СТРУКТУРНО-ДИНАМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ МОЛЕКУЛ И КРИСТАЛЛОВ ХЛОРЗАМЕЩЕННЫХ УКСУСНОЙ КИСЛОТЫ

Золотарев И.В., Сойфер Г.Б.
Пермский государственный университет, Пермь

Рассматриваются структурные характеристики и молекулярная подвижность хлорпроизводных уксусной кислоты $CCl_nH_{3-n}COOH$ (n = 1, 2, 3), конформация и динамика которых обусловливается числом атомов хлора, замещающих водород в метильной группе. Методом квантовой химии для моно-, ди- и трихлоруксусных кислот определены оптимальная геометрия молекул в свободном состоянии и барьеры их внутреннего вращения. В то же время энергия активации реориентационного движения хлорзамещенных метильных групп вокруг связи С–С в кристаллах этих соединений установлена методом ядерного квадрупольного резонанса (ЯКР) хлора-35. Совместное использование двух названных методов дает возможность разделить внутри- и межмолекулярные вклады в формирование препятствий для реориентаций хлорсодержащих метильных групп.

Следует учесть, что если CCl_3-реориентации в трихлоруксусной кислоте описываются в рамках трехкратного равноямного потенциала, то в моно- и дихлоруксусных кислотах поворотное движение вокруг связи С–С неполностью хлорированной метильной группы, лишенной осевой симметрии, происходит между неравными потенциальными ямами как в изолированной молекуле, так и в конденсированной среде. В последнем случае с помощью метода ЯКР определена энергия активации ориентационных дефектов, возникающих в кристаллической решетке при таком движении. В α-модификации монохлоруксусной кислоты с двумя кристаллографически неэквивалентными молекулами в ячейке эта энергия составляет 45.2 и 58.3 кДж/моль, а в твердой дихлоруксусной кислоте 42 кДж/моль. При этом изменение ориентации групп CH_2Cl и $CHCl_2$ в неравноямных потенциалах приводит к существованию у самих молекул каждого соединения двух равновесных положений с разными энергиями. В молекулах первого соединения конформеры различаются по энергии на 1.5 кДж/моль, второго на 3.0 кДж/моль.

Комплексный подход с применением ЯКР-спектроскопии и квантовохимических расчетов позволил получить для реориентационных барьеров хлорзамещенных метильных групп изученных соединений количественную оценку внутримолекулярного и кристаллического вкладов, которые соответственно равны (кДж/моль): 5.3 и ~46 в $CH_2ClCOOH$, 11.7 и ~30 в $CHCl_2COOH$, 7.6 и ~10 в CCl_3COOH. Представленные результаты проведенных исследований демонстрируют существенную роль кристалла в торможении реориентаций атомных групп в твердом теле.

СОСТАВ И УСЛОВИЯ ОБРАЗОВАНИЯ КЛИНКЕРНЫХ КОЛЕЦ

Классен В.К., Текучева Е.В., Степанов В.В.
Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова, Белгород, «Осколцемент», Старый Оскол

Синтез цементного клинкера в ОАО «Осколцемент» осуществляется во вращающихся печах размером 5х185м, в которых одновременно протекают взаимообусловленные химические и физические превращения вещества, термохимические, тепломассообменные и газодинамические процессы, осуществляется факельное сжигание топлива, происходит перенос возогнанных фаз из материального потока в газовый и обратно. По длине печи процессы распределяются на различные технологические зоны. Наиболее энергозатратная зона – зона декарбонизации, где происходит разложение карбонатного компонента, а затем наиболее высокотемпературная зона – зона спекания, расположена она под факелом на расстоянии 7 – 40м от горячего обреза печи, в ней при температуре 1450–1500^{0}С образуется основной клинкерный минерал алит $3CaO{\cdot}SiO_2$.

Иногда перед зоной спекания происходит образование клинкерных колец, высота которых местами может достигать 300 – 1100 мм. В результате сечение печи перед зоной горения топлива перекрывается на 15 – 30%, что нарушает аэродинамический режим в печи и процессы минералообразования.

Во время остановки печи для анализа были отобраны пробы кольца с 44м, высота кольца изменялась от 800 до 1000 мм. Как показал послойный химический анализ, содержание основных оксидов (CaO, SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3) в нем подобно содержанию их в обжигаемом материале, но в слоях различается степень подготовки материала и содержание свободной CaO. В нижнем слое содержание $CaO_{св}$ максимальное и равно 12,5%, чем выше слой, тем содержание $CaO_{св}$ снижается, и в верхнем слое оно составило 3,9%. Эти результаты свидетельствуют о различной степени завершенности процесса клинкерообразования по высоте слоя кольца.

Послойный фазовый состав кольца так же различен, в нижнем слое с повышенным содержанием $CaO_{св}$ основными минералами являются белит $2CaO \cdot SiO_2$, трехкальциевый алюминат $3CaO{\cdot}Al_2O_3$ и четырехкальциевый алюмоферрит $4CaO{\cdot}Al_2O_3{\cdot}\ Fe_2O_3$ и почти нет основного минерала алита $3CaO{\cdot}SiO_2$. Чем ближе к факелу исследуемый слой кольца, тем меньше содержится $CaO_{св}$ в результате синтеза алита. Особенностью состава всех слоев является повышенное содержание Fe_2O_3 и как результат повышенное количество алюмоферрита кальция с более низкой температурой плавления.

Одновременно отобрали пробы утолщенной обмазки в середине зоны спекания. Высота утолщения составляла около 600 мм. Исследовали отдельно слой у основания огнеупорного кирпича, средний и внешний слои обмазки. Пробы так же отличались содержанием неусвоенной CaO. В данном случае повышенное содержание $CaO_{св}$ наблюдалось в среднем