner, E.Perrottet. Helv. Chim. Acta, 22, 397 (1939).
7.	A.E.Rawson. Water and Water Engineering, 57, 102 (1953).
8.	E.Manfang. Ch. Zbl., 1911, II, 1674.
9.	В.Ф.Кожинов. Озонирование питьевой воды. М., 1961, стр. 11.
10.	M.G.Alder, G.R.Hill. J. Am. Chem. Soc., 72, 1884 (1950).
II.	W.Stumm. Helv. Chim. Acta, 37, 773 (1954).
12.	V.Rothmund, A.Burgstaller. Monatsh. f. Chem., 34, 665
	(1913). Ref. M. Moelder. Das Ozon. Braunschweig, 1921.
13.	M.L.Kilpatrick, C.C.Herrick, M.Kilpatrick. J.Amer.
	Chem. Soc., 78, 1784 (1956).
I4.	J.Weiss. Trans. Farady Soc., 31, 668 (1935).
15.	F.Sulzer. Schweiz. Zeitschrift f. Hydrologie, 20, F.1,
	16 (1958).
16.	М.М.Раукас, Э.К.Сийрде, С.Р.Кюлм. Труды ТПИ, серия А,
	NE198, 1962.
17.	Э.К.Сийрде, М.М.Раукас, Л.А.Тепакс, Х.А.Лооритс. Труды
	TПИ, серия A, M2I2, 1964, Сообщение I.
18.	Э.К.Сийрде, М.М.Раукас, Л.А.Тепакс, Х.А.Лооритс. Труды
	ППИ, серия А. № 212, 1964. Сообщение П.
19.	Р.Р.Мунтер, Э.К.Сийрде. См.наст.сборник, стр. 59
	Сообщение І.
20.	э.к.сиирде, м.м.Раукас, Л.А.Тепакс, Х.А.Лооритс. Водо-
	снаожение и санитарная техника", 1965, №2.



## ТАІLІЛИА РОГОТЕННІІЗЕ INSTITUUDI ТОІМЕТІЗЕД ТРУДЫ ТАЛЛИНСКОГО ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА

C	E	PI	N	F	A		肔	238		· Ster	1966
		a/2 172		and a lot of the second	and the second	 and a state of the	and the second	and the second second	and the second s	and the second second	Contraction of the second

УДК 661.7:542.91

Э.Х.Сиймер, Ю.М.Канн, М.В.Меренди

# РАЗДЕЛЕНИЕ ДИМЕТИЛОВЫХ ЭФИРОВ ДВУХОСНОВНЫХ АЛИФАТИЧЕСКИХ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ РЕКТИФИКАЦИЕЙ

Двухосновные алифатические карбоновые кислоты являются важным сырьем для производства полиэфиров, полиамидов, пластификаторов и т.д.

При окислении органического вещества часто образуются смесы двухосновных кислот, разделение которых на индивидуальные соединения имеет первостепенное значение.

Одним из путей разделения может быть ректификация сложных эфиров, получаемых этерификацией смеси двухосновных кислот.

Ф. Реннкамп [I] разделял смесь диметиловых эфиров азелаиновой и себациновой кислот ректификацией при ост.давл. 0,0I - 0,02 мм рт.ст. (I,3 - 2,7 н/м<sup>2</sup>) на I2 фракций.Первые и последние фракции дали после омыления и перекристаллизации чистые кислоты. Диметиловые эфиры пробковой и азелаиновой кислот также хорошо разделялись ректификацией [2]. Ф.Андреас [3] исследовал разделяние смеси двухосновных кислот, полученной при окислении циклогексанона. Смесь содержала II% щавелевой, 18% янтарной, 49% глутаровой, II% адипиновой кислоты и II% оксикислот, нитросоединений и воды. Диметиловые эфиры названных кислот при ректификации разделялись без затруднений.

В.Э.Робинсон и др. [4] исследовали химическое строение двухосновных кислот, образувщихся при окислении колорадских сланцев. Дибутиловые эфиры этих кислот фракционировали; в первых 10 фракциях было доказано присутствие эфиров двухосновных кислот от щавелевой до пробковой, которые распределядись между несколькими фракциями.

Смесь кислот, образующаяся при окислении волжских сланцев, этерифицировали диазометаном и фракционировали в вакууме [5]. После омыления эфиров и перекристаллизации были идентифицированы янтарная и адипиновая кислоты.

А.С. Фомина и Л.Я. Побуль [6] ректифицировали дибутиловые эфиры, полученные этерификацией смеси двухосновных кислот, образующейся при окислении керогена эстонских сланцев. Ректификацию провели в колонке с 26 теоретическими тарелками при ост. давл. 2 мм рт.ст. (0,27 кн/м<sup>2</sup>). Авторы пришли к выводу, что "...образуются азеотропные смеси различного компонентного состава с широким распределением эфиров индивидуальных кислот".

Таким образом вопрос об эффективности ректификации сложных эфиров двухосновных кислот и образовании азеотропов остается спорным.

В настоящей работе исследовалось разделение смесей диметиловых эфиров двухосновных кислот С<sub>4</sub>-С<sub>то</sub> ректификацией.

## Экспериментальная часть

Сложные эфиры двухосновных кислот синтезировали из чистых реактивов. Кислоту и метиловый спирт брали в молярном соотношении I : 3, прибавляли толуол и нагревали при TTO-120°C для выделения теоретического количества BOTH B приемнике Дина-Старка. В качестве катализатора применяли п-толуолсульфоновую кислоту. После промывания водой и высушивания с хлоридом кальция отгоняли толуол, а сложные эфиры перегоняли в вакууме при ост. давл. 0,67 кн/м2 (5 им рт.ст.). Чистота полученных Эфиров проверялась по показателям преломления, плотностям и газовым хроматограммам.

Ректификацию провели в колонке с 10-15 теоретическими тарелками. Конструкция приемника позволяла отбирать 20 фракций. Для первой ректификации взяли диметиловые эфиры янтарной, глутаровой и адипиновой кислот в количестве соответственно 28,7668, 26,8535 и 64,5367 г, т.е. всего I20,I550 г. Потери при ректификации составляли 5%. Содержание индивидуальных эфиров во фракциях определялось по газовым хроматрограммам. Разделение проведено при I50-I80°C на полиэтиленгликольглутарате, нанесенном на хромосорб W (60-80 меш) в количестве 5% от веса носителя. Показатели преломления измерены на рефрактометре РЛУ. Результаты ректификации приведены в таблице I. Для диметиловых эфиров указано количество атомов углерода соответствующей кислоты.

Таблица І

Ректификация смеси диметиловых эфиров янтарной, глутаровой и адипиновой кислот при 0,67 кн/м<sup>2</sup>

Но- мер	Пределы кипения,	Пределы Выход кипения, фракций,		Содержание диметило- вых Эфиров. в %				
фр.	°C	P	d -	C <sub>4</sub>	C <sub>5</sub>	CG		
I	2	3	4	5	6	7		
I	7I,I	0,9349	I,4I96	≥99	<[	642		
2	71,1-71,2	8,4356	I,4197	>99	<1	-		
3	71,2-71,4	8,3453	I,4196	99	I	850		
4	71,4-72,0	4,3654	I,4196	98	2			
5	72,0-73,7	I,92I0	I.4I98	90	IO	6.00		
6	73,7-78,0	I,8897	I,4208	74	.26	THE		
7	78,0-82,0	2,3III	I,4218	42	58			
8	82,0-83,3	3,2782	I,4238	8	92			
9	83, 3-83,4	4,4250	I,4242	I	99	455		
IO	83,4-83,7	4,5622	I,4242	< 1	> 99	<b>520</b>		
II	83,7-84,0	4,6134	I,4243	< 1	>99	-		
12	84,0-85,0	3,4946	I,4242	< 1	> 99	-		
13	85,0-89,0	2,5413	I,4247		83	17		
14	89,0-95,0	2.2984	I,4259		65	35		
15	95,0-97,I	2.8084	I,4278		II	89		
16	97, I-97, 3	2,8469	I,4282	-	I	99		

(5 MM pr.cr.)

I	2	3	4	5	6	7
17	)	3,3142	I,4282	-	<i< td=""><td>&gt;99</td></i<>	>99
I8	1414	7,6135	I,4283	-	< I	>99
19	97,3-98,0	4,II87	I,4284	-	<i< td=""><td>&gt;99</td></i<>	>99
20	) in the second	4,358I	I,4285	-	-	~100
	Оста	35,6986				
March 1 and 1 and	Beero:	II4,1745				

Для второй ректификации взяли диметиловые эфири янтарной, глутаровой, адипиновой, пробковой, азеланновой и себациновой кислот в количестве соответственно 17,4915, 15,2724,20,3488, 17,6002, 17,3213 и 50,5707 г, т.е. всего 138,6049 г. Потери при ректификации составляли 4,1%. Результаты ректификации и анализов фракций приведены в таблице 2.

Таблица 2

Ректификация смеси диметиловых эфиров янтарной, глутаровой, адипиновой, пробковой, азелаиновой и себациновой кислот при 0,60 кн/м<sup>2</sup> (4,5 мм рт.ст.)

			New States and the states	a second trans	A STORE					
Но-	Пределы кипения.	Выход франций.	20 n_p	Соде Эфиј	эржал оов,	ние в %	диме	тило	BHX	
фр.	°C	I.		C <sub>4</sub>	CS	C <sub>6</sub>	C <sub>8</sub>	C9	CIO	
I	2	3	4	5	6	7	8	9	IO	
·I	64,0	2,IIII	I <sub>2</sub> 4199	> 99	<1	-	-	-	-	
2	64,0-64,6	6,9585	I,4198	> 99	LI			-	-	
3	64,6-66,6	3,4606	I,4I98	99	I		-			
4	66,6-76,6	6,9931	I,4208	21	79	-	-	-	-	
5	76,6-77,0	3,7577	I,4242	6	94		-	-	-	
6	77,0-8I,4 *	5,5084	I,4245	I	98	Ï	-		000	
7	81,4-90,3	5,1643	I,4259	-	66	34	-	-	-	
8	90, 3-90, 7	8,2664	I,4283	I	2	97	-	-	-	
9	90,7-91,2	. 3, 5934	I,4285	-	< I	>99	-			
IO	9 <b>I</b> ,2-II4,0	6,9503	I,4290	-	-	86	<b>I</b> 4		-	
II	II4,0-II4,3	4,5194	I,4339		-	<i< td=""><td>&gt;99</td><td>·a19</td><td>-</td><td></td></i<>	>99	·a19	-	
12	114,3-114,9	4,8163	I,4340			<i< td=""><td>&gt;99</td><td>1950</td><td>-</td><td></td></i<>	>99	1950	-	

I	2	3	4	5	6	7	8	9	IO
13	II4,9-I25,5	6,9924	I,4346	-	-	-	35	65	unt
I4	125,5-126,0	3,6658	I,4362	-	-	601	4	96	
15	126,0-126,5	4,2138	I,4360	-	-	-	<i< td=""><td>&gt;99</td><td>-</td></i<>	>99	-
16	126, 5-127, 7	2,8595	I,4363	-		~	-	97	3
17	127,7-136,0	6,2847	I,4370	-		-	-	4I	59
18	136,0-136,6	5,2113	I,4335 (30 <sup>0</sup> C)	•	-	-	-	5	95
19	136,6-136,9	6,8292	I,4338 (30 <sup>0</sup> C)	-		-	-	2	98
.20	136,9-137,0	7,9863	I,4337 (30 <sup>0</sup> C)	-	-	1	-	-	100
	Ocr.	26,8102							

Bcero:132,9527

\* Основная часть 6-й фракции перегонялась ниже 78°С.

Абсолютные значения показаний ртутного манометра не проверялись; разница в температурах кипения Эфиров кислот  $C_4 - C_6$  при двух ректификациях указывает на разность в остаточных давлениях до 0,25 кн/м<sup>2</sup> (2 мм рт.ст.).

Результаты опытов показывают, что при ректификации диметиловых эфиров получаются фракции, практически являющиеся индивидуальными соединениями (фракции I-3, 9-I2, I6-20 при первой ректификации и фракции I-3, 6, 9, II-I2, I5 и 20 при второй ректификации).

#### Выводы

I. Ректификация смесей диметиловых эфиров насыщенных дикарбоновых кислот позволяет разделять смеси на индивидуальные соединения.

2. В принципе, смеси дикарбоновых кислот можно разделять на индивидуальные соединения этерификацией кислот, ректификацией эфиров и омылением получаемых фракций.

#### Литература

- F.Rennkamp. Hoppe-Seyler's Zeitschrift für physiologische Chemie, <u>260</u>, 276-278, (1939).
- N.A. Rozanov and U.J.Belikov. Russ. Phys. Chem. Soc., 61, 2303-8 (1929).
   (N3 "Encyclopedia of chemical technology", New York, Volume 1, p. 152, 1947, 1952).
- 3. F.Andreas. Chem. Techn. 11, 24-28, Jan. 1959.
- W.E.Robinson, I.I. Cummins, K.E.Stanfield. Ind. and Eng. Chemistry Vol. 48, № 7, p. 1134, (1956).
- В.А. Ланин, М.В. Пронина. Изв. АН СССР, ОТН, № 10-II, стр. 745, (1944).
- А.А. ФОМИНА, Л.Я. Побуль. Изв. АН ЭССР, №3, стр.203-210, (1962).

TALLINNA POLÜTEHNILISE INSTITUUDI TOIMETISED ТРУДЫ ТАЛЛИНСКОГО ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА № 238

СЕРИЯА

I966

УЛК 661.7:542.91

А.Я.Аарна, Ю.М.Канн, А.Ю.Виркус

# ПРИМЕНЕНИЕ ГАЗО-ЖИДКОСТНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ ДЛЯ АНАЛИЗА КОМПЛЕКСОВ ДВУХОСНОВНЫХ АЛИФАТИЧЕСКИХ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ С МОЧЕВИНОЙ

При применении метода фракционированной кристаллизации комплексов дикарбоновых кислот с мочевиной с числом углеродных атомов С4-С10, получают ряд фракций сложного состава. После разлагания комплекса анализ таких смесей по существу сводится на анализ смеси алифатических карбоновых кислот.

В зависимости от количества компонентов, для анализа смеси алифатических двухосновных карбоновых кислот применяется ряд методов. Так А.П. Крешков [ I, 2, 3] для анализа двух- и трехномпонентных смесей кислот применял потенциометрическое титрование в безводной среде. Теоретические основы анализа смесей кислот путем титрования в безводной среде приведены в монографии Н.А. Измайлова [4].

В.А.Заринский и И.А.Гурьев 5 для анализа смесей кислот применяли высокочастотное титрование в среде диоксанвода.

Все шире для анализа смеси кислот применяются различные хроматографические методы. Так алифатические двухосновные карбоновые кислоты хорошо могут быть разделены методом жидкостной хроматографии [6, 7, 8, 9], методом бумажной хроматографии 10, 11, 12, 13, 14 и методом тонкослойной хроматографии [15, 16].

По сравнению со всеми вышеописанными методами неоспоримое преимущество имеет газо-жидкостная хроматография, которая все больше нашла применение при качественном и количественном разделении алифатических дикарбоновых кислот.

Органические кислоты являются полярными соединениями, склонными к образованию водородных связей. По этой причине карбоновые кислоты имеют сравнительно высокие температуры кипения. В целях понижения температуры кипения кислот и для устранения асимметричности пиков на получаемых хроматограммах, разделение смесей кислот методом газовой хроматографии осуществляется лишь после предварительной этерификации кислот с метанолом в присутствии катализатора [17, 18, 19] или диазометаном в растворе этилового эфира [20, 21, 22, 23, 24, 25].

Я. Новаковска, Е. Мельвин и Р. Вийбе [26] разделяли смесь диметиловых эфиров алифатических дикарбоновых кислот С<sub>3</sub>-С<sub>10</sub> методом газо-жидкостной хроматографии. В качестве неподвижной фазы применяли силиконовый вазелин (в количестве 9% от твердого носителя), длина колонки была 190 см, температуру поднимали во время анализа от 150°С до 250°С.

А. Джеймс [27] разделял диметиловые эфиры дикарбоновых кислот в колонке с длиной 120 см. Колонка была наполнена целитом 545, неподвижной фазой служила вакуумная смазка Аріеzon M. Рабочая температура колонки была 197°С.

Б. Руденко и В. Кучеров [28] разделяли диметиловые эфиры алифатических дикарбоновых кислот в колонке длиной 3,2 м, заполненной огнеупорным кирпичом. В качестве неподвижной фазы применяли силикон-эластомер. Температура колонки была 160°С.

Л. Куйн и М. Хоббс [29] в своей работе приводят данные о разделении диметиловых эфиров органических кислот в сигаретном дыме. Условия разделения были следующие: длина колонки 2 м, в качестве неподвижных фаз применяли 25% Flexol 848 [(C<sub>7</sub>H<sub>15</sub>COOC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub> NCOC<sub>7</sub>H<sub>15</sub>], Flexol R --2H (полиэфир) и Flexol 460 (полиэтилентликольоктанат). Наполнителем служил целит 545 (60-80 меш). Рабочая температура колонки 190°С. На основании анализа литературных данных можно заключить, что разделение диметиловых эфиров алифатических двухосновных карбоновых кислот методом газо-жидкостной хроматографии можно осуществить без особых затруднений. Необходимо только найти подходящие условия для конкретной смеси и для данного хроматографа.

В качестве неподвижных фаз можно применять вакуумные смазки Apiezon M, Apiezon K, силиконовое масло E-30I, SE-30 и др., линеарные полизфиры и,в отдельных случаях, раствор нитрата серебра в органических растворителях [30].

В заключение можно сказать, что при разделении метиловых эфиров кислот в качестве неподвижной фазы целесообразно применять или силиконовые соединения (для разделения метиловых эфиров по температурам кипения) или линеарные полиэфиры(для разделения метиловых эфиров по молекулярному весу).

#### Экспериментальная часть

Комплексы алифатических двухосновных кислот C<sub>4</sub>-C<sub>10</sub> с мочевиной были получены в опытах фракционированной кристаллизации. Разложение комплекса проводили небольшим количеством воды. Для этого брали до 0,05 г комплекса (в зависимости от содержания мочевины), добавляли 2-3 капли воды и при температуре +5<sup>O</sup>C до 0<sup>O</sup>C этерифицировали диазометаном в растворе этилового эфира.

Раствор диазометана добавляли до тех пор, пока-не прекратилось выделение азота и раствор окрасился в желто-зеленый цвет. Фазы воды и эфира разделили в микроразделительной воронке. Эфирный раствор сушили при помощи безводного сернокислого натрия и выпаривали до объема 50 рл. Для опыта хроматографического разделения использовали 3,5 рл этого раствора.

В настоящей работе для количественного анализа диметиловых эфиров алифатических дикарбоновых кислот C<sub>4</sub>-C<sub>10</sub> применяли газо-жидкостной хроматограф типа УХ-I, выпускаемый Таллинским заводом контрольно-измерительных приборов [31, 32]. В качестве детектора хроматограф имеет двухканальный катарометр с вольфрамовыми проволочками. Рабочая температура хроматографа от 20<sup>0</sup> до 210<sup>0</sup>С.

При анализе эфиров кислот часто в качестве твердого носителя применяется целит 545 или хромосорб W [30, 33, 34, 35]. В настоящей работе применяли хромосорб W 60/80 меш (фирма Johns-Manville в США). В качестве неподвижной фазы использовали силиконовое масло ВКЖ-94, Арiezon M, полиэтиленгликольедипинат и полиэтиленгликольглутарат.



Фиг. 1. Газо-жидкостная хроматограмма диметиловых эфаров двухосновных алифатических карбоновых кислот (С<sub>4</sub> - С<sub>10</sub>); 1 - воздух, 2 - эфир, 3 - диметиловый эфир яйтарной кислоты, 4 - диметиловый эфир глутаровой кислоты, 5 - диметиловый эфир адининовой кислоты, 6 - димётиловый эфир пимелиновой кислоты, 7 - диметиловый эфир пробковой кислоты, 8 - диметиловый эфир азелаиновой кислоты, 9 - диметиловый эфир себациновой кислоты Самые хорошие результаты были получены с полиэтиленгликолыглутаратом в количестве 5% от веса твердого носителя. На фиг. I приведена хроматограмма диметиловых эфиров алифатических дикарбоновых кислот при I72<sup>0</sup>C. Газом-носителем использовали гелий, скорость которого была 70 мл/мин.

Относительные удерживаемые объемы по отношению к диметиловому эфиру адипиновой кислоты приведены в таблице I.

Таблица І

Относительные удерживаемые объемы диметиловых эфиров двухосновных алифатических карбоновых кислот

№ п.п.	Сложный а	эфир		Относительные удерживаемые ообемы при 172°С	Логариймы от- носительных удерживаемых объемов
I	Диметиловый кислоты	эфир	янтарной	0,42	0,3768
2	Диметиловый вой кислоты	эфир	глутаро-	0,64	-0,1938
3	Диметиловый вой кислоты	эфир	адипино-	I,00	0,0000
4	Диметиловый вой кислоты	эфир	пимедино-	I,46	0,1644
5	Диметиловый вислоты	эфир	пробковой	2,13	0,3284
6	Диметиловый вой кислоты	эфир	азеланно-	3,08	0,4886
7	Диметиловый вой кислоты	эфир	себацино-	4,43	0,6464

Из данных, приведенных в таблице 1, следует, что между логарифмами относительных удерживаемых объемов и количеством атомов углерода в молекуле эфира наблюдается линеарная зависимость (фиг. 2), отмечаемая и другими авторами [27, 36, 37]. Из фигурн видно, что удлинение углеродной цепочки на одну группу -CH<sub>2</sub>- в данном гомологическом ряду диметиловых эфиров алифатических двухосновных карбоновых кислот обуславливает увеличение относительных удерживаемых объемов приблизительно в 1,52 раза.



Фиг. 2. Зависимость погарифма относительных удерживаемых объемов от длины углеродной пепи диметиловых эфпров двухосновных алифатических карбоновых кислот (С<sub>4</sub>-С<sub>10</sub>)

Для количественного определения компонентов в отдельных фракциях был анализирован ряд модельных смесей. При этом в качестве внутреннего стандарта применяли диметиловый GNDE адипиновой кислоты. Калибровочные кривые приведены на фиг.3. На основе полученных калибровочных кривых определяли MOлярный процент отдельных кислот в смеси, по отношению R диметиловому эфиру адипиновой кислоти. Площади отдельных пиков на хроматограммах измеряли планиметрически. Общее количество кислот в отдельных фракциях определялось IIO разнице между весом комплекса и мочевины. При этом количество мочевины вычисляли из содержания азота. Онибка определения отдельных кислот в их смеси не превышала ± 3%.



Фиг. 8. Калибровочные кривые диметиловых эфиров двухосновных алифатических карбоновых кислот, вычисленные по отношению к диметиловому эфиру адипиновой кислоты

## Выводы

I. Разработана методика количественного определения двухосновных алифатических карбоновых кислот (С<sub>4</sub>-С<sub>10</sub>) в их комплексах с мочевиной, применяя хроматограф УХ-I.

2. Были определены относительные удерживаемые объемы для диметиловых эфиров двухосновных алифатических карбоновых кислот (C<sub>4</sub>-C<sub>10</sub>).

## Литература

- I. А.П. Крешков, Л.Н. Быкова, Н.А. Мчитарян. К.анал. химин, 14, 529, (1959).
- А.П. Кренков, Л.Н. Быкова, Н.А. Казарян. К. анал. химин, 16, 129-134, (1961).
- А.П. Крешков, Л.Н. Быкова, Н.Т. Смолова. Х. анал.химии, 19, №2, 156-162 (1964)..
- 4. Н.А. Измайлов. П. физ.химии, 30, 2164, (1956).
- 5. В.А. Заринский и И.А. Гурьев. К. англ.химии, I, 37, (1964)
- E.Lederer u. M.Lederer, Chromatographie, II Auflage, Elsevier, Amsterdam, (1957), pp. 181-184.
- Higuchi Takeru, N.C. Hill, G.B. Corkoran. Analytical chemistry, <u>24</u>, Nr. 3, 491, (1952).
- E.D. Smith, Analytical chemistry, <u>32</u>, Nr. 10, 1301-1304, (1960).
- 9. Л.Я. Побуль, А.С. Фомнна, З.А. Дегтерева. Химия и технология топлив и масся, №10, 55-59 (1961).
- IO. J.R.Howe, J. Chromatographie, 3, 389, (1960).
- II. F.Micheel u. W.Leifels, Microchim. Acta, (1961) 467.
- I2. J.L.Occolowitz, J. Chromatog., 5, 373, (1961).
- I3. Kalbe, Hoppe-Seylers Z. physiol. Chem., 297, 19, (1954).
- I4. A.Seher, Fette-Seifen-Anstrichmittel, <u>58</u>, 401-403, Juni 1956.
- I5. D.Braun u. H.Geenen, J. of Chromatography, 7, 56, (1962).
- I6. H.J.Petrowitz u. G.Pastuska, J. Chromatogr., 7, 128, (1962).
- I7. H.Kurz. Fette u. Seifen, 44, 144, (1937).

R

- I8. André G. Galinos, Bull. Soc. Chim. France, 284, (1962).
- 19. М. Нингляр. "Газовая хроматография в практике", изд. "Химия" Москва, стр. 147, (1964).
- A.Jart, Kem. Maanedsbl. nord Handelsbl. Kem. Ind., <u>39</u>, 105, (1958).
- B.M.Graig, N.L.Murty, J. Amer. Oil Chemists' Soc., <u>36</u>, Nr.11, 549, (1959).
- E.G. Perkins, F.A. Kummerov J. Amer. Oil Chemists Soc., 36, N<sup>2</sup>8, 371, (1959).

- J.C. Hawke, R.P. Hansen, F.B. Shorland.J. Chromatography,
  2, № 5, 547, (1959).
- 24. J.G. Endres, W.R. Bhalerao, F.A. Kummerov. J. Amer. Oil Chemists Soc., 39, № 2, 118, (1962).
- M.L. Vorbeck, Z.R. Matlick, F.A. Lee, C.S. Pederson. Analyt. Chem., <u>33</u>, № 11, 1512, (1961).
- J. Nowakowska, E.H. Melvin, R. Wiebe, J. Am. Oil Chemists Soc., <u>34</u>,411, (1957).
- A.T. James, in Destry D.H., Vapour Phase Chromatography Butterworths Scientific Publ., Diskussion, p. 232.
- Б.А. Руденко, В.Ф. Кучелов.Изв. АН СССР, отд. хим. н., №2, 220-227 (1963).
- 29. L.D.Quin, Hobbs M.E. Anal. Chem., 30, 1400, (1958).
- 30. W. Struve. Fette-Seifen-Anstrichmittel, 63, Nº 4, 325, (1961).
- 31. Э.Т. Аннимаа. Удостоверение о регистрации № 18862 от 18 мая 1960 г.
- 32. Э.Т. Липпмаа. Труды ТПИ, серия А, № 195, 109-115 (1962)
- 33. A.T.James, J. Chromatography, 2, N<sup>2</sup> 5, 552, (1959).
- 34. P. Magidan, S.F. Herb, R.A. Barford, R.W.Riemenscheider. J. Amer. 011 Chemists Soc., 39, № 3, 137, (1962).
- 35. Smith L.M., J. Dairy Sci., 44, Nº 4, 607, (1961).
- 36. З.А. Круглов, К.М. Войсберг, З.И. Абрамович. Хим.и техн. топлив и масел, 5, 36-38 (1964).
- 37. Struve W., Fette-Seifen-Austrichmittel, № 7, 541-546, Juli 1959.



TALLINNA POLÜTEHNILISE INSTITUUDI TOIMETISED TPYIN TALINHCKOFO HONNTEXHNYECKOFO NHCTNTYTA

CEPNH, A

脸 238

1966

УДК 661.7:542.91

А.Я. Аарна, Ю.М. Канн

# ФРАКЦИОНИРОВАННАЯ КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ ИНДИВИДУАЛЬНЫХ АЛИФАТИЧЕСКИХ ДВУХОСНОВНЫХ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ С МОЧЕВИНОЙ ИЗ ВОДНОГО РАСТВОРА

При производстве двухосновных елифатических карбоновых кислот методом окисления, как правило, не получают индивидуальных кислот, а в зависимости от исходного вещества, их смесь с различным компонентным составом. Выделение индивидуальных двухосновных карбоновых кислот из их смеси имеет большое практическое значение в связи с их широким применением для производства высокомолекулярных веществ, высококачественных смазочных масся, различных лекарств, стимуляторов роста растений и также витаминов.

Особенно остро проблема о выделении и разделении смеси двухосновных алифатических карбоновых кислот выдвинулась в последние годы. Разработана новая технология переработки сланцевого керогена, где при окислении его разбавленной азотной кислотой получают сложную смесь кислот [1, 2, 3, 4, 5].

Для разделения смеси алифатических двухосновных карбоновых кислот можно применять разные методы, как:

- I) ректификацию эфиров кислот 6,7,8,9,10
- 2) жидкостную экстракцию 11, 12, 13
- 3) хроматографию на силикогеле [10,14] и
- 4) адсорбцию на активном угне [15].

Все эти методы очень трудоемкие и до сих пор не существует единого мнения относительно целесообразности применения отдельных методов для разделения двухосновных алифа-

## тических карбоновых кислот.

В последнее время для разделения смесей различных органических соединений успешно применяются соединения включения с мочевиной [16, 17, 18, 19]. Этот метод основан Ha разлелении соединений с прямой углеродной цепью от соединений с разветвленной цепью и от циклических соединений при помощи веществ, образующих соединения включения. В соответствии с теорией соединений включения молярное соотношение образовавшегося комплекса зависит от длины углеродной цепи алифатического соединения. При этом вероятность образования комплекса тем выше, чем длиннее углеродная цепь [20].

Это обстоятельство дает возможность для фракционированной кристаллизации компонентов одного гомологического ряда, например, с применением мочевиной, до получения чистых индивидуальных соединений. Практически это доказано при разделении гомологического ряда углеводородов [21]. Исходя из приведенных данных в настоящей работе исследовано поведение индивидуальных двухосновных карбоновых кислот при их фракционированной кристаллизации с мочевиной из водного раствора.

#### Методика опытов

Для проведения опытов разделения применяли анпаратуру фракционированной кристаллизации собственной конструкции (фиг. I). Аппаратура состоит из термостатированных сосудов I и 2. Верхний сосуд имеет дно из пористого стекла(5), термометр (3) и маленький обратный холодильник (4), верхний конец которого соединен посредством резинового иланга через трехходовые краны 6 и 7 с водоструйным насосом. В отдельной колбе в 100 миллилитрах воды при нагревании растворяли IOO г мочевины и 20 г кислоты. Колба находилась на водяной бане и была снабжена мешалкой и обратным холодильником. Раствор профильтровали через горячий фильтр и вливали в верхний сосуд фракционатора. Раствор держался в верхнем сосуде при помощи вакуума, кроме того, слабый вакуум обеспечил интенсивное смешивание раствора. Температуру снизили ступенчато. Для отделения выкристаллизованной фракции переключали вакуум при помощи кранов 6 и 7 так, чтобы раствор всасывался из верхнего сосуда в нижний.Кристаллический осадок на фильтре (5) хорошо отсасывали от маточного раствора, помещали в бюкс, высушивали в вакууме, взвешивали и анализировали.

Маточный раствор выливали из сосуда I обратно в сосуд 2 и цикл снова повторялся. Во всех опытах фракционированной кристаллизации весовое соотношение между кислотой и мочевиной принимали равным I : 5.

Для определения индивидуальных кислот в комплексе применяли титрование 0, I N раствором метилата натрия. При этом предварительными опытами было установлено, что присутствие мочевины не влияет на полученные результаты.Пробу растворяли в изопропиловом спирте, в качестве индикатора служил фенольный красный. Таким путем достигли резкого изменения цвета в эквивалентной точке из желтого в фиолетово-красный. При этом результаты параллельных опытов хорошо совпадали.

Количество мочевины в комплексе вычисляли по содержанию азота, которое определяли модифицированным методом Къёлъдаля.

Из литературных данных выяснилось, что если азот в органическом соединении встречается в составе группы – NH<sub>2</sub>, то для переведения азота в аммонийную соль не требуется применения катализаторов [22]. 0, I – 0, I5 г комплекса внесли в I00 – миллилитровую колбу Кьельдаля, добавляли 5 мл концентрированной орто-фосфорной кислоты и подогревали на бане, наполненной со сплавом Вууда, сначала до 230<sup>0</sup>, выдерживали при этой температуре до конца реакции (~3 мин) и потом температуру постепенно поднимали до 300 -310<sup>0</sup>С. Подготовка пробы для разгонки аммиака продлится около IO минут.



Фиг. 1 Аппаратура фракционированной кристаллизации: 1 и 2-термостатированные сосуды, 3-термометр, 4-обратный холодильник, 5-фильтр из пористого стекла, 8и7- краны трехходовые
В приемнике дистиллята применяли смешанный индикатор из метилового красного и метиленового синего (в 100 мл 90% этилового спирта растворяют 0,125 г метилового красного и 0,0825 г метиленового синего).

# Комплексы мочевины двухосновных алифатических карбоновых кислот

При алифатических углеводородах, монокарбоновых кислотах, кетонах и сложных эфирах доказано образование настонщих соединений включения и между длиной углеродной цепи и молярным соотношением аддукта имеется прямолинейная зависимость. Однако для двухосновных карбоновых кислот данные являются противоречивным.

Из литературных данных известно, что янтарная кислота с мочевиной образует соль с молярным соотношением I : 2, себациновая кислота может дать соединение включения с молярным соотношением I:IO,9 [20]. По отношению к адипиновой кислоте данные являются противоречивыми. Одни исследователи утверждают, что и адипиновая кислота образует комплекс I:2 [20], другие исследователи считают, что адипиновая кислота образует соединение включения с молярными соотношением I:5,3 [23]. Для других членов этого гомологического ряда в литературе данных о комплексных соединениях с мочевиной нет. На основании полученных авторами этой статьи данных можно считать доказанным, что глутаровая кислота в широком диапазоне молярного соотношения исходных компонентов образует также комплекс с мочевиной в соотношении I:2.

Целью опытов настоящей работы было:

I) установить распределение отдельных кислот гомологического ряда в процессе фракционированной кристаллизации с мочевиной из водного раствора,

2) определить изменение молярного соотношения кислота : мочевина в комплексе при фракционированной кристаллизации,

 установить оптимальный температурный режим фракционированной кристаллизации, 107 4) определить максимальное количество кислоти, входящее в комплекс при данном соотношении исходных компонентов и при выбранном интервале температур.

.Результаты опытов приведены в таблицах I, 2 и 3.

Из приведенных данных выясняется, что несмотря на одинаковые исходные количества кислот, выкристаллизовывание их в опытах фракционированной кристаллизации не происходит в соответствии с растворимостью кислот. В большинстве случаев наблюдается закономерность, по которой количество кислоты, введенное в комплекс, тем больше, чем ниже растворимость кислоти и чем выше ее температура плавления. Исключениями от этой закономерности являются янтарная, глутаровая и себациновая кислоты.

Изменение молярного соотношения кислота : мочевина в комплексе при фракционированной кристаллизации отдельных кислот приведено на фиг. 2. Оттуда вытекает:

I) при более высоких температурах все кислоты образуют низкомолекулярные комплексы.

Образование соединения включения возможно лишь при низких температурах;

2) при первых членах гомологического ряда можно наблюдать постоянное молярное соотношение в широком интервале температур, а при последних членах гомологического ряда количество связанной мочевины быстро растет.

Из опытов фракционированной кристаллизации индивидуальных кислот с мочевиной выясняется также, что снизить температуру ниже + 20<sup>0</sup>С нецелесообразно, так как количество кислоты, введенное в комплекс при температуре от 20<sup>0</sup>С до

 $0^{\circ}$ С, довольно незначительное по сравнению с количеством ранее выкристаллизованной кислоты. Исключениями являются адипиновая и пробковая кислоты. У адипиновой кислоты количество введенного в комплекс от 20°С до 0°С приблизительно в 2 раза, а у пробковой кислоты в 3 раза больше других кислот. Сравнительные данные приведены в таблице 4.

	Ia															
	ота/мочевин	Интервал термичес- кого раз- ложения, ос		I20÷I24	II8÷I2I	II3÷II5	II7;120	I21÷I24	I21:123	I21:124	I22÷125	I22+124	I22+124	I29÷133		
CJIOT C	HOBAR KNCJI	Молярное соотноше- ние кис- лоты и мочевины во фрак- ции		I:0,78	I:0,82	I:1,34	I:3,37	I:4,22	T:4,947	I:3,68	I:I0,I8	I:I0,74	I:I0,84	I:137,08	нной води.	
WW YRGO	Себаци	Кво фрак ции , г		5,87	3,46	I, 9I	2,08	2,85	I,07	I,000	3,23	I,79	1,00 E	21,80 <del>%*</del>	ллировал	
rechar hapoor	ота/мочевина	Интервал терилчес- кого раз- ложения, ос			I20÷I22	II 9+122	I20+122	I21÷I25	I20÷I22	I20÷I22	II9+122	119+122	II8+122	I30÷132	I00 мл дисти	олодильнике.
oro pacreo	новая кисл	Молярное соотноше- ние кис- лоты и мочевины во фрак- ции			I:2,68	I:2,88	I:2,79	I:2,89	I:3,56	I:33,4I	I <sup>+</sup> <sup>6</sup> <sup>+</sup> <sup>8</sup> I	I:3,83	I:7,03	F. I.:II3,I4	KNCJOTH N	ИВАНИЯ В Х
из водн	Пимели	К-во фрак- ции, г			I6,42	3,37	6,46	T,37	T,IT	I,32	0,45	2,49	JI SO	I5,79	HЫ,20 Г	выдерж
иочевиной и	/мочевина	Интер- вал термиче- ского разложе- ния, оС	I45+147	941%14I	I45+I47	941÷141	141-144	I41÷145	140+144	140÷144	I41÷I45	I36÷I43	I40+I45	I35÷I4I I30÷I32	O T MOVEBU	-MNHYTHOFO
l	ая кислота	Молярное соотноше- ние кис- лоты и мочевины во френ-	I:2,36	I:2,45	I:2,43	I:234	I:2,45	I:2,40	I:2,39	I:2,57	I:2,50	I:2,95	I:2,49	I:53,00 I:53,46	е брали 10	и после 30
pubanna	Янтарн	Қ-во фрак- ции, г	0,23	6,44	6,03	4,24	4°63	2,64	I,98	T, 77	I,38	I,000	0,79	0,75 I0,25 <sup>##</sup>	THIIO MOL	ими упоп
ruowhypd	TeMIRe	parypa	75÷70	70:65	65÷60	60÷55	55÷50	50:45	45:40	40;35	35:30	30:25	25+20	20÷15 15÷0	При кажд	Францию
	No	ПеПе	I	2	м	4	5	9	2	8	6	IO	II	I2 I3	HK	凝

дицов

a. I

E a

The set

109

ಹ Ħ M F Tad 0 Фракционированная кристаллизация двухосновных алифатических карбоновых кислот мочевиной из водного раствора

2

1	~ 1		3	40	5	5	04	07	03		33				
and first sector sector	слота	литервал терим- уеского разло- О	I02+I	I-201	I02+I	I02+I	I+IOI	I02+I	I02+I		I30÷I				
	ановая ки очевина	Молярное соотно- шение кислоты и фрекции и	I:2,63	I:2,64	I:2,79	I:3,96	I:4,70	. I :4 40	I:6,29		< I:84°0	•			SHME.
	NSCIAI	фракции, г	I9,88	I,88	6,05	I,53	I,83	0.,62	0,80	,	I5,52	BOTH			THOME
	лота/ И	интервал терми- жения, <sup>о</sup> С Эо <sub>с</sub> яина,		HOI÷IOI	99÷102	101÷86	101÷26	98÷I02	II2+II5		911÷111	рованной			DHOR COO
	DBAR KNC MOVEBNH	иолярное соотно- иение кислоты и мочевины во фракции		I:0,99	I:I,84	I:2,56	I:2,87	I:3,09	I:9, I3		I:I3,23 <sup>4</sup>	ИСТИЛЛИ	Ke.		OP WON ST
	Пробк	Количество фракции , г		6,8I	IO, II	2,54	3, I4	I,48	. 4,60		8,51 <sup>2</sup>	д пм 00	инапиро		HEMH BU
	слота/	интервал терми- ческого разио- Оскона, ос			I05÷I08	IO5+IIO	IO5÷IIO	IO5÷IIO	0II+90I	I05+108	) I30÷I32	ICNOTH N I	ния в хол	. • D	объяснает
and o enti	новая ки чевина	Молярное соотно- шение кислоты и мочевини во фракции	,		I:3,06	I:2,83	I:2,40	I:2,55	I:2,39	I:3,I7	I:88,80	1,20 T KM	зыдержива	$60 - 50^{\circ}$	NOW UPN
	Адипи	франции, г франции, г			21,26	7,I2	4,II	2,60	I,82	I.36	I7,20	невин	HOTO I	paryp	amon
TI ATURA LA	слота/	интервал терми- ческого разложе- ОС <sub>е</sub> има-	II7+I30	II7÷130	II7+I3I	II7+128	II5÷I28	II5+128	119+127		120-121	I IOO T MC	в ЗО-минут	BALIC TEMILE	MUTUTOTICM
198	аровая ки ючевина	Молярное соотно- шение кислоты и фоевины во Фракции	<sup>3</sup> I:2,52	I:2,53	I:2,5I	I:3,I0	I:3,I0	I:3,23	I:3,26		I:29,52	ыте брали	или после	в интери	D CHARLET IT IS
	L'nyr:	фракции, г	23,45	2,8I	5,4I	2,34	I0'I	I,08	0,70	· · · ·	8, I5 <sup>2</sup>	по мор	nonyu	BBRTB	TT ATTATA
	Temne- parypa	D	55÷50	50:45	45:40	40:35	35÷30	30:25	25+20	20:15]	I5÷0 }	При каж	Фракцию	фракция	Smir Minor
	Me II.II.		н	2	m	4	S	9	2	8	6	-	2	3	- H -

# Таблица З

Суммарные количества кислот, введенных в комплекс при фракционированной кристаллизации (Исходное количество кислоты - 20,0 г)

№ П.п.	Кислота	Кол-во кислоты в комп- лексе <sub>9</sub> г	Кол-во кислоты, введен- ное в комплекс, в 2% от исходно- го к-ва	Раствори- мость в воде при 20 <sup>0</sup> С, г/100 мл [24]	Темпера- тура плавления, °C [24]
I	Янтарная	I4,5	72,7	5,8	185
2	Глутаровая	17,5	87,3	63,9	97
3	Адипиновая	I8,0	90,2	I,5	151
4	Пимелиновая	15,9	79,3	5,0	· 105
5	Пробковая	18,I	90,4	0,16	I40
6	Азелаиновая	17,5	87,7	-0,24	106,5
7	Себациновая	I4,2	70,8	0,10	I34,5

Таблица 4

Количества кислот, введенных в комплекс при фракционированной кристаллизации

№ п.п.	Кислота	Количес лоты, вв в компл 20 <sup>0</sup>	тво кис- еденное екс до С	Количест введенно лекс при ре от 20	тво кислоты, е в комп- и температу- ос до 0 <sup>0</sup> С
	Contraction of the second second	L	%	r	%
I	Янтарная	I3,84	69,20	0,66	3,30
2	Глутаровая	16,93	84,65	0,57	2,85
3	Адипиновая	16,95	84,75	I,05	5,25
4	Пимелиновая	15,54	77,70	0,36	I,80
5	Пробковая	16,57	82,85	I,53	7,65
6	Азеланновая	I6,94	84,70	0,56	2,80
7	Себациновая	13,68	68,40	0,52	2,60



Фиг. 2. Изменение молярного соотношения мочевины и кислоты при фракционированной кристаллизации индивидуальных двухосновных алифатических карбоновых кислот: 1-янтарная кислота – мочевина, 2-глутаровая кислота – мочевина, 3-адилиновая кислота – мочевина, 4-пимелиновая кислота – мочевина, 5-пробковая кислота – мочевина, 6-азеланновая кислота – мочевина, 7-себациювая кислота – мочевина

Были определены температуры разложения для всех комплексов двухосновных алифатических карбоновых кислот (C<sub>4</sub>-C<sub>10</sub>) с мочевиной. Результаты приведены на фиг 3.



Фиг. 3. Пределы температур термического разложения карбамидных комплексов индивидуальных двухосновных карбоновых кислот:

температура плавления кислоты

Выводы

I. Сконструирована аппаратура для фракционированной кристаллизации комплексов кислот.

 Разработана методика для анализа комплексов дикарбоновых кислот с мочевиной.

3. При фракционированной кристаллизации двухосновных кислот из водного раствора с мочевиной установлено:

а) при высоком соотношении кислота:мочевина I:5 количество кислоты, введенное в комплекс, составляет 70-90% от исходного её количества;

б) при более высоких температурах все кислоты данного гомологического ряда (С<sub>4</sub>-С<sub>10</sub>) образуют низкомолекулярные комплексы. Образование соединения включения возможно лишь при более низких .температурах; в) в ольжинстве случаях количество кислоты, введенное в комплекс, тем выше, чем меньше растворимость кислоты и чем выше ее температура плавления. Исключениями являются янтарная, глутаровая и себациновая кислоты;

г) нецелесообразно снизить температуру фракционированной кристаллизации ниже 20°С, так как количество кислоты, введенное в комплекс при температуре от 20°С до 0°С довольно незначительное по сравнению с количеством ранез выкристаллизованной кислоты.

#### Литература

- І. А.С.Фомина, Л.Побуль. Изв. АН ЭССР, №2, 190-197, (1957).
- З.А.Дегтерева, А.С.Фомина, Л.Я.Побуль, А.Т.Кылль. Авторское свидетельство 115343, (1958).
- З.А.Дегтерева, А.С.Фомина. Изв. АН ЭССР, 8, №2, 122, (1959).
- З.А.Дегтерева, А.С.Фомина, Э.О.Нуутре. Авторское свидетельство 127653, (1959).
- А.С.Фомина, Р.Э.Вески, А.И.Ильин, С.В.Кивиряхк, З.А.Дегтерёва и др. Билл. ГНТК. Горючие сланцы, №2, 13-22, Таллин (1961).
- 6. F.Rennkamp. Z. physiol. Chem. 260, 276, (1939).
- 7. В.А.Ланин, М.В.Пронина. Изв.АН СССР, ОТН, №10-II, 745, (1944).
- W.E.Robinson, I.I. Cummins, K.E.Stanfield. Ind. and Eng. Chem., vol. 48, Nº7, 1134, (1956).
- V.P.Kuceski. U.S. 2824123, Feb. 18: cit. C.A. 52, 7742 a, 1958.
- ІО. А.С.Фоммна, Л.Побуль. Изв. АН ЭССР №3, 203-210, (1962).
- II. G.Russel Hay, Fox Chapel, Stanley M. Hazen. Pat. USA 2804475, (1955).
- I2. W.J.Ritschard, H.Tompa. Helv. Chim. Acta 46, 1957-1967, (1963).
- Б.С. Крючков, Л.А. Серафимов и др. Химия и технология топлив и масел №4, 6-9 (1964).
- I4. Higuchi Takery. Pat. USA, 2744067, 1956.

- I5. A.Blackburn, J.J.Kipling. J. Chem. Soc., 1493, (1955).
- I6. D.Swern. Ind. Eng. Chem. №2, 216-221, (1955).
- A.Kenneth Kobe, R.Lambert Reinhart. J. Chem. Educ. 300-301, Austin, Texas, (1959).
- I8. V.Th.Cercherz, Al.Vladeanu. Petrol si gaze, 13, №13, 453-458, (1962).
- Н.В.Венгерова, Э.В.Загонова. Труды ВНИИ жиров, вып.24, 143-153, (1963).
- 20. W.Schlenk jun. Liebigs Ann., 565, 204, 1949.
- 21. В.В.Усачев, Э.Е.Эйдлер. В сб. "Нефтехимия", 245-252, АН Туркм.ССР, Ашхабад (1963).
- 22. V.Leithe. Z. analyt. Chem., 195, 93-96, (1963).
- O.Redlich, C.M.Galbe, A.K.Dunlop, R.W.Millar. J. Am. Chem. Soc., 72, 4153, (1950).
- 24. Б.А.Павлов. Курс органической химии, 1961.



#### ТАLLINNA POLŪTEHNILISE INSTITUUDI TOIMETISED ТРУДЫ ТАЛЛИНСКОГО ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА

CEPNAA

№ 238

**I966** 

УДК 661.7:542,91

А.Я. Аарна, Ю.М. Канн

# ФРАКЦИОНИРОВАННАЯ КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ БИНАРНЫХ СМЕСЕЙ ДВУХОСНОВНЫХ АЛИФАТИЧЕСКИХ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ С МОЧЕВИНОЙ ИЗ ВОДНОГО РАСТВОРА

В предыдущей статье [I] приведены результаты фракционированной кристаллизации индивыдуальных алифатических двухосновных карбоновых кислот из водного раствора мочевины. В исстоящей работе исследовалась разделяемость разных бинарных смесей кислот по той же методике.

Разделение бинарных смесей кислот неоднократно привлекало к себе внимание ученых. Так Кёлер [2] методом экстракции выделял из смеси азелаиновой и пробковой кислот, полученной при окислении касторового масла, азелаиновую кислоту.

Гантер и Хелл [3] изучали разделяемость смеси пробковой и азелаиновой кислот перекристаллизацией, путем действия на смесь этих кислот эфиром (после расплавления и раздробления смеси в ступке) и фракционированным осаждением в виде солей кальция, марганца и магния. Авторы пришли к выводу, что для получения чистых кислот из бинарной смеси азелаиновой и пробковой кислот необходимо обрабатывать смесь эфиром вместе с фракционированным осаждением кислот в виде солей магния.

Интерес представляют работы Ричарда о применении многокамерных дисковых экстрактов для разделения смесей алифатических дикарбоновых кислот [4,5,6]. Исследования по использованию комплексов мочевины для разделения бинарных смесей кислот почти полностью проведены с целью разделения смесей жирных кислот. Так Бенген и Шленк [7] патентовали метод разделения смеси лауриновой и с-метиллауриновой кислот, применив комплексы с мочевиной.

Шленк и Голман [8] также изучали разделяемость различных бинарных смесей жирных кислот при помощи комплексов с мочевиной.

Зайс и Чапова [9] исследовали разделяемость смеси стеариновой и олеиновой кислот при помощи комплексов с мочевиной. Опыты показали, что при IO – 20-кратном количестве мочевины (в молях) можно получить из смеси олеиновую кислоту чистотой 99-99, 5%.

В литературе не удалось найти данных по вопросу разделения бинарных или многокомпонентных смесей алифатических двухосновных карбоновых кислот при помощи комплексов с мочевиной.

В настоящей работе исследовалась возможность разделения следующих бинарных смесей кислот методом однократной фракционированной кристаллизации из водного раствора мочевины:

- I) янтарная кислота адипиновая кислота,
- 2) глутаровая кислота адипиновая кислота.
- 3) пимелиновая кислота адипиновая кислота,
- 4) пробковая кислота адипиновая кислота,
- 5) азелаиновая кислота адипиновая кислота,
- 6) себациновая кислота адипиновая кислота,
- 7) азелаиновая кислота янтарная кислота,
- 8) себациновая кислота глутаровая кислота.

Во всех исходных бинарных смесях кислоты брались в равных количествах, а именно по 50% (по весу IO г) каждого.Добавляли IOO г мочевины, IOO мл воды и вливали в фракционатор. Температуру снизили ступенчато. При достижении заданной температуры раствор термостатировали 25 минут для достижения равновесия в системе. Выкристаллизованный комплекс как можно лучше отсасывали от маточного раствора, перевели в бюкс и высущили. Высущивание проводилось в вакуумном эксикаторе при остаточном давлении 20 мм рт.ст., температуру держали в пределах 35 - 40°С, время высушивания около двух часов.

В каждой фракции определяли содержание азота по модифицированному методу Кьельдаля [10]. Разница между Becom всей фракции и мочевиной равняется суммарному количеству кислот во франции. Возможность применения такого способа определения общего количества кислот во фракции была проверена элементарным анализом комплексов индивидуальных КИСлот. Данные элементарного анализа приведены в таблице I.Все комплексы получены однократным выкристаллизовыванием ИЗ водного раствора. Этим объясняется некоторая незакономерность в молярных соотношениях, обусловленная дополнительным выкристаллизовыванием кислоты и мочевины наряду с чистым комплексом. Из данных, приведенных в таблице I, видно, 4TO результаты элементарного анализа хорошо совпадают с расчетными данными для реакции, где не имеет место выделение BOды, т.е. имеет место образование комплекса. На основании этих данных возможно определение количества кислот по pasнице между общим количеством фракции и мочевиной.

Количественное определение отдельных кислот во фракциях проводилось методом газо-жидкостной хроматографии по ранее описанной методике [II]. Полученные результаты приведены в таблицах 2, 3 и на фигурах I, 2 и 3.

Как видно из полученных результатов, хорошее разделение бинарных смесей достигнуто уже при однократной кристаллизации. Так, путем фракционированной кристаллизации из водного раствора мочевины смеси адининовой и пимелиновой кислот можно выделять до 55,2% пимелиновой кислоты чистотой 93% и в третьей фракции 41,5% из введенной в смесь адининовой кислоты чистотой 90%.

При фракционировании смеси адипиновой и глутаровой кислот можно в первой фракции (температуру снижают до 40<sup>0</sup>C) в комплексе получить 42,2% из глутаровой кислоты чистотой 96%. Таблица

H

Элементарный анализ комплексов мочевини двухосновных

алифатических карбонових кислот

ы М П П	Комплексные соединения	Молярное соотноше- ние кис- лоты и мочевины	Данные го	элемс внализ	нтарно- а	апсис плион в тлион в тлион	нтарны ексов, асчетн	й состав получен- ым путем,	Состав считан если б образо	компле ный длу вании в вании в	кса, рас- случая, сомплексо ыделилас
			Ð	H	N	D	H	N	IJ	Н	N
н	Щавелевая кислота-мо- чевина	I:2,26	23,0I	4,88	27,67	22,6	4,88	28,0	26,9	3,72	33,4
2	Янтарная кислота-	I:2,17	30,43	5,94	24,43	29,8	5,93	24,5	34,9	5,03	28,7
Μ	Глутаровая кислота- мочевина	I:2,37	32,75	6,37	23,89	32,4	6,38	24,2	36,3	5,66	27,9
4	Адипиновая кислота- мочевина	I:4,73	30,76	6,70	30,74	30,0	6,73	30,7	32,8	6,32	33,6
ب م	Пимелиновая кислота- мочевина	I:3,90	33,65	7,03	27,89	33,3	7,02	27,8	36,6	6,58	30,5
9	Азелаиновая кислота- мочевина	I:I3,60	26,78	7,00	37,83	27,I	7,02	37,8	28,8	6,87	38,5
6	Себациновая кислота- мочевина	I:8,76	31,05	7,24	32,69	30,9	7,27	33,6	32,5	7,08	35,4

	28	о ло- во- кции		0	0	I	58	5
	CUCIO CUCIO	К-В ЯНТ ВИСК ВОРА		6.0	2,I	4.96	Ι,	1°6
	NEOBAR R	К-во азелаи - новой кислоты во фрак- ции, в г		5,02	0,98	2,05	0, I2	8,17
I CB WHM	ABCJS W RHT	К-во фрак- пии, в г		I2,42	6,48	I7,70	I2,33 <sup>¥</sup>	48,93
створа мо	ислота Кислота	К-во глуте- ровой кислоты во фрак- ции, в г	0,3I	I,42	I,80	2,26	I,I5	6,94
цного рас	иновая кі гаровая і	К-во себаци- ковой кислоти во фрак- ции, в г	5,44	2,69	I,I3	0,04	€ 0,02	9,32
NX BO	Cedan N ruy	К-во фрак- ции, в г,	7,62	8,54	7,25	6,77	I7,5I <sup>3</sup>	47,69
ых нислот	ислота и слота	К-во адини- вдини- вовой кислоты во фрак- ции,в г	0,I8	0,12	16°0	5,58	I,59	8,38
карбонов	циновая к иновая ки	К-во себаци- всовой кислоты во фрак- ции, в г	7,55	I,2I	0,59	1	I	9,35
ческих	Себал	К-во фрак- ции, в г,	Ie, II	3,47	3,I4	I3,03	I6,92 <sup>3</sup>	48,47
алифати	CIOTA N CIOTA	К-во адили- новой ты во фракции в г	0,34	0, I5	4,IO	2,42	I,42	8,43
CHOBHMX	IAR KNCJ IOBAR KV	К-во янтар- ной кислоть во фран ции, в т	4,52	2,I6	0,78	0,54	0,42	8,42
ДВУХС	Янтарі адипин	К-во фрак- ций, в г	I0,92	5,52	II,30	6,42	5,46 <sup>#</sup>	39,62
	Тенте	ратур- тый троме- жуток,	60-50	50-40	40-30	30-20	20-0	cero:
	2		1.1.				and the second	

Фракцию получили после 30-минутного выдерживания в холодильнике.

Таблица

N

Функционированная кристаллизация бинарных смесей

Taблица 3

двухосновных алифатических карбоновых кислот из водного раствора мочевины Фракционированная кристеллизация бинарных смесей

S. H.	Темпе- ратур- ный	Глута	ровая кис. новая кис.	пота и пота	Пимел	INROBAR F	кислота и ислота	N 3	іробковая дипиновая	кислота т кислота	Азел та и	амновая адипин кислота	KNCJO- DB3R
	B <sup>O</sup> C	К-во фрак- лин э г	К-во глутаро- вой кис- дотн во фракции, 3 г	К-БО ӨДИПИ- НОВОЙ КИСЛО- ТИ ВО Фракции, В Р	К-во фрак- пии: в т	К-БО ПИМЕЛИ- НОВОЙ ЖИСЛОТИ ВО ФРАК- ЦИН, В	К	фрак- фрак- в Г.	K-BO IIPOSRO- BOR KRC- JOTH BO DARHNN, B T	КВО Адини- Адини- новой кислоты во фрак- ции, в г	К-во фрак- в г	К-во фзелаи- новой кислоты во фран- ции,в т	К
	50-40	9,I4	4,22	0,I9	11.70	5,52	0,38						
	40-30	I2,I5	2,26	3,60	8,08	2,I8	I., 78	I0,95	5,50	0,36	20,99	7,5I	2,3I
	80-20	II,23	I,30	4,I2	9,87	0,45	4°IS .	21,87	2,98	78,4	4,95		2,04
	20-0	7,39	0,86	I,76	5,94	I,IO	1,67	9,54	E 0,76	2,67	25,72	1°00	5,6I
Bel	BFO:	39, 9I	8,64	9,67	35,59	9,25	7,98	42,36	9,24	7,90	51,66	5,5I	9,96

ж фракцию получили после 30-минуткого выдерживания в холодильника.



Фиг. 1. Динамиха выкристаллизовывания отдельных кислот при фракционированной кристаллизации бинарных смесей, где однам компонентом является адипиновая кислота:

1-янтарная кислота, 2-глутаровая кислота, 3-пимелиновая кислота,

4- пробковая кислота, 5-азеланновая кислота, 6-себациновая кислота

При фракционированной кристаллизации смеси адипиновой и себациновой кислот в последних фракциях получено 71,7% из всего количества адипиновой кислоты без примеси в комплексе себациновой кислоты. Себациновую кислоты не обнаружили в комплексе методом газо-жидкостной хроматографии.

Общее количество кислоты, входящее в комплекс, в данных условиях опыта и при весовом соотношении исходной смеси I : 5, колеблется у бинарных смесей в пределах от 81 до 98%. При этом количества кислот, входящих в комплекс в интервале температуры от 20°С до 0°С, значительно выше.



Фиг. 2. Фракционированная кристаллизация смеси азеланновой и янтарной кислот из водного раствора мочевины; 1- янтарная кислота, 2-азеланновая кислота

чем соответствующие количества кислот при фракционированной кристаллизации индивидуальных кислот [ 1]. Так при фракционированной кристаллизации смеси азелаиновой и адипиновой кислот в последней фракции (при снижении температуры с 20°С до 0°С) входит в комплекс 56,1% из исходного количества адипиновой кислоты.

На основании полученных данных можно сделать вывод, что при фракционированной кристаллизации бинарных смесей алифатических двухосновных карбоновых кислот из водного раствора мочевины, весовое соотношение между кислотой и мочевиной I : 5 не является оптимальным. Для того, чтобы при снижении температуры ограничиться комнатной температурой, необходимо увеличить количество мочевины в исходной смеси.



Фиг. 3. Фракционерованная кристаллизация смеси глутаровой и себациновой кислот из водного раствора мочевины; 1 - глутаровая кислота, 2 - себациновая кислота

В таблице 4 приводятся данные о количествах, входящих в комплекс кислот, температурах плавления и растворимости в воде индивидуальных кислот.

Сопоставлением результатов разделения двухкомпонентных смесей кислот с данными, приведенными в таблице 4, можно заключить, что эффект разделения двух кислот зависит от их комплексообразования. Так, например, смеси адипиновой и себациновой, адипиновой и пимелиновой, адипиновой и янтарной кислот хорошо разделимы, так как выходы комплексов этих кислот существенно отличаются друг от друга.По этой же причине разделимость адипиновой и глутаровой, адипиновой и пробковой кислот нехорошая. Количества кислот, входящих в комплекс при фракционированной кристаллизации индивидуальных кислот из водного раствора мочевины [I]

№ п.п.	Кислота	К-во кис- лоты в комплексе, в г	К-ВО КИСЛОТН В КОМП- Лексе, В % от ИС- ходного ее коли- чества	Раствори- мость кис- лоты в воо де при 20°С, г/100 мл [I2]	Темпера- тура плавления кислоты, в <sup>о</sup> С [I2]
I	Янтарная	I4,5	72,7	5,8	I85
2	Глутаровая	17,5	87,3	63,9	97
3	Адипиновая	18,0	90,2	I,5	151
4	Пимелиновая	15,9	79,3	5,0	105
5	Пробковая	18,I	90,4	0,16	I40
6	Азеланновая	17,5	87,7	0,24	106,5
7	Себациновая	14,2	70,8	0,10	134,5

Во всех опытах фракционирования бинарных смесей, где одним компонентом являлся адипиновая кислота, последняя выкристаллизовывалась в первых фракциях в очень незначительных количествах, как бы уступая место первым и конечным членам данного гомологического ряда двухосновных алифатических карбоновых кислот. По-видимому, комплекс адипиновой кислоты с мочевиной по своим свойствам занимает особое место в настоящем ряду кислот.

#### Выводы

I. Исследована разделяемость бинарных смесей двухосновных алифатических карбоновых кислот при помощи фракционированной кристаллизации с мочевиной.

2. При фракционированной кристаллизации бинарных смесей из водного раствора мочевины выяснилось, что

а) можно достигать сравнительно хорощей разделяемости смеси кислот уже при однократной фракционированной кристаллизации;  б) разделяемость кислот в бинарных смесях зависит от выхода комплекса с мочевиной индивидуальных кислот;

в) в постоянных условиях опытов общее количество кислот, входящих в комплекс при фракционировании бинарных смесей, колеблется от 81 до 98%;

г) динамика выкристаллизовывания адипиновой кислоты из бинарных смесей по своим свойствам указывает на особое место ее комплекса с мочевиной.

#### Литература

- I. А.Я. Аарна, Ю.М. Канн. См.наст.сборник стр. 103.
- 2. Köhler, Blaise. Bulletin de la Societe Chemique de France, 4, 5, 689.
- F.Gantter, C.Hell. Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft, <u>14</u>, 1545, (1881).
- 4. W.J.Ritschard. Helv. Chim. Acta, 45, 1132-1137, (1962).
- W.J.Ritschard, H.Tompa. Helv. Chim. Acta, <u>46</u>, 1957-1967, (1963).
- 6. W.J.Ritschard. Chem. Ing. Techn. 35, 9, 647, (1963).
- F.Bengen, W.Schlenk. B.A.S.F.D.P. 875658, angem. 5.12.40, ausg. 5, 4, 53.
- H.Schlenk and R.T.Holman. J. of Amer. Chem. Soc. N<sup>2</sup> 11, 72, 5001-5004, (1950).
- J.Zajic, H.Ĉápová. Sb. Vysoke skoly chem.- technol. Praze. Potravin technol. <u>6</u>, № 2, 275-283, (1963).
- IO. W.Leithe. Z. analyt. Chem. 195, 93-96, (1963).
- II. А.Я. Аарна, Ю.М.Канн, А.Ю. Виркус. См.наст.сборник, стр. 93.
- 12. Б.А.Павлов. Курс органической химии, 1961.

127



# ТАLLINNA POLÜTEHNILISE INSTITUUDI TOIMETISED ТРУДЫ ТАЛЛИНСКОГО ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА

СЕРИЯ А № 238 1966

УДК 665.452

А.Я. Аарна, К.Р. Суурмаа

# ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЕ СВОЕОБРАЗИЕ И МАТЕРИАЛЬНЫЕ РАСХОДЫ ПРИГОТОВЛЕНИЯ БИТУМНОГО СУЛЬФОКАТИОНИТА

Все типы аппаратуры битуменизации до настоящего времени состояли принципиально из тех же узлов: стальная цилиндрическая реторта с коническим дном, линия сжатого воздуха в виде перфорированной трубы. Иногда использовали вакуум Отопление реторты производилось ГЛУХИМ паром. KDOME реактора в схеме битуменизации имелись еще компрессор, холодильник, сборник дистиллята, каплеуловитель, emкости тяжелого масла и бассейны готового битума. Размеры реактора битуминизации приблизительно: н - 660 см, ф-250 см, объем - 23 н<sup>3</sup>, полезный объем 64%, т.е. I6-I7 тонн. В старых схемах отсутствовало регулирование температуры. Так при перегреве качество битума ухудшается, необходима RNHNE охлаждающей воды. При помощи охлаждения можно держать необходимую температуру в пределах + 5°С.

Если при битуменизации тяжелого масла сланцевой смолы можно было употреблять старые опыты, то при сульфировании полученного битума нужно менять основательно существующие схемы.

На Воскресенском заводе кокс сульфируется в горизонтальном трюме. Кокс, пребывая в трюме I4 минут, выходит с другого конца на фильтры и после отмывки от остаточного олеума направляется в сушильное отделение.

Битум сланцевой смолы отличается по своим физико-химическим свойствам от кокса. И ход сульфировалия происходит иначе. При выборе сульфуратора и других аппаратов надо считаться с интенсивным изконснием объема и вязкости, липкостью реакционной смеся и пористостью полупродукта.

Учитывая вышеприведенные свойства битума производственная схема сульфурации его должна состоять из следующих узлов и аппаратов (фиг.): горизонтальный сульфуратор (соотношение диаметра и длины не менее 3:1), трехвальцевый аппарат с внутренним обогревом, решетки для охлаждения реакционной массы, щековая дробилиа, дезинтегратор, фильтры, сушитель и сита.

Фиг. 1. Скема сульфуранны славневого битума: 1- реактор 2-треквальновый аннарат 3-решетка, 4-дробялка, 5-дезинтегратор, 6-фильтр, 7-сущельный барабан 8-сито

- а -- олеумбитум
- б-вода
- в отдельные фракции готового

продукта



После вальцев реакционную массу надо обязательно медленно охладить на деревянных решетках. При быстром охлаждении образуется хрупкий слоистый продукт. Оптимальной сушкой катионита является сушка на открытом воздухе. Но при больших партиях это не применимо. Самую большую производительность имеют вращающиеся барабаны с внешним обогревом.

Чтобы выяснить материальные раскоды приготовления битумного сульфокатионита были проведены балансовые испытания.

Балансовые испытания битуминизации тяжелого масла всех видов швельагрегатов производились в течение 8,16 и 24 часов в при постоянной скорости продувки, давления, температуры и количества исходного материала. По экончании опыта определялся вес продуктов и точка размятчения битума ( по кольцу и шару). По данным балансовых опытов конденсировалась дистиллята 16%. Выход битума составил 84% от исходного сырья (при данной точке размятчения 68°С).

Входит	Весчасти	%	Выходит	Весчасти	76
Тяжелое масло	I	25	Сульфокатио- нит	I,I2	28,0
Олеум	3	75	Олеун + по- тери	2,88 -	72,0
Всего	4	100	Bcero	4.00	T00.0

Общий материальный баланс производства катионита

Количество полученного катионита (с рабочей влагой 18-20%) при сульфировании получалось в среднем 112%.

Сравниваем получаемые количества битумного сульфоутия с коксовым сульфоугием [3] бросается в глаза фант, что рабочая фракция битумного сульфоугия на 22% больше.

В таблице видна нерациональность процесса сульфурации из-за низкой степени использования олеума (4-5%). Последний факт является карактерным для всех видов процессов сульфурирования и поэтому отдел сульфурации связывают обыкновенно с другими цехами, например с производством суперфосфата. Отпускная цена катионитов, производимых в Советском Союзе, от 100 до 385 рбл/т (в зависимости от марки). Наиболее дешевые из них употребляют при деминерализации воды, более дорогие — для специфических целей. Битумный сульфокатионит имеет себестоимость 200 рбл/т.

Если учитывать, что битумный сульфокатионит употребляется как при деминерализации воды, так и для хроматографического разделения, то данная цена весьма выгодна.

Расходы на регенерирующие реактивы влияют тоже на экономичность применения продукции. Как показал Х.О. Вильбок, расходы на регенерацию катионита из тяжелого сланцевого масла гораздо меньше, чем на регенерацию катионита из каменного угля.

Расходы на регенерацию битумного сульфоугля такие же, как и в случае получения катионита прямым сульфированием с олеумом.

Имея достаточную механическую прочность, годовые потери будут минимальными и дополнительные расходы ионообменного материала варьируются только в пределах годовых потерь катионита.

#### Выводы

I. Доказано, что производство битумного сульфокатионита на базе тяжелого сланцевого масла весьма экономично.

 Разработана технологическая схема при сульфировании сланцевого битума.

#### Литература

- Х.О. Вильбок. Исследование возможностей использования фенолов и тяжелых фракций сланцевой смолы для синтеза ионообменного вещества - катионита. Труды ТПИ, № 57. 1954, стр. 69.
- 2. И.А. Уск. Сланцевый битум. Институт Химии. Таллин. 1959.
- ВТУ на КУ II. Упр.Сланцехим.Пром.Совнархоза ЭССР, 1964.

# TAILINNA POLÜTEHNILISE INSTITUUDI TOIMETISED ТРУПЫ ТАЛЛИНСКОГО ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА

C	ep	И	R	A		Ne	238	1966
-		Quetar	-	-	anen antenn den steren den seren ander		ar a building gailth a special contract to the trace of the second to a second to the trace of the second to the	

Л.И. Пец. А.Д. Миллер

### к вопросу кинетического определения тантала В ПРИРОДНЫХ И ПРОМЫШЛЕННЫХ СТОЧНЫХ ВОДАХ

Сообщение 2. Исследование влияния алиминия и кальция на каталитическую реакцию.

Методика опытов изложена в I сообщении [I]. В анализируемый объем дополнительно вводили растворы органических кислот и хлористых алиминия или кальция. Концентрация органических кислот при опытах была равна для цавелевой кислот 5.10<sup>-4</sup> и лимонной 10<sup>-3</sup>М. В работе [2]найдено, что алкминий и кальций при концентрациях 10<sup>-3</sup>М не влияют на скорость реакции иодид-перекись водорода, катализируемой навелевокислым раствором тантала. Нами установлено, что начиная с концентрации алюминия 10-2М H8блюдается увеличение скорости каталитической реакции M слабое увеличение скорости некаталитической реакции. На фиг. І приведена зависимость отношения оптических плотностей

# Д пробы Дхолост.оп.

от количества тантала (оксалатный комплекс) в присутствии солей. В присутствии солей зависимость

становится, как видно из фигуры І, прямолинейной. Анало-

гичные данные получены при исследовании виннокислых и лимоннокислых комплексов тантала, но в отличие от щавелевокислого комплекса для них хорошо воспроизводимые результаты получены для содержаний тантала в анализируемом объеме 0,5 - 1,0 мкг.

Фиг. 1. Зависимость отношения оптических плотностей от кондентрации тантала (оксалатного комплекса) в присутствии 1-соли адюминия (1,85.10<sup>-2</sup>M), соли кальция (О,5 М), 3-солей алюминия (1,85.10<sup>-2</sup> M) и кальция (О,5 М) совместно.



IDE

В таблице I приведены данные по отношению Д хол концентрации алиминия 1,85.10<sup>-2</sup> М и кальция 0,5 М.

Из данных приведенных в таблице І, видно, что в случае оксалатного комплекса в присутствии обоих ионов (Al M Ca) одновременно наблюдается увеличение отномения Дпр. ANA I XOI всех концентраций тантала по сравнению с величиной того же отношения, полученного только с одним из указанных NOHOB. и становится возможным определение 0,5 - 2 мкг тантала.При работе с тартратным комплексом тантала добавление odenx солей не дает преимуществ по сравнению с одним ANNAMENON. Для питратного комплекса было изучено влияние только A0бавки алиминия, при которой также возможно определение тантала начиная с 0,5 мкг в анализируемом объеме.

При добавлении солей алиминия, кальция или их смеск к реакционному раствору, содержащему танталат-ноя (без органического комплексообразователя), винакого усиления каталитического действия тантала на реакцию между йодидом к перекисью водорода не наблюдали. По-видимому, действие алюминия косвенное и связано с изменением равновесия в сложной системе: активная частица (тантал) - комплексообразователь - перекись водорода.

Таблица І

Каталитическая активность органических комплексов тантала в присутствии добавок солей.

California Characterization and providence of the Providence of the Source of the Sour	Вве	дено т	антала	MKT	COLORIDA DI LA CALINA DI LA C		Органи-
Добавлен	8.0	4.0	2,0	I,0	0.5	0.0	ческая
хлорид	OTHOM	ение о ( <u>Д п</u> ( <u>Д хо</u>	птичес <u>Ре</u> ) Ле	ких пл	OTHOCI	: eğ	
алениеия	Ì,80	I,40	I,10	I.02	I,00	I,00	Щавеле-
кальция	I,82	I,55	I,37	I,22	I,10	I,00.	RBC
Al n Ca	не опр.	не опр.	I,79	I,43	I,22	I,00	
RNHNMOLE	1,83	I,34	I,24	I,14	I,00	I,00	
кальция	2,30	I,55	I,30	I,12	I,00	I,00	Винная
Al n Ca	I,88	I,53	I,22	I,14	I,00	I,00	
алюминия	I,85	I,50	I,34	I,2I	I,IO	I,00	Лимонная

Показано [3], что в кислых растворах тантал образует со цавелевой кислотой и перекисые водорода тройной комплекс.Однако для изучаемой нами реакции другими исследователями было найдено, что тантая является натализатором и в отсутствие комплексообразователя [4], причем активность танталатиона, или положительно заряженного радикала высока при низких и высоких значениях рН (изучалась область рН I-IO), что автори объясняют дезагрегацией частиц. ь то время как B растворах с величиной рН порядка 4,6 - 5,6 4 (изоалектрическая область значений рН для гидроскиси тантала [5]) она падает до нуля. Каталитическая активность растворов тантала в отсутствие комплексосоразователя уменьшается во времени. но скорость этого процесса зависит от рН исходных растворов. Это обстоятельство подтверядает то, что активными могут быть только простые (неполимеризованные) соединения тантала.Присутствие комплексообразователя препятствует полимеръзации, но при этом вероятно, что избыток комплексообразователя, подавляя диссоциацию комплекса, мещает образованию активных частиц, снижая тем самым степень каталитического действия. Последнее косвенно подтверждается данными работы [2], в которой найдено, что в присутствии щавелевой кислоты каталитическая активность тантала находится в прямолинейной зависимости (в пределах 0,0I – 0,I М Hcl) от кислотности раствора. Рост активности с повышением кислотности может быть объяснен снижением доли ионов  $C_20^2$ ,  $(C_20_4 \xrightarrow{2-H_+} HC_20_4) м$ соответственно увеличением диссоциации оксалатного комплекса тантала.

Для того чтобы рассчитать влияние иона металла — добавки на состояние тантала в растворе, было необходимо вывести уравнение, связывающее концентрации различных возможных соединений тантала с заданными общими концентрациями Та, H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> и величиной pH, сначала в отсутствие добавки, а затем вместе с ней.

Исходные данные для расчета:

Общая концентрация тантала С<sub>Та</sub> = 10<sup>-6</sup>М Общая концентрация щавелевой кислоты Сщ = 10<sup>-4</sup>М

$$\frac{[\text{H}^+][\text{C}_2\text{O}_4^2]}{[\text{H}\text{C}_2\text{O}_4^2]} = \text{K}_2 = 6 \cdot 10^{-5} \quad \frac{[\text{H}^+][\text{H}\text{C}_2\text{O}_4^-]}{[\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4^-]} = \text{K}_4 = 6,1 \cdot 10^{-2}$$

Первая и вторая частные константы нестойкости оксалатного комплекса тантала [6]

$$K_{1Ta} = \frac{[Ta(OH)_{2}^{3+}][C_{2}O_{4}^{2-}]}{[Ta(C_{2}O_{4})(OH)_{2}^{+}]} \approx 8 \cdot 10^{-42}$$

$$K_{2TA} = \frac{[T_{a}(C_{2}O_{4})(OH)_{2}^{+}][C_{2}O_{4}^{2}]}{[T_{a}(C_{2}O_{4})_{2}(OH)_{2}^{-}]} \approx 4 \cdot 10^{-8}$$

Обозначения

$$\begin{bmatrix} C_2 O_4^{-2} \end{bmatrix} = X_{2} \qquad \begin{bmatrix} Ta(C_2 O_4)_2(OH)_2^{-2} \end{bmatrix} = h$$
$$\begin{bmatrix} HC_2 O_4^{-1} \end{bmatrix} = Y \qquad \begin{bmatrix} Ta(C_2 O_4)(OH)_2^{+1} \end{bmatrix} = h_4$$
$$\begin{bmatrix} H_2 C_2 O_4 \end{bmatrix} = Z \qquad \begin{bmatrix} Ta(OH)_2^{3+1} \end{bmatrix} = T$$

Задаемоя рН = 2, тогда

$$\frac{10^{-2} X}{y} = 6.10^{-5} \text{ m } \frac{X}{y} = 6.10^{-3}$$
(1)

$$\frac{10^{-2} y}{z} = 6, I \cdot 10^{-2} \frac{y}{z} = 6, I \qquad (2)$$

 $u_{3}(I) + (2) \frac{X}{Z} = 3,7.10^{-2}$ (3)

По условию

$$x + y + z + h_4 + 2h = 10^{-4}$$
 (4)

$$h_{i} + h \approx c_{Ta}^{*}$$
 подставляем в уравнение (4)

$$(+y+z+h+c_{Ta} = 10^{-4}$$
 (4°)

h и  $h_1$  связаны с уравнением второй константи нестойкости оксалатного комплекса  $\frac{h_1 x}{h} = K_2$  или, так как  $h + h_1 \approx c_{Ta}$ 

$$\frac{(C_{\text{Ta}} - h)x}{h} = K_{2} = 4 \cdot 10^{-8} \quad h = \frac{x C_{\text{Ta}}}{x + 4 \cdot 10^{-8}}$$
(5)

Подставляем в уравнение  $(4^{1})$  заданное значение  $C_{Ta}$  и значения y, z и h из уравнений (I), (3) и (5)

$$x + \frac{x}{6 \cdot 10^{-5}} + \frac{x}{3.7 \cdot 10^{-6}} + \frac{x \cdot 40^{-6}}{x + 4 \cdot 10^{-6}} + 10^{-6} = 10^{-4}$$
7,14x+  $\frac{3.7 \cdot 10^{-6}x}{x + 4 \cdot 10^{-6}} = 3.66 \cdot 10^{-6}$ 
7,14x<sup>2</sup> - 3.34 \cdot 10^{-6}x - 1.46 \cdot 10^{-13} = 0

<sup>Ж</sup>Пренебрегая концентрацией тантала, находящегося не в комнлексной форме, так как в условиях большого избытка щавелевой кислоты доля этой формы очень мала по сравнению с h+h<sub>1</sub>.

$$x^{2}$$
-4,68 ·10<sup>-9</sup> x - 2.04 ·10<sup>-44</sup> = 0  
x = 5.08 ·10<sup>-9</sup>

Из уравнения (5)  

$$h = \frac{5.08 \cdot 10^{-7} C_{Ta}}{5.08 \cdot 10^{-7} + 4 \cdot 10^{-8}} = 0.927 C_{Ta} (92.7\% C_{Ta}).$$

Из уравнения второй частной константы нестойкости оксалатного комплекса

$$h_1 = K_g \frac{h}{x}$$
  $h_i = 4.10^{-8} \frac{0.927}{5.08 \cdot 40^{-7}} C_{Ta} = 0.073 \cdot C_{ra}(7,3\% C_{Ta}).$ 

Возвращаясь к уравнению (4<sup>4</sup>), мы видим, что слагаемые уравнения h, X в  $C_{Te}$  в сумме почти на два порядка меньше, чем сумма Y + Z, и почти тот же результат был бы получен, если для определения X упростить это уравнение до

$$\frac{\chi}{5^{\circ}10^{-3}} + \frac{\chi}{3_{\circ}7^{\circ}10^{-2}} = 10^{-4}$$

т.е. концентрация оксалат-иона практически зависит только от рН и общей концентрации цавелевой кислоты. Разумеется, это имеет место только потому, что общая концентрация таптала (10<sup>-6</sup>M) мала по сравнению с общей концентрацией щавелевой кислоты.

Концентрация частиц Та(CH)<sup>3+</sup> определяется первой частной константой нестойкости оксалатного комплекса тантала при найденных значениях концентраций оксалат-иона (X) и однооксалатного комплекса тантала (h<sub>4</sub>)

$$T = K \frac{h_4}{4 x} = 8 \cdot 10^{-42} \cdot \frac{0.073 \text{ C}_{Ta}}{5.08 \cdot 10^{-7}}$$
$$T = 1.15 \cdot 10^{-6} \text{ C}_{Ta} (\sim 0.0004 \% \text{ C}_{Ta})$$

Аналогичный расчет для pH I,5 и I,0 дает значения величин h, h, и T, приведенных в таблице 2. Относительные концентрации различных форм ионов (соединений тантала) в растворе цавелевой кислоты в зависимости от pH раствора. Общая концентрация тантала 10<sup>-6</sup>М, цавелевой кислоты 10<sup>-4</sup>М

脸 n.n.	рН	[#+]	h [Ta(C <sub>2</sub> 0 <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (OH)	$\frac{h_1}{2}$ [Ta(C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> )(OH)	T 3+ 2][Ta(OH)2-]
			По отношению %	к общей концент %	рации тантала %
I	2,0	1.10-2	92,7	7,3	1,15.10-4
2	1,5	3,16.10	75,6	24,4	1,60.10-3
3	I,0	10.10-2	33,3	66,6	2,70.10-2

По-видимому, каталитически активными являются монооксалатный вон ( $h_1$ ) и продукт его диссоциации  $Ta(0H)_2^{3+}$  (T), однако концентрация последнего в этих условиях очень мала (как видно из данных табл.2, I,I5.IO<sup>-I2</sup>M - 2.70.IO<sup>-I0</sup>M) м, судя по работе, в которой изучалась каталитическая активность тантала в отсутствие органических комплексообразователей [4], при этих концентрациях вряд ли может оказывать заметное действие.

На фиг. 2 рассчитанные концентрации "активного" комплексного тантала  $[Ta(C_2O_4) (OH)_2^+]$  в процентах от общей концентрации тантала нанесены как функция  $[H^+]$ . Полученная кривая имеет почти прямолинейный характер, что согласуется с характером зависимости между скоростью реакции и концентрацией водородных ионов, полученной К.Б. Яцимирским с сотрудниками [2].



Фиг. 2. Зависимость процента монооксалатного комплекса тантала от концентрации ионов водорода

# Влияние добавки алюминия на соотношение между формами ионов, образованными танталом

Влияние добавки соли алкминия изучалось на растворах с упомянутным общими концентрациями цавелевой кислоти (10<sup>-4</sup>М) и тантала (10<sup>-6</sup>М) при рН I.

Для оксалатного комплекса алюминия известна третья константа нестойкости К<sub>З</sub>=I,6°IO<sup>-4</sup>. Известна также общая константа нестойкости первой и второй ступени диссоциации

$$K_{I} K_{2} = I_{0} \cdot 10^{-15}$$
.

Для расчета равновесия в рассматриваемой системе необходимо знать величину I-й константы нестойкости, так как общая молярная концентрация алюминия во всех опытах была больше общей концентрации щавелевой кислоты. Приближенное значение первой и второй констант, в данном случае, может быть расчитано из отношения (однозарядный ион, трехвалентный атом комплексообразователя) [7].

$$\frac{pK_2}{pK_1} = 0,67$$

**I40** 

Так как рК2 + рКТ = 13 находим

$$pK_T = 7,8 \text{ M} pK_2 = 5,2$$
.

Соответственно К<sub>IAI</sub> = I,6 • 10<sup>-8</sup> и К<sub>2AI</sub> = 6,3•10<sup>-6</sup>.

Обозначения, принятые для ионов ранее, сохраняются́. Для комплексного иона алюминия вводится дополнительное обозначение Al  $(C_2O_4)^+ = t$ , и, учитывая то, что алюминий находится в большом избытке по сравнению со щавелевой кислотой и концентрация комплекса [Al  $(C_2O_4)_2^-$ ] исчезающе мала, [Al<sup>3+</sup>] $\approx C_{Al}^-$ -t, тогда

$$K_{4AI} = \frac{(C_{AI} - t)x}{t} = 1.6 \cdot 10^{-6}$$

Задача сводится к тому, чтобы определить концентрацию ионов C<sub>2</sub>O<sub>4</sub><sup>2-</sup> = X в растворе при постоянном во всех случаях рН и заданной для каждого случая общей концентрацией алюминия (C<sub>AL</sub>) и после этого найти соотношение между равновесными формами тантала. Уравнение, связывающее все формы оксалатных соединений с общей концентрацией оксалата, будет:

$$x + y + z + h_{i} + 2h + t = 10^{-4};$$
 (?)

оно отличается от уравнения (4) только новым слагаемым t. Ранее было показано, что вследствие малой концентрации тантала по сравнению с общей концентрацией оксалата слагаемыми h, u 2h можно пренебречь. Это остается в силе и для уравнения (7), которое примет вид:

$$x + y + z + t = 10^{-4}$$
. (7)

Из приближенного значения I-ой константы нестойкости оксалатного комплекса алиминия

$$K_{1AI} = \frac{(C_{AI} - t)_{X}}{t} = 1,6 \cdot 10^{-8}$$
  

$$t = \frac{x C_{AI}}{x + 1.6 \cdot 10^{-6}} \quad (8)$$
  

$$\frac{10^{-1}x}{y} = 6 \cdot 10^{-5}; \frac{x}{y} = 6 \cdot 10^{-4} \quad (I^{a})$$

I4I

$$\frac{40^{-4} y}{z} = 6.1 \cdot 10^{-2}; \frac{y}{z} = 6.1 \cdot 10^{-4} \quad (2^{\text{B}})$$

N3 (I<sup>a</sup>) M (2<sup>a</sup>) 
$$\frac{X}{Z} = 3,66 \cdot 10^{-4}$$
 (3<sup>a</sup>)

Дальнейший расчет произведен для использованных в работе концентраций алиминия. Приводим расчет для одной из концентраций (3,7 . 10<sup>33</sup>M) полностью.

Тогда из уравнения (8) 
$$t = \frac{3.7.10^{-3} x}{x + 1.6.10^{-8}}$$
 (8<sup>a</sup>)

Подставляем в уравнение (7<sup>1</sup>) значения у, z и t из уравнений (1<sup>a</sup>), (3<sup>a</sup>) и (8<sup>a</sup>)

$$X + \frac{X}{6.10^{-4}} + \frac{X}{3.66.10^{-4}} + \frac{3.7.10^{-5}X}{X + 1.6.10^{-8}} = 10^{-4}$$

$$6.10^{-4} x + x + 1.62 x + \frac{2.22.10^{-6} x}{x + 1.6.10^{-8}} = 6.10^{-8}$$

$$2,62x^2 + 4,2.10^{-8} x + 2,22.10^{-6} x = 6.10^{-8} x + 9,6.10^{-16}$$
  
 $2,62x^2 + 2,20.10^{-6} x - 9,6.10^{-16} = 0$ 

$$x^{2} + 8,4 \cdot 10^{-7}x - 3,66 \cdot 10^{-16} = 0$$
  

$$x = -4,2,10^{-7} + \sqrt{(4,2.10^{-7})^{2} + 3,66.10^{-16}}$$
  

$$x = -4,2.10^{-7} + 4,2.10^{-7} \sqrt{1 + \frac{3,66.10^{-16}}{1,76.10^{-13}}}$$
  

$$x = -4,2.10^{-7} + 4,2.10^{-7} \sqrt{1 + 2,08.10^{-3}}$$

заменяем квадратный корень его приближенным значением  $X = -4, 2.10^{-7} + 4, 2.10^{-7}$  (I+I, 04.10<sup>-3</sup>)
обозначая X для данного значения концентрации алкминия X I<sup>9</sup> получаем, что X<sub>1</sub> = 4,36.10<sup>-10</sup>, аналогичным расчетом находим для других концентраций алюминия:

 $C_{AI} = 0.93.10^{-2}M;$   $X_{g} = 1.73.10^{-10};$  $C_{AI} = 1.85.10^{-2}M;$   $X_{z} = 8.40.10^{-11}.$ 

Концентрации различных форм соединений тантала в растворе определяются (при заданном значении рН) уравнениями частных констант нестойкости оксалатных комплексов тантала, обцей концентрацией тантала и найденными значениями концентраций оксалат-иона.

$$T + h + h_i = C_{Ta} = 10^{-6}$$
 (9)

$$K_{1Ta} = \frac{h_{x}}{h_{4}} = 8 \cdot 10^{-42}; K_{2Ta} = \frac{h_{4}x}{h} = 4 \cdot 10^{-8}$$

$$K_{1}K_{2} = \frac{Tx^{2}}{h}; h = \frac{Tx^{2}}{K_{1}K_{2}}$$
 (10)

$$h_i = \frac{Tx}{K_i}$$
(II)

$$T + \frac{Tx^{2}}{K_{1}K_{2}} + \frac{Tx}{K_{4}} = 10^{-6}$$
 (9<sup>8</sup>)

Уравнение (9<sup>а</sup>) линейное относительно T (ион Ta  $(OH)_2^{5+}$ ) решаэтся подстановкой значений X, полученных при каждом заданном значении общей концентрации алюминия и известных значений K<sub>I</sub> и K<sub>2</sub>. Подставляя найденные значения T в уравнения (IO) и (II), находим h и h<sub>4</sub>. В таблице З приведены данные по зависимости концентрации различных тантал-содержащих ионов от концентрации алюминия. Во всех случаях pH раствора равен I, общая концентрация щавелевой кислоты  $10^{-4}$ M, общая концентрация тантала  $10^{-6}$ M.

## Таблица З

Зависимость относительной концентрации тантал-содержаних ионов от концентрации алюминия в растворе

CAI	$T = [Ta(OH)_2^{5+}]$	$h_{4} = [Ta(C_{2}O_{4})(OH)_{2}^{+}]$	$h = [Ta(C_2O_4)(OH)_2]$
М	в % от общего	о содержания танталь	
0	2,7.10-2	66,60	33,30
0,37.10-2	I,78	97,23	I,04
0,93,10-2	4,40	95,10	0,41
1,85.10-2	8,65	91,15	0,19

Из данных, приведенных в таблице 3, видно, что с увеличением концентрации алкминия заметно растет концентрация мона Та(OH)<sup>3+</sup> при одновременном снижении доли диоксалат-иона, а затем й монооксалат-иона. На фигуре 3 рассчитанная концентрация Та (OH)<sup>2+</sup> нанесена как функция общей концентрации алюминия. Эта зависимость имеет прямолинейный характер, причем точка опыта, в котором не брали алкминия, также укладывается на прямую.

Фиг. 3. Зависимость процента (от общего содержания тантада) нона Та(OH)<sup>3+</sup> от концентрации алюминия в растворе



I44

По-видимому, повышение каталитической активности тантала в присутствии алюминия объясняется появлением заметных количеств иона Та (ОН)2\*. Каталитическая активность этого MOHOOKCAJATHOPO KOMIиона, вероятно, гораздо выше, чем лекса, так что несмотря на снижение доли последнего (последняя строка таблицы 3), оно с избытком компенсируется повышением доли Та (ОН)3+. Замедление процессов старения (полимеризации) в условиях динамического равновесия с формами, включающими органический адденд, способствует высокой и воспроизводимой активности соединения. По-видимому. действие иона кальция, связывающего оксалат-ион, аналогично действию иона алюминия - разрушение "неактивного" диоксалатного комплекса и сдвиг равновесия в сторону образования активных форм.

### Внводн

I. Экспериментально показано, что введение в растворы, содержащие оксалатные, тартратные или цитратные комплексы тантала (микросодержания), солей алюминия или кальция, или их смесей повышает каталитическую активность тантала по отношению к реакции йодид-перекись водорода и делает возможным кинетическое определение 0,5 - I,0 мкг тантала в анализируемом объеме.

2. Расчетом равновесий, при исходных микроаналитических концентрациях тантала в избытке щавелевой кислоты, доказано, что при снижении рН от 2 до I концентрация диоксалат – иона уменьшается от 92,7% до 33,3%, а монооксалат-иона возрастает от 7,3 до 66,6%. Одновременное повышение каталитической активности служит доказательством того, что "активными" являются ионы монооксалат – иона (при ничтожно малом содержании Та(OH)<sup>3+</sup>). 3. Рессчитано, что введение в систему соли алиминия приводит к изменению соотношения между ионами диоксалата и монооксалата тантала и дополнительному образованию иона Та  $(OH)_2^{3+}$ , содержание которого линейно растет с увеличением концентрации алиминия. Симбатно растет и каталитическая активность тантала. На основании сопоставления относительных содержаний всех образующихся форм соединений тантала высказано предположение, что ион Ta $(OH)_2^{3+}$  еще более каталитически активен чем монооксалат-ион.

#### Литература

- I. Л.И. Пец, А.Д. Миллер, Труды ТПИ, серия А, № 236, I3, 1966.
- К.Б.Яцимирский, О.М. Дробышева, В.И. Ригин, Журн.аналитхимии, <u>14</u>, 60 (1959).
- А.Н. Невзоров, Л.А. Бычков, Журн.аналит.химии 19, 1336, (1964).
- К.Б. Ящимирский, Р.П. Морозова, Изв. высн.уч.зав., Химия и хим. технолог., 1044 (1963).
- 5. А.К. Бабко, В.В. Лукачина, В.И. Набиванец, Журн. неорг. химии, 8, 1839 (1963).
- 6. А.К. Бабко, В.В. Лукачина, В.И. Набиванец, Журн. неорг. химии, <u>10</u>, 865 (1965).
- А.К. Бабко, Физико-химические методы анализа комплексных соединений в растворах, Изд. АН УССР, 1955, стр.38.

# Содержание

Стр.

I.	П.Л.Кукк, А.Ю.Сюгис, Ю.А.Варвас, Э.Т.Липпмаа.	
	Исследование спектра шума в поликристалличе-	
	ском сульфиде кадмия	3
2.	П.Л.Кукк, D.А.Варвас. Исследование эффекта	
	Холла в поликристаллическом сульфиде надмин	19
3.	Х.Раулсени, Х.Киппер. Исследование синтеза и	
	свойств окси- и алкоксифеноксиансталей	29
4	Я.Г.Шиарин, Э.К.Сийрле. Скорость лвижения ка-	
	пель в переходной области при экстракции фе-	
	HONOR DECERDING AND DECEMBER APA ONSTRATING OF	39
<b>T</b> 5	р Р Минтер Э К Сийрае Гикролиненинеское со-	
10	THOMESTERNE THEORY CALLSON THE CALLSON CONTRACT STREET	
	(mains "Moussis") The succontrates There's show the	
	пока .	47
- 6	D D Myuman A K Cuthana Mananafuer D sucrava	TI
0.0	1.1. MURICONS B ID GNOTOLINON CUMULANDA STREAM	
	(muna Réquestil) (Coodmonte I)	50
17		22
10	1.1. Mynich, Jakownyde, macouolain b Cherene	1
	(muma Manuarth) (Configure T)	75
10		15
0.	Э.А.СИММЕР, И.М.АНН, М.В.МЕренди. Разделе-	
	ние диметиловых эфиров двухосновных алифати-	0.0
	ческих карооновых кислот ректификациеи	87
9.	А.н. Аарна, N.M. Канн, А.N. БИРКУС. Применение	
	газо-жидностнои хроматографии для анализа ком-	
	плексов двухосновных алифатических карооновых	00
	КИСЛОТ С МОЧЕВИНОИ	93
10.	А.п. Аарна, D.M. Канн. Фракционированная кри-	
	сталлизация индивидуальных алифатических	
	двухосновных карбоновых кислот с мочевиной из	
	водного раствора	103

147

II.	А.Я. Аарна, Ю.М.Канн. Фракционированная кристаллизация бинарных смесей двухоснов-	
	ных алифатических карбоновых кислот с мо- чевиной из водного раствора	117
12.	А.Я. Аарна, К.Р. Суурмаа. Технологическое своеобразие и материальные расходы приго-	
13.	товления битумного сульфокатионита Л.И. Пец, А.Д. Миллер. К вопросу кинетиче-	129
	ского определения тантала в природных и промышленных сточных водах	133

#### СБОРНИК СТАТЕЙ ПО ХИМИИ И ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ ХУ

ТАЛЛИНСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ

Редактор А. Аарна Технический редактор Л.Лоопер

Сдано в набор 2/1У 1966. Подписано к печати 15/У1 1966. Бумага 60х90 1/16. Печ.л. 9,25. Уч.изд.л. 7,2. Тираж 500. МВ 05843. Зак. № 320 Ротаприит ТПИ, Таллин, Пикк ялг 14. Цена 50 кол.

> TEAdustik Reamatukogu



цена 50 кол.