

ния, где подготавливается до крупности класса 0–6 мм. Подготовленный по крупности сухой уголь ленточными конвейерами передается в аккумулярующие бункера прессового отделения. Из бункеров уголь дозаторами направляется в горизонтальные двухвальные смесители. В эти же смесители через форсунки в определенном соотношении дозируется связующее из расходной емкости. Транспорт комплексного связующего из расходных емкостей осуществляется насосами. Подготовленная шихта из смесителя дозируется в пресса для формования в брикеты.

Из прессов сырые брикеты направляются в ленточные сушилки для термообработки. Термообработка брикетов осуществляется нагретыми до температуры 230 °С дымовыми газами или воздухом.

Брикеты после термообработки перегружаются на охладительные конвейеры и колосниковые грохоты для отсева крошки. Крошка возвращается в отделение контрольной класси-

фикации и додрабливания, затем вместе с углем направляется на брикетирование.

В отличие от существующей технологии брикетирования антрацитовой и угольной мелочи с нефтебитумными связующими, которая предусматривает перед перемешиванием нагрев массы угля до 60–65 °С и нефтебитумного связующего до 170–180 °С, разработанная технология брикетирования имеет следующие преимущества:

- связующее недефицитное, дешевое и малотоксичное;
- не требуется предварительная тепловая обработка связующего и антрацитового штыба;
- исключается технологическая операция пропаривания и нагрева шихты;
- брикетирование шихты осуществляется без подогрева.

Осуществление на одном из ЦБК серийного выпуска разработанного малотоксичного и дешевого комплексного связующего материала позволит организовать в России современное углебрикетное производство.

Химические науки

ИССЛЕДОВАНИЕ РАВНОВЕСИЙ В НЕВОДНЫХ РАСТВОРАХ ПОЛИКИСЛОТ (МОДЕЛЬ И ЭКСПЕРИМЕНТ).

1. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СТАНДАРТНОГО ПОТЕНЦИАЛА ЦЕПИ БЕЗ ПЕРЕНОСА ДЛЯ ОЦЕНКИ АКТИВНОСТИ ИОНОВ ЛИОНИЯ И КОНСТАНТ ДИССОЦИАЦИИ

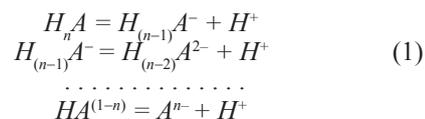
Танганов Б.Б.

Восточно-Сибирский государственный
технологический университет, Улан-Удэ,
e-mail: bagaeva-tv@mail.ru

Многоосновные кислоты являются исходными соединениями в синтезе термостойких полимеров. Существующие методы расчета и определения констант диссоциации двухосновных кислот, предложенные Спикменом [1], позднее Бейтсом [2], справедливы для водных растворов. Определение ступенчатых констант диссоциации многоосновных кислот в неводных растворах представляет значительную трудность из-за невозможности прямого определения активности ионов водорода (для простоты рассуждений – концентрации ионов водорода $[H^+]$) в каждой точке титрования.

Поликислоты обычно характеризуются близостью констант диссоциации. Поэтому число скачков на кривых потенциометрического титрования не соответствует числу функциональных групп многоосновных кислот, что затрудняет непосредственное определение нескольких pK . Отметим, что для отдельного определения констант диссоциации поликислот (или смеси электролитов) необходимо, чтобы отношение ближайших констант диссоциации было не менее 1000.

Представим равновесия в растворах поликислот



Константы диссоциации последовательно запишем в виде:

$$\begin{aligned} K_1 &= [H^+] \cdot ([H_{(n-1)} A^-] / [H_n A]) \cdot f_1 / f_0 \\ K_2 &= [H^+] \cdot ([H_{(n-2)} A^{2-}] / [H_{(n-1)} A^-]) \cdot f_2 / f_1 \\ &\dots \dots \dots \\ K_n &= [H^+] \cdot ([A^{n-}] / [H A^{(1-n)}]) \cdot f_n / f_{n-1} \end{aligned} \quad (2)$$

где K_1, K_2, \dots, K_n – термодинамические константы диссоциации поликислоты, $[H^+]$ – активность ионов водорода, $f_0, f_1, f_2, \dots, f_n$ – коэффициенты активности молекулы $H_n A$ и ионов $H_{(n-1)} A^-, H_{(n-2)} A^{2-}, \dots, A^{n-}$, n – основность кислоты.

Уравнение (2) позволяет определить константы диссоциации поликислот методом потенциометрического титрования при предварительном экспериментальном установлении стандартного потенциала цепи без переноса

Стекланный электрод / $HClO_4$ / $AgCl, Ag$ (I) в соответствующих растворителях, значение которых E_0 используется для оценки $[H^+]$ в каждой точке титрования поликислоты по уравнению Нернста. Оценка значений коэффициентов активности f_1, f_2, \dots, f_n проводится по известным методам (например, методами Дебая-Хюккеля или Дэвиса).

В табл. 1 представлены данные изменения ЭДС цепи (I) в среде диметилформамида (ДМФ). Концентрацию кислоты варьировали в пределах

от $m = 4,282 \cdot 10^{-3}$ до $1,371 \cdot 10^{-1}$ моль/1000 г. ЭДС исследуемой цепи (I) без переноса описывается уравнениями [3]:

$$E = E_0 - \theta \cdot \lg a(H^+) \cdot a(A^-); \quad (3)$$

$$E = E_0 - (2,3 \cdot RT/zF) \cdot \lg a(H^+) \cdot a(A^-), \quad (4)$$

где E_0 – стандартный потенциал цепи (I); $a(H^+)$ – активность сольватированного протона (лиония); $a(A^-)$ – активность сольватированного лиата (перхлорат-ионов). Активности сольватированных протона, аниона и недиссоциированных молекул упрощены и представлены в разбавленных растворах в виде концентраций.

Таблица 1

Зависимость ЭДС цепи (I) и степени диссоциации хлорной кислоты (α) от моляльной концентрации m HClO₄ в среде ДМФ

m , моль/кг	E , В	$-\lg m$	α	$(m\alpha)^{1/2}$	E'
0,13710	0,340	0,8630	0,3666	0,2242	0,415
0,06855	0,330	1,1640	0,5328	0,1911	0,416
0,03427	0,320	1,4651	0,6541	0,1498	0,417
0,01713	0,309	1,7662	0,7347	0,1122	0,421
0,00856	0,295	2,0675	0,7504	0,0812	0,423
0,00428	0,275	2,3685	0,7708	0,0567	0,422

В уравнение (4) вводим константу диссоциации

$$K_{HA} = a(H^+) \cdot a(A^-) / (1 - \alpha) m \gamma_{HA} \quad (5)$$

$$E = E_0 - (2,3RT/zF) \cdot \lg K_{HA} - (2,3RT/zF) \cdot \lg(1 - \alpha) - (2,3RT/zF) \cdot \lg m - (2,3RT/zF) \cdot \lg \gamma_{HA} \quad (6)$$

Обозначая в уравнении (6) $(2,3RT/zF)$ через θ и $(E_0 + \theta pK_{HA})$, как сумму двух постоянных через E_0^* , получаем следующее выражение:

$$E = E_0^* - \theta \lg(1 - \alpha) - \theta \lg m - \theta \lg \gamma_{HA}. \quad (7)$$

Величину E_0^* определяют по линейной регрессии (прил. I) [4] из зависимости $E - \lg m$ и при $\lg m = 0$. При этом получено значение $E_0^* = 0,379$ В.

Степень диссоциации α рассчитывают по уравнению (7), принимая $\gamma_{HA} = 1$. Значения стандартной ЭДС цепи (I) E_0 определяют по параболическому приближению функции:

$$E' = (E + 2\theta \lg m\alpha) \text{ при } m\alpha = 0. \quad (8)$$

В табл. 1 даны сведения по значениям α , рассчитанным по уравнению (7), и значения

где α и γ_{HA} – степень диссоциации и коэффициент активности хлорной кислоты в растворе; m – моляльность и получаем уравнение:

$E' = (E + 2\theta \lg m\alpha)$ для оценки величины E_0 цепи (I) относительно электрода сравнения – хлорид-серебряного электрода, изготовленного термоэлектrolитическим способом.

Для оценки E_0 расчетным путем с помощью параболического приближения функции составляют табл. 2 и систему нормальных уравнений:

$$X^4 a_0 + X^3 a_1 + X^2 a_2 = X^2 Y;$$

$$X^3 a_0 + X^2 a_1 + X a_2 = XY;$$

$$X^2 a_0 + X a_1 + m a_2 = Y,$$

где a_2 – точка пересечения кривой с осью ординат E' (значение E_0); m – число экстраполируемых точек; X^4, X^3, X^2, X – суммы соответствующих значений из табл. 2. Решив систему уравнений:

$$0,0045761 \cdot a_0 + 0,02374 \cdot a_1 + 0,1316221 \cdot a_2 = 0,0548553;$$

$$0,02374 \cdot a_0 + 0,1316221 \cdot a_1 + 0,8152 \cdot a_2 = 0,3405184;$$

$$0,1316221 \cdot a_0 + 0,8152 \cdot a_1 + 6 \cdot a_2 = 2,541$$

по компьютерным программам (прил. II, III) [4] получаем значение стандартного потенциала E_0

в среде ДМФ, равное 0,427В с коэффициентом корреляции $K_{кор} = 0,9300$.

Таблица 2

Данные для расчета E_0 в среде ДМФ

$X = (m\alpha)^{1/2}$	$Y = E'$	X^2	X^3	X^4	$X^2 Y$	XY
0,2242	0,415	0,0502656	0,0112696	0,0025266	0,0208602	0,0930430
0,1911	0,416	0,0365192	0,0069788	0,0013337	0,0151920	0,0794976
0,1498	0,417	0,0224400	0,0033615	0,0005036	0,0093575	0,0624666
0,1122	0,421	0,0125883	0,0014125	0,0001585	0,0052999	0,0472362
0,0812	0,423	0,0065934	0,0005364	0,0000435	0,0027890	0,0343476
0,0567	0,422	0,0032149	0,0001823	0,0000103	0,0013567	0,0239274

Таким образом, величина стандартного потенциала цепи (I) 0,427 В позволит оценивать активности ионов лиония для определения близких термодинамических констант диссоциации поликислот (Сообщение 2).

Список литературы

1. Speakman J.C. // J.Chem.Soc. – 1940. – P. 855-858.
2. Бейтс Р. Определение pH. Теория и практика. – Л.: Химия, 1972. – 400 с.
3. Александров В.В., Лебедь В.И., Шихова Т.М., Заславский Б.Г. Температурная зависимость термодинамических характеристик сольватации NaF в этиловом спирте // Электрохимия. – 1968. – Т. 4, № 6. – С. 711–715.
4. Танганов Б.Б. Взаимодействия в растворах электролитов: моделирование сольватационных процессов, равновесий в растворах полиэлектролитов и математическое прогнозирование свойств химических систем: монография. – М: Изд. «Академия Естественных», 2009. – 141 с.

**ИССЛЕДОВАНИЕ РАВНОВЕСИЙ
В НЕВОДНЫХ РАСТВОРАХ ПОЛИКИСЛОТ
(МОДЕЛЬ И ЭКСПЕРИМЕНТ).
II. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ
КОНСТАНТЫ ДИССОЦИАЦИИ
ПОЛИКИСЛОТ**

Танганов Б.Б.

*Восточно-Сибирский государственный
технологический университет, Улан-Удэ, e-mail:
bagaeva-tv@mail.ru*

При титровании четырехосновной кислоты, например, этилендиаминотетрауксусной кислоты (ЭДТА) раствором сильного основания в среде диметилформамида (ДМФ), совместно нейтрализуются первые две карбоксильные группы, затем – остальные две.

Проблема определения последовательных термодинамических констант диссоциации электролитов, характеризуемых не только равновесными концентрациями, но и ионной силой и коэффициентами активности всех ионов электролита (а не всего электролита, как зачастую принимается), с точки зрения методологии остается одной из интересных в теории и практике растворов сильных и слабых полиэлектролитов.

При теоретических расчетах и экспериментальных определениях термодинамических констант диссоциации многоосновных кислот ионная сила и коэффициенты активности всех ионов, образующихся при титровании полиэлектролитов, не учитывались. В целях упрощения модельных расчетов, в связи с невозможностью оценки концентрации всех равновесных частиц, в литературе рекомендовалось принимать во внимание изменение концентрации первого иона, образующегося при диссоциации полиэлектролита или при титровании его сильным, однофункциональным электролитом – титрантом [1, 2, 3]. Безусловно, это не может быть оправданно, так как приводит к значительным расхождениям расчетов и эксперимента, так как при расчетах ионных сил равновесные концентрации более заряженных ионов

значительно превышают концентрации однозарядного иона [4].

В данной работе осуществлен полный учет равновесных концентраций всех частиц в растворе с дальнейшим новым подходом к проблеме ионной силы раствора электролита, заключающимся в графическом представлении логарифмической диаграммы «lg (активности гидроксония) – lg C» [5, 6].

Показана возможность и плодотворность такой интерпретации во всем диапазоне изменения концентраций всех равновесных частиц в титруемом растворе при нейтрализации четырехосновной кислоты сильным основанием.

Определение термодинамических констант диссоциации полифункциональных электролитов при совместной нейтрализации сильноосновным титрующим агентом кислотных до сих пор было затруднено вследствие:

- нивелирования «смеси» полиэлектролита;
- некорректной оценки ионной силы полиэлектролита, так как при титровании образуется группа трудно рассчитываемых по концентрациям частиц – ионов разной степени зарядности и, как следствие, из-за проблем наиболее приемлемого определения коэффициентов активности всех заряженных частиц, имеющих немалый вклад в расчеты величин термодинамических констант диссоциации.

Применение разработанной нами концепции на основе построенных логарифмических диаграмм дает возможность преодолеть отмеченные трудности.

Для определения термодинамических констант диссоциации многоосновных кислот воспользуемся методом потенциометрического титрования, как наиболее наглядным и оптимальным среди известных методов. При этом требуется учитывать основные количественные законы теории растворов электролитов: закон электронейтральности, закон сохранения материального баланса, правило стехиометрии и ряд других.

Существующие методы оценок ионной силы при кислотно-основном равновесии основаны на использовании концентрации первой ионизированной частицы, например, $[A^-]$ для одноосновной; $[HA^-]$ для двухосновной; $[H_2A^-]$ для трехосновной кислот и т.д. Очевидно, пренебрегать равновесными концентрациями остальных ионов в расчетах констант диссоциации не следует. Как уже отмечалось, наиболее приемлемым и плодотворным является представление кривой титрования кислот в логарифмических координатах [5, 6]. Равновесные концентрации неоттитрованной кислоты $[H_4A]$ и ионов $[H_3A^-]$, $[H_2A^{2-}]$, $[HA^{3-}]$, $[A^{4-}]$, образующихся при титровании кислоты H_4A , могут быть определены на диаграммах – lg (активность гидроксония) – lgC. Оценка значения коэффициентов активности f_0, f_1, f_2, f_3, f_4 в уравнении (2) проводит-