

Министерство образования Российской Федерации

Алтайский государственный технический
университет им.И.И.Ползунова

НАУЧНОЕ ТВОРЧЕСТВО СТУДЕНТОВ И СОТРУДНИКОВ

61-я научно-техническая конференция студентов,
аспирантов и профессорско-преподавательского
состава

**Часть 12.
ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ**

Барнаул – 2003

ББК 784.584(2 Рос 537)638.1

61-я научно-техническая конференция студентов, аспирантов и профессорско-преподавательского состава. Часть 12. Химико–технологический факультет. / Алт.гос.техн.ун-т им.И.И.Ползунова. – Барнаул: изд-во АлтГТУ, 2003. – 39 с.

В сборнике представлены работы научно-технической конференции студентов, аспирантов и профессорско-преподавательского состава Алтайского государственного технического университета, проходившей в апреле 2003 г.

Ответственный редактор к.ф.–м.н., доцент Н.В.Бразовская

© Алтайский государственный технический университет им.И.И.Ползунова

СЕКЦИЯ ОБЩЕЙ ХИМИИ

ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ АНОДНЫХ ОКСИДНЫХ ПЛЕНОК АЛЮМИНИЯ (АОП), СФОРМИРОВАННЫХ В ЩЕЛОЧНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТАХ

Егошина Е.А. – студент группы ТНВ-81
Вихарев А.В., Вихарев А.А. – научные руководители

Как известно, составы АОП различаются в зависимости от вида электролита анодирования. Хромовая кислота единственный электролит, в котором формируется АОП не содержащий структурных анионов. Это позволяет, прибавляя в хромовый электролит различные добавки, вводить в состав АОП те или иные анионы, тем самым модифицируя состав и свойства пленок. Однако хромовый электролит высокотоксичен и хотелось бы заменить его на безопасный. Анализ возможных альтернатив показал, что среди кислотных электролитов таковых нет. Было решено попробовать получить анодные пленки в щелочных электролитах, поскольку алюминий амфотерный металл и теоретически должен анодироваться в щелочных электролитах. Кроме того, единичные опыты по анодированию алюминия в щелочных растворах проводились рядом авторов, но эти работы не получили развития и их результаты не дошли до промышленного внедрения.

Мы предполагали, что оксидная пленка, полученная в растворе щелочи, не должна содержать структурных анионов, как и пленки из хромовой кислоты. Единственным анионом на роль структурного в этом случае является гидроксид – ион, но он неминуемо окислится на аноде и не войдет в анодную пленку, что позволит продолжить опыты по введению посторонних ионов в АОА, как это происходило в хромовой кислоте.

Поскольку исходных данных по концентрации электролита не было, пришлось провести серию опытов по подбору оптимальной концентрации гидроксида натрия в растворе. Она оказалась равной 0,08 моль/л.

Свежеполученная пленка из этого раствора имеет характерные специфические особенности: большой экзоэффект в районе 540-570⁰С и очень большой привес массы, начинающийся при этой температуре и продолжающийся во всем интервале температур нагрева. Содержание воды в пленке составляет 4%. Наполнение пленок в воде при 95⁰С в течение 30 минут и комнатной температуре в течение 3 суток принципиально вид дериватограмм не изменяет. Экзоэффект стабильно сохраняется при 560⁰С и также интенсивно с его началом идет привес массы. Содержание воды, после кипячения пленки в течении 30 минут, повышается до 8%, а при выдержки 3 суток в воде комнатной температуры до 14%.

Добавление в щелочной электролит соли NaNO₃ довольно значительно изменяет вид дериватограммы. Прежде всего экзоэффект при 560⁰С становится намного меньше. Пленки даже без наполнения набирают до 24% воды, причем явно в различных формах (кривая DTG) и появляется небольшой экзоэффект, максимум которого приходится на 800⁰С. Привес пленки после 500⁰С становится вполне умеренным и усиливается после 800⁰С.

Появление в щелочном электролите соли Na₂SO₄ приводит к тем же изменениям, что и добавление NaNO₃, с той лишь разницей, что эти изменения выявляются более четко. На дериватограмме видны два экзоэффекта при 560⁰С и 800⁰С. Привес массы идет вяло и воды в исходной пленке содержится около 12%, а это в три раза больше, чем в пленках сформированных в чистом 0,08М растворе NaOH и в два раза меньше, чем в пленках из щелочного электролита с добавлением NaNO₃.

Пленки полученные в щелочном электролите с добавлением Na₂SiF₆, судя по дериватограмме, имеют большие отличия по сравнению с вышеописанными пленками. Прежде всего на кривой DTA полностью отсутствует экзоэффект при 560⁰С, нет и привеса массы пленок при нагреве, а пикам потери массы на кривой DTG при 620⁰С и 720⁰С соответствует еле уловимые экзоэффекты на кривой DTA. Таким образом сам факт получения сквозных пленок в указанном электролите является определенным достижением. Кроме того, впервые прове-

денное их исследование показало, что эти пленки, по-видимому относятся к типу пленок, подобных АОП из адипиновой кислоты.

Микрофотографии свидетельствуют, что пленки имеют высокую сплошность, а кислотостойкость ($K=86$) даже выше, чем у многих пленок из кислотных электролитов.

Результаты работы указывают на новые возможности модификации состава и свойств АОП на алюминии.

ПОЛУЧЕНИЕ КРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ОКСИДА АЛЮМИНИЯ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОДОМ ДЛЯ ДАЛЬНЕЙШЕЙ МОДИФИКАЦИИ

Нечаева О.А.- студент группы ТНВ-81
Вихарев А.А.- научный руководитель

Способы получения оксида алюминия могут быть различными: это химические способы посредством обменных реакций, получение анодных оксидных пленок путем анодирования, золь-гель метод и другие. Примечательно, что близкие по качественному составу вещества, но сформированные различными методами разительно отличаются друг от друга по свойствам. Связано это с тем, что очень большое число факторов влияет на конечные характеристики образующихся материалов. Известно несколько модификаций оксида алюминия, кристаллизующихся в различных сингониях с разными параметрами решетки. Полученные оксиды так же различаются по количеству воды присутствующей в них.

Целью данной работы была задача получения кристаллического оксида алюминия золь-гель методом. Этот метод позволяет получать полимерные структуры гидроксида алюминия при не высоких, порядка 150°C , температурах и при дальнейшем нагревании получать кристаллический оксид алюминия при температурах менее 2000°C .

Предварительной стадией получения являлся синтез изопропилата алюминия. Предварительно осуществлялась абсолютизация изопропилового спирта и проверка чистоты полученного спирта по плотности. Плотность абсолютизированного изопропилового спирта при 20°C – 0,7851, при 15°C – 0,7991. Далее проводили амальгамирование алюминия 3-5% водным раствором NaOH и 3-5% раствором HCl с добавлением $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$. Амальгамированный алюминий промывали и переносили в колбу с изопропиловым спиртом. Выход продукта: на 1 моль (27 г) алюминия и 3 моля (180,3 г) изопропилового спирта составил 1 моль изопропилата алюминия (207,26 г), с выходом 90-95%. После синтеза в изопропиловом спирте содержится около 4-5% изопропилата алюминия. По окончании реакции отгонялся избыток изопропилового спирта и перегонялся изопропилат алюминия под вакуумом (140°C , 15 мм.рт.ст.).

Далее изопропилат алюминия растворяли в абсолютном изопропиловом спирте и вели кристаллизацию из раствора в течение 3 суток. Полученные прозрачные кристаллы изопропилата алюминия подвергали гидролизу на воздухе. Полученное соединение, по данным дериватографии, отличалось от широко известных гидроксидов алюминия – бемита и байерита. После нагревания до 900°C внешний вид соединения не менялся, но в процессе нагревания наблюдалась потеря массы соединения. Полученные кристаллы прозрачны и устойчивы на воздухе, их можно использовать для дальнейшей модификации, это использование кристаллов как центров кристаллизации («затравок») для выращивания других кристаллов при различных условиях и нанесения их, в виде пленки, путем перекристаллизации, на поверхность металлов с целью изменения ее свойств.

СИНТЕЗ АЦЕТИЛЕНОВЫХ ПРОИЗВОДНЫХ 1,4-ДИМЕТОКСИБЕНЗОЛА

Потапов А.С. – студент гр. ТППиЭ-91
Хлебников А.И. – научный руководитель

Ароматические соединения, имеющие в качестве заместителей ацетиленовые остатки, представляют интерес в качестве мономеров для получения полимерных полупроводниковых материалов, а также для получения тетракарбонильных соединений. Тетракарбонильные ароматические соединения, благодаря высокой реакционной способности могут использоваться для синтеза различных соединений, в том числе - термостойких полимеров.

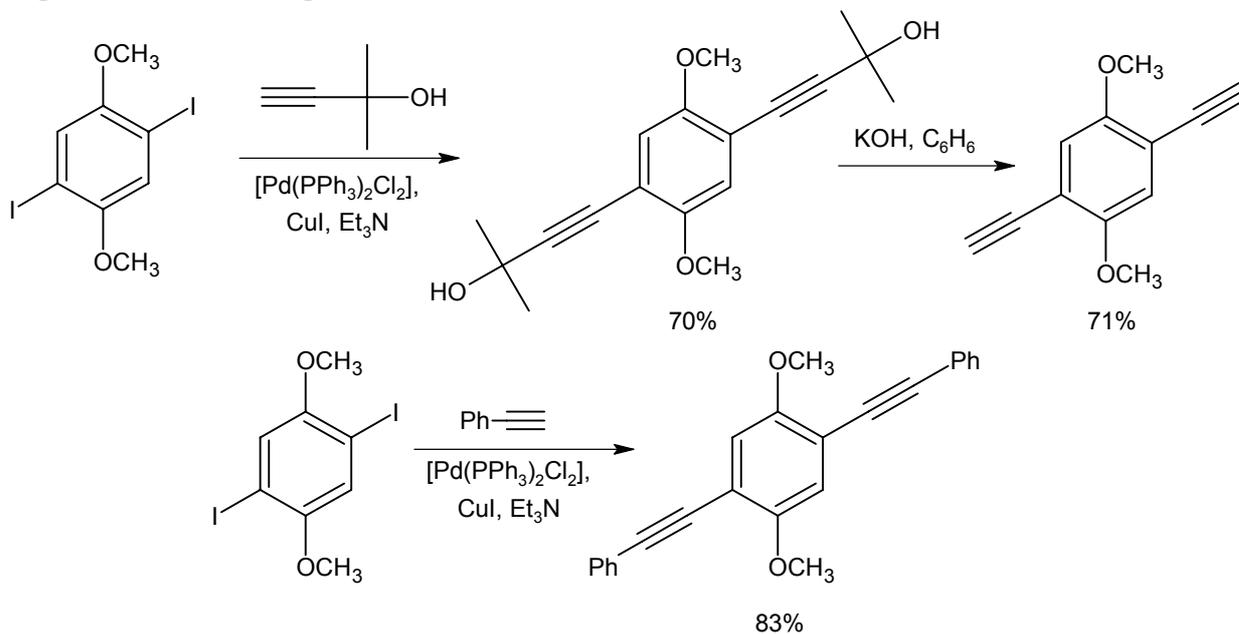
Нами были получены два ацетиленовых производных 1,4-диметоксибензола – терминальный ацетилен 1,4-диметокси-3,5-диэтинилбензол **1** и 1,4-диметокси-3,5-дифенилэтинилбензол **2**.

Исходными соединениями для получения арилацетиленов служат иодароматические производные. В нашем случае использовался 1,4-диметокси-3,5-дииодбензол.

Синтез проводили в атмосфере инертного газа для предотвращения димеризации исходных ацетиленов под действием кислорода воздуха. Для проведения реакции применялась каталитическая система, содержащая CuI , комплексное соединение палладия $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2]$ и основание – триэтиламин. В случае терминального ацетиленового производного в качестве ацетиленовой компоненты применяли защищенный реагент - диметилэтинилкарбинол (ДМЭК) для предотвращения побочных реакций.

Защитная группировка может быть впоследствии легко удалена по обратной реакции Фаворского – отщеплением ацетона под действием гидроксида калия.

Полученные соединения охарактеризованы по температурам плавления, а их структура подтверждена ПМР-спектрами.



СЕКЦИЯ «ТЕХНОЛОГИИ ПЕРЕРАБОТКИ ПЛАСТМАСС И ЭЛАСТОМЕРОВ»

ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССА АЦИЛИРОВАНИЯ ПРИОЗЕРСКОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ СМЕСЬЮ “П-АМИНОБЕНЗОЙНАЯ КИСЛОТА УКСУСНЫЙ АНГИДРИД” В СРЕДЕ ТРИФТОРУКСУСНОЙ КИСЛОТЫ

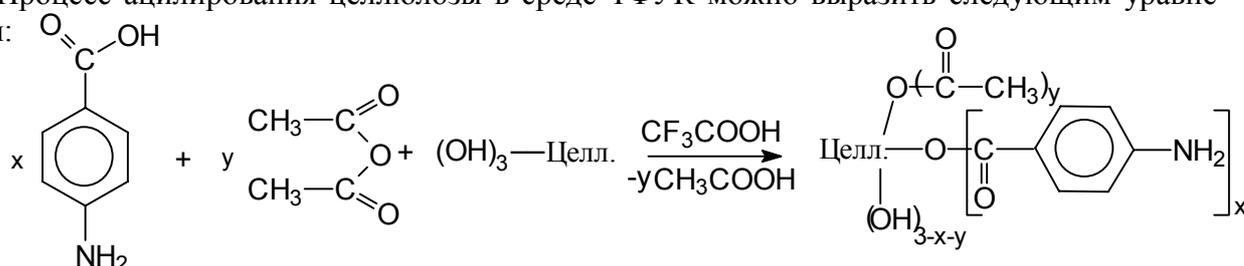
Янов А.Н – студент гр. ТППиЭ-81
Коньшин В.В. – научный руководитель

П - аминокислоты (витамины) играют большую роль в жизни микроорганизмов, способствуя их росту, а также обеспечивают нормальный обмен веществ. Сложные эфиры п-аминобензойной кислоты (новокаин и анестезин) широко используются в медицине. Представилось интересным изучить возможность синтеза сложных эфиров целлюлозы с п-аминобензойной кислотой, с целью получения биологически активных веществ пролонгированного действия.

Современные способы получения сложных эфиров целлюлозы основаны на обработке целлюлозы смесями, содержащими один из ацилирующих агентов (карбоновую кислоту, ангидрид карбоновой кислоты, кетен или галогенангидрид). В качестве катализаторов используются минеральные кислоты (H_2SO_4 , $HClO_4$, H_3PO_4), органические кислоты (п-толуолсульфокислота, трифторуксусная кислота (ТФУК)), органические основания (пиридин), комплексные катализаторы.

В настоящей работе была использована ацилирующая смесь состоящая из п-аминобензойной кислоты и уксусного ангидрида. Реакцию проводили в среде ТФУК, которая является хорошим растворителем и катализатором реакции получения сложных эфиров целлюлозы.

Процесс ацилирования целлюлозы в среде ТФУК можно выразить следующим уравнением:



Синтез сложных эфиров целлюлозы осуществляли в круглодонной колбе путем прибавления ацилирующей смеси к целлюлозе. Полученная смесь термостатируется определенное время. Продукт реакции высаживали в воду, промывали до нейтральной среды по лакмусу, высушивали и доводим до постоянной массы. Сложный эфир целлюлозы, содержащий остатки уксусной и п-аминобензойной кислот анализировали на содержание химически связанного азота.

Таблица. Результаты ацилирования приозерской целлюлозы смесью “уксусный ангидрид – п-аминобензойная кислота – трифторуксусная кислота”.

Но опыта	Температура реакции, °С.	Время час.	Содержание связан. N в%	Привес %
1	50 ⁰ С	2	1,00	95,92
2	50 ⁰ С	3	4,82	102
3	50 ⁰ С	5	4,20	162,6
4	40 ⁰ С	2	0,84	101,6
5	40 ⁰ С	3	1,37	94,2
6	40 ⁰ С	5	0,97	100,65
7	25 ⁰ С	5	1,39	97,4

Результаты эксперимента (таблица) показывают, что с повышением температуры содержание химически связанного азота возрастает. При увеличении времени реакции ацилирования целлюлозы содержание связанного азота имеет экстремальный характер. Данное обстоятельство можно объяснить во-первых, конкурирующей реакцией ацетилирования целлюлозы, а во-вторых, усилением деструктивных процессов, приводящих к частичному растворению в воде продуктов реакции.

Таким образом, в ходе проделанной работы синтезированы сложные эфиры целлюлозы содержащие в связанном виде п-аминобензойную кислоту. Рассмотрены некоторые закономерности реакции ацилирования целлюлозы смесью “п-аминобензойная кислота – уксусный ангидрид” в среде ТФУК.

ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ СОДЕРЖАНИЯ ВОДЫ В ДРЕВЕСИНЕ НА ПОВЕДЕНИЕ ГЕМИЦЕЛЛЮЛОЗ ПРИ ВЗРЫВНОМ АВТОГИДРОЛИЗЕ.

Дротенко О.С. – аспирантка каф. ТППиЭ
Бучнева М.Е. – студентка гр. ТППиЭ-81
Мусько Н.П. – научный руководитель

Наиболее распространенной в нашем регионе и менее включенной в химическую переработку является древесина лиственницы. Это связано с особенностями химического состава лиственницы и отсутствием технологий для ее переработки.

В рамках поиска методов комплексной переработки древесины представлялось интересным изучить возможность селективного разделения основных компонентов древесины лиственницы.

Целью представляемой работы является изучение влияния влажности древесины на состав продуктов взрывного автогидролиза.

Объектом исследования явилась древесина лиственницы, предварительно проэкстрагированная этилацетатом и горячей водой.

При гидролизе древесины гидролизуются как целлюлоза, так и гемицеллюлозы. Однако они обладают различной гидролитической устойчивостью, что и позволяет подобрать условия для их разделения. Трудность поставленной задачи заключается в том, что часть легкогидролизующих полисахаридов закристаллизована вместе с целлюлозой и гидролизуются в одинаковых с ней условиях.

Для повышения эффективности разделения основных компонентов использовалась технология взрывного автогидролиза, заключающаяся в обработке древесины острым паром, с последующей быстрой декомпрессией.

Варьированием условий предварительной и гидротермической обработки древесины, можно изменить способность полисахаридов к гидролитической деструкции.

Взрывной автогидролиз проводили в специальном автоклаве емкостью 2 литра, при температуре от 190-220⁰С и продолжительности выдержки под давлением от 2 до 30 минут.

Продукты гидролиза промывали дистиллированной водой. Промывные воды объединяли, объем довели до 1 литра и анализировали на содержание редуцирующих веществ. Твердый остаток высушивали на воздухе и определяли в нем содержание целлюлозы, лигнина и легкогидролизующих полисахаридов.

В процессе выдерживания древесины под давлением, имеющаяся влага проникает в поры, и далее, при быстром сбросе давления, способствует разволокнению древесины и переходу части гемицеллюлоз в водорастворимое состояние. Увеличение влажности исходной древесины или пропитка ее водой должны интенсифицировать процесс.

Исследования показали, что процесс разделения компонентов зависит от содержания воды в древесине, подвергнутой взрывному автогидролизу.

При всех исследованных условиях гидротермической обработки увеличивается содержание редуцирующих веществ в фильтрате при увеличении содержания воды в древесине. Это однозначно свидетельствует о гидролизе полисахаридов до водорастворимого состояния. Содержание легкогидролизующих полисахаридов в твердом остатке уменьшается с 22,9% в исходной древесине до 3-11% в древесине подвергнутой взрыву.

ВЛИЯНИЕ ХИМИЧЕСКОЙ МОДИФИКАЦИИ НА СВОЙСТВА ДРЕВЕСИНЫ, ПОДВЕРГНУТОЙ МЕХАНИЧЕСКОЙ АКТИВАЦИИ.

Ланин М.А.— студент гр. ТППиЭ-81
Комарова Н.Г., Лагуткина Е.В. — научные руководители

Комплексное использование древесины — одна из актуальных задач как с экологической, так и с экономической точек зрения. Наиболее перспективным направлением решения проблемы следует признать химическое модифицирование всего древесного комплекса с получением продуктов в полимерной форме.

Компоненты древесины являются весьма ценным химическим сырьём, которое используется крайне нерационально. В определённой степени это связано с тем, что в последние десятилетия приоритет отдавался исследованиям процессов химической переработки нефти. Из древесного сырья можно получить не только все те органические продукты, которые синтезируются на основе нефти, но и целый ряд уникальных соединений, например, биологически активные вещества.

Фосфорилированием древесины получен ряд продуктов, обладающих ионообменными свойствами. Широко применяемая в химии углеводов модификация амидофосфитами может быть эффективна и для древесины. Амиды фосфористой кислоты вступают в реакции присоединения и обмена с участием амидной группы, которые, как правило, протекают в мягких условиях и не сопровождаются выделением агрессивных веществ.

Фосфорилирование, т.е. введение фосфорной функции вместо атомов водорода в молекулу органического нуклеофила, является одной из важнейших задач фосфорорганической химии. В лабораторных условиях и промышленности для этого традиционно используются реагенты пяти- и трехвалентного фосфора.

Для амидов кислот трёхвалентного фосфора описаны многочисленные реакции с различными нуклеофильными и электрофильными реагентами. Наряду с реакциями, характерными для других производных фосфора, амиды вступают в реакции присоединения и обмена на амидной группы. Их достоинствами является доступность, высокая реакционная способность и мягкость условий препаративного применения. Очень важно, что эти реагенты могут существенно повышать свою фосфорилирующую активность при добавлении катализаторов, например гидрохлоридов аминов. Вероятно, что древесина будет вступать во взаимодействие с гексаэтилтриамидом фосфористой кислоты как по карбонильным, так и по гидроксильным группам.

В данной работе активация древесины проводилась механической обработкой, осуществляемой на шаровой мельнице с использованием шаров диаметром 1 и 2 см, время обработки 90 мин.

Размолотую древесину амидофосфорилировали гексаэтилтриамидом фосфористой кислоты в течение 5 ч при соотношении реагентов древесина: гексаэтилтриамид фосфористой кислоты как 1:6. В качестве растворителя был использован толуол. Полученный продукт содержит 3,6% фосфора.

При сравнении ИК-спектров древесины после механической обработки и её амидофосфита прослеживается уменьшение интенсивности полосы поглощения $3000-3600\text{ см}^{-1}$, характеризующей валентные колебания гидроксильной группы. В области 1375 см^{-1} в спектре амидофосфорилированной древесины появляется полоса поглощения группы -O=P , а также появляются полосы поглощения 995 см^{-1} (P-O-C), 1350 см^{-1} (-C-N-), $2800-3000\text{ см}^{-1}$ (C_2H_5).

Была определена доля растворимой фракции в образцах древесины, подвергнутой механическому размолу и амидофосфорилированию.

Процесс фосфорилирования повышает растворимость модифицированной древесины в гексаметилфосфортриамиде, однако с увеличением содержания фосфора растворимость уменьшается.

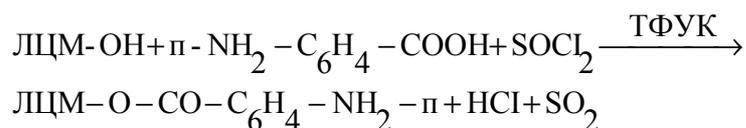
На основании литературных данных можно предположить, что процесс амидофосфорилирования сопровождается сшивкой полимерных цепей, а это в свою очередь, уменьшает склонность к растворению в различных растворителях.

АЦИЛИРОВАНИЕ ДРЕВЕСИНЫ АРОМАТИЧЕСКИМИ АМИНОКИСЛОТАМИ

Шмаков М. А. – студент гр. ТППиЭ – 81
Протопопов А.В. – научный руководитель

Из литературных источников известно, что производные ароматических аминокислот имеют лечебные свойства. В связи с этим можно предположить, что продукты ацилирования древесины с ароматическими аминокислотами также будут обладать фармакологическим действием.

Нами проведено ацилирование предгидролизованной древесины осины (лигноцеллюлозный материал – ЛЦМ п-аминобензойной кислотой в системе ЛЦМ – ТФУК – ТХ – ААК (ТФУК – трифторуксусная кислота, ТХ – тионилхлорид, ААК – ароматическая аминокислота).



Синтез проводили в микролаборатории, в круглодонную колбу вносят п-аминобензойную кислоту и ТФУК. Смесь выдерживали 30 минут при определенной температуре, по истечении времени добавляют ТХ и выдерживают 30 минут и добавляют ЛЦМ. Полученные продукты (ЛЦМ – О – СО – С₆Н₄ – NH₂ – п) высаживались и промывались спиртом до нейтральной реакции, доводились до постоянной массы в термошкафу. В последствии продукты взаимодействия ААК с древесиной были подвергнуты анализу методом ИК-спектроскопии и химическому анализу на содержание связанных аминокислот. Было установлено образование сложноэфирной связи. Полученные ацилированные ЛЦМ растворяются в воде.

СЕКЦИЯ «ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНИКА И ИНЖЕНЕРНАЯ ЭКОЛОГИЯ»

ПРОБЛЕМЫ ОЧИСТКИ ХРОМСОДЕРЖАЩИХ СТОЧНЫХ ВОД ГАЛЬВАНИЧЕСКОГО ПРОИЗВОДСТВА

Иванова П.В. - студентка гр. ООС-81
Андреева Н.Г. - научный руководитель

Хромосодержащие стоки гальванического производства являются одним из наиболее опасных загрязнителей окружающей среды, поэтому регенерация отработанных растворов и очистка сточных вод актуальна как с точки зрения экономии сырья, так и с позиции охраны окружающей среды.

В настоящее время многие крупные производства потеряли государственное финансирование и являются нерентабельными (отсутствует стабильный спрос на производимую продукцию) и неконкурентоспособными по сравнению с западными производителями (отсутствует необходимое инвестирование для замены давно морально и физически устаревшего оборудования).

В результате этого приобретает распространение малого бизнеса на имеющейся промышленной базе. Это в свою очередь часто отрицательно сказывается на экологической обстановке, т.к. мелкие производители не могут изыскать свободных средств для устройства локальных очистных сооружений высокой эффективности.

Например, на базе НИИ «АНИТИМ» планируется создание гальванического производства небольшой мощности. Основная продукция - хромовые покрытия различных видов. Сточные воды будут содержать ионы трех- и шестивалентного хрома, взвешенные вещества, нефтепродукты и др.

Стоки данного гальванического производства будут проходить предварительную очистку с последующим разбавлением и сбросом их в канализационную систему. При планируемом небольшом объеме производства можно считать данную систему очистки приемлемой, однако фактические концентрации ЗВ перед сбросом в общий коллектор не должны превышать ПДК водоема рыбохозяйственного назначения.

В случае значительного увеличения масштабов производства используемая схема очистки будет недопустима вследствие низкой эффективности и потребует полного преобразования, вплоть до создания системы замкнутого водоиспользования.

Для снижения концентрации ионов хрома и других ЗВ до ПДК можно применять химические, физико-химические (ионный обмен, адсорбция, коагуляция, обратный осмос, ультрафильтрация, магнитная обработка, гальванокоагуляция), термические, биохимические, электрохимические (электрокоагуляция, электродиализ) и комплексные методы. Задачей исследования и будет являться анализ существующих методов и рекомендации наиболее приемлемых из них для решения проблем очистки хромосодержащих сточных вод гальванического производства.

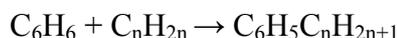
ОПТИМИЗАЦИЯ ПРОЦЕССА РЕКТИФИКАЦИИ АЗЕОТРОПНОЙ СМЕСИ БЕНЗОЛ – ВОДА В ПРОИЗВОДСТВЕ МОНОАЛКИЛБЕНЗОЛОВ

Сорока Н.В, Гашке И.А – студенты гр. ООС-81
Лазуткина Ю.С. – аспирант
Комарова Л.Ф. – научный руководитель

К современным химическим технологиям органического синтеза предъявляются жесткие экологические требования, поэтому появляется заинтересованность в разработке малоотходных технологий с целью снижения нагрузки на окружающую среду.

На ФГУП "Бийский олеумный завод" в г. Бийске Алтайского края планируется запуск технологической линии по синтезу моноалкилбензолов (МАБ). Их производство объясняется широкой областью применения. МАБ используются для производства сульфонола, являющегося основным сырьем для синтеза поверхностно-активных веществ, добавляются к авиационному топливу в качестве антидетонационной добавки, являются хорошим суперпластификатором бетона и др.

Получение МАБ осуществляется жидкофазным каталитическим алкилированием бензола α - олефинами по реакции:



В качестве катализатора используется комплексное соединение, содержащее $AlCl_3$, HCl и молекулы ароматического углеводорода (толуола).

В результате синтеза образуется реакционная смесь - алкилат, в состав которой входят МАБ, полиалкилбензолы (ПАБ), отработавший катализатор, непрореагировавшее сырье. На первой стадии получения алкилата осуществляется его промывка водой с целью удаления примесей катализатора. Далее смесь разделяется с помощью комплекса аппаратов, состоящих из ротационного пленочного испарителя и ректификационных колонн непрерывного действия: на первой происходит разделение смеси бензол-вода, на второй осуществляется разделение смеси МАБ и ПАБ. В результате такой организации процесса выделения МАБ образуется большое количество жидких отходов при промывке реакционной смеси и готового продукта на заключительной стадии его очистки, а также в виде кубовых продуктов ректификации. Утилизация отходов осуществляется термической деструкцией, что приводит к загрязнению окружающей воздушной среды токсичными продуктами горения сложных органических веществ.

Целью наших исследований являлось изучение процесса ректификации с целью создания малоотходной технологической схемы разделения алкилата, которая позволит снизить нагрузку на природную среду.

Первым шагом явилось исследование основных физико-химических свойств компонентов, входящих в состав реакционной смеси. Были изучены данные по равновесию жидкость-пар, растворимости и азеотропии. Из литературных данных был сделан вывод о том, что основную проблему при разделении алкилата представляет образующийся на стадии промывки азеотроп бензол – вода. При разделении этой смеси происходят основные потери бензола, который является исходным продуктом, и образуются сточные воды, загрязненные органическими веществами. Для оптимизации работы ректификационной колонны с помощью прикладного пакета программ необходимо иметь набор параметров бинарного взаимодействия изучаемой смеси. Для этого с помощью групповой модели UNIFAC спрогнозировано равновесие жидкость – пар в системе бензол-вода. Полученные данные описаны уравнениями Вильсона и NRTL.

Для определения оптимальных параметров процесса ректификации производился расчет при различных параметрах работы колонны: изменялось время, число теоретических тарелок, флегмовое число. Выяснилось, что при флегмовом числе равном 10 на 5 теоретических тарелках в течение 2 часов разделение азеотропа является наиболее полным, что позволяет вернуть на стадию алкилирования дополнительное количество бензола.

РАСЧЁТ ГИДРОЛОГИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ПРИ НАЛИЧИИ ДАННЫХ ГИДРОМЕТРИЧЕСКИХ НАБЛЮДЕНИЙ

Елисеев М.Ю., Кондратюк Е.В. – студенты гр. ООС-91
Сесёлкин И.В. – научный руководитель

Как известно, в практике гидрологических расчётов встречаются три случая определения гидрологических характеристик:

- имеющихся данных гидрологических наблюдений достаточно для осуществления расчётов (ряд наблюдений репрезентативен);
- данных недостаточно (ряд наблюдений нерепрезентативен);
- данные наблюдений отсутствуют.

Для каждого случая применяются свои методы расчёта, хотя объединяет их общий генетический подход к анализу гидрологических процессов и явлений, а также использование вероятностно-статистических методов анализа.

Расчётные гидрологические характеристики широко используются при проектировании речных гидротехнических сооружений, железных и автомобильных дорог, сооружений мелиоративных систем, систем водоснабжения, планировки и застройки населённых пунктов, генеральных планов промышленных и сельскохозяйственных предприятий.

При выполнении гидрологических расчётов в качестве исходных данных используют материалы наблюдений за стоком и другими гидрометеорологическими характеристиками на гидрологических станциях и постах, публикуемые в изданиях Госкомгидромета России.

Обработка данных наблюдений за стоком, при продолжительности наблюдений 50 и более лет, представляет собой длительную и трудоёмкую задачу. Нами разработана программа, которая позволяет:

- оценить репрезентативность ряда наблюдений (выделить полные циклы водности, определить маловодную и многоводные фазы, построить интегральную кривую стока);
- рассчитать коэффициенты уравнения трёхпараметрического γ -распределения (с использованием метода моментов и наибольшего правдоподобия);
- построить аналитическую и эмпирическую кривые обеспеченности на клетчатке вероятности Хазена;
- произвести расчёт расходов воды заданной обеспеченности;
- осуществить расчёт внутригодового распределения стока с использованием метода компоновки;
- построить гидрограф на основе месячных расходов заданной обеспеченности.

В программе реализован понятный и надёжный интерфейс, снабжённый необходимым справочным материалом. Результаты расчётов формируются в виде таблиц.

ИССЛЕДОВАНИЯ ПО ОЧИСТКЕ СТОЧНЫХ ВОД ОТ АРОМАТИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ ПРОИЗВОДСТВА МОНОАЛКИЛБЕНЗОЛА

Лазуткина Ю.С. – аспирант
Комарова Л.Ф. - научный руководитель

Вода занимает особое место среди всех соединений в смысле первостепенной ее важности в самых разнообразных процессах и явлениях живой и неживой природы, а также в практическом использовании ее человеком. Сточная вода – это вода, бывшая в бытовом, сельскохозяйственном или производственном употреблении, а также прошедшая через какую-либо территорию, когда загрязнения изменяют ее первоначальный химический состав или физические свойства.

При получении моноалкилбензола образуются сточные воды, которые содержат неорганические (сульфат натрия, хлорид натрия и гидроксид алюминия) и органические (бензол, толуол и алкилбензолсульфоокислота) примеси.

При получении сульфонола на ФГУП «Бийский олеумный завод» в качестве одного из исходных компонентов используется алкилбензол, ближайшее производство которого расположено в европейской части России и поэтому не может обеспечить необходимых потребностей производителей ПАВ.

Алкилбензол получают алкилированием бензола α -олефинами $C_{12} - C_{14}$ по реакции Фриделя – Крафтса в присутствии катализатора, представляющего собой комплексное соединение хлорида алюминия, толуола и хлористого водорода.

Процесс получения алкилбензола состоит из следующих стадий:

- прием и хранение сырья;
- получение комплекса катализатора;
- алкилирование бензола α -олефинами;
- нейтрализация и очистка алкилата;
- ректификация алкилата, ректификация смеси алкилбензолов и получение товарного алкилбензола;
- азеотропная осушка отработанного бензола и возвращение его в производство.

Реакция алкилирования осуществляется в реакторе-алкиляторе в течение 30-60 минут при температуре 40-50⁰С. Процесс алкилирования считается законченным, если остаточное содержание олефинов не превышает 0,1% от загруженного количества.

После окончания реакции смесь расслаивается на два слоя: нижний слой – катализатор, содержащий некоторое количество алкилата и верхний слой – алкилат. Расслоение и отстаивание алкилата производится 2-3 часа. После отстаивания нижний слой сливается в сборник отработанного катализатора.

В алкиляторе - реакторе проводится промывка алкилата сначала 5 %-ным раствором соды (или едкого натра), затем артезианской водой. Промытый алкилат сливается в один из отстойников, а промывная вода – в отстойник отработанного катализатора.

Полученный алкилат представляет собой смесь различных компонентов: бензола, воды, моноалкилбензола (МАБ) и полиалкилбензола (ПАБ).

Выделение и получение товарной продукции производится на двух установках:

- на первой - отгонка избыточного бензола и воды в виде азеотропа;
- на второй – ректификационное разделение МАБ и ПАБ.

Для уменьшения количества сточных вод и выделения дополнительного количества исходного сырья и товарных продуктов необходимо изучить физико-химические свойства веществ, присутствующих в сточных водах и их взаимодействие с водой. В литературных источниках были найдены данные по растворимости бензола и толуола в воде, свойства азеотропных смесей бензол-вода и толуол-вода.

Наличие в воде одновременно органических и неорганических примесей значительно усложняет процесс очистки воды. Прежде всего, необходимо будет удалить неорганические соединения, для чего может быть использована флокуляция, сорбция или термические методы. Удаление органических примесей усложняется наличием вышеупомянутых азеотропных смесей. Разделение последних возможно с помощью ректификации и расслаивания, так как азеотропы гетерогенны. Поэтому на первом этапе исследований проводилось прогнозирование равновесия жидкость-пар в системе бензол-вода с целью дальнейшего определения параметров бинарного взаимодействия с помощью уравнений Вильсона и NRTL, которые могут быть положены в основу расчета процесса ректификации.

Полученные результаты позволяют сделать вывод о том, что применение специальных методов ректификации для очистки сточных вод производства МАБ позволяет в значительной степени снизить загрязненность воды органическими веществами.

ПРИМЕНЕНИЕ ВОЛОКНИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ОЧИСТКИ ВОДЫ ОТ НЕФТЕПРОДУКТОВ

Елисеев М.Ю., Кондратюк Е.В. – студенты гр. ООС-91
И. А. Лебедев - научный руководитель

Рациональное использование водных ресурсов, охрана их от загрязнения и истощения, глубокая очистка загрязнённых вод с последующим применением в технологическом водоснабжении, сокращение или прекращение сброса промышленных сточных вод в естественные водоёмы в настоящее время приобретают всё большее значение. Это связано с резким ухудшением качества природных вод и увеличением затрат на водоподготовку. В связи с этим, наряду с разработкой современных технологий и сооружений для подготовки воды, важно использование новых более эффективных и недорогих материалов для очистки воды. Высокая эффективность этих материалов позволяет возвращать в технологический процесс отработанную воду, с целью снижения удельного расхода свежей воды.

Фильтрация является одним из основных гидромеханических методов водоподготовки. Оно применяется, как правило, на завершающей ступени водоочистки. Наибольшее значение приобрели фильтры, использующие нетрадиционные материалы - полимерные, волокнистые, зернистые, изготовленные из отходов производства. Для получения фильтровальных материалов используют, например, отходы термопластов, целлюлозы, текстильных материалов, стеклокремнизита, полимерных волокон и др. Стоимость таких фильтровальных материалов обычно на порядок ниже стоимости сравнимых с ними по эффективности, полученных на основе керамики и цветных металлов. Они могут применяться в виде порошков и волокон. Многие из них обладают не только фильтровальными, но сорбционными и ионообменными свойствами, позволяя извлекать из очищаемой воды не только гетерогенные примеси, но и растворённые в воде молекулы и ионы. Особенно перспективными для этих целей выглядят волокнистые материалы.

Целью настоящей исследовательской работы является проверка возможности использования некоторых фильтровальных материалов, служащих для очистки воды.

Волокно, полученное из расплава горных пород (базальта) на одном из барнаульских заводов, является перспективным фильтровальным материалом для очистки воды. Оно не гниёт, не выделяет токсичных веществ в воздушной и водной среде, негорюче, невзрывоопасно, не образует вредных соединений с другими веществами, имеет неограниченный срок годности. Средний диаметр волокна 6-8 мкм, плотность 25 кг/м³, теплопроводность 0,042 Вт/(мК). В зависимости от способа получения бывает промасленным и воздушным.

Наряду с вышеуказанным волокном исследуется фильтровальный материал “Ирвелен”, изготовленный научно-производственным предприятием “Руно” (г. Томск). Материал волокнистый синтетический, изготовленный на основе полипропилена или полиэтилентерефталата. Средний диаметр волокна не более 250 мкм, плотность при укладке 110-180 кг/м³.

Нами изучалась возможность очистки от нефтепродуктов путём фильтрации проб воды (модельных смесей) через слой указанных выше минеральных волокон. Навеска волокна массой 1 грамм помещалась в колонку, через которую пропускается 3 л модельной смеси с отбором проб через определённые промежутки времени.

Анализ воды на содержание нефтепродуктов осуществлялся гравиметрическим методом. Отобранные пробы подвергались экстрагированию содержащегося в воде масла хлороформом двумя вытяжками по 25 мл хлороформа в течение 15 минут. Вытяжки помещались в одну колбу и производилось отделение масла от хлороформа путём простой перегонки. Определённое остаточное количество хлороформа после перегонки из колбы переливалось в бюкс и далее происходит завершающее улетучивание хлороформа при комнатной температуре, с целью предотвращения потерь масла при перегонке. После полного удаления хлороформа взвешивался бюкс, и вычислялось содержание масла в пробе.

Полученные предварительные результаты показали достаточно высокую эффективность очистки воды от нефтепродуктов, как минеральных волокон, так и синтетического, изготовленного на основе полимерных материалов.

ОЧИСТКА СТОЧНЫХ ВОД С ПРИМЕНЕНИЕМ АКТИВИРОВАННЫХ УГЛЕЙ

Кривошеев П.А., Лавриненко С.С. – студенты гр. ООС-81
Комарова Л.Ф. – научный руководитель

Низшие спирты находят широкое применение в промышленности, попадая при этом в сточные воды. Бутиловый, изобутиловый, третбутиловый, изопропиловый спирты загрязняют сточные воды лакокрасочной промышленности, этиловый и бутиловый спирты – в производстве собственно спиртов, фенилсилоксанов, производстве кино- и фотопленки, получении аскорбиновой кислоты и других областях органического синтеза и пищевой промышленности.

В ходе основных технологических процессов спирты образуют смеси с водой, вследствие чего невозможно организовать сброс или оборотное водоснабжение предприятия без предварительной очистки этой воды.

При помощи традиционных методов таких как экстракция, специальные методы ректификации (азеотропной, солевой и др.), как правило, очищаются водные растворы, содержащие большие количества спиртов, а очистка не бывает полной. Поэтому приходится прибегать к методам доочистки, одним из которых является адсорбция.

Широкое внедрение адсорбции в производство часто затруднено высокой стоимостью адсорбента. Поэтому рационально использовать адсорбенты, изготовленные из отходов производства, такие как Кабардино-Балкарский и Березовый угли, полученные ОАО "АНИТИМ".

Активные угли должны обладать определенными свойствами: слабо взаимодействовать с молекулами воды и хорошо с – органическими веществами, быть относительно крупнопористыми, чтобы их поверхность была доступна для больших и сложных органических молекул

Нами определялись оптимальные условия процесса проведения очистки загрязненных вод, разрабатывалась методика регенерации активированных углей В качестве исследуемого вещества выбран бутиловый спирт.

В лабораторных условиях сорбция активным углем проводилась в статических и динамических условиях. По результатам экспериментов были построены изотермы адсорбции, найдены закономерности кинетики сорбции в динамических условиях, определена зависимость эффекта очистки от скорости и фракционного состава, изучено гидравлическое сопротивление различных фракций активированного угля и подобран наиболее эффективный метод регенерации.

Исследования показали преимущества Березового активированного угля над Кабардино-Балкарским. Он обладает большей сорбционной емкостью и имеет более развитую пористую поверхность. Наиболее эффективно использовать для доочистки загрязненных вод фракцию $d_3 = 1.5-3$ мм Березового активированного угля со скоростью фильтрования 1 м/ч. Наилучший эффект регенерации достигается прокаливанием углей при температуре 200 С⁰ с отводом и конденсацией паров воды и спирта.

ИССЛЕДОВАНИЕ НОВЫХ АДСОРБЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

Кривошеев П.А., Лавриненко С.С. – студенты гр. ООС-81
Комарова Л.Ф. – научный руководитель

Получение новых адсорбционных материалов в особенности из отходов производства более дешевых и не менее эффективных, чем традиционные играет большую роль в практике водоочистки. В данной работе предполагалось исследовать новые адсорбционные материалы, определить основные характеристики: насыпную плотность, фракционный состав, влажность, сорбционную емкость.

В качестве сорбентов предполагалось использовать два вида активного угля, Березового и Кабардино-Балкарского, которые были получены из отходов деревообрабатывающего производства и предоставлены нам ОАО "АНИТИМ". Если широкое применение адсорбции в производство часто затрудняется высокой стоимостью адсорбента, то применение таких углей существенно увеличит область применения процесса адсорбционной очистки и сделает его существенно дешевле.

Нами были изучены свойства двух углей, которые приведены в таблице 1.

Таблица 1 - Основные свойства Березового и Кабардино-Балкарского активированного угля

Свойства угля	Размерность	Уголь	
		Березовый	Кабардино-Балкарский
Насыпная плотность	кг/м ³	224,48	232,87
Истинная плотность	кг/м ³	428,91	450,61
Влажность	%масс.	1,97	4,68
Суммарный объем пор по воде	мл/г угля	4,42	4,11
Суммарный объем пор по ацетону	мл/г угля	2,18	1,64
pH	-	9,86	9,83
Суммарная сорбционная емкость по йоду	г I ₂ /г угля	8,67	5,71
Зольность углей	%	3,40	2,15

Приведенные основные свойства сорбентов говорят о преимуществах Березового угля. Он имеет меньшую влажность, больший объем пор, большее значение сорбционной емкости по йоду.

Березовый уголь был рассортирован по фракциям, содержание каждой из них и гидравлическое сопротивление приведены в таблице 2.

Таблица 2 – Фракционный состав Березового угля

Размер фракции, мм	<1,5	1,5-3	3-6	>6
Содержание фракции, %	10,66	32,28	45,43	11,63
Гидравлическое сопротивление слоя (H=50см), при расходе 1 м ³ /ч, Па	5700	400	62	23

Нами были проведены исследования статической емкости углей по отношению к низшим спиртам (этиловый, изопропиловый, бутиловый, изобутиловый и третбутиловый), которые показали, что практически для всех спиртов сорбционная емкость Березового угля выше, чем Кабардино-Балкарского. Особенно заметными становятся преимущества Березового угля при повышении концентрации спиртов.

НОРМИРОВАНИЕ ВОЗДЕЙСТВИЯ НА ВОЗДУШНЫЙ БАСЕЙН В НАСЕЛЕННЫХ ПУНКТАХ

Третьякова В.Л. - студентка гр. ООС-81
Кормина Л.А. - научный руководитель

Качество окружающей природной среды в населенных пунктах, прежде всего, атмосферного воздуха, во многом определяет условия жизни и состояние здоровья населения.

Одним из наиболее эффективных и реальных путей управления качеством воздушного бассейна, а также принятия технических решений по их улучшению является нормирование и государственный контроль за соблюдением установленных нормативов предельно-допустимых выбросов в атмосферу (ПДВ).

Основными источниками загрязнения населенных пунктов являются промышленные предприятия, теплоэлектростанции, котельные, автомобильный транспорт и др.

Завод асбесто-технических изделий «БЗ АТИ» является одним из крупных нефтехимических предприятий г. Барнаула, оказывающий существенный вклад в загрязнение воздушного бассейна города. Предприятие производит такие изделия, как паронит, различные асбестовые ткани и набивки, формовочные изделия и пр. Источником теплоснабжения предприятия является собственная котельная на газообразном топливе, ввод которой осуществлен в 2002 г.

Определение значений ПДВ основано на расчете рассеивания выбросов и определении максимальных приземных концентраций загрязняющих веществ в соответствии с утвержденными нормативными документами. Теоретической основой расчета ПДВ по данной методике является решение дифференциального уравнения атмосферной турбулентной диффузии примеси, в результате которого определяется поле приземных концентраций, создаваемое источниками выбросов.

Первым этапом установления нормативов предельно-допустимых выбросов вредных веществ в атмосферу является инвентаризация источников выбросов, включающая сбор и обработку исходных данных, расчеты валовых и максимально-разовых выбросов.

При проведении инвентаризации необходимо выявить все источники выделений и их выбросов в атмосферу, а также определить их основные параметры: высоту, диаметр, объемный расход газовой смеси, скорость истечения из устья источника, температуру и местоположение в заводской и городской системах координат, определяющие условия рассеивания выбросов в атмосферу.

При инвентаризации источников «БЗ АТИ» было выявлено более 100 источников выбросов, откуда в атмосферу выделялось около 40 различных загрязняющих примесей, основными из которых являются: асбестосодержащая и древесная пыль, соединения свинца, пары бензина-нефраса, бензол, ацетон, углеводороды, оксиды серы и углерода, дивинил, фенол, циклогексан, акрилонитрил и пр. Выделяющиеся взвешенные и газообразные вещества системами общеобменной и местной вентиляции выбрасываются в атмосферу. Целый ряд участков и цехов оборудованы системами очистки от выделяющихся пылей (рукавные фильтры в подготовительном цехе и текстильном производстве, циклоны типа СИОТ и фильтры в цехе формовочных изделий). Производство паронита оснащено рекуперационной установкой для улавливания паров бензина-нефраса с помощью угле-адсорбционного метода.

При установлении ПДВ необходимо учитывать физико-географические и климатические условия местности, ее рельеф, фоновое загрязнение атмосферы, взаимное расположение предприятий и жилой застройки и пр.

В случае превышения концентраций загрязняющих примесей по сравнению с действующими санитарными нормами разрабатываются атмосфероохранные мероприятия, направленные на уменьшение антропогенного воздействия.

Анализ результатов проведенных расчетов рассеивания на существующее положение показал, что уровень загрязнения атмосферы от выбросов предприятия в ближайших жилых массивах превышает установленный вклад в загрязнение окружающей среды по ряду примесей: фенолу, бензину-нефрасу, соединениям свинца, древесной пыли. В связи с этим в проекте нормативов ПДВ предложен ряд атмосфероохранных мероприятий: реконструкция участка рекуперации бензина-нефраса; строительство фенолобезвреживающей установки в производстве паронита, установка масляного фильтра для улавливания пыли свинцового глета в текстильном цехе и другие.

Реализация данных мероприятий позволит снизить максимальные концентрации вредных веществ в приземном слое атмосферы до нормативных показателей.

Решение проблемы нормирования и контроля за соблюдением установленных нормативов ПДВ позволит улучшить санитарно-эпидемиологическую обстановку в населенных пунктах.

ИЗУЧЕНИЕ СОРБЦИОННОЙ ЕМКОСТИ КАТИОНИТОВ ДЛЯ ВЫДЕЛЕНИЯ АНИЛИНА ИЗ ПРОМЫШЛЕННЫХ СТОЧНЫХ ВОД

Корнева О.В., Морозова Е.В. – студенты гр. ООС-81

Полетаева М.А. – аспирант

Комарова Л.Ф. – научный руководитель

Загрязнение окружающей среды требует решительных мер для борьбы с вредным воздействием производственных отходов.

К наиболее токсичным компонентам в сточных водах предприятий органического синтеза относятся различные азотсодержащие примеси прежде всего амины.

Сточные воды большинства химических предприятий характеризуются высокими концентрациями загрязняющих примесей, сильными колебаниями состава во времени, а также наличием различных аминосоединений, не подвергающихся биохимическому распаду. В районе выпусков и сбросов сточных вод в водоемы нарушается гидрохимический режим, увеличивается количество микроорганизмов и уменьшается число видов фитопланктона и бентоса.

Одними из наиболее опасных загрязнителей окружающей среды, являются ароматические соединения. Для большинства аминосоединений установлена предельно допустимая концентрация в воде на уровне десятых и сотых долей мг/л. Многие ароматические аминосоединения являются метгемоглобинообразователями, судорожными ядами, вызывают гемолиз, некоторые поражают нервную систему, печень, селезенку. Кроме токсического действия, многие ароматические амины обладают канцерогенными свойствами и способны вызывать мутагенные изменения у речных животных.

Вышеперечисленные факторы свидетельствуют о необходимости очистки сточных вод от аминосоединений. Однако для большинства аминосоединений, особенно ароматического ряда, наиболее распространенный биологический метод очистки не может быть рекомендован ввиду их высокой токсичности для микроорганизмов активного ила. Поэтому, перед сбросом биологически "жестких" аминосоединений на БОС они должны быть очищены на локальных очистных установках.

В настоящее время разработаны многочисленные методы очистки сточных вод от аминов, однако наиболее предпочтительным является метод ионообменной сорбции, позволяющей практически полностью очистить сточные воды. Наибольшей емкостью по аминосоединениям обладают сильнокислотные катиониты в Н-форме.

В задачах охраны окружающей среды представляет интерес применение поликонденсационного сильнокислотного бифункционального катионита КУ-1 для очистки хозяйственно – бытовых сточных вод, денатурированных вод и сточных вод органических производств. Катионит КУ-2-8 – сильнокислотный сополимеризационный, практически не отравляется органическими соединениями, присутствующими в очищаемой воде, легко регенерируется. КУ-23 – сильнокислотный сульфокатионит макропористой структуры. Обладает всеми перечисленными характеристиками катионита КУ-2-8, при этом его макропористая структура обеспечивает улучшенные кинетические свойства, повышенную осмотическую стабильность, обратимость и высокую скорость обмена крупных органических катионов. Одним из важнейших преимуществ смол макропористой структуры является их устойчивость к отравлению органическими веществами с большой молекулярной массой.

При производстве диафена ФП образуются сточные воды содержащие в себе исходные, промежуточные и конечные продукты синтеза, а также растворители, используемые для промывки оборудования. Из всех присутствующих в сточных водах соединений наиболее опасным является анилин. Основная его масса попадает в сточные воды с первой стадии процесса получения диафена. Концентрация анилина в стоке, образующемся на этой стадии, составляет 1000 мг/л.

Нами были исследованы кинетические и динамические закономерности сорбции, а также статическая емкость катионитов. В качестве сорбентов изучали катиониты КУ-1, КУ-2-8 и КУ-23.

Аппаратурное оформление процесса сорбции в значительной степени определяется закономерностью протекания процесса во времени, т.е. кинетикой сорбции. Исследования кинетических свойств катионитов проводились при различных концентрациях анилина в статических условиях. Зависимость, полученная путем определения остаточной концентрации анилина в растворе при перемешивании определенной порции раствора с известной массой катионита через заданные промежутки времени, характеризует сорбцию вещества как функцию от времени. Полученные данные показали, что с увеличением времени контакта раствора с катионитом увеличивается сорбционная емкость последних. При этом время контакта раствора с катионитом, необходимое для достижения сорбционного равновесия, варьируется от 30 минут в области малых концентраций до 60 минут в области высоких концентраций.

Основные сведения о сорбционных свойствах материала и характере сорбции на нем получают из изотерм сорбции, характеризующих зависимость сорбционной емкости от равновесной концентрации. При исследовании полной сорбционной ёмкости катионитов определялась равновесная сорбционная способность при постоянной температуре как функция равновесной концентрации (изотерма сорбции). Анализ полученной зависимости показал, что сорбционная способность катионитов возрастает в ряду КУ-1<КУ-2-8<КУ-23. Для полной характеристики сорбентов изотермы сорбции обработаны в линейных координатах уравнений Ленгмюра и Дубинина-Радушкевича, получены основные параметры исследуемых катионитов.

Изучение динамики сорбции позволяет найти основные расчетные параметры систем сорбционной очистки воды: эффективность, длину зоны массопередачи и скорость ее движения, время работы сорбента. Исследования динамики сорбции анилина на катионитах проводили путём определения зависимости времени защитного действия слоя от его высоты. Раствор с концентрацией анилина 1000 мг/л фильтровали со скоростью от 4 до 15 м/ч, через неподвижный слой катионитов КУ-1, КУ-2-8 и КУ-23 до достижения динамической обменной емкости и до полной отработки катионита, высоту слоя варьировали от 6 до 10 см, диаметр колонки 10 мм. Концентрация анилина на выходе из колонки определялась через равные промежутки времени.

Выявлено, что при одинаковой высоте слоя катионита и скорости пропускания раствора объем раствора очищаемого до заданной концентрации анилина и время защитного действия слоя у катионита КУ-1 в два раза меньше, чем у катионитов КУ-2-8 и КУ-23. При этом значительных отличий в свойствах катионитов КУ-2-8 и КУ-23 не обнаружено. Это связано, в первую очередь с природой катионитов и условиями проведения эксперимента, который осуществляли на модельных растворах анилина.

При пробном изучении свойств катионитов КУ-2-8 и КУ-23 в динамических условиях на реальном стоке было обнаружено, что макропористая структура катионита КУ-23 обеспечивает лучшее качество очистки воды, чем катионит КУ-2-8.

МЕМБРАННЫЕ МЕТОДЫ РАЗДЕЛЕНИЯ СМЕСЕЙ И ИХ АППАРАТУРНОЕ ОФОРМЛЕНИЕ

Сомин В.А., Бондарева Н.С. – студенты гр. ООС – 02
Шашков Ю.И. – научный руководитель

Процессы разделения жидких и газообразных гомогенных смесей являются неотъемлемой частью многих технологических процессов в химической промышленности. Для реализации этих процессов применяют такие традиционные способы, как абсорбцию, перегонку и ректификацию, экстракцию, адсорбцию и другие. Одними из наиболее современных способов разделения являются мембранные методы с использованием полупроницаемых перего-

родок. Сочетание мембранных методов разделения с традиционными позволяет создать принципиально новые, малоэнергоёмкие и экологически чистые технологические процессы. Особый интерес мембранные методы разделения представляют в области охраны окружающей среды и, в частности, в технологии очистки производственных сточных вод. Для этого используются следующие мембранные методы: микрофильтрация, ультрафильтрация, обратный осмос, испарение через мембрану, диализ, электродиализ. Наилучшие результаты при очистке сточных вод дали обратный осмос, ультрафильтрация и электродиализ.

Обратный осмос и ультрафильтрация наиболее эффективны при локальной очистке сравнительно небольших количеств сточных вод. Обратный осмос широко используется для обессоливания воды в системах водоподготовки ТЭЦ, а также в производстве полупроводников, лекарственных препаратов и др.

Эффективность процесса зависит от свойств применяемых мембран. Они должны обладать высокой разделяющей способностью, большой удельной производительностью, устойчивостью к действию среды, постоянством характеристик в процессе эксплуатации, приемлемой механической прочностью и невысокой стоимостью.

Промышленные аппараты для мембранных процессов должны отвечать ряду требований: иметь большую поверхность мембран в единице объема аппарата; быть доступными для сборки; жидкость при движении по аппарату должна иметь скорость, способствующую снижению негативного влияния концентрационной поляризации при допустимом гидравлическом сопротивлении. При создании мембранных аппаратов необходимо учитывать работу этих аппаратов при повышенном давлении. По способу укладки мембран аппараты делятся на четыре основных типа:

- 1) типа фильтр-пресс с плоскопараллельными фильтрующими элементами;
- 2) с трубчатыми фильтрующими элементами;
- 3) с рулонными элементами;
- 4) с мембранами в виде полых волокон.

Все установки обратного осмоса требуют предварительной очистки исходных сточных вод от взвешенных частиц, необходимо также предварительное снижение цветности, щелочности и жесткости.

Для очистки мембран применяют промывку пульсирующим потоком чистой воды, растворами некоторых реагентов, ультразвуковую обработку.

ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССА СУШКИ ПРИ РАЗРАБОТКЕ ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ ДИЕТИЧЕСКОГО ВИТАМИНИЗИРОВАННОГО ПРОДУКТА

Голицина Т.Е., Напилкова А.А. – студенты гр. ООС – 81
Сартакова О.Ю., Лебедев И.А. – научные руководители

Целью настоящей работы являлось изучение процесса сушки гранул, полученных из гидролизата ржаной обдирной муки. Гидролизат представляет собой суспензию с большим содержанием глюкозы (22%), насыщенную витаминами. Были проведены экспериментальные исследования процесса сушки гранулированного продукта различными способами: кондуктивным (контактным), конвективным, а также ИК – лучами. Каждый из выше перечисленных способов обладает рядом достоинств и недостатков. В нашем случае предпочтительнее оказалась конвективная сушка во взвешенном слое материала.

Очевидными достоинствами сушки в кипящем слое являются активное перемешивание частиц, высокоразвитая поверхность соприкосновения материала с сушильным агентом. Отмеченное приводит к равномерному нагреву материала и срыву пограничного слоя влаги, что позволяет применять более высокие температуры, чем при работе в неподвижном слое. В результате значительно сокращается время сушки, уменьшается воздействие теплоты на продукт, лучше сохраняются его свойства.

Так как стадия сушки сама по себе является энергоемкой, то необходимо оптимизировать параметры процесса. Экспериментально изучаются следующие зависимости:

- влагосодержания высушиваемого материала от температуры сушильного агента во времени;
- влагосодержания высушиваемого материала от скорости движения сушильного агента внутри аппарата;
- высоты и сопротивления псевдооживленного слоя от скорости сушильного агента.

Оптимизация технологических параметров позволит выбрать наиболее предпочтительный режим работы установки и рассчитать его технико-экономические показатели.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ИОНОВ МЕТАЛЛОВ НА КАТАЛИТИЧЕСКУЮ АКТИВНОСТЬ ФЕРМЕНТА АМИЛАЗЫ

Голицина Т.Е., Напилкова А.А – студенты гр. ООС – 81
Сартакова О.Ю., Напилкова О.А – научные руководители

Активность большинства ферментов зависит от присутствия в реакционной среде различных веществ. Вещества, которые повышают каталитическую активность ферментов, называют активаторами. Часто сокаталитическим действием обладают ионы металлов: Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} . Усиление действия ферментов осуществляется одним или несколькими перечисленными ионами. Эту же функцию могут осуществлять ионы йода, брома и хлора.

Целью настоящей работы являлось исследование каталитического действия ионов металлов на активность фермента амилазы в процессе гидролиза крахмала ржаной обдирной муки.

В ходе экспериментальных работ была изучена динамика процесса ферментативного гидролиза крахмала в присутствии водных растворов солей MgCl_2 , KCl и NaCl . Анализ полученных результатов показал, что степень конверсии крахмала при наличии в воде данных солей возрастает, по сравнению со степенью конверсии в дистиллированной воде. Причем, степень превращения крахмала в присутствии солей магния выше, чем в присутствии солей калия и натрия, поэтому можно предположить, что влияние ионов металлов на активность фермента возрастает с увеличением электродного потенциала. Однако данный вывод требует более глубокого изучения.

Также был проведен эксперимент с использованием водопроводной воды. Сравнительный анализ результатов показал, что содержащиеся в этой воде ионы различных металлов способны увеличить степень конверсии крахмала на 20% по сравнению со степенью превращения в дистиллированной воде.

Таким образом, можно сделать вывод, что использование водопроводной воды в процессе ферментативного гидролиза является предпочтительнее, потому что наряду с увеличением активности фермента и ускорением процесса, ее использование более экономически выгодно, так как отсутствует необходимость предварительной обработки воды.

ВЛИЯНИЕ pH СРЕДЫ И ТЕМПЕРАТУРЫ НА ПРОВЕДЕНИЕ ФЕРМЕНТАТИВНОГО ГИДРОЛИЗА КРАХМАЛА РЖАНОЙ ОБДИРНОЙ МУКИ

Агалаков А.П., Веселков С.Ю. – студенты гр. ООС – 81
Сартакова О.Ю., Курочкин Э.С. – научные руководители

В настоящее время биотехнологические процессы переработки с/х сырья успешно конкурируют с реагентными методами, являясь более экономичными. В настоящей работе был исследован процесс ферментативного гидролиза ржаной обдирной муки в присутствии амилазного фермента – глюкавамарина ГХ – 20.

Главной задачей при гидролизе крахмала является повышение степени его конверсии. Она зависит от активности фермента, которая, в свою очередь, зависит от pH среды и температуры.

Влияние pH среды на действие фермента основано на том, что происходит изменение заряда амфотерного белка, вызывающего иногда существенное изменение конформации полипептидной цепи. Для каждого фермента известен оптимум pH, при котором его каталитическое действие максимально.

Оптимальное значение pH для действия амилазных ферментов варьируется от 4.0 до 4.6. При отклонении pH в ту или иную сторону амилаза теряет свою активность и при pH менее 2.3 и более 9.7 прекращает свое действие. Кислотность затора при нормальном сырье составляет от 4.9 до 5.6. Следовательно, естественная кислотность несколько ниже оптимальной, но обычно при такой кислотности и проводят процесс осахаривания.

Известно, что повышение температуры на 10 °С увеличивает скорость реакции в 2 - 3 раза (правило Вант - Гоффа). Однако это ускорение реакции наблюдается в строго ограниченных пределах, поскольку многие ферменты уже при температуре от 40 до 50°С необратимо повреждаются (денатурируют) и лишь немногие еще активны при температурах выше 60 °С. При температурном оптимуме фермента ускоряющее реакцию и инактивирующее действие уравновешены. Денатурация ферментов при нагревании в большинстве случаев необратима.

В этой связи в экспериментальной части работы были установлены зависимости степени конверсии крахмала ржаной обдирной муки в присутствии амилазного фермента глюкавамарина ГХ – 20 от температуры и pH среды. Определена оптимальная доза фермента.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ГРАНУЛИРОВАНИЯ И СУШКИ ГИДРОЛИЗАТА РЖАНОЙ МУКИ

Агалаков А.П., Веселков С.Ю. – студенты гр. ООС – 81
Сартакова О.Ю., Лебедев И.А. – научные руководители

Известна технология ферментативного гидролиза крахмала ржаной обдирной муки с получением осахаренного гидролизата, который может быть использован для получения гранулированного витаминизированного продукта. Важной задачей является выбор способа сушки гидролизата. Проблема связана с тем, что гидролизат является термолабильным материалом, поэтому сушку необходимо проводить в “мягких” условиях.

В лабораторных условиях были проведены исследования различных вариантов сушки: конвективной, контактной и инфракрасной.

Анализ инфракрасной сушки показал, что она неприемлема из – за высокого расхода электроэнергии, неравномерности сушки и сложности регулирования температуры процесса.

От применения контактной сушки также пришлось отказаться из – за возможности локального перегрева высушиваемого материала.

Наиболее приемлемым методом для получения продукта является конвективная сушка. Она имеет следующие преимущества по сравнению с указанными выше: возможность интен-

сификации сушки за счет увеличения тепломассообмена между материалом и сушильным агентом, значительно меньшая вероятность перегрева материала, что является важным условием при сушке термолабильных материалов.

В качестве наиболее оптимального варианта, сочетающего стадии гранулирования и сушки, предложено проводить ее в барабанном грануляторе – сушилке (БГС). Аппарат представляет собой обычную барабанную сушилку с периферийной подъемно – лопастной насадкой.

Анализ работы БГС показывает, что достоинствами этого метода гранулирования являются: высокая интенсивность тепломассообмена; небольшая кратность внешнего ретура; хорошее качество и узкий гранулометрический состав (80 – 90% товарной фракции) продукта; меньшее количество комков в высушенном продукте; возможность автоматизации процесса.

В результате исследований процесса грануляции были установлены зависимости фракционного состава от угла наклона и скорости вращения барабана, кроме того важной задачей эксперимента являлось установление минимального количества внешнего ретура. Установленные технологические параметры процесса позволяют оценить его экономичность.

РЕКОНСТРУКЦИЯ РАСПРЕДЕЛИТЕЛЯ ЭКСТРАКТОРА В КАПРОНОВОМ ПРОИЗВОДСТВЕ

Санкин М.В. – студент гр.МХ-81

Курочкин Э.С., Сартакова О.Ю. – научные руководители

В настоящее время все большее применение находят синтетические материалы. Снижение себестоимости продукции – одна из важнейших задач современности. Достигается это сокращением, в том числе, затрат на обслуживание оборудования, увеличением срока службы отдельных деталей, узлов.

В производстве синтетических волокон и капрона, в частности, одной из основных стадий технологического процесса является экстракция низкомолекулярных соединений из капроновой крошки.

В работе, для увеличения межремонтного цикла и сокращения расходов на ремонт предлагается реконструкция узла распределителя экстрактора Э-40 в химическом цехе на комбинате химволокна г. Барнаула.

При работе распределителя поверхность бронзового диска с течением времени изнашивается. С уменьшением толщины диска до минимально допустимого значения необходима замена изношенного диска на новый. Предлагается на изношенный диск, не удаляя его, установить новый, изготовленный из капролона с последующей притиркой поверхностей. По износостойкости капролон не уступает бронзе, по стоимости – дешевле, легко обрабатывается и в несколько раз легче бронзы. Капролон более устойчив к компоненту рабочей среды – лактамной воде – при температуре до 140°, превышающей регламентированную 110°. Такая реконструкция позволяет уменьшить нагрузку на вал и бронзовые втулки подшипника распределителя. Одновременно предлагается заменить бронзовые втулки вала распределителя на стальные из стали 40Х с обработкой поверхности по технологии, разработанной АНИТИМ. Технология состоит в термодиффузионном упрочнении стальной детали с одновременной антикоррозионной защитой поверхности изделия оксикарбонитрацией. Детали, обработанные таким методом, не уступают бронзовым по коррозионной стойкости, коэффициенту трения, способности противостоять заклиниванию и задирам, а по износостойкости и прочностным характеристикам значительно превосходят их. Стоимость обработки составляет 10-20 % от стоимости детали.

Имеются недостатки в конструкции концевого выключателя распределителя управляющего работой реле времени.

Длительная эксплуатация приводит к износу поверхности рычага и ролика концевого выключателя. Предлагается заменить датчик контактного типа на бесконтактный электромагнитный, срок службы которого практически неограничен.

РЕКОНСТРУКЦИЯ УЗЛА ДОЗАТОРА СУШКИ КАПРОЛАКТАМОВОЙ КРОШКИ

Машурин Д.Ю. – студент гр.МХ-81
Куручкин Э.С., Сартакова О.Ю., Лебедев И.А. – научные руководители

Синтетические волокна широко применяются в различных отраслях народного хозяйства – изготовления кордной ткани для армирования покрышек пневматических шин, ткани для конвейерных лент и плоских приводных ремней, нитей, шнуров, канатов и др.

Исходным сырьем является капролактама в виде полипропиленового гранулята или расплава. Одной из основных стадий капронового производства является сушка гранулированного капролактама.

В работе предлагается реконструкция узла привода дозатора гранулированного капролактама сушилки СНД-40 комбината химволокна г. Барнаула с целью изменения передаточного числа шестерен в редукторной приставке вариатора. В частности, пара шестерен с числом зубьев 34 и 68 заменяется соответственно на шестерни с числом зубьев 40 и 60. Это позволит вывести положение цепи на дисках вариатора в оптимальное среднее положение по диаметру, что обеспечит минимальный износ деталей вариатора – цепи и дисков. Одновременно, при реконструкции предлагается шестерни изготовить из более прочной стали 20Х, а поверхность зубьев подвергается термообработке с цементацией на глубину 0,6-0,9 мм с последующей закалкой в масле до твердости по HRC=52-55. Цементация поверхностного слоя зубьев позволяет с повышением твердости зуба оставлять пластичной их сердцевину, что исключает поломку зубьев. Длительность процесса цементации определяется заданной глубиной и составляет для указанного значения 7-8,5 часов.

Предлагается также заменить бронзовые вкладыши подшипников скольжения на капроновые на выходном валу вариатора. Такая замена обеспечит работу узла без смазки, что облегчит обслуживание и обеспечит долговечность конструкции.

На тяге шатуна, аналогично, бронзовые втулки заменяются на капроновые. Длина их при этом увеличивается с 26 до 40 мм. Это позволяет увеличить производительность сушилки с 40 до 45 т/сутки за счет большей длины всей тяги и числа качаний полок дозатора.

ИССЛЕДОВАНИЯ ПО СОЗДАНИЮ РЕСУРСОСБЕРЕГАЮЩЕЙ ЭКОЛОГИЧЕСКИ ЧИСТОЙ ТЕХНОЛОГИИ В ПРОИЗВОДСТВЕ БЕНЗОЙНОЙ КИСЛОТЫ

Косяченко И.В. – студент гр. ООС-81,
Горелова О.М.- научный руководитель

Бензойная кислота (БК) широко используется в пищевой, фармацевтической, химической промышленности, пользуется повышенным спросом, что обусловило создание ее производства на ОАО «Алтайхимпром» в г.Яровое.

Традиционно используемая технология производства БК не является безотходной, негативно воздействует на окружающую среду, поэтому при адаптации ее на вновь создаваемом производстве необходимо решать вопросы экологии и ресурсосбережения.

Получают продукт путем жидкофазного каталитического окисления толуола кислородом воздуха. Оксидат содержит также толуол, бензальдегид, дифенил и бензилбензоат.

Основное количество отходов в данном производстве образуется на стадии разделения реакционной смеси – оксидата. Так как выделение целевого компонента производится в основном на ректификационных установках, необходимо изучить и оптимизировать процесс ректификации.

Значительное количество БК теряется при выделении ее из оксидата из-за наличия азеотропной смеси с минимумом температуры кипения БК-дифенил (Д) Решить эту проблему можно путем использования специальных методов ректификации.

В данной работе предлагается использовать азеотропную ректификацию с разделяющим агентом – этиленгликолем (ЭГ). Разделение оксидата реализуется в комплексе двух колонн непрерывного действия.

Разделяющий агент подается в первую колонну и позволяет выделять дифенил в дистиллат в составе азеотропной смеси ЭГ-Д совместно с сырьевыми компонентами – толуолом и бензальдегидом. На второй колонне из БК удаляются высококипящие примеси. В схеме предусматривается узел выделения непрореагировавших сырьевых компонентов и регенерации разделяющего агента, состоящий из колонны периодического действия, где толуол и бензальдегид отделяются от азеотропной фракции, и сепаратора для разделения смеси ЭГ и Д на индивидуальные компоненты в виду их ограниченной растворимости друг в друге.

Использование азеотропного разделяющего агента позволит снизить расходные коэффициенты сырья, получить дополнительный товарный продукт – дифенил.

ИЗУЧЕНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ РЕКТИФИКАЦИОННОЙ КОЛОННЫ СО СРЕДНИМ РЕЗЕРВУАРОМ ДЛЯ ВЫДЕЛЕНИЯ БЕНЗОЙНОЙ КИСЛОТЫ ИЗ РЕАКЦИОННОЙ СМЕСИ

Щербакова Л.Ю. – студент гр. ООС-81
Горелова О.М.- научный руководитель

Бензойная кислота образуется при окислении толуола кислородом воздуха, в результате чего получается смесь - оксидат - состоящая из непрореагировавшего сырья – толуола, бензальдегида, целевого компонента – бензойной кислоты (БК), бензилбензоата, компонентов катализатора, осмолов. БК является среднекипящим компонентом данной смеси.

Для концентрирования и выделения среднекипящих компонентов из смеси, специально разработали ректификационную колонну со средним резервуаром (СР). Этот аппарат удачно сочетает преимущества установок периодического и непрерывного действия.

Колонна состоит из верхней и нижней ректифицирующих секций, между которыми находятся: емкость – СР и ребойлер. При выходе колонны на рабочий режим загрузка колонны перемещается в средний резервуар, после чего возможен одновременный отбор дистиллята, кубового продукта и, если это необходимо, смеси из СР. Еще одним преимуществом данного аппарата является возможность отбора кубового остатка и дистиллята в количестве менее, чем 10 % от массы исходной загрузки без потери стабильности работы колонны.

Возможность разделения оксидата бензойной кислоты на колонне со средним резервуаром оценивалась в вычислительном эксперименте с использованием пакета программ НИФХИ им. Л.Я. Карпова (Москва).

Продукт синтеза загружается в куб, и колонна выходит на рабочий режим. При этом отделяются толуол и бензальдегид, за счет того, что в дефлегматоре поддерживается температура выше температуры конденсации этих компонентов и они попадут в ловушку, расположенную после дефлегматора. Далее к загрузке добавляется азеотропный разделяющий агент – этиленгликоль, и в дистиллят отбирается фракция азеотропного состава – этиленгликоль-дифенил. Одновременно из куба колонны отбирается бензилбензоат с примесью БК, а в СР концентрируется БК. После отделения примесей из СР выгружается БК.

Использование такой колонны позволяет сделать технологическую схему разделения оксидата менее громоздкой и энергоемкой.

ОЧИСТКА ГОРОДСКИХ СТОЧНЫХ ВОД ОТ БИОГЕННЫХ ЭЛЕМЕНТОВ МЕТОДОМ ФЛОКУЛЯЦИИ

Грязев В.Ю. – аспирант
Лазуткина Ю.С. - аспирант
Комарова Л.Ф. – научный руководитель

По степени воздействия на окружающую среду Барнаул находится на 37 месте, город входит в список экологически неблагополучных. Ежегодный сброс загрязненных сточных вод в реку Обь составляет 238 млн.т, из них примерно 30 млн. т. без очистки. Загрязняющие вещества могут вызвать нарушения в экосистеме водоема, что отрицательно скажется на качестве окружающей среды и на жизнедеятельности нижележащих по реке населенных пунктов. Существующие очистные сооружения в значительной мере стареют, их конструкция и технологические процессы отстают от современных требований. Замена всей технологии или полная реконструкция старой являются весьма дорогостоящими.

Выходом из сложившейся ситуации является введение в действующую систему участка реагентной очистки – флокуляции. Этот процесс получил широкое распространение в отечественной и мировой практике в связи с появлением большого количества реагентов нового поколения – высокомолекулярных синтетических флокулянтов.

Целью исследований являлось определение оптимальных доз и вида предполагаемого флокулянта с дальнейшей разработкой технологии очистки канализационных сточных вод от фосфатов, азота аммиака, солей железа, цинка и меди. Для изучения предлагались флокулянты марок DASF 066P, DASF 5560S, DASF 5885F фирмы FLUEGER.

Экспериментальные исследования проводились на реальной сточной воде, отобранной на выходе из аэротенков. В пробы добавляли определенные дозы флокулянтов, интенсивно перемешивали и отстаивали. Далее анализировали пробы на наличие фосфатов, железа, меди, цинка, азота аммиака и солей аммония по унифицированным методикам.

Дозы флокулянта варьировались в интервале от 0,05 до 5 мг/л.

Результаты исследований показали, что эффект очистки для азота аммиака и солей аммония с увеличением дозы флокулянта возрастает, дальнейшее увеличение дозы экономически нецелесообразно; для железа и фосфатов эффект очистки при минимальных дозах возрастает, а при дальнейшем увеличении количества флокулянта – снижается. Поэтому, исходя из технологических и экономических соображений (необходимости получения наибольшего эффекта очистки при наименьших затратах), установлено, что оптимальной является доза флокулянта, равная 0,5 мг/л.

Принимая во внимание необходимость комплексной очистки сточных вод при внедрении технологии, предлагается использовать флокулянт марки DASF 5560S, как дающий лучшие суммарные результаты по извлечению фосфатов, железа, меди азота аммиака и солей аммония.

СЕКЦИЯ «ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ»

О МОНИТОРИНГЕ ОЗЕРА КУЧУК

Лобанова Е.В. – студентка гр. ТНВ-91
Зацепин В.В., Пашинин Н.И. – научные руководители

Во второй половине 20 века значительно возрастает антропогенное воздействие на окружающую среду, приводящее к значительным изменениям всех элементов сложнейшей климатической системы планеты: гидросферы, атмосферы, литосферы, криосферы, биосферы. В связи с этим всё более актуальной становится проблема организации мониторинга, то есть наблюдения, оценки и прогноза изменения природной среды.

К таким региональным объектам природы относится озеро Кучук, крупнейшее в России месторождение солей, эксплуатируемое уже 40 лет. Из озера извлечено около 10 % запасов сульфата натрия, что привело к существенным изменениям этой природной равновесной системы, выразившихся в образовании на дне озера слоя покровных отложений, состоящих из тенардита, ила, галита. Возобновление извлекаемых запасов сульфата натрия происходит в результате инконгруэнтного плавления донных отложений мирабилита-стеклеца, сопровождающегося образованием тенардита. Выделение тенардита усиливается в присутствии галита, кристаллизация которого происходит при снижении уровня рапы в озере в засушливые периоды. Все это может привести к значительному снижению концентрации сульфата натрия в рапе.

Гидрохимический режим озера Кучук кроме антропогенных воздействий зависит от климата в регионе. Обработка материалов геологоразведочных работ на озере Кучук позволила установить, что в период формирования месторождения в регионе было 7 периодов засушливых лет, фиксируемых по образующимся прослоям тенардита. Первый прослой тенардита образовался через ~ 3100 лет, два следующих через ~ 2500 лет, три – через ~ 1300 лет. Особо важно подчеркнуть, что образование седьмого прослоя произошло через 360 лет, а образование восьмого прослоя должно произойти в первом десятилетии 21 века. Это все происходило под действием естественных факторов.

В современный период климат изменяется также под разнообразным воздействием антропогенных факторов, накладывающихся на естественные процессы. За последние 100 лет температура на планете повысилась на 0,6 °С и в различных регионах её изменение существенно меняется. В Барнауле последнее десятилетие оказалось самым теплым за все 160 лет наблюдений. Ожидается, что в 2004 – 2005 годы лето должно быть очень жарким, что соответствует долгосрочному прогнозу изменения влажности в 360^{ти} летнем цикле. Поэтому среднесрочный прогноз гидрохимического режима озера Кучук следует составлять с учетом изложенных фактов о потеплении климата. Следует отметить также довольно устойчивую корреляцию между количеством летних осадков и температурой: чем выше температура, тем меньше осадков. В результате в бессточном озере Кучук уменьшается приходная часть водного баланса и увеличивается расходная часть за счет более интенсивного испарения воды. Поэтому следует ожидать, что в 2003 – 2005 годах снижение уровня и уменьшения объема рапы будет аналогичным 1996 – 1999 годам, когда объем рапы уменьшился примерно до 200 млн. м³, а уровень рапы был самым низким за все годы наблюдений и в осадок перешло более 20 млн. т галита.

Учитывая изложенное, следует предусмотреть при мониторинге озера Кучук следующие работы:

1. Систематическое измерение уровня рапы в озере.
2. Определение объема рапы на основе морфометрической зависимости между уровнем, объемом рапы и площадью озера.
3. Систематический отбор проб рапы и химический анализ их.

4. Подсчет запасов солей в рапе.

5. По изменению количества хлорида натрия в рапе определяется его запас в донных отложениях.

6. Ежегодный контроль мощности и состава донных покровных отложений в августе месяце в примерно 5 фиксированных точках.

7. Изображение химического состава рапы (в индексах Йенеке) на диаграмме солевой системы.

Обобщая полученную информацию можно достаточно объективно оценивать состояние гидрохимического режима озера Кучук и не проводить дорогостоящие геологоразведочные работы.

ВЛИЯНИЕ РАЗЛИЧНЫХ ФАКТОРОВ НА АДСОРБЦИОННУЮ СПОСОБНОСТЬ ТЕРМОРАСШИРЕННОГО ГРАФИТА

Соколов А.С. – студент гр. ТНВ-82

Зубарев М.А., Ефанова Н.В. – студенты гр. ТНВ-81

Чернов М.П., Винокуров В.М. – научные руководители

Терморасширенный графит (ТРГ) является перспективным сорбентом для очистки воды и нефти и нефтепродуктов. Технология его получения включает внедрение в природный графит серной кислоты в присутствии окислителей, гидролиз с образованием так называемого окисленного графита (ОГ). Полученный ОГ подвергается термоудару, при этом происходит взрывная эвакуация продуктов разложения внедренного агента и графит приобретает новую «червеобразную» структуру увеличиваясь в объеме в десятки или сотни раз. Удельная поверхность увеличивается приблизительно в 20 раз. В настоящей работе рассматривается влияние различных технологических факторов на сорбционную активность ТРГ.

В работе использовался тигельный графит ТГ-1, имеющий зольный остаток 7%. Исходный графит очищали от зольных примесей до их содержания в графите 0,5%.

В качестве окислителей использовали растворы $K_2Cr_2O_7$; $(NH_4)_2S_2O_8$; H_2O_2 в концентрированной серной кислоте. Окисленный графит отмывали от серной кислоты до нейтральной среды и сушили при температуре выше $100^\circ C$.

Терморасширение проводили на установке непрерывного действия в интервале температур $800-1200^\circ C$. В качестве рабочего газа использовали воздух и азот. В качестве параметра, характеризующего адсорбционную способность ТРГ, использовали величину масляного числа, определяемого по адсорбции дибутилфталата. С использованием метода планирования эксперимента были определены оптимальные условия очистки графита от зольных примесей. Для каждого окислителя выбраны оптимальные условия проведения процесса, рассмотрены условия получения окисленного графита в непрерывном режиме. Предложена технологическая схема, исключая образование вредных сбросов.

Для каждого окислителя была получена зависимость адсорбционной способности от температуры. Эта зависимость не всегда имеет линейный характер.

На основании проведенных исследований был получен терморасширенный графит с адсорбционной емкостью по дибутилфталату 8000 мл на 100 г ТРГ

ВЛИЯНИЕ ДОБАВОК НА РЕАКЦИОННУЮ СПОСОБНОСТЬ КОМПОЗИТОВ КРАСНОГО ФОСФОРА

Кривобокова О.В. – студент гр.ТНВ-82
Певнева И.А. – научный руководитель

Применение красного фосфора (Рк) основано на его окислении кислородом в присутствии водяных паров. Эффективность функционирования изделий на его основе определяется возможностью направленного изменения скорости окисления, то есть знанием механизма процесса окисления. Однако в обзорной литературе не встречается описаний ни феноменологического ни тонкого механизма окисления красного фосфора.

Вероятно, это связано с невоспроизводимостью и физико-химических свойств красного фосфора, что обусловлено полидисперсностью его в рамках одной партии, а также различным типом дефектов и различными кристаллографическими модификациями. Кроме того, Рк обладает некоторыми необычными свойствами – это полупроводник с узкой запрещенной зоной 1,8-2,2 эВ, однако по величине электропроводности $10^{13} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$ он является диэлектриком, что связано с его полимерной структурой.

Исходя из изложенного, практически важная задача – увеличение гарантированных сроков хранения как собственно Рк, так и изделий на его основе. Это может быть достигнуто рядом приемов:

- 1) создание при синтезе дефектов определенного вида и концентрации;
- 2) синтез строго определенной структурной модификации красного фосфора;
- 3) введение катализирующих и ингибирующих добавок окисления Рк;
- 4) применение монодисперсной фракции Рк.

Известно, что окисление Рк протекает только во влажной среде, максимальная скорость окисления наблюдается при относительной влажности 50-60%. Это дало основание предположить, что процесс окисления носит электрохимический характер. Перенос массы и заряда осуществляется в соответствии с законами диффузии при наличии градиента электрического поля.

Следовательно, селективно влияя на перенос массы, зарядов и взаимодействие зарядов с помощью нанесения добавок каталитического или ингибирующего характера, можно изменять как скорость протекания отдельных элементарных стадий, так и скорость процесса в целом.

АНТРОПОГЕННОЕ ВОЗДЕЙСТВИЕ НА ИЗМЕНЕНИЕ СОСТОЯНИЯ ОЗЕРА КУЧУК

Леухина В.С. – студентка гр. ТНВ-91
Зацепин В.В., Пашинин Н.И. – научные руководители

Антропогенное воздействие на озеро Кучук состоит из двух составляющих. Во-первых, с 60^х годов из озера извлекается сульфат натрия геотехнологическим способом. Во-вторых, по сценариям, рассчитанным межправительственным комитетом по изменению климата (JPCC) следует, что к 2100 году средний прирост температуры составит от 2,2 °С до 4,3 °С, а максимально возможный диапазон – от 1,0 °С до 6,8 °С.

Какие изменения произойдут в озере при глобальном потеплении климата трудно предсказать. Возможно, оно будет развиваться в стадию сухого соляного озера, если большая часть рапы будет распределена между частицами твердых отложений, но эта проблема требует отдельного обсуждения. Мы рассмотрим влияние геотехнологического способа извлечения сульфата натрия на состояние озера Кучук. Разногласия в этом вопросе возникают при объяснении механизма пополнения запасов сульфата натрия в рапе. Многие исследователи и специалисты, занимающиеся изучением и эксплуатацией озера Кучук считают, что восполнение запасов сульфата натрия происходит за счет растворения мирабилита-стеклеца и рекоменду-

ют, в частности, для интенсификации этого процесса рыхлить донные отложения. Другие авторы считают, что ничего негативного в режиме озера не происходит и его существованию в качестве сырьевой базы завода, в будущем, ничего не грозит.

Мы считаем, что существующий метод добычи сульфата натрия из рапы озера влияет на изменение его состояния. Извлекаемые из рапы запасы сульфата натрия, по нашему мнению, восполняются за счет растворения тенардита и инконгруэнтного плавления мирабилита-стеклеца при котором, наряду с растворением его, образуется безводный сульфат натрия. Тенардит вместе с галитом и илом образуют покровный слой соляно-илистых отложений, изолирующих мирабилит-стеклец от рапы. Условия взаимодействия между рапой и покровными отложениями зависят от их состава (с галитом или без него). В осенне-зимний период, при охлаждении рапы, кристаллизуется около 59 млн т новосадки мирабилита. В весенне-летний период происходит постепенное эндотермическое растворение мирабилита, продолжающиеся, в основном, до августа. На глубоководных участках озера растворение может не завершиться и в августе. Незначительная скорость растворения объясняется низкой температурой в придонном слое (на 5 – 10 °С ниже температуры рапы) вследствие значительного эндотермического эффекта растворения, а также тем, что линза мирабилита в зимний период промерзает на глубину до 2^x метров до температуры –10 °С. Дно озера имеет температуру ниже 0 °С до апреля, а линза мирабилита до июня. После растворения новосадки начинается растворение тенардита из покровных отложений и прогрев слоя до температуры 20 – 22 °С, при которой начинается плавление мирабилита, и выдавливание образующегося раствора в объем рапы.

Значительно усложняются условия взаимодействия рапы и покровных отложений в присутствии галита. Он кристаллизуется обычно в июне – сентябре. Галит является высаливающим компонентом солевой системы, снижающим растворимость сульфата натрия и температуру тенардитизации. Образующийся на покровных отложениях слой галита изолирует их от контакта с поверхностной рапой. В этом случае новосадка мирабилита растворяется не полностью, так как в зоне контакта с галитом происходит её частичная тенардитизация, что приводит к неполному восстановлению запасов сульфата натрия в рапе. Плавление мирабилита-стеклеца происходит в июле-августе. Образующийся насыщенный раствор сульфата натрия продавливается через слой покровных отложений и галита, который высаливает тенардит.

По имеющимся данным слой галита образовывался и растворялся в определенные периоды состояния гидрохимического режима озера. Если галитовый слой будет сохраняться постоянно, то это означает переход озера в новое состояние – самосадочного галитового. Для образования такого слоя, вероятно, достаточно кристаллизации из рапы 30 – 35 млн. т хлорида натрия. Это возможно в условиях возрастающей естественной засушливости климата региона в 360^{ти}-летнем цикле, а также в результате глобального потепления. Вероятно, это может произойти в пределах 1 – 2^x десятилетий. Этот путь в своем развитии прошли озера Малиновое и Бурлинское. Если озеро Кучук превратится в самосадочное галитовое, то существующим геотехнологическим методом извлекать сульфат натрия будет не возможно. В связи с этим, в настоящее время возрастает актуальность организации мониторинга за режимом озера.

ИЗУЧЕНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ КРАСНОГО ФОСФОРА С РАЗЛИЧНЫМИ ОКИСЛИТЕЛЯМИ

Мешкова О.А.- студент гр. ТНВ –81
Шечков Г.Т.- научный руководитель

Исследование стабильности красного фосфора (КФ), механизма его превращений, а также влияния различных внешних факторов на сохраняемость в течении длительного времени свойств как индивидуального КФ, так и композитов на его основе, т.е. гарантированных сроков хранения (ГСХ) и сохранность их свойств, крайне важно для их практического примене-

ния. Исходя из этого на бинарных моделях композитов было рассмотрено взаимодействие красного фосфора с различными окислителями: - нитратами металлов (NaNO_3 , KNO_3 , AgNO_3 , TlNO_3).

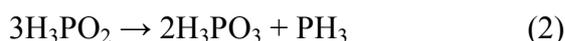
Задача работы заключалась в исследовании и установлении условий, а также ведущих факторов, определяющих, с одной стороны, стабильность бинарных систем (как моделей реальных композитов), и, с другой стороны, определение условий самовоспламенения систем.

Первоначально было определено оптимальное массовое соотношение фосфора с окислителями, которое составляет 1:3, при этом воспламенение наиболее вероятно. Соотношение 1:1 соответствует избытку фосфора и КФ не полностью сгорает. При соотношении 1:6 – избыток нитрата, расплав нитрата растекается по поверхности КФ и экранирует фосфор от воздуха и поэтому воспламенение не наблюдается. Это означает, что развитие и переход процесса медленного окисления КФ в смеси в быстрый процесс горения, протекает с участием атмосферного кислорода или по достижению такой температуры смеси, при которой начинается интенсивное разложение окислителя с выделением кислорода.

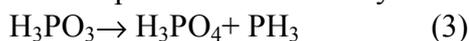
Исследования вели на дериватографе марки Q-1500 в стандартных керамических тиглях при скорости нагрева $5^\circ\text{C}/\text{мин}$

Температура воспламенения бинарных композитов КФ- окислитель линейно зависит от температуры плавления исследованных окислителей и их эвтектик. Оказалось, что активное взаимодействие между компонентами этих систем начинается при температурах, соответствующих 0,7-0,8 температуры плавления окислителя и температур начала разложения нитратов. Из этого можно сделать вывод, что жидкая фаза (расплав нитратов) и перестройка решётки при фазовых превращениях являются определяющими факторами, способствующим максимальной скорости взаимодействия фосфора с нитратами и приводящими к самовоспламенению композитов.

При хранении и окислении красного фосфора образуются низшие кислоты, обладающие восстановительными свойствами H_3PO_2 , H_3PO_3 и фосфин (PH_3). Кислоты могут взаимодействовать с окислителями, по этому впервые были сняты дериватограммы фосфорноватистой H_3PO_2 ($T_{\text{пл}}=27^\circ\text{C}$) и фосфористой H_3PO_3 ($T_{\text{пл}}=74^\circ\text{C}$) кислот. Из дериватограмм H_3PO_2 в совокупности с результатами масс-спектрометрического анализа следует, что в области температур $30-90^\circ\text{C}$ H_3PO_2 взаимодействует с водой с выделением водорода по реакции (1), одновременно наблюдается 30% потеря массы кислоты к 110°C



При температурах (более 90°C) начинается процесс диспропорционирования (2) который протекает с максимальной скоростью при $130-160^\circ\text{C}$, завершается к 190°C и осложнен начиная со 120°C медленным газофазным окислением фосфина, что проявляется в виде экзотермического максимума при 200°C . При температурах $220-250^\circ\text{C}$, мы полагаем, происходит интенсивное диспропорционирование образовавшейся (2) H_3PO_3 (3) сопровождаемое газофазным окислением фосфина с экзотермическим максимумом этого процесса при 300°C .



Энергия активации окисления PH_3 составляет 207кДж/моль . Дериватограмма H_3PO_3 полностью повторяет высокотемпературную ($>200^\circ\text{C}$) часть дериватограммы H_3PO_2 и дополнительно имеет эндотермический эффект при 73°C , соответствующей плавлению кислоты.

Далее исследовано влияние одного из продуктов окисления (H_3PO_3) на воспламенение системы $\text{Рк} - \text{MeNO}_3$. Воспламенение смеси $\text{Рк} - \text{KNO}_3$ происходит при температуре $300-310^\circ\text{C}$, в то же время с добавкой всего 1% H_3PO_3 (менее активного восстановителя чем H_3PO_2) система воспламеняется в интервале температур $74-78^\circ\text{C}$. Из этого можно сделать вывод, что на воспламенение системы ФК-нитрат главным образом оказывает влияние жидкая фаза и продукты окисления КФ в данном случае H_3PO_3 .

Таким образом в работе установлены следующие закономерности.

1) Взаимодействие компонентов системы Рк – окислитель (MeNO_3) начинается при температурах соответствующих $0,7-0,8^\circ\text{C}$ от температуры плавления окислителя, что связано с увеличением площади контакта реагентов и с возрастанием количества и подвижности структурных дефектов в нитратах.

2) Температуры воспламенения модельных бинарных композитов КФ- MeNO_3 линейно зависят от температуры плавления нитратов щелочных металлов и их эвтектик.

3) Конденсированные продукты окисления КФ восстановители, в частности, H_3PO_3 обуславливают понижение температуры воспламенения модельных бинарных соединений, до $79-80^\circ\text{C}$.

4) Для обеспечения гарантированных сроков хранения композитов необходимо применять сухой и не окисленный красный фосфор.

ПОЛУЧЕНИЕ АКТИВНЫХ УГЛЕЙ МЕТОДОМ САМОРАСПРОСТРАНЯЮЩЕГОСЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО СИНТЕЗА

Сундеев К.Ю. – студент гр. ТНВ-81

Домин А.В., Чернов М.П. – научные руководители

В свете новых разработок получения некоторых металлов и их соединений (нитриды) в режиме самораспространяющегося высокотемпературного синтеза встает проблема применения этих технологий и к другим процессам, которые являются энергетическими.

Нами предлагается процесс получения активных углей в реакторе самораспространяющегося синтеза. Данный процесс является не только простым, но и энергетически малоёмким. Суть метода заключается в следующем. Древесные опилки (береза) классифицированные на сите $-2,01$ мм, поступают на пропитку раствором кислоты. После сушки опилок до состояния воздушно-сухих они направляются в реактор, который представляет собой аппарат цилиндрической формы, горизонтально расположенный и оснащенный рубашкой. В рубашке находится сухой воздух. Высота аппарата не лимитирует процесс. Перед ведением процесса необходимо, чтобы воздух в рубашке был прогрет примерно до 100°C , иначе истинная влага опилок будет конденсироваться в верхних слоях, смачивая их и останавливая процесс карбонизации. Газы, полученные в синтезе, конденсируются в холодильнике и утилизируются.

Для поддержания горения опилок в режиме осуществляют тягу газа сквозь слой с помощью энергии струи воды. Данная технология позволит ещё и уловить дымовые газы, концентрация, которых на выходе ничтожно мала.

Полученные угли имеют следующие характеристики:

- | | |
|--|--------------|
| • осветляющая способность по метиленовому голубому | $\geq 80 \%$ |
| • содержание золы | < 5 |
| • водородный показатель рН водной вытяжки угля | 4 – 6 |
| • суммарная пористость по воде | 0,9 |
| • суммарная пористость по ацетону | 79 % |
| • вес литра в граммах | фиксируется |

Данные, полученные этой методикой, сравнивались с углями имеющихся марок. Область применения полученных углей:

- угли осветляющие;
- для рекуперации летучих растворителей и извлечения бензинов;
- в качестве адсорбента;
- в резинотехнических изделиях.

Показатели качества полученного продукта позволяют применять его практически во всех указанных областях.

МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ПРОЦЕССА ОКИСЛЕНИЯ КРАСНОГО ФОСФОРА КИСЛОРОДОМ И ПАРАМИ ВОДЫ В ДИФFUЗИОННОЙ ОБЛАСТИ

Галдак Е.А. – студентка гр. ТНВ –81
Домин А.В.- научный руководитель

Во многих работах отмечается, что скорость окисления красного фосфора существенно зависит от содержания паров воды в атмосфере. В кинетической области скорость процесса однозначно пропорциональна концентрации паров воды в атмосфере. Однако, в диффузионной области влияние содержания воды в атмосфере на скорость процесса имеет экстремальный характер. При больших концентрациях влаги процесс протекает существенно быстрее, чем при малых. Однако, затем замедляется и в итоге при низких концентрациях воды на длительных промежутках времени достигается существенно более высокая степень окисления чем при высоких.

Наблюдаемый характер процесса видимо связан с высокой гигроскопичностью продуктов окисления красного фосфора.

В диффузионной области скорость процесса определяется в данном случае скоростью диффузии реагентов через слой продуктов реакции. Показано, что в низкотемпературной области окисления красного фосфора с существенной скоростью происходит когда в атмосфере есть и кислород и вода. На это же указывает и состав продуктов реакции: кислородные кислоты (H_3PO_4 , H_3PO_3 , H_3PO_2) и фосфин (PH_3). При высоких содержаниях влаги в атмосфере, пленка продуктов реакции, за счет высокой гигроскопичности кислородных кислот фосфора, растёт существенно быстрее за счет сорбции влаги, тем самым затрудняя доступ кислорода к поверхности реакции.

В настоящей работе предлагается следующая модель вышеназванного процесса. Обозначим через x_1 , x_2 , x_3 , соответственно число молей кислот фосфора, воды и кислорода в плёнках продуктов реакции на поверхности твёрдого реагента. Тогда материальные балансы по x_1 , x_2 , x_3 можно записать в виде системы дифференциальных уравнений

$$\frac{dx_1}{dt} = \kappa_1 x_2 x_3$$

$$\frac{dx_2}{dt} = \kappa_2 \frac{P_{H_2O} \cdot x_1}{1 + bP_{O_2} + cP_{H_2O} \cdot x_1} - \kappa_1 x_2 x_3$$

$$\frac{dx_3}{dt} = \kappa_3 \frac{P_{O_2}}{1 + bP_{O_2} + cP_{H_2O} \cdot x_1} - \kappa_1 x_2 x_3$$

В ходе работы разрабатывается алгоритм для определения коэффициентов κ_1 , κ_2 , κ_3 на основе выполненных экспериментальных исследований

КИНЕТИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ОКИСЛЕНИЯ АМОРФНОГО СЕЛЕНА КИСЛОРОДОМ И ПАРАМИ ВОДЫ

Пустовалова Т.Ф., Сундеев К.Ю. – студенты гр ТНВ-81
Домин А.В. – научный руководитель

На кафедре ТНВ АлтГТУ в течение ряда лет исследовались физико-химические свойства аморфного красного фосфора. Установлено, что во многом они определяются наличием дефектных состояний, характер и количество которых зависят от условий получения конкретного материала. В частности, было показано влияние микроструктуры аморфного красного фосфора на скорость окисления кислородом и парами воды.

Этот процесс очень важен для оценки сроков хранения и качества изделий из аморфных материалов.

В настоящей работе по аналогии исследовалась способность селена к окислению кислородом и парами воды в зависимости от условий его получения.

Аморфный селен получали восстановлением селенистой кислоты гидратом гидразина. Варьировались различные концентрации селенистой кислоты и восстановителя. При низких концентрациях реагентов получался ярко-красный продукт, обладающий высокой реакционной способностью. Повышение концентрации реагентов приводит к получению продукта более темного цвета, более устойчивого к окислению кислородом и парами воды.

При нагревании ярко-красного аморфного селена он темнеет, и его активность понижается. Аналогичная картина наблюдалась и при исследовании аморфного красного фосфора. Это позволяет связать активность аморфного селена с его микроструктурой и количеством дефектов.

Кинетика окисления аморфного селена во многом сходна с кинетикой окисления аморфного красного фосфора. Однако нами не обнаружен экстремальный характер зависимости скорости окисления селена в тех же условиях.

Характер процесса окисления аморфного селена, как и в случае аморфного красного фосфора, по-видимому, связан с наличием разделенных зарядов (экситонных пар). Для подтверждения этого механизма требуется изучение состава продуктов окисления.

О РОЛИ ПРИМЕСЕЙ В ФОРМИРОВАНИИ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ АМОРФНОГО КРАСНОГО ФОСФОРА

Щечков Г.Т.

Ранее нами в одной из работ было отмечено, что процесс полимеризации белого фосфора P_6 в красный состоит из трёх стадий, протекающих одновременно по разным закономерностям: образование зародышей полимерных цепей аморфного красного фосфора (АКФ), рост этих цепей, взаимодействие полимерных цепей друг с другом и стабилизация-созревание системы. На всех стадиях система P_6 – АКФ подвергается механической обработке, для дробления крупных частиц АКФ. В итоге формируется слоистая структура, состоящая из кольцевых структур-трубок фосфора Гитторфа с числом атомов фосфора P_8 и P_9 и дефектные фрагменты с числом томов P_7 . Различное соотношение структур с числом атомов P_7 и P_8 , P_9 объясняет существование двух составляющих АКФ: ярко-красной – нестабильной из-за большого количества фрагментов P_7 и фиолетовой составляющей – стабильной, с меньшим на порядок концентрацией P_7 .

В то же время в литературе совершенно не учитывается и не рассматривается вопрос о механизме зародышеобразования АКФ, то есть вопрос о гомогенном или гетерогенном характере образования цепей-зародышей.

В настоящее время доминируют представления о гетерогенном зародышеобразовании в различных системах. Мы полагаем, что зарождение цепей АКФ также имеет гетерогенный характер.

Во-первых, центрами зародышеобразования могут быть различные оксиды фосфора, образующиеся при окислении фосфора парами воды на ранних стадиях полимеризации ($\tau = 0 - 20$ час). Так в производстве при разогреве в передельном барабане исходного белого фосфора, содержащего более 1 % H_2O , до температуры синтеза $280 - 320$ °С образуется и выделяется фосфин (PH_3), что подтверждает гидрогенизацию красного фосфора и его окисление и, следовательно, образование оксидов.

В тоже время, исходный белый фосфор содержит примеси металлов, переходящие из исходного фосфатного сырья.

Поэтому, во-вторых, центрами зарождения цепей полимерного АКФ могут быть фосфиды металлов, образующиеся при нагреве белого фосфора до температуры синтеза. Поскольку примеси находятся в ультрадисперсном состоянии, то образование фосфидов происходит в режиме СВС (самоподдерживающегося высокотемпературного синтеза) при низких $280 - 320$ °С температурах полимеризации. Заметим, что обычные порошки металлов реагируют с АКФ в режиме СВС в интервале температур $500 - 800$ °С: так $T_{пл. Al} - 660$, $Ca - 850$ °С.

Для оценки вероятности реализации второго механизма была панорамно изучена концентрация микродобавок-примесей в техническом АКФ, разделенном на фракции: менее 30, $30 \div 120$, 200, 380, 520 мкм. При этом полагали, что фракции менее 30 мкм самая «молодая» – ярко-красная, фракция же более 520 мкм первичная, то есть самая «старая» и имеет фиолетовый цвет.

Анализ состава примесей (см. таблицу) проводили на рентгенолюминесцентном анализаторе ЕД-2000 (English) на 100 мг образцах. Результат и ошибка анализа автоматически обрабатывались и определялись на встроенный в анализатор компьютер.

Таблица – Состав примесей в различных фракциях АКФ

Элемент	Концентрация примесей, вес. %				
	Дисперсность, мкм				
	<30	$30 \div 120$	200 ± 20	380 ± 40	$520 \div 700$
1. Mg	0,12	0,00	0,11	0,27	0,44
2. Al	0,066	0,00	0,077	0,09	0,05
3. Si	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
4. P	97,79	98,88	99,00	98,64	97,26
5. Ca	1,89	1,08	0,77	0,06	2,04
6. Fe	0,14	0,037	0,049	0,04	0,20

Ошибка измерений для Mg и P изменялась в интервале $0,25 - 0,3$ %, для прочих элементов от $0,04$ до $0,09$ %.

Из таблицы следует, что наибольшее содержание всех примесей, в крупной, наиболее старой первичной ($500 - 700$ мкм) фракции, при этом они сосредоточены в центре частиц АКФ.

Таким образом, подтверждается гипотеза зародышеобразования (зарождение цепей) АКФ на примесях или продуктах их СВС реакций на фосфидах Al, Ca, и возможно, фосфидах Fe и Mg.

Наиболее «чистая» фракция $30 - 120$ мкм, что коррелирует со стабильностью её свойств во времени и с большей, в несколько раз, устойчивостью к окислению, нежели фракции < 30 и $500 - 700$ мкм.

Содержание примесей коррелирует также с другими свойствами: плотностью, удельной поверхностью, концентрацией парамагнитных центров и др.

Выводы работы подтверждаются литературными данными. В частности в присутствии свинца получают фосфор Гитторфа. Соли Al, Hg, Pb и других металлов ускоряют полимеризацию белого фосфора в красный.

Рентгенографический нами показано, что с увеличением размеров частиц АКФ наблюдается упорядочение расположения частиц фосфора. Это проявляется в утончении пиков на рентгенограммах 2Θ АКФ при углах отражения 2Θ (14 – 17 и 30 – 34) по мере увеличения частиц.

Это свидетельствует об упорядочении структуры «первичных» частиц-цепей АКФ в ходе процесса полимеризации.

На дифрактограммах АКФ с размером частиц 500 – 700 мкм после травления (Зрза), также наблюдается утончение пиков, и некоторое их смещение при съемке центральной части, что указывает на самоорганизацию частиц АКФ, начиная с центральной части и, возможно, на наследование структуры АКФ от исходных зародышей-примесей металлов или фосфидов.

Разрешению этого вопроса будет посвящена отдельная работа.

О МНОГООБРАЗИИ ВЛИЯНИЯ ВОДЫ И ЕЁ ПАРОВ НА ПРОТЕКАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ В СИСТЕМАХ, СОДЕРЖАЩИХ ТВЕРДЫЕ ВЕЩЕСТВА

Мешкова О.А. – студентка гр. ТНВ-81
Шечков Г.Т. – научный руководитель

Для воды характерен один из наибольших кларков минералов на земле, она основа жизни на земле. Свойства воды, её состояние и роль в поведении неорганических веществ и протекающих химических реакций до настоящего времени детально не изучены и, по большому счету, не оценены. Свойствам воды посвящено множество статей, обзоров, книг. В плане химических и физических особенностей H_2O интересна книга С.П. Габуды «Связанная вода. Факты и гипотезы» изд-во «Наука» СО Новосибирск.1982., а также ряд других.

Нас же интересует влияние микроколичеств H_2O на протекание химических реакций, в частности, на катализ и на ингибирование химических реакций в различных системах с участием твердых веществ, в том числе энергетических материалов.

Главная идея работы заключается в подчеркивании и обосновании впервые в химии твердого тела ведущей (главенствующей) роли воды и её фрагментов, паров, осколков в осуществлении реакций с участием твердых тел.

Роль паров микроколичеств H_2O в химических процессах незаслуженно не учитывалась, преуменьшалась или просто не учитывалась.

Приведем некоторые примеры влияния микро- и макроколичественного влияния H_2O на протекание процессов разложения и окисления энергетических материалов и в технологических процессах.

Известно, что в присутствии паров воды скорость окисления S, Ge увеличивается в 10 – 20 раз.

При производстве электрических ламп накаливания важно не допустить повышенного содержания H_2O в колбе лампы. Для снижения концентрации паров H_2O и O_2 в колбе лампы, её не менее 3 раз откачивают до давления 10 Па. Затем промывают 3 – 4 раза смесью нейтральных газов (Ar и N_2), очищенных от O_2 . Для удаления следов кислорода и паров H_2O в атмосфере колбы лампы предварительно на держатели вольфрамовой нити адсорбируют аморфный красный фосфор (АКФ). АКФ при испытании лампы при $U = 240 – 250$ В испаряется и реагирует с кислородом и водой, тем самым подавляет процесс окисления вольфрама и повышает срок службы лампы. Если откачка и промывка инертными газами не эффективна, количество АКФ недостаточно, то в колбе лампы происходит следующая реакция:



Температура плавления WO_3 гораздо ниже, чем у вольфрама, соответственно 1473 и 3370 °С. Поэтому в местах механических утончений вольфрамовой нити происходит локальный перегрев нити согласно формуле (2):

$$Q = I^2 R \tau \quad (2)$$

Оксид вольфрама интенсивно испаряется в месте утончения и спираль перегорает в том месте. Это обусловлено тем, что в холодной части лампы (у цоколя) оксид вольфрама восстанавливается до металла по реакции обратной (1) и пары воды снова участвуют в процессе. Таким образом в колбе лампы реализуется химическая транспортная реакция

Для энергетических материалов – азидов металлов, фосфора, нитратов металлов влияние микроколичеств H_2O также весьма значимо и в сильнейшей степени влияет на гарантированные сроки хранения (ГСХ) веществ и сохранение их рабочих свойств.

Для азидов тяжелых металлов (АТМ) – (штатные взрывчатые вещества) при термическом разложении в высоком вакууме 0,1 – 1 Па методом масс-спектрометрии показано выделение паров воды из АТМ вплоть до 50 – 60 % термораспада в вакууме 0,01 – 1 Па.

Обычно термораспад протекает по топомимическому уравнению (3), и в жестких условиях (повышение температуры) завершается взрывом, то есть переходом медленной реакции в автокаталитическую – цепную.



До тех пор пока не израсходуется последняя молекула воды, такого перехода не происходит вследствие последовательного протекания ряда реакций.



Образующийся HN_3 реагирует с зародышами металла на поверхности кристаллов и дезактивирует их по реакции (5), и взрыва не происходит.



Специально заметим, что, например, азид свинца тренировался в вакууме 0,001 Па (10^{-7} мл рт. ст.) более 10 суток, и выделение H_2O и HN_3 наблюдалось при последующем нагреве и термораспаде. Используя эти макрозакономерности (3 – 5), авторами с сотрудниками было получено 4 патента на термостойкие формы азид свинца.

Нами показано, что аморфный красный фосфор как и АТМ, содержит в своей структуре воду, которая также распределена по объёму частиц красного фосфора. На это указывает импульсное выделение фосфина и водорода по схеме (6) вплоть до полной сублимации фосфора.



Установлено, что в атмосфере 100 % кислорода, без следов влаги, красный фосфор практически не окисляется. Максимальная скорость окисления достигается при относительной влажности 60 – 70 %. Таким образом, влага, даже её следы, катализирует окисление красного фосфора.

Анализ литературных данных показывает, что вода также катализирует многие процессы, в том числе окисление Se, Si, Ge, Fe и многие другие процессы.

Заметим, что микроколичества H_2O влияют на многие физические процессы. Так по данным профессора Койкова, «Физика диэлектриков», ЛПИ (Ленинград) хлорид кальция после выдержки в вакууме 0,01 Па имеет температуру плавления на 200 °С большую, чем справочная 772 °С, а бензол, освобожденный от следов H_2O , кипит при температуре на 25 – 30 °С более высокой, чем по справочным данным 78 °С.

Нами отмечено, что после многократных циклов (от 5 до 8) нагрева и охлаждения поликристаллических, прессованных таблеток многих веществ и, в частности, для нитратов щелочных металлов электропроводность уменьшается на 4 – 6 порядков за счет удаления различных форм связанной воды.

Механизм влияния воды на свойства и реакционную способность твердых веществ нуждается в изучении в каждом конкретном случае с применением высокочувствительных методов ЭПР, ЯМР, масс-спектрометрии и позволит понять характер твердофазных процессов и разрабатывать материалы с заданными физико-химическими свойствами и гарантированными сроками хранения.

СОДЕРЖАНИЕ

Секция общей химии

1. Егошина Е.А., Вихарев А.В., Вихарев А.А. Получение и исследование анодных оксидных пленок алюминия (АОП), сформированных в щелочных электролитах. 3
2. Новикова О.А., Вихарев А.А. Получение кристаллического оксида алюминия золь-гель методом для дальнейшей модификации. 4
3. Потапов А.С., Хлебников А.И. Синтез ацетиленовых производных 1,4-диметоксибензола. 5

Секция «Технологии переработки пластмасс и эластомеров»

1. Янов А.Н., Коньшин В.В. Изучение процесса ацилирования приозерской целлюлозы смесью «П-аминобензойная кислота уксусный ангидрит» в среде трифторуксусной кислоты. 6
2. Дротенко О.С., Бучнева М.Е., Мусько Н.П. Изучение влияния содержания воды в древесине на поведение гемицеллюлоз при взрывном автогидролизе. 7
3. Ланин М.А., Комарова Н.Г., Лагуткина Е.В. Влияние химической модификации на свойства древесины, подвергнутой механической активации. 8
4. Шмаков М.А., Протопопов А.В. Ацилирование древесины ароматическими аминокислотами. 9

Секция «Химическая техника и инженерная экология»

1. Иванова П.В, Андреева Н.Г. Проблемы очистки хромсодержащих сточных вод гальванического производства. 10
2. Сорока Н.В., Гашке И.А., Лазуткина Ю.С., Комарова Л.Ф. Оптимизация процесса ректификации азеотропной смеси бензол – вода в производстве моноалкилбензолов. 11
3. Елисеев М.Ю, Кондратюк Е.В., Сеселкин И.В. Расчёт гидрологических характеристик при наличии данных гидрометрических наблюдений. 12
4. Лазуткина Ю.С., Комарова Л.Ф. Исследования по очистке сточных вод от ароматических соединений производства моноалкилбензола. 12
5. Елисеев М.Ю, Кондратюк Е.В., Лебедев И.А. Применение волокнистых материалов для очистки воды от нефтепродуктов. 14
6. Кривошеев П.А., Лавриненко С.С., Комарова Л.Ф. Очистка сточных вод с применением активированных углей. 15
7. Кривошеев П.А., Лавриненко С.С., Комарова Л.Ф. Исследование новых адсорбционных материалов. 15
8. Третьякова В.Л., Кормина Л.А. Нормирование воздействия на воздушный бассейн в населенных пунктах. 16
9. Корнева О.В., Морозова Е.В., Полетаева М.А., Комарова Л.Ф. Изучение сорбционной емкости катионитов для выделения анилина из промышленных сточных вод. 18
10. Сомин В.А., Бондарева Н.С., Шашков Ю.И. Мембранные методы разделения смесей и их аппаратурное оформление. 19
11. Голицина Т.Е., Напилкова А.А., Сартакова О.Ю., Лебедев И.А. Изучение процесса сушки при разработке технологии получения диетического витаминизированного продукта. 20
12. Голицина Т.Е., Напилкова А.А., Сартакова О.Ю., Напилкова О.А. Исследование влияния ионов металлов на каталитическую активность фермента амилазы. 21
13. Агалаков А.П., Веселков С.Ю., Сартакова О.Ю., Курочкин Э.С. Влияние pH среды и температуры на проведение ферментативного гидролиза крахмала ржаной обдирной муки. 22
14. Агалаков А.П., Веселков С.Ю., Сартакова О.Ю., Лебедев И.А. Исследование процессов гранулирования и сушки гидролизата ржаной муки. 22

15. Санкин М.В., Курочкин Э.С., Сартакова О.Ю. Реконструкция распределителя экс-трактора в капроновом производстве.	23
16. Машурин Д.Ю., Курочкин Э.С., Сартакова О.Ю., Лебедев И.А. Реконструкция узла дозатора сушки капролактамовой крошки.	24
17. Косяченко И.В., Горелова О.М. Исследования по созданию ресурсосберегающей экологически чистой технологии в производстве бензойной кислоты.	24
18. Щербакова Л.Ю., Горелова О.М. Изучение возможности использования ректификационной колонны со средним резервуаром для выделения бензойной кислоты из реакционной смеси.	25
19. Грязев В.Ю., Лазуткина Ю.С., Комарова Л.Ф. Очистка городских сточных вод от биогенных элементов методом флокуляции.	25

Секция «Химическая технология неорганических веществ»

1. Лобанова Е.В, Зацепин В.В., Пашинин Н.И. О мониторинге озера Кучук.	27
2. Соколов А.С., Зубарев М.А., Ефанова Н.В., Чернов М.П., Винокуров В.М. Влияние различных факторов на адсорбционную способность терморасширенного графита.	28
3. Кривобокова О.В., Певнева И.А. Влияние добавок на реакционную способность композитов красного фосфора.	29
4. Леухина В.С., Зацепин В.В., Пашинин Н.И. Антропогенное воздействие на изменение состояния озера Кучук.	29
5. Мешкова О.А., Шечков Г.Т. Изучение взаимодействия красного фосфора с различными окислителями.	30
6. Сундеев К.Ю., Домин А.В., Чернов М.П. Получение активных углей методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза.	32
7. Галдак Л.А. Домин А.В. Математическая модель процесса окисления красного фосфора кислородом и парами воды в диффузионной области.	33
8. Пустовалова Т.Ф., Сундеев К.Ю., Домин А.В. Кинетические закономерности окисления аморфного селена кислородом и парами воды.	34
9. Шечков Г.Т. О роли примесей в формировании структуры и свойств аморфного красного фосфора..	34
10. Мешкова О.А., Шечков Г.Т. О многообразии влияния воды и её паров на протекающие физико-химических процессов в системах, содержащих твердые вещества.	36