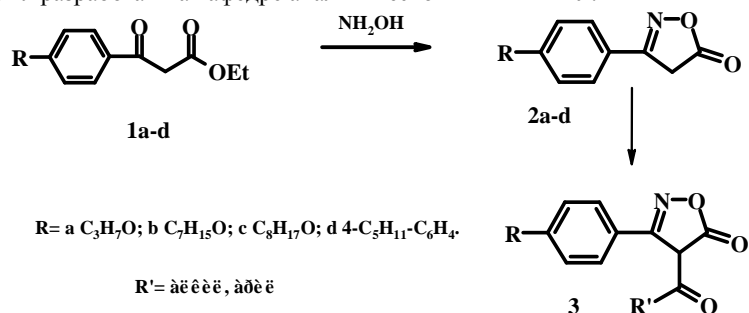


Известные методы синтеза 4-ацилизоксазолонов включают ацилирование замещенных изоксазолонов. Соответствующие замещенные изоксазолоны в свою очередь могут быть получены реакцией  $\beta$ -кетоефиров с производными гидроксиламина. При анализе литературных данных нами было установлено, что используемые 4-ацил-изоксазолоны получают в основном из простейших  $\beta$ -кетоефиров. Однако введение различных заместителей может привести к существенному улучшению экстрагирующей способности. Это делает актуальным получение новых соединений ряда 4-ацилизоксазолонов.

Создание и применение различных аналитических реагентов, на наш взгляд, может быть расширено за счет использования 3-арил-изоксазолонов с различными типами заместителей в арильной части молекул. Такая модификация может привести к значительному улучшению многих важных параметров. Для проверки этого предположения нами предпринят синтез новых веществ ряда 3-арил-4-ацил-изоксазолонов.

В качестве исходных соединений нами использованы замещенные  $\beta$ -кетоефиры **1a-d**, метод получения которых недавно был разработан на кафедре аналитической химии БГТУ.



Замещенные 3-арил-5-изоксазолоны **2a-d** синтезированы с выходами 90 – 95% реакцией соответствующих  $\beta$ -кетоефиров **1a-d** с гидроксиламином гидрохлоридом в присутствии ацетата натрия. Строение синтезированных соединений подтверждено данными ИК, УФ и ЯМР спектров. Нами также изучено ацилирование изоксазолона **2a** под действием ангидрида уксусной кислоты в присутствии ацетата натрия. О дальнейших результатах данной работы будет сообщено дополнительно.

Литература.

1. B.R. Reddy, J.R.Kumar, A.V. Reddy. 3-Phenyl-4-acyl-5-isoxazolones as reagents for liquid-liquid extraction of tetravalent zirconium and hafnium from acidic chloride solutions. // J. Braz. Chem. Soc. – 2006. – Vol. 17, № 4. – P. 780-784.
2. J.Arichi, G.Goetz-Grandmont, J.P.Brunette. Solvent extraction of europium(III) from nitrate medium with 4-acyl-isoxazol-5-ones and 4-acyl-5-hydroxy-pyrazoles. Effect of salts and diluents. // Hydrometallurgy. – 2006. – Vol. 82. – P. 100-109.
3. S.K.Sahu, V.Chakravorty, M.L.P.Reddy, T.R. Ramamohan. The Synergistic Extraction of Thorium(IV) and Uranium(VI) With Mixtures of 3-Phenyl-4-Benzoyl-5-Isoxazolone and Crown Ethers. // Talanta.– 2000. – Vol. 51. – P. 523-530.

УДК 621.1

### Применение аппроксимационных уравнений для определения степени диссоциации $\text{CO}_2$ и $\text{H}_2\text{O}$ при расчетах теоретической температуры горения

Студент 6 гр. 4 курса Яндюльский А.Г.  
 Научный руководитель – Калишук Д.Г.  
 Белорусский государственный технологический университет  
 г.Минск

В теплоэнергетических установках, при проведении многих теплотехнических и термохимических процессов в химических и смежных производствах (обжиг колчедана, керамических изделий, получение цемента и т. д.) в качестве теплоносителя используются топочные газы (продукты сгорания различных топлив). Для корректных расчетов материальных и тепловых балансов, например, проводимых для установления расходов топлива и окислителя, а также для определения факторов кинетики теплообмена между топочными газами и рабочим телом (холодным теплоносителем) необходимо с высокой точностью определить теоретическую температуру горения и состав продуктов сгорания. Предварительным этапом расчетов является определение адиабатной температуры горения и состава продуктов сгорания при этой температуре. Данные расчеты ведутся без учета диссоциации  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$  и эндотермичности указанных процессов. При температуре, не превышающей 1500, диссоциация  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$  незначительна, поэтому понижением значения

теоретической температуры по сравнению с адиабатной, а также изменением состава продуктов сгорания за счет диссоциации пренебрегают [1].

В результате сжигания высококалорийных топлив при малых коэффициентах избытка воздуха теоретическая температура горения превышает, чувствительно возрастая при применении предварительно подогретого дутья. В таком случае при расчетах следует выполнять этап по уточнению теоретической температуры горения и уточнению состава продуктов сгорания с учетом эффектов диссоциации.

Теоретическая температура горения, °С, с учетом эндотермического эффекта диссоциации рассчитывается по уравнению

$$t_{\text{оаи } \delta} = \left( Q_i^p + v_{i\epsilon} c_{i\epsilon} t_{i\epsilon} + c_{\delta} t_{\delta} - q_{\text{а}} \right) / \sum_{i=1}^n (v_i c_i), \quad (1)$$

где  $Q_i^p$  – нижняя теплота сгорания топлива, Дж/кг;

$v_{\text{ок}}$  – объем окислителя, расходуемого на сжигание 1 кг топлива, м<sup>3</sup>;

$i$  – объемные теплоемкости окислителя и  $i$ -го продукта сгорания соответственно, Дж/(м<sup>3</sup>·°С);

$t_{i\epsilon}$  – температуры окислителя и топлива соответственно;

$c_{\delta}$  – теплоемкость топлива, Дж/(кг);

$q_{\text{а}}$  – суммарный тепловой эффект диссоциации в расчете на 1 кг топлива, Дж/кг;

$v_i$  – объем (выход)  $i$ -го продукта сгорания в расчете на 1 кг топлива, м<sup>3</sup>.

При диссоциации CO<sub>2</sub> и H<sub>2</sub>O суммарный тепловой эффект диссоциации вычисляется [2]

$$q_{\text{а}} = \left( 1,264v_{\text{N}_2} + 1,080v_{\text{H}_2} + 0,705v_{\text{H}_2\text{O}} \right) \cdot 10^7, \quad (2)$$

где  $v_i$  – выход CO, H<sub>2</sub> и OH в расчете на 1 кг топлива, м<sup>3</sup>.

Величины зависят от степеней диссоциации CO<sub>2</sub> и H<sub>2</sub>O  $\phi$  и  $\phi_{i_2i}$  соответственно. Аналитический расчет  $\phi$  и  $\phi_{i_2i}$  ведется многоступенчато по сложным зависимостям и трудоемок [2, 3].

Число уравнений в системе для определения теоретической температуры горения варьируется от семи до одиннадцати, сама система решается методом приближений. Исходные данные для системы уравнений принимаются, ориентируясь на адиабатную температуру горения и выход продуктов сгорания при ней. В справочнике [2] также излагается графоаналитическая методика расчета теоретической температуры горения, основанная на аналитической. Она по сравнению с аналитической снижает трудоемкость расчетов за счет уменьшения числа выполняемых приближений.

С целью дальнейшего снижения трудоемкости расчетов теоретической температуры горения нами предложено определять выход продуктов диссоциации, используя эмпирические зависимости степени диссоциации CO<sub>2</sub> и H<sub>2</sub>O от их парциального давления в продуктах сгорания и температуры.

При сжигании большинства промышленных топлив с использованием в качестве окислителя кислорода воздуха объемное содержание в продуктах сгорания не превышает 12%, а H<sub>2</sub>O – 20%. Поэтому при получении корреляционных зависимостей степеней диссоциации CO<sub>2</sub> и H<sub>2</sub>O нами использованы табличные данные [4] парциальных давлений  $P$  до 1,37·10<sup>4</sup> Па и до 2,45·10<sup>4</sup> Па. Диапазон температур  $t$  составлял от 1600 до 2500°С. Предварительный анализ зависимостей  $\phi = f(P)$ , перебор и анализ различных функций  $\phi = f(t, P)$  привел нас к выводу, что достаточно высокую точность при относительной простоте для корреляции степени диссоциации имеет уравнение вида

$$P^{-a} [B + C \cdot t + D (t + E)^2 + F (t + G)^3 + H (t + K)^4], \quad (3)$$

где  $a, B, C, D, E, F, G, H, K$  – коэффициенты.

Следует отметить, что хорошая сходимость результатов расчетов по уравнению (3) с данными работы [4] для диссоциации CO<sub>2</sub> достигается, если коэффициенты отдельно подбираются для диапазонов температур от 1600 до 1900 и от 1900 до. Значения полученных нами коэффициентов приведены в таблице.

Таблица – Коэффициенты уравнения (3)

Диссоциация	$a$	$B$	$C, \cdot 10^{-3}$	$D, \cdot 10^{-5}$	$E$	$F, \cdot 10^{-9}$	$G$	$H, \cdot 10^{-13}$	$K$
CO <sub>2</sub> при $t$ от 1600 до 1900	0,323	12,0	3,125	-1,556	–	40,61	–	-42,54	179
	0,247	11,0	3,090	-1,557	–	29,28	–	-26,44	1098
	0,333	0,107	3,325	-1,556	660	2,464	659	0,427	659

Сравнение значений  $\phi$ , заимствованных из работы с рассчитанными по уравнению (3), показало, что максимальное относительное отклонение их величин не превышает 8%, а среднее квадратичное – 2,5%. Расчеты и анализ показали, что при применении уравнения (3) для расчетов теоретической температуры горения эта температура определяется с отклонением не более 0,5% от ее величины, рассчитанной по другим

методикам. При применении нашего метода трудоемкость вычислений снижается за счет уменьшения числа уравнений в системе.

#### Литература

1. Теплотехнический справочник. Т 1 / Под общ. ред. В.Н.Юренева и П.Д.Лебедева. – М.: Энергия, 1975. – 743 с.
2. Теоретические основы теплотехники. Теплотехнический эксперимент: Справочник / Под общ. ред. В.А.Григорьева и В.М.Зорина. – М.: Энергоатомиздат, 1988. – 560 с.
3. Померанцев, В.В. Основы практической теории горения / В.В.Померанцев [и др.]. – М.: Энергоатомиздат, 1986. – 312 с.
4. Равич, М.В. Газ и эффективность его использования в народном хозяйстве / М.В.Равич. – М.: Недра, 1987. – 238 с.

УДК 544.654.2:546.74

#### Осаждение никелевых покрытий из низкотемпературного электролита на стальную подложку

Студентка 11 гр. V к., ф-та ХТИТ Антихович И.В.

Научный руководитель – Черник А.А.

Белорусский государственный технологический университет  
г.Минск

Процесс осаждения никеля является одним из основных в гальванотехнике. Широкое использование никеля в гальванотехнике объясняется его физико-механическими и химическими свойствами. Никель, являясь защитно-декоративным покрытием, в паре Ni-Fe может защищать Fe от коррозии только при условии полной беспористости покрытия, так как у него более положительный потенциал. Никелем покрывают хирургические инструменты, предметы домашнего обихода, молочную посуду, детали самых различных приборов и аппаратов.

Большинство электролитов эксплуатируемых в данный момент требуют повышенных температур ( $\approx 50-55^\circ\text{C}$ ). Это влечет к дополнительным энергозатратам. Поэтому, с целью снижения энергозатрат и повышения энергоэффективности проводились исследования процесса нанесения никелевых покрытий из электролита работающего при более низкой температуре. В качестве исследуемого был выбран сульфатный электролит с молочной кислотой. Молочная кислота применяется в пищевой промышленности (Е 270), широко распространена в природе, является интермедиатом процессов обмена в биологических тканях, легко биоразлагаема и поэтому экологически безопасна.

Осаждение покрытий проводили из электролита состава, г/л:  $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  189-238, молочная кислота (80% раствор) – 23-30 мл/л,  $\text{pH}=1,5-3$ ,  $T=20-35^\circ\text{C}$ . Качество покрытий определяли визуально. Перемешивание осуществляли магнитной мешалкой.

Исследования электрохимических свойств покрытий проводили потенциостатическим методом. Потенциостатический метод заключается в ступенчатом изменении потенциала электрода и фиксировании плотностей тока при каждом заданном значении потенциала. Исследования проводились с шагом 20мВ в катодную и анодную область до тока достижения максимальной плотности тока  $10 \text{ A}/\text{dm}^2$ . Снятие потенциостатических проводились в стандартной трехэлектродной ячейке с помощью потенциостата ПИ-50-1.1 в комплекте с программатором ПР-8.

На рисунке 1 отражена зависимость потенциала от тока при различном pH. Как следует из рисунка увеличение pH увеличивает поляризацию как катодного, так и анодного процессов что должно приводить к увеличению доли тока на основной процесс восстановления ионов  $\text{Ni}^{2+}$  и увеличению выхода по току никеля.

Как следует из рисунка 2 наибольшая катодная поляризация наблюдается на стали, наименьшая - на никеле. Это указывает на большие затруднения при кристаллизации никеля на чужеродной основе. По мере выравнивания природы осаждаемого покрытия и основы перенапряжение поляризации уменьшается.

С целью определения диапазона рабочих плотностей тока проводили анализ электролитов при помощи ячейки Хулла. Электроосаждение проводилось в течение 10 минут на заранее подготовленную пластину. Сила тока составила 1А. После осаждения покрытия пластину тщательно промыли проточной водой, высушили и подвергли визуальному осмотру. Результаты измерений представлены в таблице 1.

Как следует из таблицы, в электролите с молочной кислотой весьма существенным является поддержание величины pH электролита. Из сильноокислых растворов никель практически не осаждается и идет ряд лишь ионов водорода. С другой стороны, из растворов близких к нейтральным, на катоде образуется гидрат закиси никеля, который, включаясь в никелевые осадки, делает их шероховатыми, темными и хрупкими. При  $\text{pH} \sim 2,5$  рабочий интервал плотностей тока составляет  $0,7 - 2,2 \text{ A}/\text{dm}^2$ .