

На основании СДО (табл. 3) и магнитных моментов, равных при 298 К для $[\text{NiL}_2]\text{Cl}_2$ 2,09 М. Б. и для $[\text{NiL}_4]\text{Cl}_2$ 3,88 М. Б., можно предполагать для комплексов состава 1:2 хромофорную группировку NiN_2S_2 , а для комплексов состава 1:4 — NiS_4 [14]. Для всех комплексов в области 27000—29000 см^{-1} в СДО наблюдается интенсивная поглотная, отнесенная к переходу с переносом заряда [15].

Результаты термогравиметрического исследования комплексов представлены в табл. 4, из которой видно, что все комплексы плавятся с разложением. Комплексы состава 1:4 термически более устойчивы, чем комплексы состава 1:2 с тем же анионом. Если же сравнивать комплексы одного состава с разными анионами, то видно, что хлоридные комплексы устойчивее нитратных. Основным продуктом термического разложения при нагреве до 750° на воздухе является оксид никеля (II), что подтверждается химическим анализом продуктов термолитиза и общей потерей массы по термогравиметрической кривой, хорошо совпадающей с теоретически вычисленной на основании рассматриваемого состава соединений.

1. *Bazicitatea și puterea de complexare a unor acilhidrazine* / I. Proinov, I. Schwartz, C. Ionescu, T. Iliescu. — Farmacia, 1967, 15, N 2, p. 83—92.
2. Шварценбах Г., Флашка Г. Комплексонометрическое титрование. — М.: Химия, 1970. — 360 с.
3. Климова В. А. Основные микрометоды анализа органических соединений. — М.: Химия, 1975. — 223 с.
4. Барнард А. Теоретические основы неорганической химии. — М.: Мир, 1968. — 361 с.
5. Бабко А. К. Физико-химический анализ комплексных соединений в растворах. — Киев: Изд-во АН УССР, 1955. — 328 с.
6. Ахадов Я. Ю. Диэлектрические свойства чистых жидкостей. — М.: Изд-во стандартов, 1972. — 412 с.
7. Campbell M. J. M., Grzeskowiak R. Some copper(II) complexes of thiosemicarbazide. — J. Chem. Soc. A, 1967, N 3, p. 396—401.
8. Adejumo J. Ademola, Goddard Daniel R. The IR absorption spectra of some solid metal ion complexes of thio- and selenosemicarbazide. — J. Inorg. and Nucl. Chem., 1977, 39, N 5, p. 910—912.
9. Наканиси К. Инфракрасные спектры и строение органических соединений. — М.: Мир, 1965. — 216 с.
10. ИК-спектры поглощения и нормальные колебания комплексов металлов с тиомочевинной группой / Ю. Я. Харитонов, В. Д. Брега, А. В. Аблов, Н. Н. Проскина. — Журн. неорганической химии, 1974, 19, № 8, с. 2166—2177.
11. Нормальные колебания координированного и тиоацетамида / Ю. Я. Харитонов, А. Ю. Цивадзе, А. Н. Смирнов, Г. В. Цинцадзе. — Координационная химия, 1975, 1, № 5, с. 641—654.
12. Thioamide bands and nature of bonding in transition metal complexes of ligands having a thioamide group / B. Singh, R. Singh, R. V. Chaudhary, K. P. Thakur. — Ind. J. Chem., 1973, 11, N 2, p. 174—177.
13. Комплексы металлов с 3-амино-1,2,4-триазолом / Т. Г. Леонова, Л. Г. Лавренова, С. В. Ларионов и др. — Изв. Сиб. отд. АН СССР. Сер. хим. наук, 1984, 1, № 2, с. 82—87.
14. Коттон Ф., Уилкинсон Дж. Современная неорганическая химия: В 3-х т. — М.: Мир, 1969. — Т. 3. 592 с.
15. Драго Ф. Физические методы в химии: В 2-х т. — М.: Мир, 1981. — Т. 2. 456 с.

Одес. ун-т

Поступила 16.07.84

УДК 541.18.046

ФЛОКУЛЯЦИЯ МИНЕРАЛЬНЫХ И КЛЕТОЧНЫХ СУСПЕНЗИЙ ЖЕСТКОЦЕПНЫМИ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТАМИ НА ОСНОВЕ ХИТОЗАНА

А. А. Баран, Л. А. Величанская, И. М. Соломенцева, А. Я. Тесленко

Высокомолекулярные флокулянты широко применяются для ускорения седиментации, концентрирования и разделения суспензий, улучшения фильтрационных характеристик и обезвоживания осадков. Интенсивно ведется поиск новых реагентов и выделение их из природного сырья

[1]. Как показали наши опыты, весьма эффективным флокулянтom многих минеральных и клеточных суспензий являются жесткоцепные катионные полиэлектролиты — хитозан (X-1) и его производные.

Хитозан представляет собой поли(1,4- α -D-глюкозамин), состав

элементарного звена $\left[\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{OH} \\ | \\ \text{---} \text{C} \text{---} \text{O} \text{---} \\ | \quad \quad | \\ \text{OH} \quad \quad \text{O} \\ | \quad \quad | \\ \text{---} \text{C} \text{---} \text{O} \text{---} \\ | \\ \text{NH}_2 \end{array} \right]_n$ [2]. Его получали путем щелочного

деацетилирования хитина при высоких температурах [3]. Молекулярная масса полученных образцов, по данным светорассеяния, составляет 5—15·10⁴. По реакции Эйшвелера — Кларка был получен N-диметилхитозан (X-2), а его последующим алкилированием галоидными

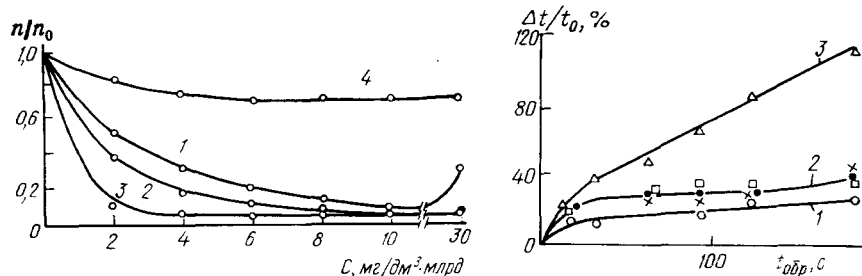


Рис. 1. Зависимость отношения количества клеток *E. coli* в надосадочной жидкости к их общему количеству от концентрации в системе хитозана (1) и его производных: X-2 (2), X-3 (3), X-4 (4).

Рис. 2. Зависимость относительного увеличения времени седиментации флокул, полученных при обработке суспензии каолина хитозаном (1), его производными (2), ПЭПА (3), от продолжительности перемешивания сфлокулированной суспензии.

алкилами в этаноле и водно-этанольных средах — различные алкилпроизводные хитозана: N-триметилхитозан (X-3), N-диметил-N-изопропилхитозан (X-4). Характеристики синтезированных образцов приведены в табл. 1. В качестве растворителя хитозана и его производных использовали 2 %-ную уксусную кислоту.

Таблица 1

Влияние времени обработки хитина на характеристическую вязкость образцов хитозанов

Образец	Время деацетилирования, ч	N, %	Растворимость в 2 %-ной CH ₃ COOH	[η]·10 ⁻²
X-1	0,25	7,1	Частичная	—
X-2	0,5	7,5	Полная	4,2
X-3	1,0	7,6	»	4,0
X-4	2,0	7,8	»	2,0

Мерой флокулирующей способности хитозанов по отношению к суспензиям каолинита, палыгорскита и латекса полистирола служила минимальная концентрация реагента, при которой наблюдается полное осветление суспензии, а в случае бактериальной суспензии — отношение количества клеток в надосадочной жидкости (*n*) к их общему количеству (*n*₀). Концентрацию клеток находили методом спектрофотометрии с использованием фотоэлектрического колориметра ФЭК-56 М.

Как видно из рис. 1, хитозан и его производные — эффективные флокулянты суспензий *E. coli**, приводящие к практически полному

* Культуральную жидкость *E. coli*, штамм М-17, выращивали на глюкозо-минеральной питательной среде;

осаждению клеток при содержании реагента в растворе $\geq 10 \text{ мг/дм}^3 \times \times \text{млрд}^{**}$. По флокулирующему действию изученные вещества располагаются в ряд $X-3 > X-2 > X-1 > X-4$, то есть наиболее эффективным флокулянтom является триметилхитозан. Несмотря на существенно меньшие величины молекулярной массы (почти на порядок) и эффективного заряда макромолекулы по сравнению с полидиэтиламиноэтил-метакрилатом (ДЭАЭМА), хитозан превосходит по эффективности флокуляции гибкоцепные флокулянты на основе ДЭАЭМА: если минимальная концентрация хитозана и его производных, приводящая к полному осаждению всех клеток, составляет $\approx 4\text{--}10 \text{ мг/дм}^3 \cdot \text{млрд}$ (см. рис. 1), то соответствующая концентрация для ДЭАЭМА и его производных колеблется в пределах $15\text{--}30 \text{ мг/дм}^3 \cdot \text{млрд}$ [4]. Эти данные можно объяснить значительной жесткостью макромолекул хитозана (и, как следствие, значительными размерами последних), что обуславливает формирование на клеточной поверхности весьма протяженных адсорбционных слоев. Такие слои были обнаружены для жесткоцепных солей карбоксиметилцеллюлозы на поверхности частиц меламинаформальдегида [5]. При этом возникают благоприятные условия для образования между клетками полимерных мостиков.

Таблица 2

Характеристика флокулирующей способности исследованных полимеров

Дисперсная фаза	Концентрация дисперсий*, кг/м ³	Интервал флокулирующих концентраций полимера, г/м ³					
		X-1	X-2	X-3	X-4	ПЭПА	ПОЭ
Каолинит	5,7	0,2—30	0,2—80	0,2—80	0,2—80	0,2—3	10—70
Палыгорскит	0,33	1—7	0,6—15	0,6—15	0,6—15	1—6	70—400
Полистирол	0,61	0,8—1,2	0,6—1,2	0,8—1,4	0,6—1,4	0,6—0,8	70—300

* Массовая концентрация дисперсной фазы подбиралась так, чтобы ее суммарная адсорбирующая поверхность, приходящаяся на единицу объема суспензии, была одинаковой.

Полученные данные свидетельствуют о том, что эффективность флокуляции дисперсий полимерами определяется не столько их молекулярной массой, сколько размерами макромолекул в растворе и в поверхностном слое [5, 6]. Последние в случае полиэлектролитов в сильной степени зависят от заряда макроионов и от жесткости полимерного каркаса.

Рассмотрим основные данные, характеризующие процесс флокуляции дисперсий каолинита, палыгорскита и латекса полистирола упомянутыми полиэлектролитами (табл. 2, рис. 2). Для сравнения здесь приведены соответствующие данные для высокомолекулярного неионного полиоксиэтилена (ПОЭ) с молекулярной массой $1 \cdot 10^6$ и катионного полиэлектролита полиэтиленполиамин (ПЭПА) с $M = 2,5 \cdot 10^4$. Как видно, минимальная флокулирующая концентрация хитозана и его производных примерно на порядок меньше, чем для ПОЭ, и близка к критической концентрации ПЭПА. Однако по сравнению с последним хитозан и его производные имеют ряд преимуществ: интервал флокулирующих концентраций значительно шире; скорость седиментации флоккул и соответственно осветления суспензии приблизительно в 2 раза выше; объем осадка примерно в 1,5 раза меньше, флокулы более устойчивы к механическому воздействию. Зависимость относительного увеличения времени седиментации флоккул $\frac{\Delta t}{t_0}$ (где t_0 — время седиментации флоккул при перемешивании суспензии в течение 5 с, Δt —

** доза реагента, необходимая для флокуляции дисперсии, содержащей 1 млрд клеток в 1 дм³.

изменение времени седиментации флокул при увеличении продолжительности перемешивания до τ) от значения τ показана на рис. 2.

Таким образом, хитозан и его производные могут быть рекомендованы для использования в качестве эффективных флокулянтов разнообразных дисперсий и неорганических, и бактериальных, поскольку их малые добавки (десятитысячные доли от массы твердой фазы) обеспечивают полное осветление суспензий в широком интервале концентраций реагента. Последний фактор имеет важное значение для промышленных полидисперсных систем с трудноконтролируемой адсорбирующей поверхностью, поскольку в этом случае нет опасности перехода в область стабилизирующего действия при незначительном отклонении вводимой дозы реагента от оптимальной. Кроме того, высокая прочность флокул, образующихся при адсорбции хитозанов, дает возможность избежать их разрушения при перекачивании флокулированной дисперсии в ходе технологического процесса.

1. Бектуров Е. А., Бакаева З. Х. Синтетические водорастворимые полимеры в растворах.— Алма-Ата: Наука, 1981.—215 с.
2. Вейцер Ю. И., Минц Д. М. Высокомолекулярные флокулянты в процессах очистки природных и сточных вод.— М.: Стройиздат, 1984.—200 с.
3. Плиско Е. А., Нульга Л. А., Данилов С. Н. Хитин и его химические превращения.— Успехи химии, 1977, **46**, № 8, с. 1470—1487.
4. Исследование флокуляции клеток *E. coli* и латекса натурального каучука катионными флокулянтами / И. М. Соломенцева, А. Я. Тесленко, А. А. Баран и др.— Химия и технология воды, 1983, **5**, № 5, с. 459—462.
5. Соломенцева И. М., Величанская Л. А. Изучение структуры адсорбционных слоев натриевых солей карбоксиметилцеллюлозы на поверхности меламинаформальдегидных частиц.— Коллоид. журн., 1983, **45**, № 4, с. 800—805.
6. Зависимость флокулирующего и стабилизирующего действия полиэлектролитов от молекулярных параметров цепи и конформации макромолекул в растворе / С. С. Хамраев, А. А. Абдуллаев, Г. И. Фукс и др.— Там же, № 3, с. 520—527.

Ин-т коллоид. химии и химии воды АН УССР,
Киев

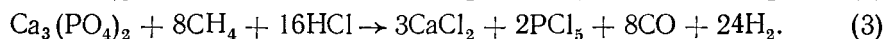
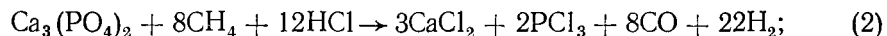
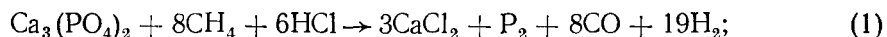
Поступила 03.07.84

УДК 661.635.41:542.942

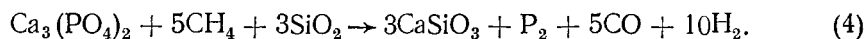
ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ВОССТАНОВЛЕНИЯ ТРИКАЛЬЦИЙФОСФАТА МЕТАНОМ В ПРИСУТСТВИИ ХЛОРИДА ВОДОРОДА

Д. И. Крикливый, А. Д. Калашникова, П. Д. Мамонов

Использование некондиционных фосфатных руд, снижение температурного режима восстановления фосфатов до элементарного фосфора являются важными задачами фосфорной промышленности. Цель настоящей работы — теоретически оценить возможность использования хлорида водорода в качестве добавки в газовую фазу для связывания оксидов основного характера при восстановлении фосфатов природным газом — метаном. Были рассчитаны следующие возможные реакции:



Для сопоставления рассчитана реакция восстановления трикальцийфосфата метаном в присутствии диоксида кремния:



Изменения значений $\lg K_p$ в зависимости от температуры, определенные по данным работы [1, 2] с использованием уравнения вто-