

Министерство образования Республики Беларусь

Учреждение образования
«Белорусский государственный педагогический университет
имени Максима Танка»

ВОПРОСЫ ЕСТЕСТВОЗНАНИЯ

Сборник научных статей

Выпуск 2

Минск 2008

РЕПОЗИТОРИЙ БГПУ

УДК 50
ББК 20
В748

Печатается по решению редакционно-издательского совета БГПУ

Редколлегия:

доктор геолого-минералогических наук, профессор *М.Г. Ясовеев*;
доктор географических наук, профессор *В.Н. Киселев*;
доктор биологических наук, профессор *А.Г. Федорук*;
доктора биологических наук *И.М. Степанович, Г.К. Хурсевич*;
кандидат химических наук, доцент *Ф.Ф. Лахвич (отв. ред.)*;
кандидат сельскохозяйственных наук, доцент *И.В. Науменко*

Рецензенты:

доктор педагогических наук, профессор кафедры химии
ВГУ им. П.М. Машерова *Е.Я. Арианский*;
доктор биологических наук, заместитель директора по науке и инновационным
технологиям ГНПО «Научно-практический центр НАН Беларуси» *Е.И. Бычкова*

Вопросы естествознания : сб. науч. ст. Вып. 2 / редкол. М.Г. Ясовеев, В.Н. Киселев, И.В. Науменко и др.; отв. ред. Ф.Ф. Лахвич. – Минск : БГПУ, 2008. – 188 с.

ISBN 978-985-501-608-4.

В сборнике помещены данные исследований в области биологии, географии, химии и методики преподавания естественнонаучных дисциплин.

Адресуется научным сотрудникам, аспирантам, магистрам и студентам, занимающимся вопросами естествознания.

УДК 50
ББК 20

ISBN 978-985-501-608-4

© БГПУ, 2008

ВЛИЯНИЕ РАЗЛИЧНЫХ ФАКТОРОВ НА ЭФФЕКТИВНОСТЬ НАГРЕВАНИЯ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ДЕЙСТВИЕМ МИКРОВОЛНОВОГО ИЗЛУЧЕНИЯ В МУЛЬТИМОДОВОЙ СИСТЕМЕ

Е.Б. Окаев, Н.А. Ивкина, О.В. Гавлуш, А.В. Протас, Я.А. Солохова, А.Н. Требенков, В.В. Ядренцева

Введение

За последнее десятилетие микроволновое излучение (МВИ) нашло в химии весьма широкое и разнообразное применение. Оно используется для пробоподготовки в аналитической химии [1], для высушивания образцов [2], и в особенности широко – в неорганическом [3] и органическом синтезе [4]. Благодаря уникальной способности вызывать быстрый объемный нагрев многих веществ, микроволновое излучение становится все более популярным методом активации химических реакций. Некоторые авторы предсказывают в ближайшем будущем почти полное вытеснение традиционных способов нагревания реакционной смеси методами, основанными на микроволновом нагреве, в связи с чем микроволновая печь уже заслужила у химиков звание «бунзеновской горелки XXI столетия» [4].

Применяемые в химической практике источники микроволнового излучения по типу распределения энергии подразделяются на мономодовые (monomode) и мультимодовые (multimode). Отличие между ними заключается в различном количестве стоячих электромагнитных волн (или мод), образующихся в камере для разогрева (рис. 1).

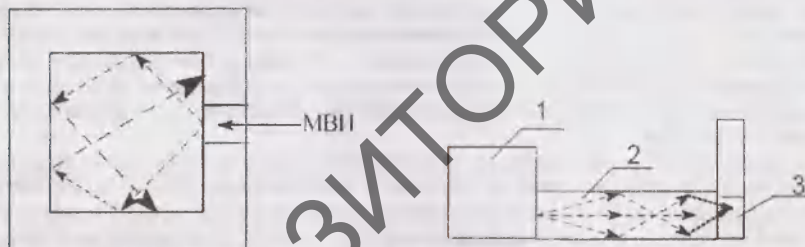


Рисунок 1— Схема мультимодового и мономодового источников МВИ (по данным [5]), 1 – магнетрон, 2 – волновод, 3 – объект

Все бытовые микроволновые печи представляют собой мультимодовые системы. Такие системы позволяют осуществлять МВИ-обработку образцов большей массы, но обладают таким недостатком, как плохая воспроизводимость условий эксперимента, вызванная существованием в системе «холодных» и «горячих» зон. Как правило, промышленно выпускаемые мультимодовые источники МВИ позволяют осуществлять ступенчатую регулировку мощности излучения и времени воздействия, а также вращение образца с целью более равномерного облучения, однако не дают возможности контролировать температуру образца непосредственно в ходе эксперимента.

Мономодовые источники МВИ, выпускающиеся специально для исследовательских целей, обеспечивают значительно лучший контроль условий, однако ввиду конструктивных особенностей пригодны в основном для работы с небольшими количествами вещества. Кроме того, несмотря на их преимущества, они более дорогостоящи и широкого распространения пока не получили. На настоящий момент большинство описанных в литературе результатов в области микроволновой химии получено в мультимодовых системах, которые продолжают активно применяться в химической практике.

Преимуществами микроволнового облучения как способа активации химических реакций в первую очередь являются высокий коэффициент полезного действия (в среднем на уровне 50% [3]), а также высокая скорость и, как уже упоминалось, объемный характер повышения температуры реакционных смесей. Последнее обусловлено тем, что механизмы микроволнового нагревания вещества принципиально отличны от механизмов теплопередачи при «классическом» способе нагревания.

Преобразование микроволновой энергии в тепловую при облучении неэлектропроводной полярной жидкости происходит следующим образом. Молекулы жидкости в электромагнитном поле приобретают определенную ориентацию. Если при этом поле меняется с определенной частотой, что приводит к постоянной переориентации молекул, а следовательно, к повышению кинетической энергии их колебательного движения, то есть к выделению тепла. Этот механизм нагревания называется механизмом дипольной ориентации. Очевидно, что количество выделяемой по этому механизму тепловой энергии зависит от природы облучаемого вещества. Так, неполярные вещества нагреваются под действием МВИ заметно слабее, чем полярные – в частности, такие, как вода.

Для водных растворов электролитов, согласно данным [6], существенную роль должен играть также механизм ионной проводимости, связанный с направленным движением ионов в электромагнитном поле и повышением частоты их столкновений. Энергия этих столкновений также превращается в тепловую энергию.

На сегодняшний момент литературные данные об относительном вкладе этих двух механизмов (в случае совместной их реализации) в суммарный тепловой эффект МВИ весьма немногочисленны [6], а систематические сведения о зависимости влияния ионной проводимости от природы и концентрации ионной добавки в литературе практически отсутствуют. Кроме того, при работе с мультимодовыми системами авторы, как правило, либо просто приводят экспериментально подобранные условия, без обсуждения их воспроизводимости, либо ограничиваются констатацией трудностей, связанных с получением воспроизводимых результатов.

В связи со всем вышесказанным, представляет интерес изучение количественных закономерностей воздействия МВИ на растворы в мультимодовой системе, в частности, выяснение принципиальной возможности создания воспроизводимых условий эксперимента, а также исследование зависимости относительного вклада обоих механизмов микроволнового нагревания от природы и концентрации ионной добавки. Этим вопросам и посвящена настоящая работа.

Обсуждение результатов

Повышение температуры образца при действии МВИ происходит за счет превращения лучистой энергии в энергию теплового движения молекул образца. Количество излученной энергии при этом выражается уравнением $Q_1 = Pt$, где P – мощность излучателя, t – время воздействия. Количество же поглощенной образцом энергии можно рассчитать как $Q_2 = cm\Delta T$, где c – удельная теплоемкость образца, m – его масса, а ΔT – изменение температуры после облучения. Отношение $h = \frac{Q_2}{Q_1} \cdot 100\%$ представляет собой коэффициент полезного действия (КПД) системы. Постоянство КПД в определенном диапазоне условий можно считать критерием воспроизводимости результатов при работе в этих условиях.

При этом результирующая температура в реакторе при нагреве в мультимодовой системе в основном должна определяться следующими факторами:

- 1) Природа нагреваемого образца
- 2) Масса образца

3) Мощность источника МВИ

4) Время облучения

В мономодовой системе зависимость температуры от мощности или времени облучения должна представлять собой прямую пропорциональность, а от массы образца – обратную пропорциональность, поскольку температурной зависимостью теплоемкости образца при сравнительно небольших колебаниях температуры можно пренебречь [7]. В мультимодовой же системе, где образуется несколько стоячих волн, по нашей первоначальной гипотезе, должны играть заметную роль такие факторы, как форма сосуда, местоположение раствора в камере облучения, количество стоячих волн, участвующих в нагревании образца и т.д.

В настоящей работе в качестве объекта исследования были выбраны вода и водные растворы электролитов. При этом изучался характер зависимости изменения температуры от массы образца, времени и мощности облучения. Полученные результаты для дистиллированной воды представлены ниже.

Таблица 1 – Зависимость изменения температуры воды от времени облучения ($P = 800$ Вт, $m = 200$ г)

№ опыта	Масса образца, г	Мощность излучения, Вт	Время облучения, с	ΔT , °C	Q_1 , кДж	Q_2 , кДж	η , %
1	200	800	10	5,0	8,0	4,78	52,3
2	200	800	20	11,25	16,0	9,41	58,8
3	200	800	30	17,5	24,0	14,63	61,0
4	200	800	40	23,0	32,0	19,23	60,1
5	200	800	50	28,5	40,0	23,83	59,6
6	200	800	60	36,0	48,0	30,10	62,7

Таблица 2 – Зависимость изменения температуры воды от массы образца ($P = 800$ Вт, $t = 40$ с)

№ опыта	Масса образца, г	Мощность излучения, Вт	Время облучения, с	ΔT , °C	Q_1 , кДж	Q_2 , кДж	η , %
1	20	800	40	74,75	32,0	6,25	19,5
2	40	800	40	68,75	32,0	11,5	35,9
3	60	800	40	60,0	32,0	15,05	47,0
4	80	800	40	44,75	32,0	14,96	46,8
5	100	800	40	43,25	32,0	18,07	56,5
6	120	800	40	40,25	32,0	20,19	63,1
7	140	800	40	34,75	32,0	20,34	63,5
8	160	800	40	29,5	32,0	19,73	61,7
9	180	800	40	26,5	32,0	19,94	62,3
10	200	800	40	24,25	32,0	20,27	63,4

Таблица 3—Зависимость изменения температуры воды от мощности облучения ($m = 100 \text{ г}$, $t = 30 \text{ с}$)

№ опыта	Масса образца, г	Мощность излучения, Вт	Время облучения, с	ΔT , °C	Q_1 , кДж	Q_2 , кДж	h , %
1	100	160	30	7,5	4,8	3,14	65,3
2	100	320	30	14,5	9,6	6,06	63,1
3	100	480	30	18,5	14,4	7,73	53,7
4	100	640	30	24,0	19,2	10,03	52,3
5	100	800	30	31,25	24,0	13,06	54,4

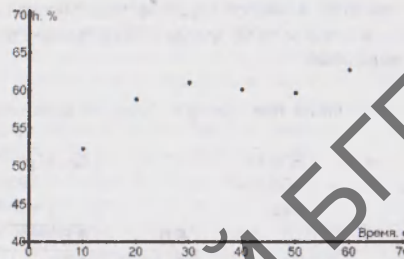


Рисунок 2—Зависимость КПД системы от времени облучения

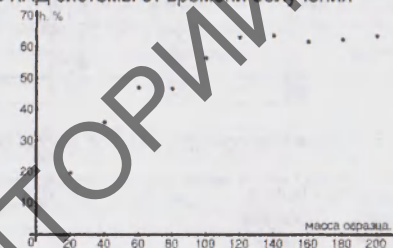


Рисунок 3—Зависимость КПД системы от массы образца

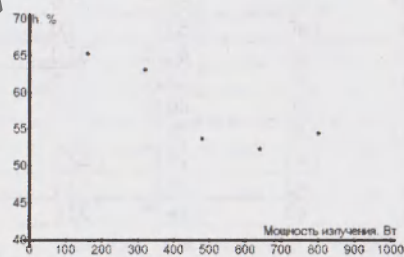


Рисунок 4—Зависимость КПД системы от мощности излучения

Как видно из представленных данных, коэффициент полезного действия мультимодовой МВИ-системы в общем случае не является постоянной величиной, хотя в определенных пределах проявляет тенденцию к стабильности. Наиболее характерен в

этом смысле график на рис. 3, отражающий зависимость от массы образца. Ступенчатый характер изменения КПД указывает на то, что при увеличении массы образца возрастает количество стоячих волн (мод), участвующих в его нагревании. Практически горизонтальный участок графика, начиная с $m = 120$ г, свидетельствует о хорошей воспроизводимости условий нагревания в данном интервале и возможности прогнозирования задаваемых параметров (мощность, время облучения) при работе с образцами соответствующей массы.

Интересно отметить, что при работе с образцом меньшей массы ($m = 100$ г, данные в табл. 3 и на рис. 3) наблюдается отчетливая зависимость КПД от применяемой мощности облучения. Наилучшие результаты, как видно из графика, достигаются при минимальной мощности источника МВИ. При увеличении времени нагревания КПД также стабилизируется по достижении определенного значения (табл. 1, рис. 2)

Полученные результаты свидетельствуют о том, что для обеспечения воспроизводимых условий опыта желательнее работать с образцами большей массы, на меньшей мощности и при более продолжительном времени облучения. Для исследуемой мультимодовой системы максимальный КПД в этом случае достигает 60-65%.

Как уже упоминалось, нагревание образца под действием МВИ происходит по двум механизмам: дипольной ориентации и ионной проводимости. При использовании в качестве нагреваемого объекта чистой воды реализуется только первый механизм. В то же время любой синтез, органический или неорганический, осуществляется, как правило, в смешанной системе, содержащей как нейтральные молекулы, так и ионы. Для установления вклада механизма ионной проводимости в повышение температуры раствора под действием МВИ, а также зависимости этого вклада от концентрации и зарядов ионов было изучено нагревание растворов двух солей, хлорида натрия и сульфата магния в той же мультимодовой МВИ системе. Предварительные результаты показывают, что в интервале концентраций 0,01 – 1 моль/дм³ для обеих солей статистически значимая зависимость от концентрации или природы соли отсутствует и повышение температуры во всех случаях оказывается таким же, как и для чистой воды. Следовательно, механизм ионной проводимости в этих условиях не вносит значительного вклада, что находится в противоречии с данными работы [8]. Для выяснения причин данного явления необходимо проведение дополнительных исследований.

Заключение

Таким образом, в результате проведенного исследования показана принципиальная возможность получения воспроизводимых условий эксперимента при проведении химических реакций в мультимодовой МВИ системе. Установлено, что наилучшая воспроизводимость достигается при минимальной мощности и максимальном времени облучения. Показано, что максимальный коэффициент полезного действия при работе в данной системе достигается при массе образца более 120 г. Установлено также, что в указанных условиях процесс нагревания образца происходит в основном по механизму дипольной поляризации, а не ионной проводимости, независимо от концентрации и природы ионогенных добавок.

Экспериментальная часть

В качестве мультимодового источника МВИ использовалась микроволновая печь LG MS-2042W с вращающимся столиком, имеющая ступенчатую регулировку времени и мощности нагревания. Измерение начальной и конечной температуры проводилось лабораторным ртутным термометром с ценой деления 0,5°C. Каждое измерение повторялось 2-3 раза, для расчетов использовалось среднее значение. Отличие между результатами па-

параллельных измерений не превышало 1,5°C, в большинстве случаев находясь в пределах 0–1°C.

Литература

1. Пробоподготовка в микроволновых печах. Теория и практика // под ред. Г.М. Кингстона, Л.Б. Джесси; пер. с англ. И.В. Кубраковой. - М.: Мир, 1991. - 334 с.
2. Кубракова И.В. // Успехи химии. - 2002. - Т. 71, - Р. 327–340.
3. Бердосов С.С. // Соросовский образовательный журнал. - 2001. - Т. 7, - 32-38.
4. Karre C.O. // *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2004. - V. 43 - P. 6250–6284.
5. Шавшукова С.Ю. Интенсификация химических процессов воздействием микроволнового излучения // Дисс. канд. тех. наук – Уфа, 2003.
6. Lindstrom P., Tierney J., Wathey B., Westman J // *Tetrahedron*, -2001. - V 57. - P. 9225-9283.
7. Химическая энциклопедия / под ред. И.Л. Кунянцева. - М: «Советская энциклопедия», 1988. - Т 1, 623 с.

СИНТЕЗ ИОННЫХ ЖИДКОСТЕЙ В УСЛОВИЯХ НЕМОДИФИЦИРОВАННОЙ МИКРОВОЛНОВОЙ ПЕЧИ

А.Н. Требенюк, Е.Б. Окаев, В.В. Ядренцева, А.В. Протас, Я.А. Болохова, А.С. Климантеевич

Введение

Ионные жидкости – это новый класс растворителей, который открывает новые возможности в органическом синтезе, катализе, электрохимии, экстракции и пробоподготовке. Этот принципиально новый класс соединений был разработан в качестве альтернативы вредным летучим растворителям, которые используются в огромном количестве. В отличие от большинства стандартных растворителей, являющихся молекулярными, "ионные жидкости" являются солями с низкой (обычно ниже 100 градусов) точкой плавления [1]. Они состоят из органических катионов и неорганических анионов [2]. Особые свойства "ионных жидкостей" можно варьировать в широком интервале значений путем комбинирования различных катионов и анионов. С 1980 "ионные жидкости" использовались как батарейные электролиты, а также как реакционная среда и катализаторы в органической химии [3]. Совсем недавно они нашли широкое применение в реакциях алкилирования и ацилирования по Фриделю-Крафтсу, циклоприсоединения по Дильсу-Альдеру, ароматическом нуклеофильном замещении, ферментативном биокатализе, полимеризации и многих других реакциях [1–5].

Широкие возможности использования ионных жидкостей обусловлены их свойствами, а именно: они растворяют большое количество неорганических и органических материалов, остаются жидкими в широком интервале температур, нелетучи, имеют высокую термическую стабильность, не воспламеняются, имеют широкие электрохимические возможности, менее токсичны по сравнению с органическими растворителями [6].

В последнее десятилетие широкое распространение в синтезе органических соединений приобрело микроволновое излучение (МВИ) [7,8]. Благодаря уникальной способности вызывать быстрый объемный нагрев многих веществ, микроволновое излучение становится все более популярным методом активации химических реакций. МВИ уже нашло применение и в синтезе ионных жидкостей. Число публикаций по данной тематике стремительно растет [9].

Экспериментальная часть и обсуждение полученных результатов

Целью настоящего исследования было получение ионной жидкости (хлорида 1-изоамил-3-метилимидазолия) в условиях микроволнового нагрева без растворителя в открытой системе по схеме (рис. 1):