

ВЛИЯНИЕ ОРГАНОМИНЕРАЛЬНОЙ ДОБАВКИ НА ПРОТИВОПРИГАРНЫЕ СВОЙСТВА ФОРМОВОЧНОЙ СМЕСИ ДЛЯ ЧУГУННОГО ЛИТЬЯ.

Н.А. Кидалов¹, В.А. Закутаев¹, В.Ю. Сухоносова¹, Г.М. Бутов²

¹Волгоградский государственный технический университет,

²Волжский политехнический институт (филиал) ВолгГТУ

Одной из важнейших задач литейного производства является получение отливок с чистой поверхностью и размерами, максимально приближенными к готовым изделиям. Ее решение в значительной степени зависит от выбора противопригарных материалов. В настоящее время известно более 400 составов противопригарных покрытий литейных форм. Однако многие из них обладают высокой ценой или имеют ограниченную область использования, что затрудняет их широкое применение на производстве.

В работе предлагается использовать в качестве ресурсосберегающей добавки в формовочную смесь материал, представляющий собой порошок серого цвета, содержащий минеральную и органическую части. Данным материалом является фильтр-перлит, используемый Волгоградским нефтеперерабатывающим заводом на стадии фильтрования, который после использования загрязнен продуктами фильтрования. Загрязненный фильтр-перлит называют КЕКом.

Как никогда острыми в настоящий момент становятся вопросы нехватки материальных источников для обеспечения нормальной работы производств. Разработка технологий, позволяющих применять вторичные ресурсы, с одной стороны решает актуальные проблемы литейного производства, например, борьбы с пригаром на отливках, а с другой стороны - задачи утилизации техногенных отходов и улучшения экологической обстановки в целом.

Для оценки поведения КЕКа при нагревании были проведены термогравиметрические исследования на дериватографе марки Паулик-Эрдей. Термогравиметрическая кривая (ТГА) представлена на рисунке 1.

Полученную кривую ТГА можно разбить на 4 участка. На первом участке потеря массы КЕКа начинается при 50-55°C и заканчивается при 100-120°C. На этом участке теряется до 6-8 % массы, что связано с улетучиванием растворителя из КЕКа. На втором участке ТГА(120-210°C) не наблюдается никаких потерь массы летучих веществ, а также процессов разложения органической фазы. Начиная с 220°C (участок III) происходит резкое падение массы КЕКа, обусловленное эндотермическими процессами разложения присадки и выделением летучих спиртов, а также удалением углеродов масляной основы присадки. При этом потеря на этом участке составляет 17-18% в сравнительно узком интервале температур 220-230°C. Затем до 300°C происходит дальнейшая потеря еще 10% массы КЕКа, однако не с такой высокой скоростью, как ранее, что

связано с выделением тяжелых углеводородов. Дальнейшее повышение температуры до 500°C (участок IV) не приводит к существенному изменению массы КЕКа.

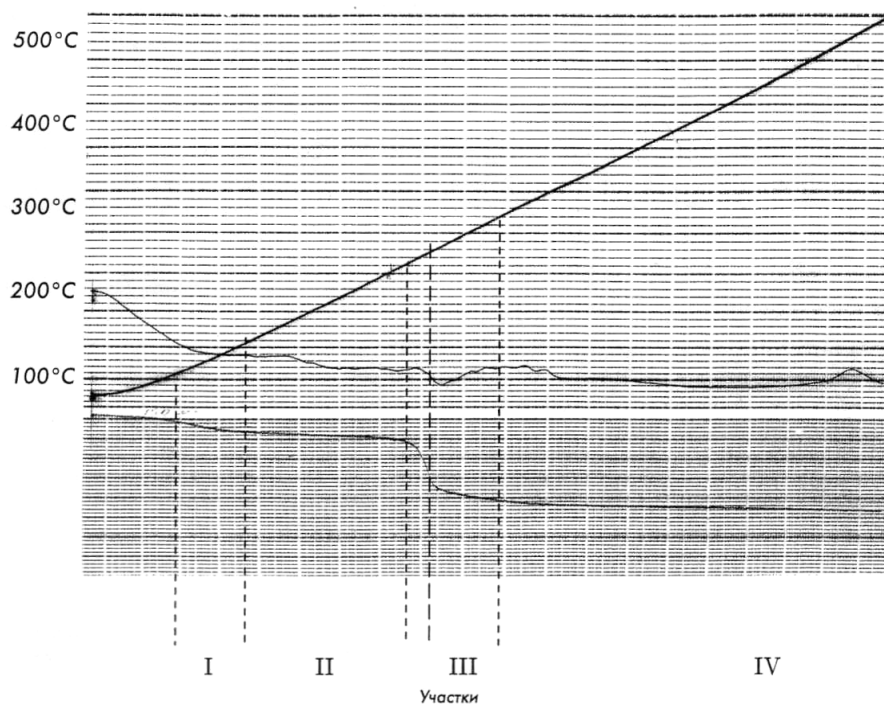


Рис. 1- Кривая ТГА КЕКа и характерные участки на кривой ТГА

Общая потеря массы КЕКа в исследуемом интервале температур составила 30-32%, что несколько меньше, чем соответствует содержанию органической фазы.

Для более углубленного исследования органической части присадки была проведена экстракция КЕКа эталонным изооктаном при нагревании. После охлаждения и фильтрования раствор подвергался хромато-масс-спектральному анализу. Хроматограмма экстракта КЕКа приведена на рисунке 2.

Кроме того, КЕК состоит из высокодисперсных частиц фильтра перлита, на поверхности которых в процессе фильтрации адсорбируется органическая часть. Следовательно, вторым фактором, объясняющим снижение пригарообразования, является механическое распределение органоминеральных частиц КЕКа на поверхности зерен огнеупорного наполнителя - кварцевого песка в процессе смесеприготовления, что, в конечном счете, при уплотнении этой смеси приводит к уменьшению капилляров в межзерновом пространстве. Если же поры смеси становятся меньше, следовательно, расплаву будет сложнее пропитать формовочную смесь, образовав механический пригар.

Наличие в КЕКе маслянистой части влияет на снижение сил трения между компонентами формовочной смеси и тем самым обеспечивает повышение текучести на 20-25%, что в свою очередь позволяет получать качественный отпечаток формы, а следовательно и более размеренно точную отливку.

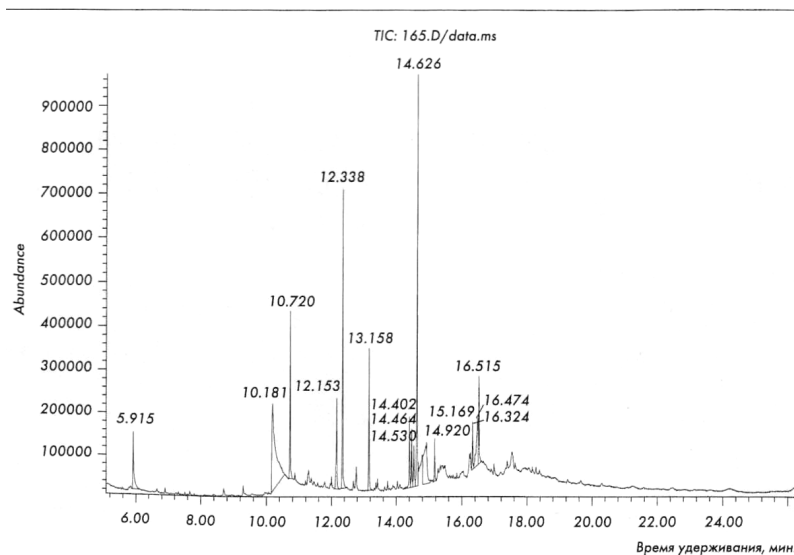


Рис. 2 -Хроматограмма углеводородов органической части КЕКа

Таким образом, КЕК оказался перспективным ресурсосберегающим материалом, позволяющим заменить дорогостоящие технологические добавки, вводимые в составы формовочных смесей, таких как мазут, серебристый графит, молотый уголь и др.

Проведенные исследования открывают возможность использования КЕКа для получения качественных бездефектных отливок, что в дальнейшем позволит исключить этот вид отходов нефтехимических предприятий.

С точки зрения литейного производства наличие углеводородов в составе КЕКа обуславливает противопожарные свойства формовочных смесей. Проведенные исследования при заливке металлом литейных форм, содержащих КЕК, установили, что происходит интенсивная термическая деструкция органической фазы, сопровождающаяся выделением газообразных (CO , CO_2) и летучих веществ, а также образованием «блестящего углерода», покрывающего поверхностные слои огнеупорного наполнителя, контактирующего с расплавом. «Блестящий углерод» снижает смачивание металлом формы и увеличивает краевой угол смачивания, что затрудняет проникновение металла в поры формовочной смеси и препятствует образованию механического пригара. Следовательно, отливки, получаемые в песчано-глинистых разовых формах, содержащие в своем составе КЕК, имеют более «чистую» поверхность.

ИНТЕНСИФИКАЦИЯ РАБОТЫ УЗЛА ХЛОРИРОВАНИЯ ТОЛУОЛА

Ж.С. Зотова, С.Н. Елфимова

Волгоградский государственный технический университет

На сегодняшний день наиболее распространенным промышленным способом получения хлористого бензила является хлорирование толуола газообразным хлором в присутствии инициатора – порофора при $80-95^\circ\text{C}$. Системный

анализ производственного процесса реализуемого способа выявил недостатки, связанные, прежде всего, с образованием многочисленных побочных продуктов (наиболее нежелательны хлортолуолы – продукты параллельной побочной реакции) и со значительными энергетическими затратами на выделение товарного продукта с помощью многоступенчатой системы ректификации.

С целью увеличения эффективности работы исследуемой химико-технологической системы был выполнен патентно-информационный поиск вариантов ее совершенствования, прежде всего, на молекулярном уровне. Данный анализ показал, что наиболее перспективным способом получения хлористого бензила является, на наш взгляд, способ, предполагающий использование в качестве иницирующей системы смеси порофора и сернистого ангидрида (0,3% от порофора) при соотношении реагентов толуол : хлор = 1 : 0,70, продолжительности процесса 2 часа и температуре 80°C. Сернистый ангидрид повышает скорость выхода радикалов инициатора в объем. Как результат, растет не только конверсия толуола (с 39% до 69,9%), но и селективность процесса хлорирования (с 79% до 85%). [1]

Выбранный нами вариант совершенствования процесса потребовал новой технологической концепции его реализации, которая была сформирована в результате анализа изменения термодинамических функций реакции хлорирования толуола и кинетических особенностей процесса. Результаты анализа позволили выявить следующее:

1) оптимальные температуры процесса хлорирования при минимальных значениях энергии Гиббса и практической необратимости реакции находятся в интервале 80 – 90°C;

2) добавка SO₂ позволяет не только снизить температуру, но и уменьшить время реакции до 2-х часов, что весьма важно при подавлении последовательных побочных реакций.

Проведенные исследования позволили сформулировать следующие требования нового способа к основному элементу стадии синтеза хлористого бензила – реактору для хлорирования толуола:

1) обеспечение химического взаимодействия за счет распределения смеси газообразного хлора и сернистого ангидрида в толуоле с растворенным в нем порофором в соотношении C₆H₅CH₃:Cl₂ = 1:0,7 с учётом выделения газообразного хлористого водорода, возможности уноса паров толуола и последующего разделения хлористого водорода и органики;

2) обеспечение и поддержание температурного режима в узком интервале температур (75-85°C) и съём тепла экзотермической основной реакции с полным тепловым эффектом 22,28 ккал/моль при степени конверсии 69,9% и времени реакции 2 часа.

Опираясь на вышеперечисленные требования, осуществим выбор конструкции реактора для хлорирования толуола.

Обеспечение распределения газообразного хлора и сернистого ангидрида в толуоле с растворенным в нем порофоре можно реализовать с помощью лю-

бых конструкций реакторов, предназначенных для контакта газа и жидкости: барботажного типа, с механическим диспергированием газа, пленочного типа.

Отвод тепла экзотермической реакции, обеспечение и поддержание узкого интервала температур для поддержания активности инициатора – порофора может обеспечить реактор с развитой поверхностью теплообмена и интенсивным гидродинамическим режимом: барботажного типа, с механическим диспергированием газа, имеющие встроенный или выносной теплообменник, пленочного типа.

Для подавления последовательных побочных реакций в качестве реактора необходимо использовать РИВ, т.е. барботажный змеевиковый реактор или реактор пленочного типа.

Для осуществления рассматриваемого процесса нецелесообразно использовать реакторы пленочного типа, поскольку хлор по заданному соотношению исходных реагентов находится в недостатке. Время реакции 2 часа также исключает возможность использования пленочных реакторов, а также барботажного змеевикового и газлифтного реактора. Пленочные реакторы непригодны в этом случае еще и потому, что процесс протекает в кинетической области.

Так как в процессе используется газообразный хлор, нежелательно использовать реактор с механическим диспергированием.

Поскольку реактор должен обеспечивать непрерывное разделение газообразных продуктов реакции на абгазы и органические продукты, требуется реактор с сепарационной зоной. Этим реактором может быть барботажная пустотелая колонна.

Таким образом, в качестве реактора в данном процессе предлагается использовать самую простую из конструкций, предназначенную для контакта газа и жидкости, – барботажный реактор колонного типа. Хотя барботажная колонна, являющаяся РИС по жидкой фазе, входит в некоторое противоречие с процессом, этого можно избежать, снижая размеры обогреваемого сечения, а также выбрав наиболее эффективный способ подачи реагентов и отвода продуктов реакции.

Барботажная колонна представляет собой вертикальный цилиндрический аппарат. Жидкая фаза (толуол + раствор порофора в толуоле) подается по сифону, а газообразные реагенты (хлора и сернистый ангидрид) – с помощью барботера, которые вводятся через крышку реактора. Газовая фаза, проходя через реакционную массу, одновременно подогревается, подготавливаясь к процессу хлорирования. Теплообмен осуществляется через стенки сосуда и интенсифицируется за счет секционирования рубашки. Вывод продуктов предлагается осуществлять через боковой штуцер, находящийся под сепарационной зоной. Такое направление движения потоков снижает долю обратного перемешивания и способствует подавлению последовательных побочных реакций. Поскольку реакционная среда является агрессивной, лучше использовать эмалированный аппарат.

Предложенное технологическое решение позволяет интенсифицировать работу узла хлорирования толуола. Интенсификация при этом осуществляется на двух уровнях: способа (молекулярный) и реактора.

ЛИТЕРАТУРА

1. Курдюков, А. М. О некоторых особенностях хлорирования толуола до хлористого бензила [Текст] / А. М. Курдюков, Н. В. Нецветная // Вестник ВолгГТУ. – В-д: Изд-во ВолгГТУ, 1997. – № 24. – С. 38 – 46.

СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ ПРОЦЕССА ПРОИЗВОДСТВА БЕНЗИЛОВОГО СПИРТА

Ю. В. Несерина

Волгоградский государственный технический университет

Бензиловый спирт широко применяется в различных отраслях промышленности, в частности, в пищевой, лакокрасочной, а также парфюмерии и медицине. В производственных масштабах его получают обычно из продуктов хлорирования или окисления толуола с образованием ряда промежуточных продуктов [1]. Наиболее распространенным методом получения бензилового спирта является щелочной гидролиз бензилхлорида. Данный способ был осуществлен на Волгоградском ОАО «Химпром». В результате исследования указанного производства бензилового спирта был выявлен ряд недостатков, приводящий к усложнению технологической схемы. Это повлекло за собой увеличение себестоимости целевого продукта и времени протекания процесса, а также ухудшение экологических показателей. В результате проведенных функционального анализа технологической схемы, патентно-информационного поиска, технико-технологических расчетов и лабораторных исследований было предложено использовать побочно образующийся дибензиловый эфир в качестве второго целевого. Стоимость дибензилового эфира превышает стоимость бензилового спирта на мировом рынке. Его хлорирование приводит к образованию бензилхлорида – исходного реагента для получения бензилового спирта [2]. Образование дибензилового эфира, увеличивая отходы производства, снижает его технико-экономические показатели. Волгоградскими учеными был проработан способ его утилизации с получением товарного бензилацетата. Способ позволяет уменьшить количество отхода дибензилового эфира на 30-35% и дополнительно получить новый товарный продукт [1]. Помимо использования дибензилового эфира в качестве экстрагента и пластификатора, наиболее перспективным направлением, на наш взгляд, является его применение в качестве многофункциональной добавки к дизельным топливам. Отказ от утилизации путем сжигания дибензилового эфира в пользу его получения в товарной форме не требует материальных затрат, так как в рассматриваемом производстве его чистота достигает 98% с применением простейших схем очистки.

Таким образом, предложенный способ позволяет улучшить экологические и технико-экономические показатели производства бензилового спирта.

ЛИТЕРАТУРА

1. Применение бензилового спирта и методы его получения: обзорная информация / Перазич Д. И., Соколова А. И., Акимов С. А. – М.: НИИТЭХИМ, 1979. – 33 с.
2. Ускач Я. Л., Зотов С. Б., Попов Ю. В. Совершенствование производства бензилового спирта // Известия ВолгГТУ, серия: Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов. – 2007. – № 5. – С. 42-46.

ОБОСНОВАНИЕ ВЫБОРА РЕАКТОРА ДЛЯ ПРОВЕДЕНИЯ ПРОЦЕССА КИСЛОТНОГО ГИДРОЛИЗА БЕНЗАЛЬХЛОРИДА

Ю.А.Нелина

Волгоградский государственный технический университет

Длительность процесса кислотного гидролиза бензальхлорида из кубовых хлористого бензила не позволяет использовать реактор типа РИВ (реактор идеального вытеснения) – «труба в трубе», а также кожухотрубный реактор. Для обеспечения химического взаимодействия двух жидкостей – бензальхлорида и воды, - значительно отличающихся по плотности, требуется реактор с мешалкой. Но реактор с мешалкой не может обеспечить качественного теплообмена. В качестве теплообменных элементов для аппарата с мешалкой применяют рубашки или змеевики. Рубашка представляет собой полость, в которой циркулирует теплоноситель. Рубашка создает пространство для размещения хладагента и его принудительной циркуляции, к ней осуществляется подвод эндотермического тепла реакции, т.е. осуществляется теплообмен. Конструктивно она более проста по сравнению со змеевиком. Кроме того, рубашка является стандартным элементом, она компактна. Таким образом, теплообмен необходимо обеспечивать с помощью рубашки.

Поскольку тепловой эффект реакции невелик, отсутствует необходимость распределения тепловой нагрузки на несколько реакторов. Необходим предварительный подогрев компонентов реакционной массы (связь между стадиями подготовки сырья и синтеза целевого продукта – бензальдегида).

Выбранный аппарат представляет собой реактор с мешалкой, снабженный рубашкой для обогрева. Основная задача перемешивания состоит в равномерном распределении веществ в перемешиваемом объеме. Согласно технологическим требованиям процесса, свойствам реакционной массы установлено, что в реакторе установлена мешалка якорного типа, которая по частоте вращения является тихоходной. Мешалка способствует более интенсивному перемешиванию исходных продуктов, равномерному распределению продуктов реакции по объему аппарата, интенсификации теплообмена. Перемешивание мешалкой создаёт необходимый гидродинамический режим. При этом поддержи-

вается скорость процесса на заданном уровне. Использование мешалки обеспечивает высокий коэффициент теплоотдачи и снятие диффузионных торможений, способствует лучшему контакту фаз. Также перемешивание будет способствовать наиболее интенсивному теплообмену между реакционной массой и хладагентом. Конструктивные элементы мешалки стандартизованы.

Таким образом, механическое перемешивание реакционной массы осуществляется при помощи мешалки якорного типа с образованием поверхности контакта фаз, следствием которого является химическая реакция взаимодействия бензальхлорида и воды в присутствии ингибированной соляной кислоты.

Для предотвращения разгерметизации при вводе вала мешалки в аппарат и стабилизации работы мешалки используют торцовое уплотнение. Торцовое уплотнение состоит из двух колец – подвижного и неподвижного, которые прижимаются друг к другу по торцовой поверхности пружиной. Торцовые уплотнения имеют следующие достоинства: при нормальной работе не требуется их постоянного обслуживания; правильно подобранные торцовые уплотнения отличаются большой износоустойчивостью и долговечностью; обладают высокой герметичностью. Качество уплотнения и надежность его работы зависят в основном от материала и качества обработки поверхностей трущихся колец. Одно из колец изготавливают из менее твердого материала – графита, другое – из кислотостойкой стали, бронзы или твердой резины. Для колец торцовых уплотнений применяют также фторопласт и керамику.

Выбранный реактор выдерживает давление до 40 атм, работает под вакуумом, при температуре от -200°C до $+450^{\circ}\text{C}$. В качестве материала используют графит, а также фторопласт и керамику.

Таким образом, реактор получения сырца бензальдегида кислотным гидролизом бензальхлорида из кубовых хлористого бензила представляет собой эмалированный вертикальный цилиндрический сосуд с рубашкой на корпусе, с эллиптическим днищем и крышкой. Основные параметры и размеры реактора выполнены по ГОСТ 20680-75.

ОПТИМИЗАЦИЯ ПРОИЗВОДСТВА ТИБА - КОМПОНЕНТА КАТАЛИТИЧЕСКИХ СИСТЕМ В ПРОИЗВОДСТВЕ СИНТЕТИЧЕСКИХ КАУЧУКОВ

Л.В.Шпанцева, Л.Е.Тюленцева, Н.И.Иванченко, С.В.Чибизов, В.И.Аксенов
ОАО «Каучук», г. Волжский

Триизобутилалюминий (ТИБА) является эффективным компонентом стереоспецифических металлоорганических катализаторов полимеризации непредельных соединений, а также может применяться в химических и нефтехимических синтезах, как в качестве катализатора, так и в качестве исходного сырья. Получают ТИБА прямым синтезом из алюминия, водорода и изобутилена в виде раствора в толуоле с содержанием основного вещества не менее 40 % мас. в соответствии с требованиями технических условий ТУ 38.103154-79 с изм. 1-8.

С целью повышения качества товарного продукта и снижения затрат на производство в ОАО «Каучук» определены пути оптимизации производства ТИБА, включающие модернизацию работы узла фильтрации раствора ТИБА от шлама и разработку схемы осушки толуола – растворителя.

Особенностью технологии получения ТИБА является наличие в конечном продукте после синтеза остатков не прореагировавшего алюминиевого порошка. Как минимум $5 \div 8$ % алюминия переходит в шлам - мелкодисперсную суспензию алюминия в ТИБА и в растворителе. Для современных производств СК требуется ТИБА с содержанием примесей шлама менее 0,01 %. В качестве универсального и наиболее эффективного метода очистки ТИБА от твердых примесей используют фильтрацию. Данный метод обеспечивает практически полное отсутствие твердых примесей в целевом продукте. Однако, при фильтрации количество отходов, содержащих ТИБА, алюминий и растворитель и подлежащих утилизации методом сжигания, достигает более $0,5 \div 0,8$ т / т целевого ТИБА.

Для снижения потерь толуола и ТИБА на узле фильтрации на первом этапе осуществлена установка дополнительных отстойников, что позволило снизить содержание шлама в ТИБА, поступающем на фильтрацию с $0,8 \div 0,9$ до $0,4 \div 0,5$ % мас., и увеличить время пробега фильтров до промывки. В результате сократилось количество промывок, и снизился расход растворителя.

На следующем этапе с целью выбора оптимального способа рекуперации толуола и ТИБА из отходов производства в лаборатории предприятия проведены исследования по разделению шлама после промывки фильтров.

Разделение отходов проводили центрифугированием и отстаиванием в статических условиях. При центрифугировании отходов фильтрации выход светлого слоя ($15 \div 20$ % толуольного раствора ТИБА) $85,0 \div 90,0$ %. Осадок плотный, для транспортировки требуется его разрыхление (разбавление). При разделении отходов отстаиванием основное количество шлама отстаивается на $3 \div 4$ сутки, количество светлого слоя $73,0 \div 80,0$ %. Осадок достаточно подвижен и транспортабелен. Для внедрения выбран метод отстоя, разработана схема разделения (рис. 1), выданы рекомендации по использованию регенерированного раствора ТИБА.

При реализации схемы количество отходов, направляемых на сжигание, сократится в $2 \div 4$ раза. Общий экономический эффект составит ~ 3 млн. руб./год.

Использованием ТИБА в качестве компонента катализаторов полимеризации обусловлены высокие требования к качеству ТИБА по содержанию побочных продуктов (ДИБАГ и оксисоединений). Наличие примесей приводит к получению катализатора меньшей активности и ухудшению качества получаемого полимера.

Одной из причин образования побочных продуктов в синтезе ТИБА является наличие влаги в используемом сырье. Поэтому содержание влаги в исходных продуктах должно быть ограничено. Для обеспечения содержания влаги на

уровне норм в действующей схеме предусмотрена осушка водорода силикагелем и изобутилена хлористым кальцием. Тoluол используется в производстве без дополнительной осушки. Фактическое содержание воды в толуоле $0,01 \div 0,027$ % мас..

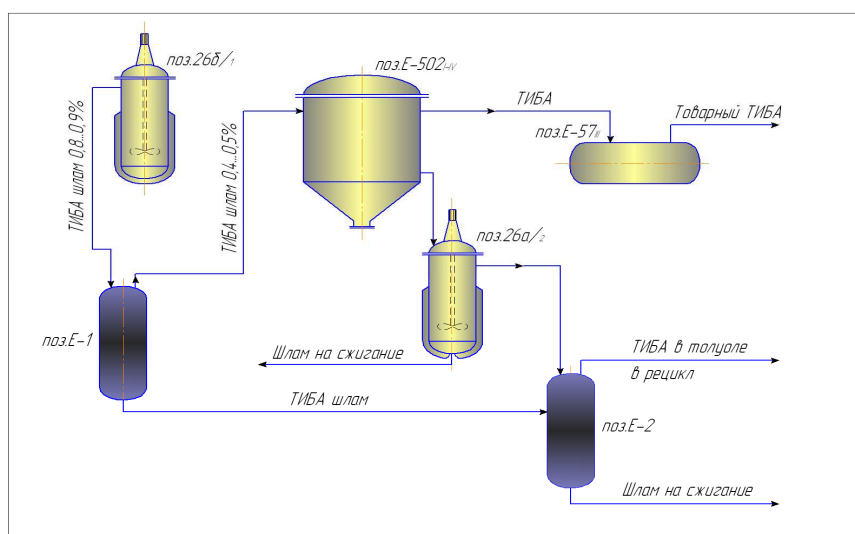


Рис. 1 - Схема модернизации узла фильтрации ТИБА

В лаборатории изучена возможность обезвоживания толуола твердыми сорбентами: цеолитами NaX (3X), КА-шм (3А), катионитом КУ-2ФПП, Al_2O_3 , $CaCl_2$ и силикагелем. Адсорбционные свойства осушителей изучены в статических и динамических условиях.

По эффективности осушки испытанные адсорбенты можно расположить в ряд:

$КА\text{-шм} > CaCl_2 > \text{силикагель} > Al_2O_3 > КУ\text{-}2ФПП$.

Наибольшей динамической влагоемкостью в условиях экспериментов обладают $CaCl_2$ и КА-шм. Они обеспечивают съём воды на $75 \div 80$ % и остаточное содержание воды в толуоле $0,004 \div 0,005$ % мас. (рис. 2).

Учитывая высокую стоимость цеолитов, а также трудоемкость и энергоёмкость регенерации, для осушки толуола рекомендовано использовать $CaCl_2$. Внедрение схемы осушки позволит сократить количество примесей в товарном ТИБА в $1,2 \div 1,7$ раза.

Реализация рассмотренных направлений оптимизации производства ТИБА позволит улучшить качество продукта, снизить затраты на производство и повысить экологическую безопасность производства.

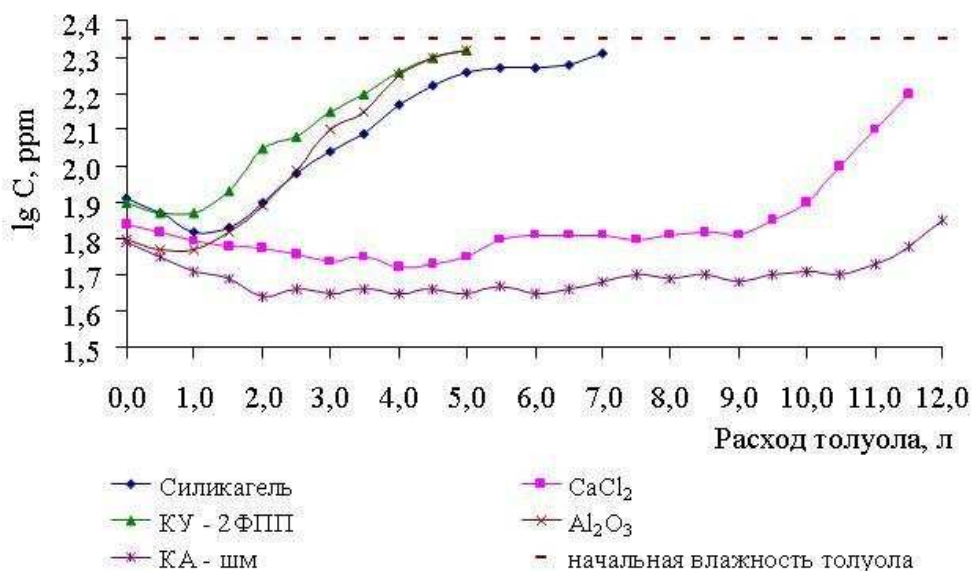


Рис. 2 Зависимость концентрации воды в осушенном толуоле от его количества, пропущенного через адсорбер, заполненный различными осушителями. Высота слоя осушителя 90 мм, температура эксперимента 20 °С, объемная скорость подачи толуола 3÷5 час⁻¹, линейная скорость потока 0,005 ÷ 0,008 м/мин.

АППАРАТ ДЛЯ ПРИГОТОВЛЕНИЯ КАТАЛИЗАТОРА ГИДРОХЛОРИРОВАНИЯ АЦЕТИЛЕНА МЕТОДОМ СУХОЙ ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ

А.В. Демидов, Е.В. Шишкин

Волгоградский государственный технический университет

В настоящее время в мире производится более 35 млн. тонн/год хлористого винила. Основным сырьём для его получения являются этилен и ацетилен. На ацетилен приходится до 30% мирового выпуска винилхлорида.

Для синтеза хлористого винила из ацетилена используют катализатор – сулему, нанесённую на активированный уголь. В промышленности катализатор готовят пропиткой активированного угля водным раствором сулемы с последующей сушкой.

Перспективным методом приготовления катализатора гидрохлорирования является сухая термическая обработка (метод СТО) [1]. Катализатор, приготовленный этим методом, отличается большей селективностью и увеличенным более чем в два раза сроком службы. К тому же при использовании метода СТО упрощается технология приготовления катализатора за счет исключения стадии приготовления растворов сулемы и стадии сушки катализатора.

Однако к настоящему времени метод СТО в промышленности не реализован и, как следствие, отсутствует информация об оборудовании для приготовления катализатора этим методом.

Нами разработана конструкция аппарата для приготовления катализатора по методу СТО, который представляет собой горизонтально расположен-

ный вращающийся барабан с боковым многофункциональным люком, помещенный в камеру с электрообогревом.

Для удобства выгрузки готового катализатора люк расположен не по центру, как у большинства подобных аппаратов, а вровень с боковой стенкой барабана. Это позволяет полностью извлечь приготовленный катализатор из аппарата, используя систему транспортного вакуума. Этот люк также предназначен для загрузки активированного угля и сулемы и взятия проб с целью контроля за процессом приготовления катализатора.

Внутри барабан снабжен перевалочными устройствами, которые следует выполнять без острых углов и небольшой высоты для предотвращения механического повреждения катализатора. Барабан изображён на рисунке 1.

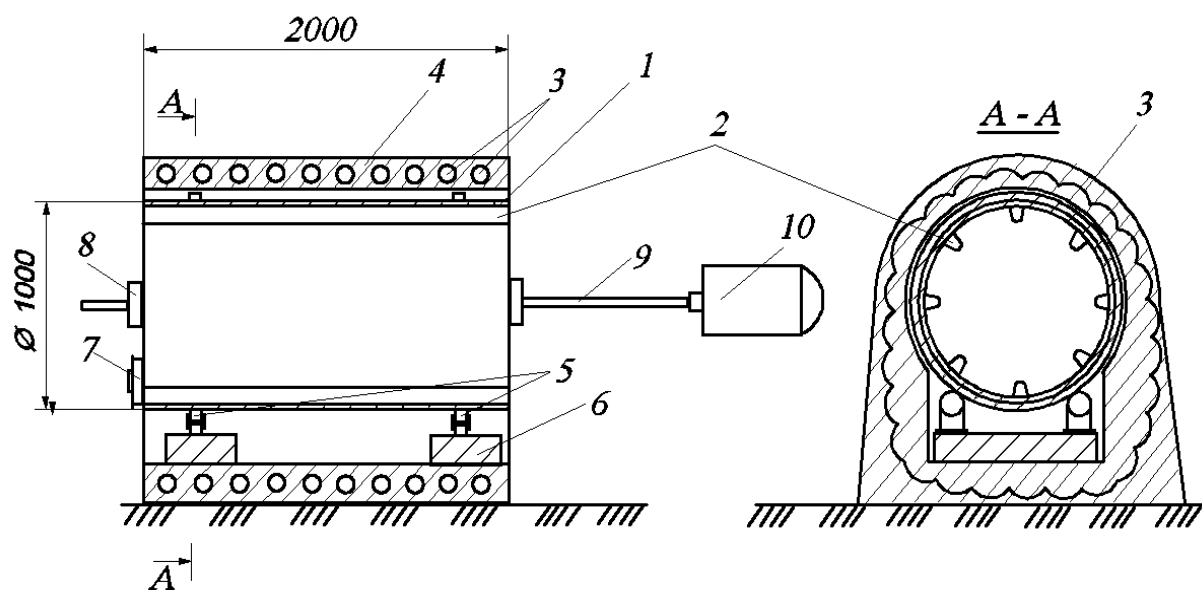


Рис.1. Аппарат для приготовления катализатора методом СТО.

1 – корпус барабана; 2 – перевалочные устройства; 3 – электрообогрев; 4 – слой теплоизоляции; 5 – направляющие; 6 – опоры барабана; 7 – многофункциональный люк; 8 – опорный вал; 9 – привод аппарата; 10 – электромотор.

Катализатор следует готовить небольшими партиями, что связано с относительно низкой механической прочностью активированного угля. Так для приготовления 500 кг катализатора при коэффициенте заполнения 30% объём барабана составляет 3 м³. Скорость вращения барабана составляет от 3 до 5 оборотов в минуту. Для вращения используется стандартный привод от барабанной сушилки.

Таким образом, данная конструкция аппарата является оптимальной, так как обеспечивает равномерный нагрев аппарата, равномерную абсорбцию сулемы на поверхности угля и минимизирует истирание угля в процессе приготовления катализатора.

ЛИТЕРАТУРА

1. Пат. 2118563 Российская Федерация, МПК⁶ В01J37/04, В01J37/08, В01J31/04, С07С69/15. Способ приготовления катализатора для получения винилацетата [Текст] / Курляндская И.И. [и др.]; заявитель и патентообладатель Московская государственная академия тонкой химической технологии им. М. В. Ломоносова – № 97109587/04 ; заявл. 05.06.1997 ; опубл. 10.09.1998. – 5 с.: ил.

КИНЕТИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ АКРИЛАМИДА В ОБРАТНЫХ ЭМУЛЬСИЯХ

М.А. Орлянский

Волгоградский государственный технический университет

Одним из наиболее распространенных методов получения высокомолекулярных водорастворимых полимеров является полимеризация в обратных эмульсиях. Особого внимания заслуживает полимеризация в обратных микроэмульсиях, стабилизированных ПАВ, которая позволяет получать термодинамически стабильные и оптически прозрачные микролатексы (размер частиц 0,005 - 0,01 мкм), содержащие до 25 % полимеров с высокой ММ (10^6 - 10^7) и однородным распределением частиц по размеру, а также с особыми реологическими свойствами.

В отличие от хорошо изученной эмульсионной полимеризации гидрофобных мономеров полимеризация водорастворимых мономеров, в частности акриламида, в обратных эмульсиях изучена недостаточно. Опубликовано лишь несколько работ по исследованию кинетики полимеризации акриламида и обратных эмульсиях [1—4], а полученные при этом результаты часто не согласуются между собой, что, по всей вероятности, обусловлено различными условиями проведения процесса.

В данной работе исследована кинетика эмульсионной полимеризации водного раствора акриламида, диспергированного в основе минерального масла ВМГЗ, в присутствии сорбитандиолеата (Crill-43) в качестве эмульгатора, а также персульфата калия и перекиси лаураила в качестве водорастворимого и маслорастворимого инициатора соответственно. Было исследовано влияние на скорость полимеризации концентрации инициатора.

В работе использовали акриламид фирмы «Мицубиси Кемикл Индастри», масло минеральное производства Волгоградского нефтеперерабатывающего завода, Crill-43 производства «Croda Chemicals Europe Ltd», пероксид лаураила производства ОАО «Казаньоргсинтез».

Эмульсию готовили смешиванием водного раствора акриламида и минерального масла, содержащего эмульгатор при нормальном давлении, добавляли инициатор. При более тщательной дегазации в ряде случаев наблюдалась самопроизвольная полимеризация. Для полимеризации эмульсию освобождали от

воздуха продувкой аргоном и определяли скорость полимеризации дилатометрически, используя значения контракции, приведенные в работе [5].

Полимеризация в изученных условиях сопровождается небольшим индукционным периодом. Далее реакция протекает с постоянной скоростью, которая понижается на конечной стадии процесса. В случае использования персульфата калия (ПСК) скорость реакции выше, чем при полимеризации в присутствии пероксида лаураила (ПЛ). Это можно объяснить тем, что реальная концентрация ПЛ в водной фазе ниже, чем у ПСК из-за незначительной растворимости в воде первого. Помимо этого данный факт подтверждается исходя из значений энергии активации для упомянутых инициаторов. Так при использовании персульфата калия E_a принимает значение 80 кДж/моль, а в случае применения пероксида лаураила она имеет значение 88 кДж/моль. Приведенные значения соответствуют энергии активации полимеризации акриламида в растворе.

Отмеченное влияние концентрации инициатора на скорость полимеризации соответствует общим закономерностям радикальной полимеризации. Для определения кинетических порядков по инициаторам были построены логарифмические зависимости скоростей реакции от концентрации инициатора – рис.1 (прямая I и II).

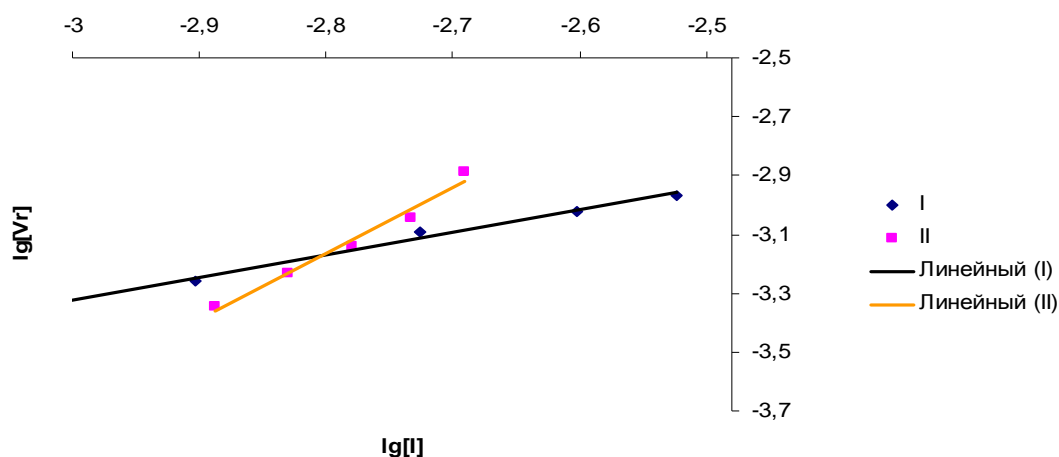


Рис.1. Логарифмическая зависимость скорости реакции полимеризации от концентрации инициатора ПЛ (I) и ПСК (II)
 $[M]=2,8$ моль/л $[Э]=5,8 \cdot 10^{-2}$ моль/л соотношение фаз 1:1 об.

По данным рис.1 были получены следующие данные: порядок реакции по инициатору для ПЛ равен 0,8 для ПСК = 2,1. При сопоставлении полученных данных с аналогичными для гомогенной полимеризации АА [5] наблюдается увеличенный кинетический порядок по инициатору. Видимо, это является следствием изменения распределения инициатора в зоне реакции (водной фазе). Завышенные порядки по инициатору также объясняются увеличением доли

мономолекулярного обрыва в общем балансе реакций обрыва кинетических цепей. Близкие данные были получены в ряде работ [5-7].

Таким образом, полимеризация акриламида в обратной эмульсии, может быть проведена с использованием в качестве инициаторов персульфата калия как водорастворимого, а также пероксида лаурилата как маслорастворимого. Скорость реакции полимеризации существенно зависит от концентрации инициатора, причем при переходе от водорастворимого к маслорастворимому скорость реакции и порядок по инициатору понижается, в частности при использовании персульфата калия порядок составляет $2,1$, а при использовании пероксида лаурилата $0,8$. Снижение порядка по инициатору при переходе от водорастворимого к маслорастворимому может объясняться изменением локальной концентрации инициатора в поверхностном слое.

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Ф. Куренков, Т.М. Осипова, Е.В. Кузнецова. и др./ Инверсионная эмульсионная полимеризация акриламида в водно-толуольной смеси. // Высокомолекул. соед., 1978, т. Б20, с. 647.
2. J. S. Leong, F. J. Candan./ Inverse microemulsion polymerization. // Phys. Chem., 1982, v. 86, p. 2086.
3. Vanderhoff J.W., DiStefano F.V., El-Aasser M.S., O'Leary H., Shaffer O.M., Vi-sioiy D.L./ Polymerization and Polycondensation Processes. // J. Dispersion sci. and technol. 1984. V.O. №34. P. 323.
4. Candau F., Leong Y.S., Filch R.M./ Inverse microemulsion polymerization. // J. Polymer sci. Polymer Chem. Ed. 1985. V. 23. №1. P. 193.
5. В.Ф. Громов, А.П. Шейнкер, П.М. Хомиковский [и др.]/ Полимеризация акриламида в концентрированных водных растворах и двухфазных системах. // Высокомолекул. соед., 1974, т. А16, с.365-367.
6. Эмульсионная полимеризация акриламида / В.Ф. Громов, Т.О. Османов, И.В. Глазкова [и др.] // Высокомолек. соед. Сер. А. - 1988. - Т. 30, № 6. - С. 1164.
7. Инверсионная эмульсионная полимеризация акриламида в водно-толуольной смеси/ В.Ф. Куренков, Т.М. Остова, В.В.Кузнецов [и др.] // ВМС. Сер. Б.- 1978.-Т. 20.- № 9.-С. 647.

ВАЛКОВОЕ ТЕЧЕНИЕ ЖИДКОСТИ ОСТВАЛЬДА –ДЕ ВИЛЯ ПРИ ЗНАЧИТЕЛЬНОЙ ФРИКЦИИ

А.Н. Бочаров, В.М. Шаповалов

Волжский политехнический институт (филиал) ВолгГТУ

Для интенсификации процесса перемешивания в валковых машинах используют режим работы со значительной фрикцией. Реологические свойства значительной части полимеров и резин можно описать законом Освальда - де Виля. Однако использование степенного закона приводит к значительным тех-

ническим трудностям анализа модели. В данной работе предпринята попытка для упрощения задачи использовать асимптотическое приближение.

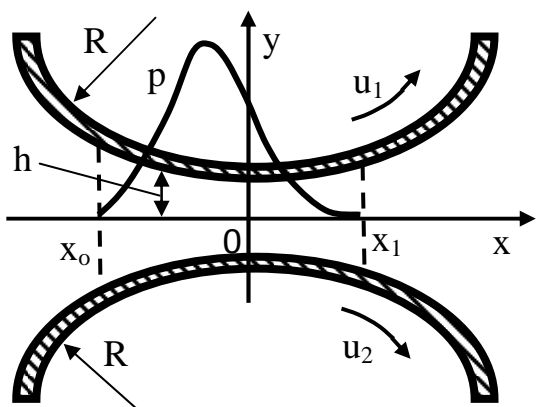


Рис.1. Схема течения.

Схема течения представлена на рис. 1. Валки имеют одинаковые радиусы (R), но различную окружную скорость u_1 и u_2 ($u_1 \gg u_2$). Начало координат помещено в середине сечения минимального зазора. Начало зоны течения характеризует координата x_0 , окончание - x_1 . Текущая полувысота зазора $h(x)$. Минимальный зазор $2H_0$. Течение плоское, изотермическое. Среда несжимаемая. Давление однородно по высоте зазора ($\partial p / \partial y = 0$), следовательно, $p = p(x)$.

Течение описывается системой уравнений

$$\frac{dp}{dx} = \frac{\partial \tau_{xy}}{\partial y},$$

$$\tau_{xy} = \mu_0 \left[\frac{(\Delta : \Delta)}{2} \right]^{\frac{n-1}{2}} \frac{\partial v_x}{\partial y}, \quad (1)$$

$$\frac{\partial v_x}{\partial x} + \frac{\partial v_y}{\partial y} = 0, \quad (2) \quad y=h, \quad v_x = u_1, \quad (3)$$

$$y=-h, \quad v_x = u_2, \quad (4) \quad x=x_0, \quad p=0, \quad (5)$$

$$x=x_1: \quad p=0, \quad dp/dx = 0, \quad (6)$$

где p -давление; x, y -координаты; τ_{xy} - касательное напряжение; v_x, v_y - компоненты скорости; μ_0, n - реологические константы. Здесь (1) - уравнение движения и состояния, (2) - уравнение неразрывности, (3), (4)-условия прилипания, (5), (6) - условия для давления (в концепции Гаскелла).

Входящий в уравнение состояния (1) второй инвариант тензора скоростей деформации с учетом соотношений $v_z = 0, \partial v_x / \partial y \gg \partial v_y / \partial x, h \ll x_1 - x_0, \partial v_x / \partial y \gg \partial v_x / \partial x$ и уравнения (2), имеет вид

$$\frac{(\Delta : \Delta)}{2} = \left(\frac{\partial v_x}{\partial y} \right)^2. \quad (7)$$

С учётом соотношения (7) уравнение состояния (1) примет вид

$$\tau_{xy} = \mu_0 \left| \frac{\partial v_x}{\partial y} \right|^{n-1} \frac{\partial v_x}{\partial y}. \quad (8)$$

Представим осевую скорость в виде суммы

$$v_x = \frac{u_1 + u_2}{2} + \frac{u_1 - u_2}{2h} y + v_x^*(x, y) \quad (9)$$

Первые два слагаемых правой части характеризуют простое сдвиговое течение, обусловленное фрикцией, а третье – неоднородностью давления. Задача сводится к определению функции $v_x^*(x, y)$. При этом считаем правомерной оценку

$$\frac{u_1 + u_2}{2} + \frac{u_1 - u_2}{2h} y \gg v_x^*(x, y). \quad (10)$$

Подставив выражение (9) в (8), с учетом оценки (10) запишем выражение для касательного напряжения в форме

$$\tau_{xy} = \mu_0 \left| \frac{u_1 + u_2}{2h} \right|^{n-1} \left(\frac{u_1 - u_2}{2h} + \frac{\partial v_x^*}{\partial y} \right). \quad (11)$$

Согласно (11) эффекты аномалии вязкости обусловлены простой сдвиговой компонентой течения. Эффективная вязкость $\mu_0 \left| \frac{u_1 + u_2}{2h} \right|^{n-1}$ однородна по высоте зазора, но изменяется по его длине.

Из граничных условий (3), (4) с учетом (9) получим условия для функции v_x^* : $y = \pm h$, $v_x^* = 0$.

Дважды проинтегрируем уравнение движения (1), с учетом выражения (11) и граничных условий для функции v_x^* . При этом получим

$$v_x^* = \frac{1}{2\mu_0} \left| \frac{u_1 - u_2}{2h} \right|^{1-n} \frac{dp}{dx} (y^2 - h^2). \quad (12)$$

Найдем осевой расход жидкости по формуле $Q = \int_{-h}^h v_x dy$, $Q = \text{const}$. Выполним интегрирование с учетом (9), (12), получим

$$Q = (u_1 - u_2)h - \frac{2h^3}{3\mu_0} \left| \frac{u_1 - u_2}{2h} \right|^{1-n} \frac{dp}{dx}. \quad (13)$$

С учетом граничного условия (6) определим расход

$$Q = (u_1 - u_2)h_1, \quad h_1 = h(x_1). \quad (14)$$

Уравнение для давления (13) с учётом (14) запишем так

$$\frac{dp}{dx} = 3\mu_0 \left| \frac{u_1 - u_2}{2} \right|^n \left(\frac{1}{h^{1+n}} - \frac{h_1}{h^{2+n}} \right). \quad (15)$$

Примем параболическую аппроксимацию поверхностей валков $h = H_0(1 + \xi^2)$ и перейдём к безразмерным переменным

$$\{\xi, \xi_0, \xi_1\} = \frac{\{x, x_0, x_1\}}{\sqrt{2RH_0}}, \quad P = \frac{pH_0^{1+n}}{3\mu_0 \sqrt{2RH_0}} \left| \frac{u_1 - u_2}{2} \right|^{-n}, \quad (u_1 \neq u_2). \quad (16)$$

С учетом соотношений (16) уравнение (15) примет вид

$$\frac{dP}{d\xi} = \frac{1}{(1 + \xi^2)^{1+n}} - \frac{(1 + \xi_1^2)}{(1 + \xi^2)^{2+n}}. \quad (17)$$

Разделив переменные в (17) и проинтегрировав, с учетом граничного условия (5) в форме $\xi = \xi_0$, $P=0$, получим выражение для безразмерного давления

$$P = \left[1 - (1 + \xi_1^2) \frac{2n + 1}{2(1 + n)} \int_{\xi_0}^{\xi} \frac{d\xi}{(1 + \xi^2)^{1+n}} - \frac{(1 + \xi_1^2)}{2(1 + n)} \left[\frac{\xi}{(1 + \xi^2)^{1+n}} - \frac{\xi_0}{(1 + \xi_0^2)^{1+n}} \right] \right]. \quad (18)$$

Условие (6) в безразмерной форме имеет вид $\xi = \xi_1$, $P=0$. Используя это условие для (18), получим уравнение, связывающее параметры ξ_0 , ξ_1

$$\left[1 - (1 + \xi_1^2) \frac{2n + 1}{2(1 + n)} \int_{\xi_0}^{\xi_1} \frac{d\xi}{(1 + \xi^2)^{1+n}} - \frac{(1 + \xi_1^2)}{2(1 + n)} \left[\frac{\xi_1}{(1 + \xi_1^2)^{1+n}} - \frac{\xi_0}{(1 + \xi_0^2)^{1+n}} \right] \right] = 0. \quad (19)$$

Параметры ξ_0 , ξ_1 характеризуют безразмерные границы зоны течения. Согласно (19) их численные значения зависят от индекса течения (n), но не зависят от фрикции.

Из полученных расчётных выражений (18), (19) видно, что использованный способ выделения доминирующей компоненты скорости (простой сдвиг) к рассматриваемой задаче позволяет значительно упростить расчётные выражения. Расчётные выражения по форме близки к расчётным выражениям, характерным для ньютоновской жидкости.

СИНТЕЗ АДАМАНТИЛСОДЕРЖАЩИХ ДИКАРБОНИЛЬНЫХ И ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ НА ОСНОВЕ 1,3-ДЕГИДРОАДАМАНТАНА

Г.Ю. Паршин¹, Г.М. Бутов¹, В.М. Мохов², О.А. Панюшкина¹, Б.А. Лысых¹

¹Волжский политехнический институт (филиал) ВолгГТУ

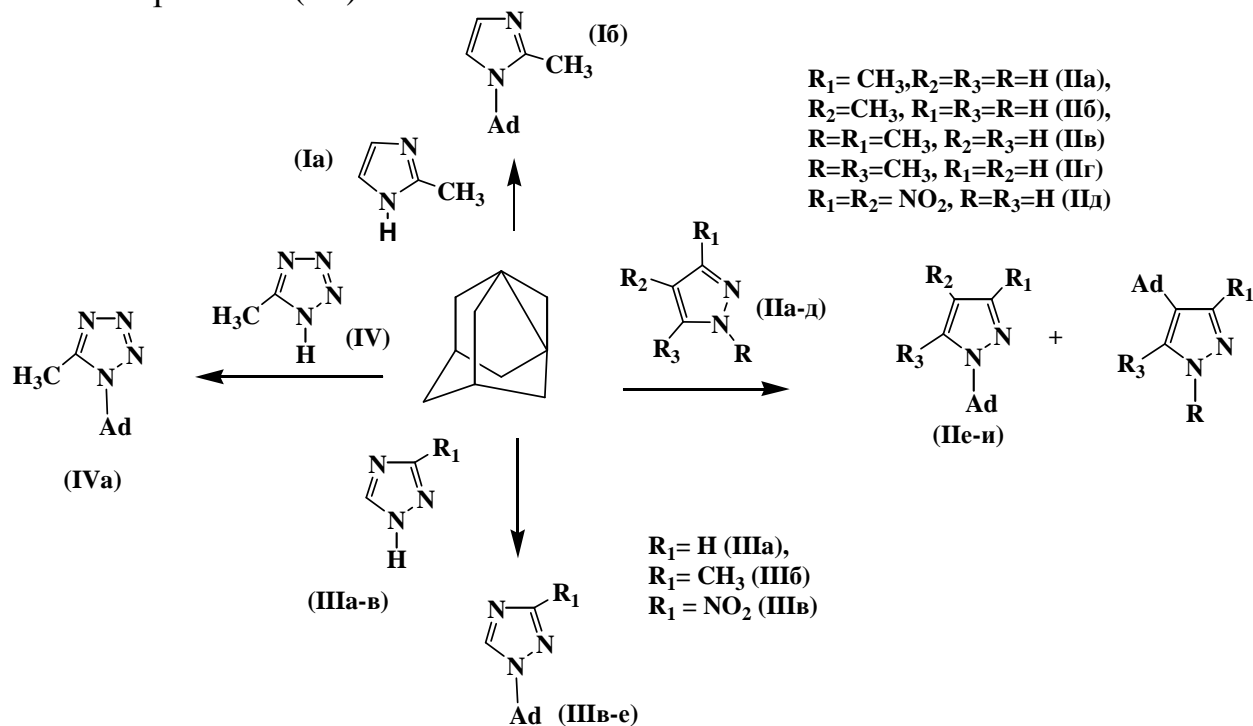
²Волгоградский государственный технический университет

Среди адамантилсодержащих гетероциклических соединений в качестве потенциальных лекарственных препаратов большой интерес представляют адамантилсодержащие азолы. В то же время, основными способами получения N- и C-адамантилсодержащих азолов является кислотно-катализируемое адамантирование азолов различными функциональными производными адамантана, а также конденсация адамантилсодержащих дикарбонильных соединений. Однако данные способы характеризуются относительно невысокими выходами целевых продуктов, а также использованием сильноокислых сред. Кроме того, известные способы получения адамантилсодержащих дикарбонильных соединений сложны и многостадийны.

Наши совместные исследования с Институтом органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН показали, что перспективным путем синтеза N-адамантилзамещенных азолов и дикарбонильных соединений является использование

в качестве исходного реагента напряженного [3.3.1] пропеллана, 1,3-дегидроадамантиана (1,3-ДГА), имеющего большое сродство к протону.

Нами впервые в мягких условиях в отсутствие катализаторов осуществлено взаимодействие 1,3-дегидроадамантиана с рядом азолов (**I-IV**): с 2-метилимидазолом (**Ia**), 3-метил-(**IIa**) и 4-метилпиразолами (**IIб**), 1,3-диметил- (**IIв**) и 1,5-диметилпиразолами (**IIг**), 3,4-динитропиразолом (**IIд**), 1,2,4-триазолом (**IIIa**), 3-метил- (**IIIб**) и 3-нитро-1,2,4-триазолом (**IIIв**) и 5-метилтетразолом (**IV**).



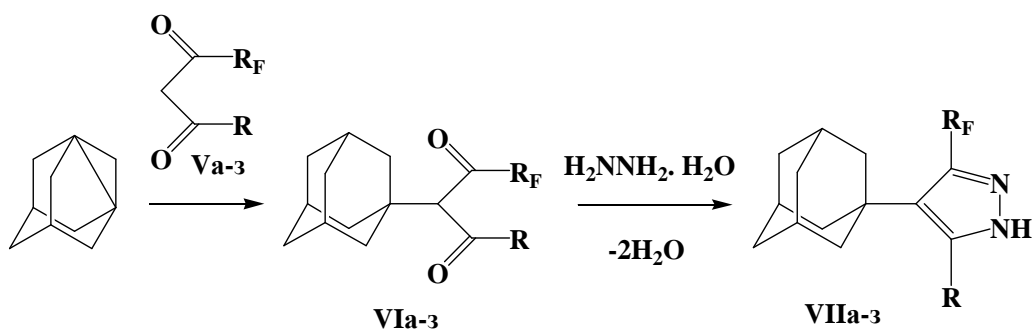
Реакция 1,3-ДГА с N-незамещенными азолом **Ia**, **IIa,б,д**, **IIIa-в**, **IV**, протекает преимущественно по NH-связи азолов (до ~70- 90%). Однако, наряду с продуктами N-адамантилирования (**Iб**; **IIe-и**; **IIIв-д**; **IVa**) образуются также продукты C-адамантилирования атомов углерода кольца и продукты диадамантилирования. В случае **IIa** образуется смесь N-адамантил-1-илпиразолов с метильной группой в 3-ем- и 5-ом положении кольца.

Реакция 1,3-ДГА с N-метилпиразолами (**IIв,г**) приводит к образованию продуктов C-адамантилирования атомов углерода кольца. При этом в небольшом количестве образуются продукты диадамантилирования.

Состав и строение продуктов реакции установлено методами ИК-, масс- и хромато-масс-спектроскопии, спектроскопии ЯМР ^1H , ^{13}C .

Другим направлением исследований стал синтез адамантилсодержащих фторированных β -дикетонных и пиразолов на их основе.

1,3-ДГА быстро (за 1,5-2 часа) взаимодействует с разнообразными фторсодержащими β -дикетонами (**Va-з**) в среде кипящего диэтилового эфира, с образованием фторсодержащих адамантил-1-ил-1,3-дикетонных (**VIa-з**) и выходом 83-98%.



$\text{R}_F = \text{CF}_3$; $\text{R} = \text{Ph}$ (а), 4- ClC_6H_4 (б), 3,4-(MeO) $_2\text{C}_6\text{H}_4$ (в),
 1,3-бензодиоксол-5-ил (г), 2-фурил (д), 2-тиенил (е),
 4-(1-*H*-пиррол-1-ил) C_6H_4 (ж); $\text{R}_F = \text{CF}_2\text{H}$; $\text{R} = \text{Ph}$ (з).

Взаимодействием с гидразингидратом нами впервые были получены 4-(1-адамантил)-3-арил(гетерил)-5-трифторметилпиразолы (**VIIa-3**) с выходом 80-90%. Структура синтезированных пиразолов подтверждена ЯМР ^1H , ^{13}C , ^{19}F и масс-спектроскопией.

Таким образом, получен ряд адамантилсодержащих азолов и β -дикетонров, в том числе фторсодержащих, с высоким выходом и селективностью, в относительно мягких условиях.

Работа выполнялась при финансовой поддержке Министерства образования РФ.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОПИМАЛЬНЫХ УСЛОВИЙ ОСНОВНОЙ СТАДИИ СИНТЕЗА СУЛЬФЕНАМИДА ДЦ

Г.М. Бутов¹, О.М. Иванкина¹, Т.В. Рудакова², М.В. Крякунов²

¹Волжский политехнический институт (филиал) ВолгГТУ,

²ОАО "Волжский оргсинтез"

Сульфенамиды, получаемые из 2-меркаптобензтиазола (2-МБТ) и первичных или вторичных аминов, широко используются в резиновой промышленности в качестве ускорителей процессов вулканизации каучуков. Наиболее часто для этой цели применяются сульфенамиды на основе диэтиламина, трет-бутиламина, диизопропиламина, циклогексиламина, дициклогексиламина и морфолина. Ассортимент сульфенамидных ускорителей, выпускаемых в России, ограничен сульфенамидами М (на основе морфолина) и Ц (на основе циклогексиламина). Сульфенамид ДЦ (САДЦ) на основе дициклогексиламина (ДЦГА) не выпускается российской промышленностью. Преимуществом этого сульфенамида является то, что *N*-нитроздициклогексиламин, выделяющийся при хранении САДЦ, не является потенциальным канцерогеном. Поэтому производителям рекомендуется заменять токсичный сульфенамид М на малотоксичный САДЦ.

На ОАО «Волжский Оргсинтез» совместно с Волжским политехническим институтом (филиал) ВолгГТУ впервые в России был разработан эффективный

способ получения САДЦ, основанный на аминировании натриевой соли 2-МБТ N,N-дициклогексилхлорамином (ДЦХА) в среде растворителя (изопропанола).

Предложенный способ состоит из двух основных стадий:

- синтез ДЦХА из ДЦГА и гипохлорита натрия;
- синтез САДЦ из натриевой соли 2-МБТ и ДЦХА.

В среде изопропанола и при температуре 30°C синтез ДЦХА протекает с высокой скоростью и выходом около 99%. А на выход целевого продукта САДЦ на второй стадии оказывает влияние целый ряд факторов: концентрация раствора ДЦХА; концентрация раствора натриевой соли 2-МБТ; мольное соотношение ДЦХА: ДЦГА в растворе ДЦХА. Поэтому, для достижения максимально возможного выхода целевого продукта было необходимо определить оптимальные составы этих растворов.

Для оптимизации стадии синтеза САДЦ был составлен план проведения многофакторного эксперимента. В качестве параметра оптимизации (Y) рассматривался выход целевого продукта. В качестве независимых факторов были выбраны:

- Z_1 - концентрация раствора ДЦХА, %;
- Z_2 - концентрация раствора 2-МБТ, %;
- Z_3 - мольное соотношение ДЦХА: ДЦГА в растворе ДЦХА, моль : моль.

В таблице 1 представлены выбранные независимые факторы и диапазоны их изменения.

Число опытов в эксперименте определяли по формуле:

$$N = n^k = 3^3 = 27,$$

где n – количество уровней; k – число факторов.

Таблица 1. Независимые факторы и диапазоны их варьирования при планировании многофакторного эксперимента

Диапазон варьирования	Факторы варьирования		
	Z_1	Z_2	Z_3
$Z_j^{min}, (-1)$	25,0	12,0	0,5
$Z_j^{max}, (+1)$	45,0	18,0	0,1
Центр плана $Z_j^0, (0)$ $\frac{Z_j^{max} - Z_j^{min}}{2}$	35,0	15,0	0,3
Интервал варьирования ΔZ_j^0 ($Z_j^{max} - Z_j^{min}$)	10,0	3,0	0,2

По результатам эксперимента были рассчитаны коэффициенты уравнения регрессии, проведен статистический анализ, показавший адекватность полученной модели. Значимые коэффициенты уравнения представлены в таблице 2.

Таблица 2. Значимые коэффициенты уравнения регрессии общего вида:

$$Y = \sum_1 b_i \cdot Z_1^{I_{i,0}} \cdot Z_2^{I_{i,1}} \cdot Z_3^{I_{i,2} *}$$

i	$I_{i,0}$	$I_{i,1}$	$I_{i,2}$	b_i
1	1	0	2	2,292
2	0	1	2	-8,125
3	0	0	3	-17,791
4	0	0	2	27,123
5	0	2	1	0,514
6	0	1	1	-10,944
7	0	0	1	183,512
8	1	0	1	-6,9
9	2	0	1	0,087
10	1	2	0	0,013
11	0	3	0	-0,041
12	0	2	0	1,061
13	0	1	0	2,163
14	1	1	0	-0,814
15	2	1	0	0,006
16	0	0	0	0,43
17	1	0	0	4,737
18	2	0	0	0,074
19	3	0	0	-0,02

*- переменные в натуральном масштабе.

Полученная математическая модель позволяет оценить влияние факторов Z_1, Z_2, Z_3 на выходную переменную процесса Y . Как видно из данных таблицы 2, все три независимых фактора примерно в равной степени влияют на выход САДЦ (коэффициенты b_7, b_{13}, b_{17}). Данное уравнение регрессии позволяет определить оптимальные условия проведения процесса, позволяющие достигнуть максимально возможного выхода целевого продукта (91-92%):

- концентрация раствора ДЦХА 25,0-35,0%;
- концентрация раствора натриевой соли 2-МБТ 12,0 – 15,0%;
- мольное соотношение ДЦХА: ДЦГА в растворе ДЦХА 0,1-0,3.

При анализе результатов многофакторного эксперимента было установлено, что при увеличении концентрации раствора ДЦХА выше 35% и раствора натриевой соли 2-МБТ выше 15% уменьшение выхода сульфенамида происходит из-за снижения селективности реакции. Это, по-видимому, обусловлено увеличением скорости конкурирующей реакции сульфенилхлорирования. При возрастании мольного соотношения ДЦХА: ДЦГА до 1:0,5 выход уменьшается за счет увеличения растворимости сульфенамида в маточном растворе. Для увеличения съема целевого продукта с единицы объема реактора целесообразно использовать раствор с концентрацией ДЦХА 30,0-35,0%. Кроме достижения максимально возможного выхода САДЦ определенные условия позволяют получать целевой продукт с минимальным количеством примесей. Это обуслав-

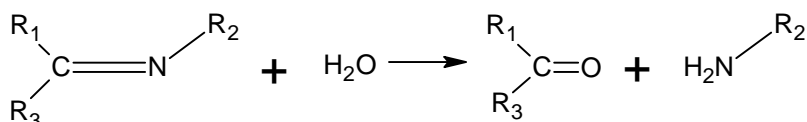
ливают стабильность САДЦ при длительном хранении (более 1 года без снижения показателей качества).

РАЗРАБОТКА ОДНОУПАКОВОЧНЫХ УРЕТАНОВЫХ КОМПОЗИЦИЙ, ОТВЕРЖДАЕМЫХ ВЛАГОЙ ВОЗДУХА В ПРИСУТСТВИИ АЛЬДИМИНОВ

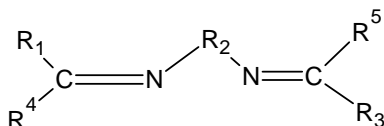
Данг Конг Нгиа, Ваниев М.А., Лукасик В.А., Медведев Д.В.
Волгоградский государственный технический университет

В настоящее время созданием одноупаковочных полиуретановых систем занимаются как российские, так и зарубежные исследователи. Мировыми лидерами в разработке данного вида полимерных композиций являются компании «Bayer» (Германия) и «Dow Polyurethanes» (США). Влагодотверждаемые составы имеют ряд преимуществ: они пригодны для нанесения в температурном диапазоне от -20°C до $+40^{\circ}\text{C}$ и относительной влажности воздуха 30-98%, характеризуются лучшей морозостойкостью, высокими показателями ударной вязкости, сохраняют деформационные свойства в широком интервале температур.

Основной подход, позволяющий реализовать получение полиуретанового материала без использования традиционных двухкомпонентных систем (полиол+изоцианат), заключается в применении в составе композиции химических соединений, взаимодействующих с влагой воздуха с образованием агентов, активно участвующих в реакциях уретанообразования без выделения CO_2 . Для достижения указанной цели необходимым является использование веществ класса альдиминов, реагирующих с водой с образованием первичных аминов по схеме



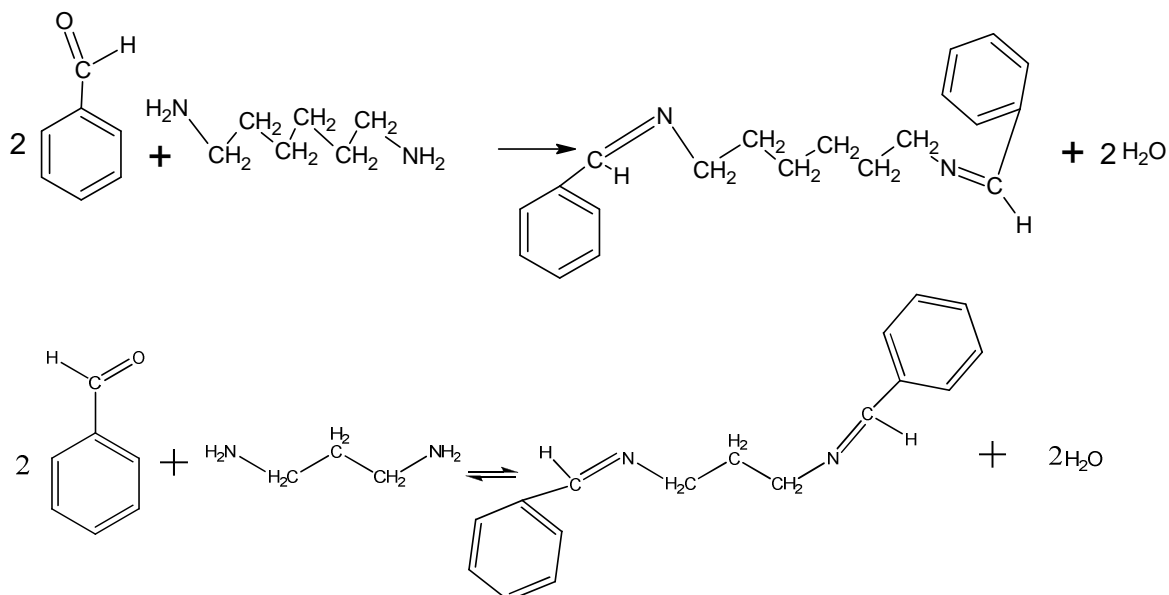
Следует отметить, что для получения трехмерной сшитой структуры необходимо применять альдимины на основе диаминов следующей общей формулы:



Синтез указанных соединений является реакцией, обратной их гидролизу. В качестве исходных компонентов возможно использование ароматических, алициклических и алифатических альдегидов и/или кетонов, а также ди- и полиаминов. В качестве вещества с аминной группой наиболее предпочтительно использование 1,6 – диаминогексана и 1,3 – диаминпропан; наилучшими с точки зрения стабильности при хранении следует признать производные альдегидов, не образующих высокорекреакционноспособных таутомерных енолов, то есть не содержащие в α -положении в карбонильной группе С-Н групп. Таковыми яв-

ляются ароматические альдегиды, а также алифатические с третичным атомом С в α -положении к карбонильной группе.

В данной работе использовались синтезированные бензальдимин (БА1) 1-фенил-N-[6-(фенилметиленамино) гексил] метанимин, являющийся продуктом реакции бензальдегида и 1,6-диаминогексана, и бензальдимин (БА2) 1-фенил-N-[3(фенилметиленамино)пропил] метанимин, являющийся продуктом реакции бензальдегида и 1,3-диаминопропана:



Синтез проводили в растворе толуола при нагревании в условиях механического перемешивания. По окончании реакции толуол отгоняли вместе с выделившейся водой. Полученный продукт содержит 70-80% основного вещества в толуоле.

Гидролитический распад этих бензальдиминов под влиянием влаги воздуха приводит к образованию гексаменилендиамина и 1,3-диаминопропана, высокоактивных в реакциях с изоцианатсодержащими соединениями.

Расчетное количество (эквивалентно по группам NCO к NH₂) синтезированного альдимины (БА1 и БА2) вводили в форполимеры, имеющие содержание NCO-групп от 3% до 8% по массе. Форполимеры получали на основе 2,4-толуилendiизоцианата (2,4 ТДИ) и смеси полиолов Десмофен 4027 (линейный полиэфирпропиленовый полиол) и Десмофен 1100 – линейный полиол сложноэфирного происхождения при разных соотношениях.

Результаты показывают, что полиуретановые материалы, содержащие альдимины и отвержденные влагой воздуха в зависимости от типа использованного полиуретанового форполимера и альдимины, имеют меняющиеся в достаточно широком диапазоне механическую прочность, удлинение и твердость. В целом, составы характеризуются сравнительно низкой исходной вязкостью, высокой скоростью отверждения под действием влаги воздуха в присутствии

альдимины, а продукты отверждения – минимальным количеством дефектов в виде пузырьков.

Таблица 1. Результат сравнительных испытаний отверждения полиуретановых материалов (время отверждения – 7 суток)

Композиции	К1	К2	К3	К4	К5	К6	К7	К8	К9
Форполимер	П1	П1	П2	П2	П3	П3	П1 сравн.	П2 сравн.	П3 сравн.
Полиальдимин	БА1	БА2	БА1	БА2	БА1	БА2	-	-	-
Содержание NCO (вес.%)	3,9	3,9	5,3	5,3	8,0	8,0	3,9	5,3	8,0
Время до образования поверхностной корки, мин.	40	55	35	46	20	26	>300	>300	>300
Твердость Шор А, усл. ед.	40	35	47	55	75	75	50	70	80
Прочность при растяжении (МПа)	3,0	2,9	5,8	6,1	6,0	5,6	3,0	6,0	5,1
Относительное удлинение, %	360	660	210	230	100	180	310	150	50

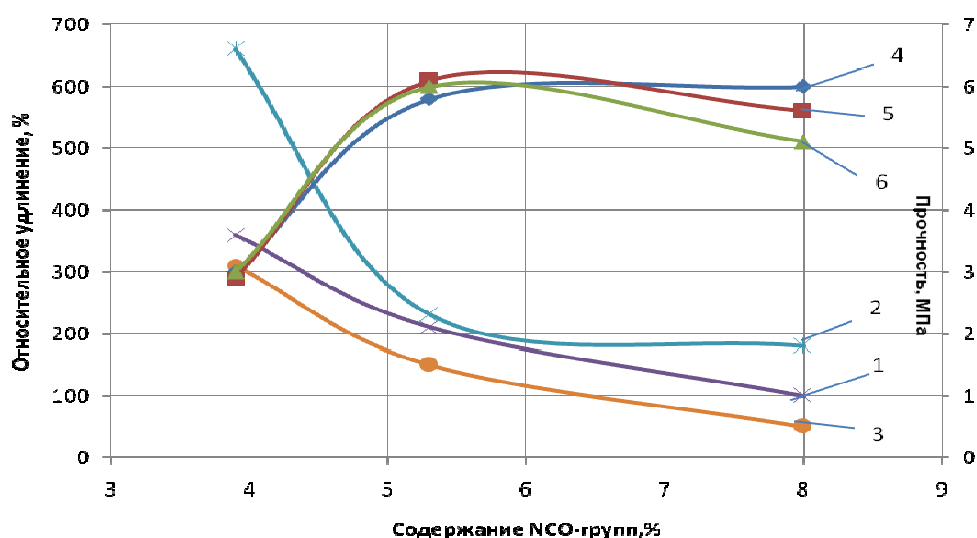


Рис. 1. Влияние типа альдимины и содержания NCO-групп в исходном форполимере на относительное удлинение (кривые 1,2,3) и прочность (кривые 4,5,6)(кривые 1 и 4 – с добавкой БА1; кривые 2 и 5 – с добавкой БА2; кривые 3 и 6 – без добавки альдимины)

Таким образом, показано, что с применением альдиминов на основе бензальдегида возможно получение одноупаковочных полиуретановых связующих, способных с высокой скоростью отверждаться под действием влаги воздуха. Отвержденные материалы обладают переменными упругопрочностными показателями. С использованием наработанного в достаточном количестве альдиминов в настоящее время проводится оценка его эффективности в составах, базирующихся на форполимерах из полиолов Российского производства с целью оптимизации процесса получения наполненных резиновой крошкой одноупаковочных композиций для нижнего слоя спортивных покрытий.

СПОСОБ РЕШЕНИЯ ПРОБЛЕМЫ ПЕРЕПАДА ДАВЛЕНИЯ В РЕАКТОРЕ ГИДРООЧИСТКИ ГАЧА

К.Б. Тастанбеков, С.М. Леденев

Волгоградский государственный технический университет

По мере развития промышленности и транспорта непрерывно повышаются требования к качеству смазочных материалов. В связи с этим все большее значение для производителей смазочных материалов приобретают высокоиндексные базовые масла. В отечественной промышленности производство изопарафинового масла внедрено в 2002 г. В качестве сырья процесса используется гач, получаемый при депарафинизации 3-го вакуумного погона растворителями [1].

С целью получения базового изопарафинового масла марки VHVI-4, гач подвергается гидроочистке, гидроизомеризации, гидрированию, стабилизации и вакуумной разгонке [2].

Каталитическая гидроочистка – это эффективный и рентабельный процесс удаления из нефтяных фракций серы, азота и кислорода, содержащихся в виде соответствующих органических соединений. Эффективность протекания процесса каталитической гидроочистки в значительной степени зависит от активности и селективности применяемых в данном процессе катализаторов и обеспечения равномерности контакта сырьевой смеси с поверхностью катализатора.

На действующей установке гидроочистки гача производительностью 100 тыс. т/год используется каталитическая система, состоящая из основного катализатора ГП-534М (ОАО «ВНИИ НП»), верхнего и нижнего защитных слоев фарфоровых шаров. Это позволяет достигнуть степени очистки от серосодержащих соединений менее 20 ppm. Обеспечение высокой степени очистки крайне важно для предотвращения отравления катализатора следующей секции изомеризации. Однако, проведенный структурно-функциональный анализ действующей каталитической системы выявил, что повышенный перепад давления по высоте реактора (0,15-0,2 МПа) приводит к снижению межрегенерационного пробега катализатора и снижению эффективности проведения процесса.

В результате проведенного патентно-информационного анализа данного процесса, авторами предлагается произвести замену верхнего слоя фарфоровых шаров на катализатор защитного слоя НКЮ-501 (Новокуйбышевский завод катализаторов), который обеспечивает более равномерное распределение газосырьевого потока по сечению реактора, аккумуляцию твердых частиц в полостях колец, деметаллизацию, подготовку сырья к контакту с основным слоем катализатора, частичный гидрогенолиз серо- и азоторганических соединений [3].

По сравнению с катализаторами основного слоя, содержание активных компонентов в НКЮ-501 значительно снижено, благодаря чему существенно замедляется полимеризация олефиновых и диолефиновых углеводородов. Резкое снижение концентрации непредельных соединений в верхней реакционной зоне сводит к минимуму отложение смол на поверхности катализатора. Комбинированная загрузка катализатора верхнего защитного слоя при гидроочистке позволит увеличить межрегенерационный период на 6 месяцев и осуществить надежную защиту основного катализатора, снизить на 20-25 % перепад давления по высоте реактора и повысить степень очистки сырья.

В результате проведенных расчетов установлено, что использование защитного слоя катализатора не требует реконструкции или замены действующего реактора, что значительно сокращает капитальные затраты на интенсификацию процесса.

ЛИТЕРАТУРА

1. Л.Л. Фрейман, Н.С. Хашагульгова, Л.Н. Алексеенко и др. Гидроочистка гача – сырья для производства изопарафиновых базовых масел, на катализаторах типа ГП-534 // Нефтепереработка и нефтехимия. 2004. №4 с.25-28
2. А.Н. Афанасьев, И.Я. Глозунец, В.А. Зязин и др. Модернизация производства масел в ООО «Лукойл-Волгограднефтепереработка» // Нефтепереработка и нефтехимия. 2002. №12 с.8-9
3. Р.Р. Алиев, А.И. Ёлкин, Ф.И. Сердюк. Проблема перепада давления в реакторах гидроочистки // Нефтепереработка и нефтехимия. 2001. №6 с.15-18.

СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ ПРОЦЕССА ГИДРООЧИСТКИ МАСЕЛ

С. М. Леденев, И. В. Колесников

Волгоградский государственный технический университет

Основной задачей процесса гидроочистки смазочных масел является удаление органических азотистых, сернистых и кислородсодержащих соединений. В ходе такого процесса также протекают химические реакции частично гидрокрекинга углеводородов, гидрирования непредельных углеводородов. На действующем производстве – аналоге процесс гидроочистки масел проводят в присутствии катализатора ГР – 24М (катализатор гидрооблагораживания масляных рафинатов), позволяющий получать рафинаты с содержанием серы до 8.

На глубину очистки масляного сырья, а следовательно и на качество производимых базовых масел, влияет катализатор гидроочистки. Технологические решения, обеспечивающие получение более качественных базовых масел, могут меняться от простого регулирования процесса до модернизации установки для работы в более жестком режиме. В каждом случае оптимальное решение будет зависеть от схемы НПЗ, характеристик сырья, имеющегося оборудования и, конечно, экономической целесообразности.

Последние образцы катализаторов гидроочистки обладают значительно более высокой активностью в процессе обессеривания.

Разработанный специалистами ООО «Компания КАТАХИМ» и вырабатываемый в ЗАО «Промышленные катализаторы» катализатор выпускается в двух модификациях – РК - 438W и РК – 438Mo. Образцы данных катализаторов были испытаны на пилотных установках ОАО «Лукойл-Нижегороднефтеоргсинтез». Результаты проведенных испытаний позволяют рекомендовать катализатор РК-438(W) для использования в процессах гидрооблагораживания как масляных рафинатов, так и депарафинированных масел для получения высокоиндексных компонентов базовых масел.

Замена действующего катализатора на РК-438(W) позволит улучшить качество получаемого базового масла, а, именно, увеличить индекс вязкости до 95 и уменьшить конечное содержание серосодержащих органических соединений до 0,01%(масс).

РАБОТА ТЕПЛООБМЕННИКА В НЕСТАЦИОНАРНЫХ РЕЖИМАХ

Ю.А. Панфилова, В.М. Шаповалов

Волжский политехнический институт (филиал) ВолгТУ

Теплообменники являются одними из самых распространенных аппаратов химической промышленности. Большинство из них работают в непрерывном режиме. Между тем в условиях эксплуатации имеют место регулярные отклонения параметров (температуры, расходы, состав теплоносителей). Для устойчивой работы теплообменников используется система автоматизации, которая снижает влияние внешних возмущений на выходные характеристики теплообменника.

Интерес представляет анализ влияния различного рода возмущений на выходные параметры аппарата. Изучение динамических характеристик теплообменника необходимо для подбора приборов автоматического регулирования и их настройки.

Составим математическую модель работы теплообменника в неустановившихся режимах. Схема теплообменника типа «труба в трубе» представлена на рис. 1. Условно принято, что в центральную трубу направлен горячий теплоноситель. Расчётные выражения остаются в силе, если теплоносители поменять местами. Результаты можно распространить на кожухотрубчатый теплообменник, если под центральной трубой понимать трубный пучок. На рисунке пока-

зан случай противотока, но расчётные выражения построены так же и для прямотока.

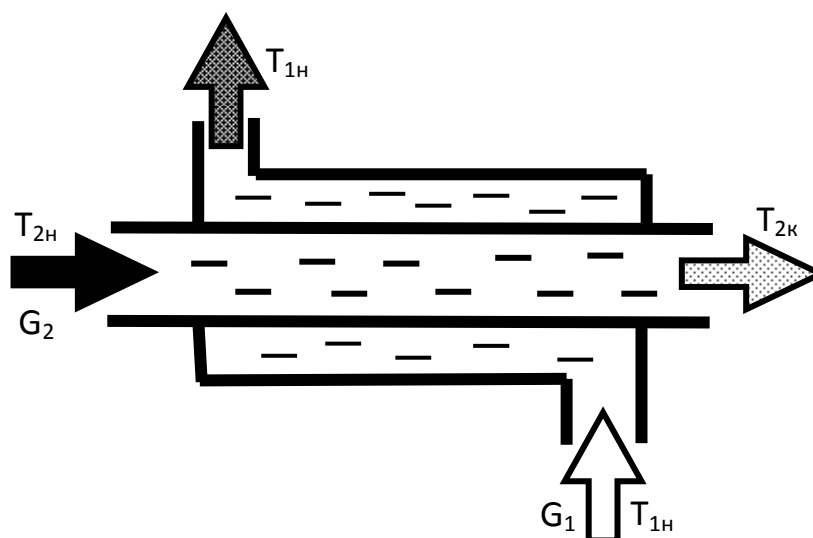


Рис. 1. Схема теплообменника.

Начальная температура горячего теплоносителя $T_{2н}$, конечная - $T_{2к}$. Соответственно, начальная температура холодного теплоносителя $T_{1н}$, конечная - $T_{1к}$. Расход горячего теплоносителя G_2 , холодного - G_1 . Теплофизические свойства и коэффициенты теплоотдачи теплоносителей постоянны.

Уравнение теплопередачи:

$$\Phi = K \cdot F \cdot \Delta t_{cp}, \quad (1)$$

где Φ – тепловой поток; K – коэффициент теплопередачи; F – площадь теплопередающей поверхности; Δt_{cp} – средняя разность температур.

При составлении теплового баланса в первом приближении будем считать, что температура в средней части горячего теплоносителя равна среднему арифметическому значений температур $T_{2н}$ и $T_{2к}$, т.е. может быть представлена как $0,5(T_{2н} + T_{2к})$, и аналогично – температура подогреваемой жидкости будет равна $0,5(T_{1н} + T_{1к})$. Уравнение теплового баланса для жидкостей в трубном и межтрубном пространстве может быть записано следующим образом:

$$\begin{bmatrix} \text{Скорость} \\ \text{изменения} \\ \text{энтальпии} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \text{Приход тепла} \\ \text{с потоком} \\ \text{жидкости} \end{bmatrix} - \begin{bmatrix} \text{Отвод тепла} \\ \text{с потоком} \\ \text{жидкости} \end{bmatrix} \pm \begin{bmatrix} \text{Теплопередача} \\ \text{через стенку} \\ \text{трубы} \end{bmatrix}. \quad (2)$$

Знак плюс в (2) относится к холодному, а минус – к горячему теплоносителю. Потери в окружающую среду не учитываем.

Запишем уравнение (2) в развернутой форме.

Для внутренней трубы (горячий теплоноситель)

$$\frac{d}{dt} \left(\rho_2 C_2 V_2 \frac{T_{2н} + T_{2к}}{2} + C_t m_t \frac{T_{2с} + T_{1с}}{2} \right) = G_2 C_2 (T_{2н} - T_{2к}) - \Phi. \quad (3)$$

Для межтрубного пространства (холодный теплоноситель)

$$\frac{d}{dt} \left[(\rho_1 C_1 V_1 + C_k m_k) \frac{T_{1к} + T_{1н}}{2} \right] = G_1 C_1 (T_{1н} - T_{1к}) + \Phi, \quad (4)$$

$$\text{где } T_{2с} = \frac{T_2^*(A_2 - 1) + T_1^*}{A_2}, \quad T_{1с} = \frac{T_1^*(A_1 - 1) + T_2^*}{A_1}, \quad T_2^* = \frac{T_{2н} + T_{2к}}{2}, \quad T_1^* = \frac{T_{1н} + T_{1к}}{2},$$

$$A_2 = 1 + \frac{\alpha_2}{\alpha_1} + \frac{\alpha_2 \delta}{\lambda}, \quad A_1 = 1 + \frac{\alpha_1}{\alpha_2} + \frac{\alpha_1 \delta}{\lambda}; \quad \rho_2, \rho_1, C_2, C_1 - \text{плотности и теплоемкости}$$

горячего и холодного теплоносителей; V_2, V_1 - объемы жидкости в трубном и межтрубном пространстве теплообменника; t - время; C_k, C_T - удельные теплоемкости материала корпуса и труб; m_k, m_T - масса корпуса и труб; α_1, α_2 - коэффициенты теплоотдачи со стороны холодного и горячего теплоносителей; δ, λ - толщина стенки и коэффициент теплопроводности труб. Здесь и ниже индексом 1 помечены величины, связанные с холодным теплоносителем, 2- с горячим.

В уравнении (3), для низкого темпа изменения температуры, внутри стенки трубы принято линейное распределение температур. Кривизной стенки трубы пренебрегаем [2]. В уравнении (4) температура корпуса принята равной температуре теплоносителя в межтрубном пространстве. Численные оценки показывают, что теплоёмкость корпуса и труб составляет порядка 10 % от теплоёмкости жидкостей, заполняющих теплообменник. Поэтому далее для уменьшения громоздкости уравнений термическое влияние корпуса и труб не учитываем ($m_k = m_T = 0$).

Рассмотрим случай постоянных расходов теплоносителей. Начальные температуры теплоносителей изменяются во времени. Температуры теплоносителей на выходе будут изменяться согласно уравнениям (3) и (4).

В начальный момент времени температуры теплоносителей имели постоянные значения, и для стационарного состояния выполнялось условие теплового баланса (без учета потерь):

$$G_2 C_2 (T_{2н}^0 - T_{2к}^0) = G_1 C_1 (T_{1к}^0 - T_{1н}^0), \quad (5)$$

где $T_{2н}^0, T_{2к}^0, T_{1к}^0, T_{1н}^0$ - стационарные значения температур теплоносителей.

Введем безразмерные переменные и параметры

$$\{\theta_{2н}, \theta_{2к}, \theta_{1н}, \theta_{1к}\} = \frac{\{T_{2н}, T_{2к}, T_{1н}, T_{1к}\}}{T_{2н}^0}, \quad \tau = \frac{G_2 t}{\rho_2 V_2}, \quad L = \frac{KF}{G_2 C_2}, \quad (6)$$

$$D = \frac{G_1 \rho_2 V_2}{G_2 \rho_1 V_1}, \quad M = \frac{G_2 C_2}{G_1 C_1}, \quad \Phi_1 = \frac{\Phi}{T_{2н}^0}.$$

С учетом соотношений (6), уравнения (3), (4) примут вид:

$$\frac{d\theta_{2к}}{d\tau} = -\frac{d\theta_{2н}}{d\tau} + 2\theta_{2н} - 2\theta_{2к} - 2L\Phi_1, \quad (7)$$

$$\frac{d\theta_{1к}}{d\tau} = -\frac{d\theta_{1н}}{d\tau} + 2D(\theta_{1н} - \theta_{1к}) + 2LMD\Phi_1,$$

где $\Phi_1 = [(\theta_{2н} - \theta_{1н}) - (\theta_{2к} - \theta_{1н})] \ln^{-1} \frac{(\theta_{2н} - \theta_{1н})}{\theta_{2к} - \theta_{1н}}$ - при противотоке,
 $\Phi_1 = [(\theta_{2н} - \theta_{1н}) - (\theta_{2к} - \theta_{1к})] \ln^{-1} \frac{(\theta_{2н} - \theta_{1н})}{\theta_{2к} - \theta_{1к}}$ - при прямотоке теплоносителей.

Начальное условие для системы (7)

$$\tau = 0: \quad \theta_{2к} = \theta_{2к}^0, \quad \theta_{1к} = \theta_{1к}^0. \quad (8)$$

Уравнения (7), (8) применимы для анализа как противотока, так и прямотока, но при этом необходимо использовать соответствующую форму функции Φ_1 .

Выполнен численный анализ модели. Рассмотрен случай синусоидального изменения температуры на входе горячего теплоносителя по закону $\theta_{2н} = 1 + 0,1 \sin(2\tau)$. Также выполнен анализ математической модели при ступенчатом изменении (понижении) начальной температуры горячего теплоносителя: $\tau = 0, \theta_{2н}(\tau) = 1$; $\tau > 0, \theta_{2н}(\tau) = 0,9$. Расчеты показывают, что продолжительность переходного процесса в объекте составляет порядка единицы ($\tau_{п} \approx 1$).

ВАЛКОВОЕ ТЕЧЕНИЕ ПРИ ОТРИЦАТЕЛЬНОЙ ФРИКЦИИ

В.М. Шаповалов

Волжский политехнический институт (филиал) ВолгТУ

В традиционных валковых машинах используется разнонаправленное вращение валков и фрикция либо отсутствует, либо положительна. При однонаправленном вращении валков следует вести речь об отрицательной фрикции. Насколько известно автору, работа валковых машин при отрицательной фрикции в литературе не рассматривалась. Между тем, такое течение может представлять интерес для вискозиметрии или перемешивания гетерогенных наполненных систем.

На рис. 1 представлены кинематические схемы традиционной валковой машины с положительной фрикцией (а) и вариант машины с отрицательной фрикцией (б). Валки имеют одинаковые диаметры, но отличаются окружной скоростью. Крутящий момент привода в обеих схемах поступает на левый валок.

На рис. 1,а позицией z_1 указана делительная окружность зубчатого колеса приводного валка, а позицией z_2 - делительная окружность зубчатой шестерни второго валка. Различный диаметр (число зубьев) зубчатых колёс обеспечивает различную окружную скорость валков 1. На рис. 1,б позициями z_1, z_2 указаны делительные окружности зубчатых колес валков, а позицией z_2 - зубчатая шестерня, изменяющая направление вращения второго валка. Окружные скорости V_1 и V_2 в минимальном зазоре имеют встречное направление.

В случае равенства числа зубьев (диаметров) шестерен z_1 и z_2 фрикция будет равна минус единице ($V_2 = -V_1$). Соответственно, в случае различия шес-

терен z_1 и z_2 фрикция, оставаясь отрицательной, будет отличаться от минус единицы.

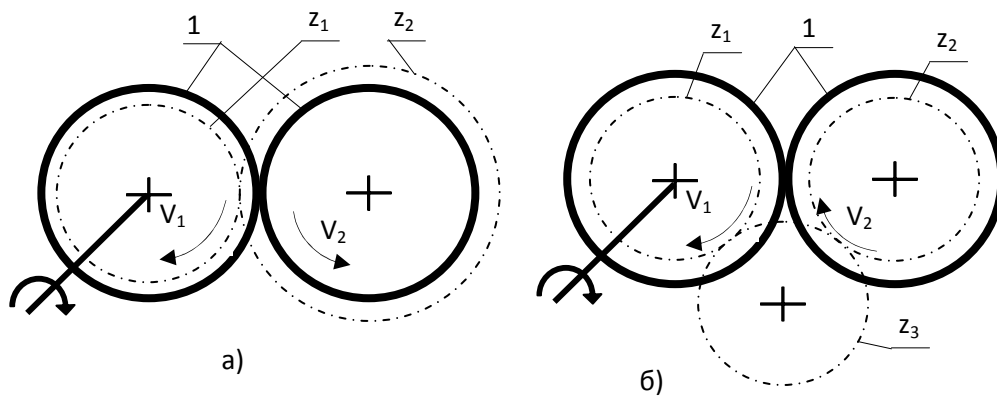


Рис.1. Кинематические схемы валковых машин с положительной (а) и отрицательной (б) фрикцией: 1 – валки, z_1, z_2, z_3 – зубчатые колёса и шестерни.

Схема рассматриваемого течения представлена на рис.2. Давление однородно по ширине зазора. Валки имеют близкие, но незначительно различающиеся окружные скорости ($V_1 \neq V_2$). Объём жидкости, заключённой между валками, постояен. Для выяснения основных гидродинамических закономерностей рассматривается течение ньютоновской жидкости в рейнولدсовом приближении.

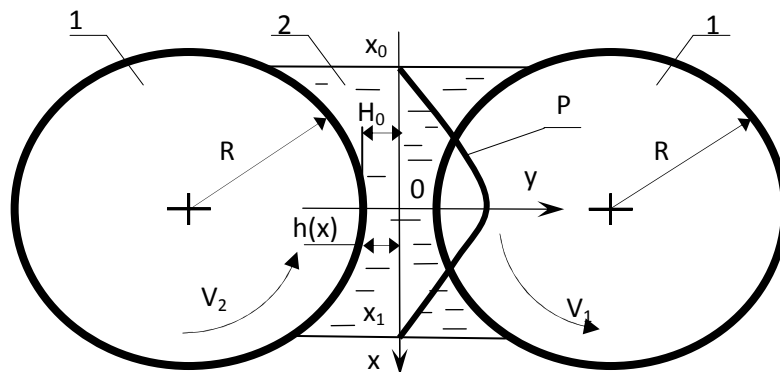


Рис.2. Схема течения и система координат: 1 – валки, 2 – жидкость.

Течение описывается системой уравнений:

$$\frac{dp}{dx} = \eta \frac{\partial^2 v_x}{\partial y^2}, \quad \frac{\partial p}{\partial y} = 0, \quad (1)$$

$$Q = \int_{-h}^h v_x dy, \quad (2)$$

$$y = h, \quad v_x = V_1, \quad (3) \quad y = -h, \quad v_x = -V_2, \quad (4)$$

$$x = x_0, \quad p = 0, \quad (5) \quad x = x_1, \quad p = 0, \quad (6)$$

где Q – постоянная (объемный расход жидкости, приходящийся на один метр длины валка); η – вязкость жидкости; x, y – координаты; v_x – компонента скорости; p – давление; x_0, x_1 – координаты начала и конца зоны течения.

Кинематические условия для поверхностей валков записаны в предположении следующих соотношений для компонент скорости: $y=h(x), v_x=V \cdot \cos \alpha \approx V_1$; $y=-h(x), v_x=-V_2 \cdot \cos \alpha \approx -V_2$. Учитывались асимптотические свойства: $\sin \alpha = x/R, \cos \alpha \approx 1$ при $|x/R| \ll 1$. Согласно первому уравнению в (1) постоянная составляющая давления не оказывает влияния на течение, поэтому в условиях (5), (6) полагаем $p = 0$. Вертикальные координаты ($x=x_0$) и ($x=x_1$) характеризуют положение свободных поверхностей жидкости. Они зависят от организации загрузки валков и объёма жидкости. В первом приближении будем считать их горизонтальными.

Проинтегрировав уравнение движения (1), с учётом условий прилипания (3), (4), получим выражение для осевой скорости:

$$v_x = \frac{dp}{dx} \frac{h^2 - y^2}{2\eta} + \frac{(V_1 + V_2)}{2h} y + \frac{(V_1 - V_2)}{2}. \quad (7)$$

Выполнив интегрирование в (2) с учетом (7), найдём расход:

$$Q = (V_1 - V_2)h - \frac{2h^3}{3\eta} \frac{dp}{dx}. \quad (8)$$

Поскольку $Q = \text{const}$, из выражения (8) следует уравнение для давления:

$$\frac{dp}{dx} = \frac{3\eta(V_1 - V_2)}{2h^2} - \frac{3Q\eta}{2h^3}.$$

Проинтегрировав это уравнение, с учётом условия (5), найдём выражение для давления:

$$p = \frac{3\eta(V_1 - V_2)}{2} \int_{x_0}^x \frac{dx}{h^2} - \frac{3Q\eta}{2} \int_{x_0}^x \frac{dx}{h^3}. \quad (9)$$

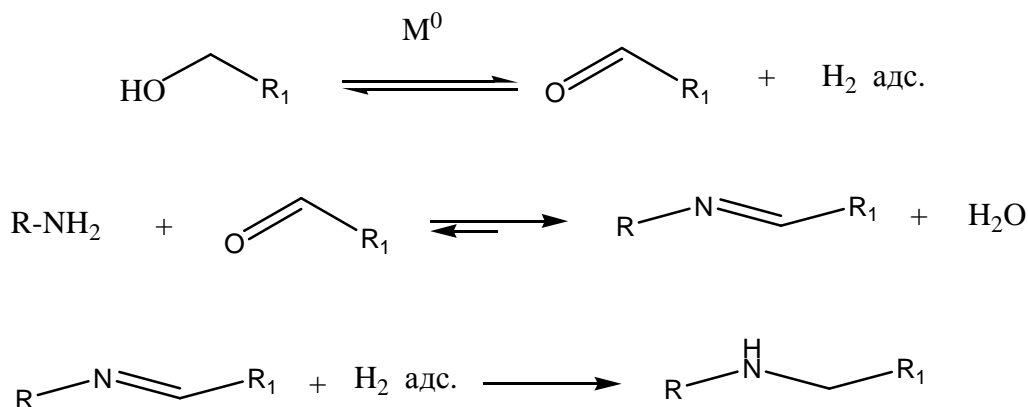
Рассматривая совместно условие (6) и выражение (9), получим уравнение для расхода:

$$Q = (V_1 - V_2) \int_{x_0}^{x_1} \frac{dx}{h^2} \left(\int_{x_0}^{x_1} \frac{dx}{h^3} \right)^{-1}. \quad (10)$$

Расход жидкости характеризует направление и скорость вертикального перемещения, заключённого между валками объёма жидкости. Возможны три варианта поведения материала: 1) расход жидкости равен нулю ($Q=0$) - вертикальное положение жидкости сохраняется; 2) выполняется соотношение $V_1 > V_2$,

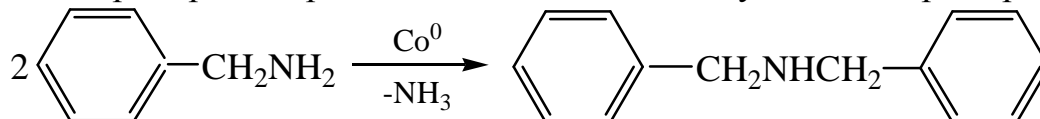
Результаты экспериментов показали, что реакции протекают при температурах не менее 180°C, и поэтому разработанный способ подходит для высококипящих спиртов и аминов.

Вероятный механизм реакции, по-видимому описывается следующей схемой:



На поверхности катализатора из спирта *in-situ* образуется альдегид, который реагирует с амином с образованием имина, который далее восстанавливается адсорбированным на поверхности катализатора водородом до вторичного амина.

Показано, что при применении наночастиц кобальта наряду с целевой реакцией алкилирования протекает диспропорционирование аминов. С целью подтверждения протекания данного взаимодействия нами успешно проведена реакция диспропорционирования бензиламина в отсутствие второго реагента.



Разработанный способ получения вторичных аминов перспективен, так как значительная удельная поверхность используемых катализаторов допускает возможность использования их меньших количеств, а сами наночастицы металлов легко могут быть получены восстановлением из водорастворимых солей.

О ВЗАИМОДЕЙСТВИИ НЕКОТОРЫХ АЛКИЛГАЛОГЕНИДОВ С 2,4-ПЕНТАНДИОНОМ ПРИ КАТАЛИЗЕ НАНОЧАСТИЦАМИ МЕДИ

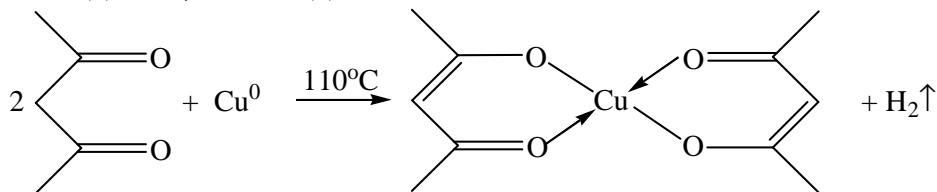
Мохов В.М., Попов Ю.В., Нгуен Тхи Тху Тхао

Волгоградский государственный технический университет

β-Дикетоны широко используются для получения лекарственных средств, красителей и др. В связи с этим синтез β-дикетонов имеет большое значение.

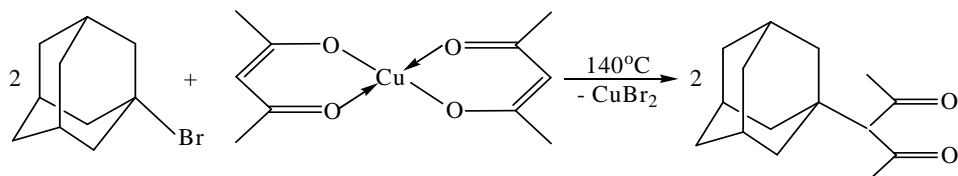
Известно [1], что дикетонаты металлов переменной валентности взаимодействуют с некоторыми алкилгалогенидами, образуя соответствующие алкилированные β-дикетоны. Нами впервые обнаружено, что при взаимодействии 1-бромадамантана и 2,4-пентандиона (ацетилацетона) в присутствии эквимолярного количества наночастиц меди образуется 3-(адамантил)пентан-2,4-дион,

строение которого подтверждено ЯМР¹H-спектроскопией. По нашему предположению, реакция протекает через промежуточное образование β-дикетоната меди. Для проверки высказанной гипотезы нами проведена реакция нанодисперсной меди с 2,4-пентадионом.



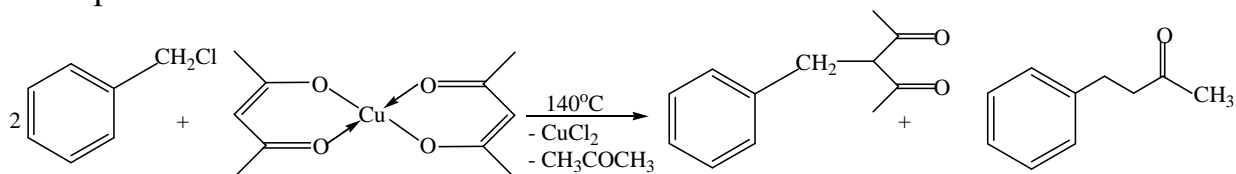
В литературе приводятся сведения о том, что наночастицы меди растворяются в ацетилацетоне, но нет никаких данных о том, что медь способна реагировать с ацетилацетоном напрямую. Однако методом материального баланса доказано, что реакция образования β-дикетоната меди протекает с выходом, близким к количественному.

Выделенный индивидуально комплекс был использован для реакций алкилирования.



Реакция данного дикетоната с 1-бромадамантаном протекала за 12 часов с выходом продукта 64%. Свойства продукта соответствовали литературным данным, его строение подтверждено ЯМР¹H-спектроскопией.

При использовании бензилхлорида кроме ожидаемого β-дикетона происходит образование монокетона. Строение данного кетона также подтверждено спектром ЯМР¹H.



Аналогичный продукт был обнаружен и в предыдущей реакции. Очевидно, образование 4-фенилбутан-2-она и 1-адамантилацетона происходит путём деструкции целевых дикетонов в условиях реакции.

Продолжение исследований в области поиска оптимальных условий синтеза и причин образования побочных кетонов представляется актуальным.

ЛИТЕРАТУРА

1. Морено-Маньяс М., Марке Х., Вальрибера А. α-Алкилирование и α-арилирование β-дикарбонильных соединений с использованием их комплексов с переходными металлами. // Изв. РАН. Сер. хим. 1997. № 3. С. 418-427.

ВОССТАНОВЛЕНИЕ НИТРОАРЕНОВ ГИДРАЗИНГИДРАТОМ ПРИ КАТАЛИЗЕ НАНОЧАСТИЦАМИ МЕТАЛЛОВ.

В.М.Мохов, Ю.В. Попов, Чан Тхань Вьет

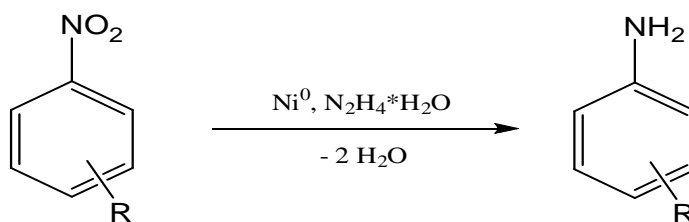
Волгоградский государственный технический университет

Восстановление нитробензола и его гомологов в промышленных условиях является хорошо известным и изученным процессом. Однако для препаративных целей в лабораторных условиях метод газофазного гетерогенно-каталитического восстановления применять затруднительно и неоправданно дорого. Известно, что нитрогруппа в ароматических соединениях в мягких условиях восстанавливается гидразингидратом на никеле Ренея, однако получение исходного сплава никеля и алюминия в лабораторных условиях также затруднительно.

До настоящего времени не проводилось комплексного изучения возможности восстановления нитрогруппы у ароматического ядра с использованием в качестве катализатора генерируемых *in-situ* наночастиц различных металлов. Нами осуществлена успешная попытка восстановления нитробензола и его гомологов гидразингидратом в присутствии наночастиц никеля. Синтез наночастиц никеля осуществлялся согласно известным методикам, согласно которым средний размер частиц металла составляет 4-16 нм. Поскольку как при синтезе нанокатализатора, так и в восстановлении нитробензола и его гомологов используется гидразингидрат, весь процесс сводится к однореакторному синтезу, где в качестве исходного вещества используются доступные соли никеля.

Восстановление проводилось при постепенном прибавлении нитробензола или его гомологов к суспензии наночастиц никеля в смеси гидразингидрата и изопропанола при температуре 20-80°C.

Выход анилина приближается к количественному, содержание анилина в перегнанном продукте по данным ГЖХ составляет 100%, причём цветность анилина низкая и не увеличивается несколько дней при стоянии в светлой прозрачной ёмкости.



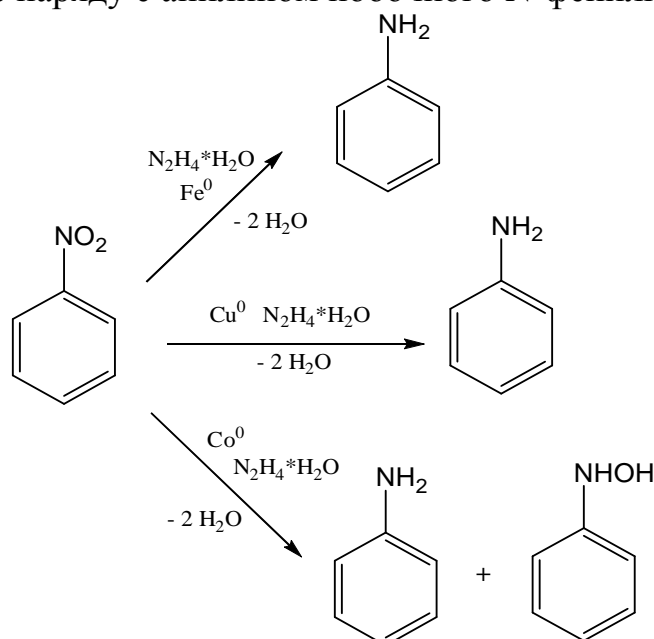
R= H, o-CH₃, o-NH₂, p-NH₂

Восстановление 2-нитротолуола, 2- и 4-нитроанилинов протекает аналогично, однако с несколько меньшей скоростью выделения тепла. Выходы продуктов восстановления составили 78 - 83%, их свойства соответствуют литературным данным.

С целью изучения возможности каталитического действия наночастиц железа в синтезе анилина нами проведена реакция восстановления нитробензола в их

присутствии. Процесс восстановления также характеризовался значительным выделением тепла и завершился в течение нескольких минут при температуре 40-80°C. Выход анилина составил 94%.

В отличие от никеля и железа, при катализе наночастицами кобальта обнаружено образование наряду с анилином побочного N-фенилгидроксиламина.



С целью поиска других возможных катализаторов подобных реакций нами было проведено восстановление нитробензола в присутствии коллоидного раствора меди. Процесс привел к получению анилина с выходом 92%.

Проведённые исследования показали перспективность продолжения изучения катализа нанодисперсными металлами с целью доказательства его общего характера или установления пределов применимости данного способа.

ИЗУЧЕНИЕ РЕАКЦИИ ГИДРОАМИНИРОВАНИЯ ЦИКЛОАЛКАНОНОВ ПРИ ИСПОЛЬЗОВАНИИ КАТАЛИЗА НАНОЧАСТИЦАМИ МЕДИ

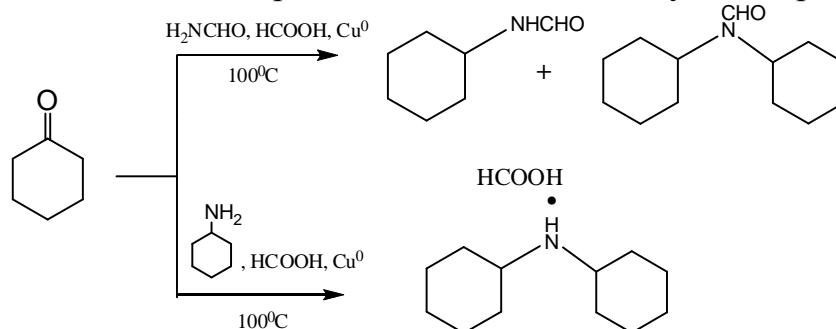
В.М.Мохов, Ю.В. Попов, Чан Тхань Вьет

Волгоградский государственный технический университет

Реакция Лейкарта-Валлаха широко применяется в качестве препаративного метода получения аминов из карбонильных соединений. В классическом способе осуществления данной реакции, помимо соответствующего альдегида или кетона, применяется значительный мольный избыток формамида или соответствующего формильного аминопроизводного (вплоть до 20-кратного) и муравьиной кислоты (до 10-кратного). Температура процесса (за исключением альдегидов и низших кетонов) составляет не ниже 160°C, чаще 180-200°C. Кроме этого, по окончании реакции образуются не целевые амины, а соответствующие амиды муравьиной кислоты, требующие зачастую длительного гидролиза и последующего выделения продуктов.

Нами обнаружено, что ряд циклических кетонов вступает в реакцию Лейкарта-Валлаха в гораздо более мягких условиях при применении квазигомогенного катализа ультрадисперсными частицами меди, способными образовывать прозрачный гомогенный коллоидный раствор в воде или реакционной массе, что соответствует размерам частиц менее 100 нм.

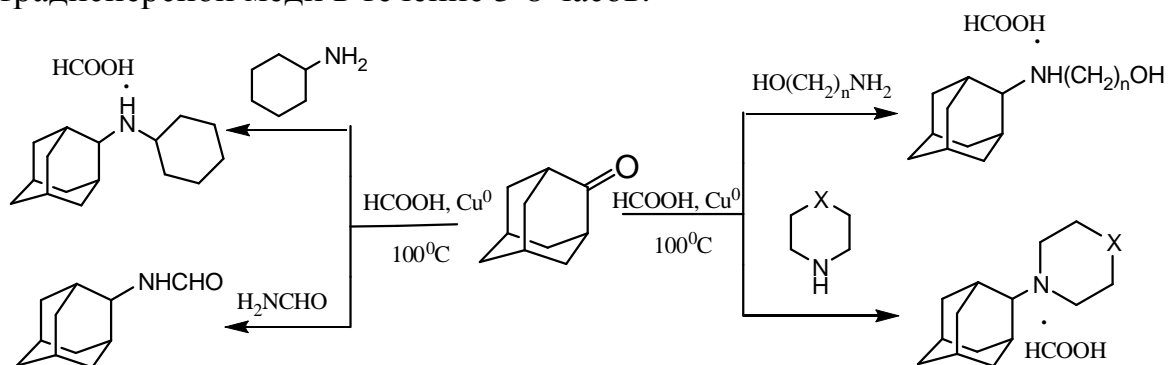
Обнаружено, что циклогексанон в присутствии ультрадисперсной меди вступает в реакцию с формамидом и муравьиной кислотой уже при 100°C, причем значительная (60-70%) конверсия кетона достигается уже за три часа.



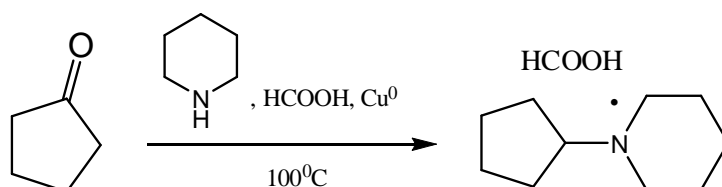
Оптимальным соотношением циклогексанон : формамид : HCOOH является 1:3:3, при этом расход реагентов минимален, конверсия циклогексанона за 4-5 часов при 100 °С, выход циклогексиламина после гидролиза формильного производного достигает 85%.

Обнаружено, что адамантанон-2 заметно уступает в реакционной способности циклогексанону при 100 °С, в том числе из-за своей частичной сублимации в условиях реакции.

Взаимодействие осуществлялось при мольном соотношении кетон : амин : HCOOH, равном 1:3:5-6, 100 °С, в присутствии каталитических количеств ультрадисперсной меди в течение 3-8 часов.



Успешно проведено в аналогичных условиях и взаимодействие циклопентанона с пиперидином:



Интересно, что попытка проведения в аналогичных условиях реакции кетонов линейной структуры с пиперидином оказалась безуспешной, что может объясняться или спецификой используемого катализа, или стерическими затруднениями атаки линейных кетонов из-за возможности свободного вращения бутильной (изо-бутильной) группы.

Состав и строение синтезированных соединений подтверждены ЯМР ^1H -спектроскопией, свойства известных соединений соответствуют литературным данным.

Таким образом, разработана новая модификация реакции Лейкарта-Валлаха, позволяющая в значительно более мягких условиях получать с высокими выходами продукты гидроаминирования ряда кетонов, в том числе обладающих невысокой реакционной способностью.

ОПТИМИЗАЦИЯ СТАДИИ СИНТЕЗА ЭТИЛ-ТРЕТ.-БУТИЛОВОГО ЭФИРА

В.И. Аксенов¹, Л. В. Шпанцева¹, Г. И. Зорина², Г.М. Бутов², О. М. Кириллова²
¹ОАО «Каучук», г. Волжский

²Волжский политехнический институт (филиал) ВолГГУ

По прогнозам экспертов НИИ автомобильного транспорта в России в 2010 г потребность в высокооктановом бензине составит более 30 млн. тонн. Автомобильный бензин является основным видом нефтяного топлива, производство которого в мире непрерывно возрастает, так как регулярно растет парк машин. Так предполагается, что только легковых машин в России в 2009 году станет 13.5 млн., а к 2012 ожидается примерно 40 млн. единиц [1]. При этом непрерывно возрастают требования к качеству автомобильного топлива, что приводит в противоречие с качеством исходного сырья - нефти [2]. В течение многих лет в качестве альтернативы моторному топливу, получаемому из нефти, рассматривали спирты, которые предполагалось использовать в качестве добавки к нефтяному топливу. Однако высокая токсичность и летучесть метанола, а также повышенный расход смеси метанолсодержащего топлива приводили к ухудшению экологической обстановки, поэтому использование подобных смесей было прекращено. Более перспективным оказалось использование спиртов в качестве сырья для производства оксигенатов типа метил – *трет* -бутилового эфира (МТБЭ) и этил – *трет* - бутилового эфира (ЭТБЭ) [3]. Оксигенаты применяются в качестве компонентов автомобильных бензинов и используются как альтернатива тетраэтилсвинцу, который, как известно, загрязняет окружающую среду. Оксигенаты характеризуются высоким октановым числом, низкой летучестью и пониженной фотохимической активностью. Ранее в качестве добавки

к бензину использовали метил - *трет*- бутиловый эфир. Однако, использование его отрицательно сказывалось на окружающей среде. Российское агентство по охране окружающей среды вынуждено было признать факт загрязнения подземных и питьевых вод МТБЭ. В настоящее время рассматриваются варианты замены МТБЭ на ЭТБЭ, что дает следующие преимущества: возможность использования вместо метанола более дешевого сырья – гидролизного этилового спирта; ЭТБЭ практически не растворим в воде, но образует с ней азеотропную смесь; он не образует пероксидных соединений, что значительно повышает безопасность его хранения и использования. Кроме того, использование ЭТБЭ снижает летучесть бензиновой смеси, уменьшает содержание угарного газа и обладает высоким октановым числом (109-113).

Целью данной работы было определение в лабораторных условиях оптимальных параметров получения этил - *трет* - бутилового эфира, изучение активности ионообменных смол, используемых в качестве катализатора, сравнительная характеристика свойств МТБЭ и ЭТБЭ, а также оценка антидетонационных и физико-химических свойств полученного продукта с МТБЭ.

Был проведен термодинамический расчет данной реакции. Найдено, что реакция является экзотермической; с повышением температуры скорость реакции возрастает, а константа равновесия уменьшается.

Синтез ЭТБЭ осуществлялся из этилового спирта и изобутилена в присутствии кислотных катализаторов в металлическом реакторе, снабженном рубашкой для обогрева и охлаждения. Опыты проводили на водном спирте (содержание воды 5,87% мас.) и обезвоженном спирте (0,023 + 0,053% мас). Содержание изобутилена в изобутан-изобутиленовой фракции составляло $34,47 \div 36,29\%$ масс. Работа выполнялась на предприятии ОАО «Каучук», на котором для производства МТБЭ использовался катализатор КУ- 2. В данной работе использовали катализатор «Пьюролайт СТ-175», который был разработан Американской компанией Rom and haas. Катализатор представлял собой полимерную матрицу, которая составляла композицию стирола и дивинилбензола с функциональной группой - SO_3^{2-} . Катализатор КУ-2 использовали в качестве катализатора сравнения.

Состав исходного сырья и полученных продуктов проводили методом газо-жидкостной хроматографии, а содержание воды в исходном этиловом спирте, в реакционной массе и в выделенных фракциях ЭТБЭ определяли кулонометрическим методом. Было обнаружено, что в качестве побочных продуктов синтеза ЭТБЭ образуются димеры изобутилена, триметилкарбинол и диэтиловый эфир. Изучение влияния температуры на конверсию исходных реагентов показало, что конверсия спирта и изобутилена растет в интервале температур от 40 до 90°C, тогда как изменение температуры в указанном интервале практически не влияет на выход побочных продуктов, например, выход триметилкарбинола составляет 0,8-1,4%..

В результате проведенных исследований было найдено, что оптимальной является температура 40 - 90°C; соотношение компонентов: (спирта к изобути-

лена) 1:1; время контактирования составляет 30-40 минут, при этом выход ЭТБЭ колеблется в пределах 88-97%. Влияние содержания воды в исходном этиловом спирте изучали при температуре 60 - 70°C; времени контактирования - 30 минут; весовом соотношении исходных реагентов 0,9 : 1,0 и изменении отношения $V_c : V_k$ от 3,62 до 8,1. При исследовании влияния содержания воды в исходном этаноле было найдено, что конверсии исходных реагентов и выход ЭТБЭ выше в опытах с использованием безводного этилового спирта.

Для сравнительной характеристики антидетонационных свойств ЭТБЭ и МТБЭ были приготовлены бензиновые смеси, состоящие из 70% изооктана и 30% *n*-гептана. МТБЭ и ЭТБЭ добавлялись в смеси в количестве 5% и 10% к массе бензиновой смеси. Прирост октанового числа определяли моторным и исследовательским методами. Найдено, что образец, приготовленный на базе бензина А-76, содержащий 10% фракции ЭТБЭ, по физико-химическим и эксплуатационным показателям соответствует бензину марки «Нормаль-80».

ЛИТЕРАТУРА

1. <http://www.autostat.ru>.
2. Онойченко С.Н. Использование добавок на основе изопропанола при производстве бензинов / С.Н. Онойченко, В.Е. Емельянов, Е.В.Александрова // Нефтепереработка и нефтехимия. - 2003. - №2.
3. Старовойтова Н.Р. Опыт использования этанола, полученного из возобновляемого сырья, в качестве компонента моторного топлива // Переработка нефти и нефтехимия за рубежом. — ЦНИИТЭнефтехим, 2002. - №9. — С. 3-4.
4. Онойченко С.Н. Применение оксигенатов при производстве перспективных автомобильных бензинов / Онойченко С.Н. — М.: Техника, 2003. — 64 с.

РАСЧЕТ РОТОРНО-ПЛЕНОЧНОГО ИСПАРИТЕЛЯ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ПРОГРАММНОЙ СИСТЕМЫ ARM WINMACHINE

С.В. Лапшина, Т.Г. Жеребцова

Волжский политехнический институт (филиал) ВолгГТУ

Аппараты со свободно стекающей пленкой могут быть эффективно использованы как массообменные, и в ряде случаев для проведения газожидкостных реакций. Особо следует отметить перспективы применения роторно-плёночных аппаратов как теплообменников в процессах получения различных полимеров, обладающих высокой вязкостью.

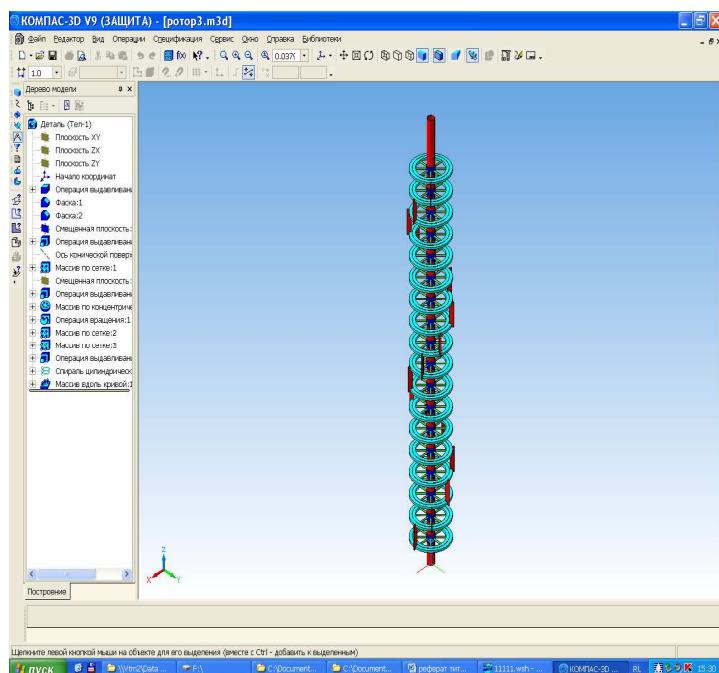
Преимуществами рассмотренного плёночного аппарата является кратковременный контакт раствора с поверхностью нагрева и некоторый рост коэффициента теплопередачи. Недостатками плёночных аппаратов с подвижным ротором являются: сравнительная небольшая производительность; сложность регулирования процесса при колебаниях давления греющего пара и начальной концентрации раствора; большая чувствительность к содержанию твердых частиц в выпариваемом растворе; наличие подвижных узлов требующих ухода и ремонта, а также большие производственные территории. Производительность

пленочных аппаратов ограничена размерами ротора. Однако с увеличением диаметра и длины аппарата значительно усложняется балансировка ротора и обеспечения его соосного размещения в корпусе.

При проектировании роторно-пленочного испарителя особое место уделяется проведению прочностных расчетов, как наиболее сложных и трудоемких. Для сокращения времени расчета и исключения влияния человеческого фактора разработана методика прочностного расчета основного элемента аппарата – ротора в среде САПР APM WinMachine.

APM WinMachine – наукоемкий программный продукт, созданный на базе современных инженерных методик проектирования, численных методов механики и математики.

Ротор аппарата представляет собой сложную конструкцию состоящую из вала, ступицы, насаженной на вал, опоры и непосредственно самих лопаток. Расчет сборочного элемента ротора производился при помощи метода конечных элементов (МКЭ). В нашей стране для реализации МКЭ разработана CAD/CAE система APM WinMachine, созданная в Научно – техническом центре «Автоматизированное проектирование машин» (НТЦ АПМ). Для реализации расчета была создана 3D модель в САПР Компас, далее она была импортирована в модуль APM Studio, где были проставлены силы и места закрепления, там же проведено разбиение модели на конечно-элементную сетку. После чего для расчета вала ротора был использован модуль APM Structure 3D. Он позво-



ляет рассчитать величины напряжений и деформаций в любой точке конструкции, как с учетом внешнего нагружения, так и с учетом собственного веса каждого элемента. Для имитации работы конструкции были приложены нагрузки от ступицы, опоры и лопаток, учитывалось влияние рабочей среды на элементы конструкции.

Результаты расчетов с помощью специального визуализатора представляются в цветовой гамме, в виде изолиний или в форме эпюр напряжений, моментов, сил, деформаций, что суще-

ственно облегчает анализ полученных результатов.

КАТАЛИЗАТОРЫ И КАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ В ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОМ ПРОЦЕССЕ ДЕГИДРИРОВАНИЯ БУТАН-ИЗОБУТАНОВОЙ ФРАКЦИИ ДО ИЗОБУТИЛЕНА. ГИДРОДИНАМИКА «ВЗВЕШЕННОГО» СЛОЯ.

С.А.Заруднев, О.А.Тишин

Волжский политехнический институт (филиал) ВолгГТУ

Одно из направлений переработки углеводородного сырья – *процессы дегидрирования*, которые занимают важное место в нефтехимической промышленности и по природе своего протекания предназначены для получения непредельных соединений с одной или двумя двойными связями, и в общем виде описываются уравнением:



Можно выделить четыре *главных управляющих максимальной эффективностью процесса дегидрирования фактора: температура в зоне реакции, давление в зоне реакции, время пребывания сырья в реакционной зоне, а также свойства катализатора и каталитическая активность.*

Первые два фактора при осуществлении процесса управляемые, что не скажешь о свойствах катализатора, которые способны непрерывно меняться.

Промышленные катализаторы дегидрирования легких углеводородов разрабатываются с учетом всех особенностей и сложностей протекания равновесного высокотемпературного процесса, и в связи с этим должны удовлетворять следующим требованиям:

- высокая активность и селективность при высоких температурах;
- высокая стабильность в условиях интенсивного коксообразования;
- высокая термостабильность в окислительной и восстановительной средах;
- хорошая регенерируемость, возможность многократной регенерации путем выжигания кокса;
- высокая механическая прочность при эксплуатации в движущемся или кипящем слое.

Катализаторы классифицируют исходя из природы реакции, которую они ускоряют, их химического состава или физических свойств. Каталитическими свойствами обладают в той или иной степени практически все химические элементы и вещества – сами по себе или, чаще, в различных сочетаниях. По своим физическим свойствам катализаторы делятся на гомогенные и гетерогенные. Гетерогенные катализаторы – это твердые вещества, гомогенные диспергированы в той же газовой или жидкой среде, что и реагирующие вещества.

В настоящее время, на реакторных блоках РБ-1,2 ОАО «Каучук» (г.Волжский) для дегидрирования изобутана в изобутилен применяется алюмохромовый катализатор марки ИМ-2201, основным носителем которого является глинозем – окись алюминия (Al_2O_3). Наиболее активным центром данного катализатора является аморфный оксид хрома, однако в чистом виде он термиче-

ски неустойчив и уже при $350 \div 400$ °С быстро переходит в значительно менее активную кристаллическую форму $\alpha - Cr_2O_3$. Оксид алюминия резко замедляет процесс кристаллизации и стабилизирует хром в высшей степени окисления за счет образования хроматов алюминия. С другой стороны, кислотные центры оксида алюминия способствуют протеканию реакций крекинга и изомеризации, что приводит к снижению селективности процесса. Таким образом, применяющийся в качестве носителя оксид алюминия определяет не только механические и физические свойства катализатора, но и каталитические.

К ценным качествам алюмохромовых катализаторов можно отнести высокую активность и селективность, устойчивость при длительной эксплуатации, простоту изготовления.

После одного часа контактирования с газовым сырьем в условиях высоких температур на катализаторе откладывается в среднем **около 2 % угля** к весу катализатора и катализатор необходимо регенерировать воздухом или дымовыми газами, разбавленными воздухом. В результате чего активность полностью восстанавливается, но от регенерации к регенерации активность катализатора все же снижается. Продолжительность работы катализатора типа окиси хрома на окиси алюминия достигает 2000-2400 часов (от 90 до 100 дней полного цикла работы). Опыт промышленной эксплуатации показывает, что обычно причиной выхода из строя таких катализаторов оказывается их механическое разрушение.

В течении 2007 – 2009 г.г. нами собирались, систематизировались и обрабатывались данные по активности каталитической системы ИМ-2201 при работе ее в условиях высокотемпературного интенсивного псевдоожижения на РБ-1,2 ОАО «Каучук», а также гидродинамики кипящего слоя в условиях малой дисперсности каталитической пыли. Результаты представлены на рис. 1 - 3.

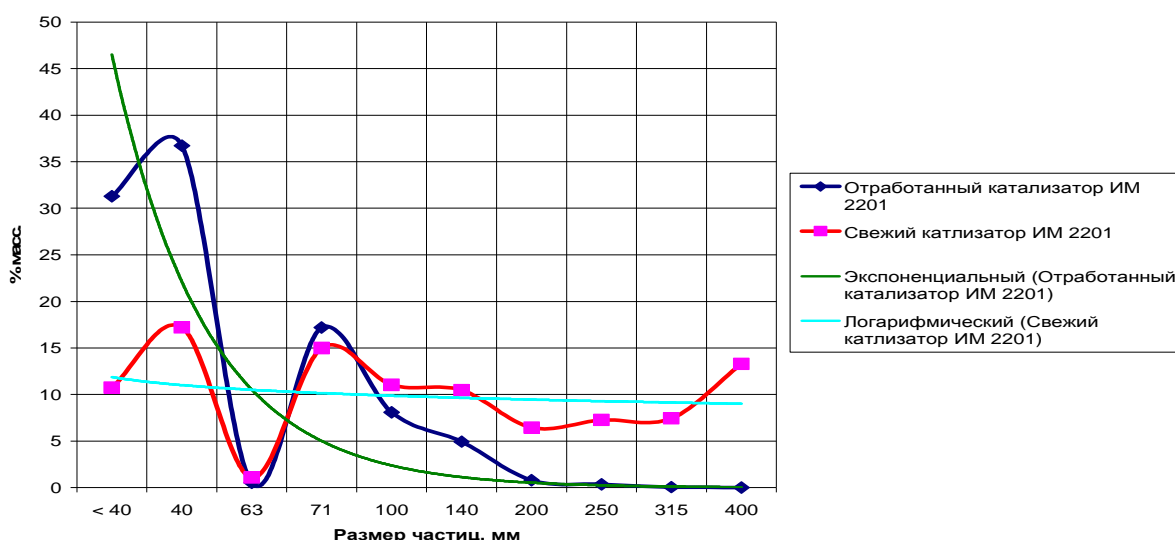


Рис. 1: Гранулометрический состав алюмохромового катализатора дегидрирования углеводородов C_4 марки ИМ 2201: свежего перед загрузкой в реакционную зону, и отработанного.

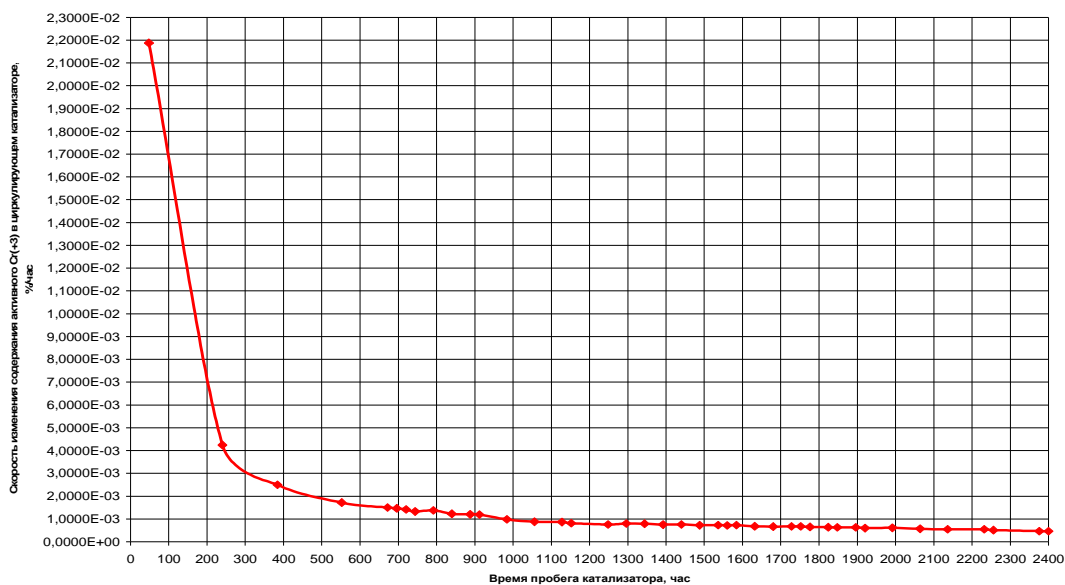


Рис. 2: Мера активности катализатора ИМ 2201 в экспериментальный период с 13.05.2007 г. Время пробега каталитической системы (с учетом непрерывного цикла регенерации) – 2400 час. Содержание активного Cr^{+3} в свежем катализаторе – 1,57% масс.

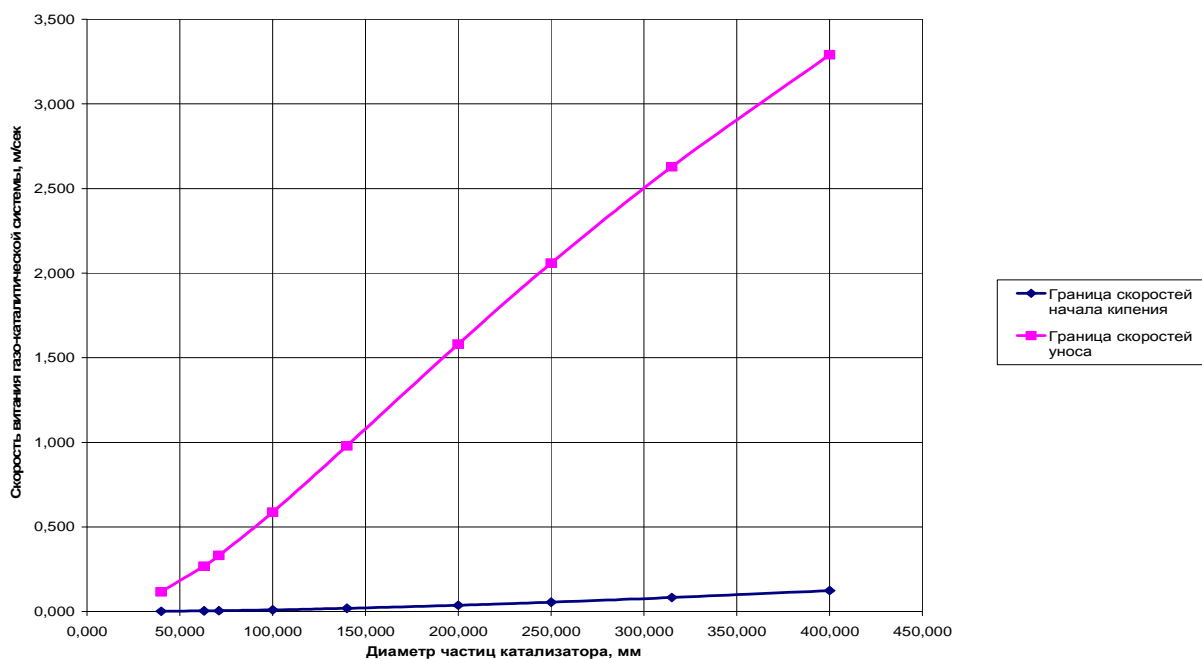


Рис. 3: Гидродинамика режима кипения каталитической системы в реакторе дегидрирования при общей нагрузке по газовому сырью – 35 т/час, температуре в зоне реакции 570°C и давлении 0,065 МПа.

За меру активности каталитической системы (см. рис. 2) приняли изменение скорости содержания активного Cr^{+3} в отработанном катализаторе во времени его циркуляционного пробега в системе «реактор – регенератор» от содержания Cr^{+3} .

Таким образом, анализируя полученную информацию, можно сделать вывод о том, что в период работы каталитической системы до ее полного обновления активность непрерывно снижается, что несомненно сказывается на выходах целевого продукта (см. рис. 2). Главными факторами служат: закоксовывание катализатора: механическое разрушение за счет истирания в условиях высоких скоростей, при котором хотя и идет развитие поверхности контакта, но открываются поры каталитического носителя (окись алюминия) и внутренние активные центры Cr^{+3} , которые быстро срабатываются. При этом появляется еще одна проблема: за счет непрерывного истирания катализатора при работе в условиях высоких скоростей перемещения газо-каталитической системы в полости реактора, диаметр частиц становится настолько малым (см. рис. 1) (катализатор превращается в пыль), что приводит к их уносу из реакционной зоны с контактным газом. Для поддержания каталитического слоя в нормальном режиме кипения диаметр частиц катализатора должен быть не меньше 100 мкм, доля которых в циркулирующем катализаторе непрерывно снижается (см. рис. 1, 3).

ОЧИСТКА ВОДЫ ОТ ВЗВЕШЕННЫХ ВЕЩЕСТВ КОМПЛЕКСНЫМИ РЕАГЕНТАМИ

Е.Е. Уткина, Д.А. Кондруцкий, Н.У. Быкадоров, В.Ф. Каблов, Богачев Н.А.,
Волжский политехнический институт (филиал) ВолгГТУ

Основными загрязнителями источников водоснабжения обычно являются природные алюмосиликаты, гуминовые вещества почв, соединения железа и марганца, остаточные продукты процессов водоподготовки, в том числе дезинфекции. Перечисленные загрязнения находятся в воде преимущественно в виде устойчивых коллоидных форм и не всегда удовлетворительно удаляются традиционными способами очистки – коагуляцией или флокуляцией, обеспечивающих при оптимальном подборе реагентов высокую эффективность при сравнительной простоте технологического оборудования.

На основании литературных данных было выяснено, что одним из эффективных коагулянтов в процессах водоподготовки является гидроксохлорид алюминия (ГОХА). ГОХА известен под различными наименованиями: полиалюминий гидроксид, хлоргидроксид алюминия, основной хлорид алюминия и др. и имеет общую формулу $\text{Al}(\text{OH})_m\text{Cl}_{3n-m}$. При обработке воды указанные соединения могут образовывать мономерные, полимерные и аморфные структуры.

При использовании этого класса коагулянтов в системах водоподготовки (как показали предварительные и промышленные испытания) имеются сле-

дующие преимущества: высокая эффективность удаления из воды органических веществ, взвесей, цветности; небольшие расходы реагента (20-60 мг Al_2O_3 /литр воды); коагулянт совместим со всеми реагентами для подщелачивания воды; практически не изменяет щелочность или величину рН обрабатываемой воды; хорошо растворяется (без осадка) в холодной и горячей воде в любых концентрациях; невелико остаточное содержание алюминия; резко улучшает эффект действия при использовании совместно с флокулянтами; разрешен для применения в системах холодного и горячего водоснабжения; особенно эффективен при низких температурах и др.

Синтетические флокулянты на основе полиакриламида и акриловой кислоты, несмотря на значительно более привлекательную стоимость, имеют следующие недостатки: устойчивость к биодеструкции, токсичность, канцерогенность, которые ограничивают применение этих флокулянтов в тех отраслях промышленности, где они могут представлять угрозу здоровью и жизни человека или животных. Кроме того, применение сложившихся схем удаления мешающих примесей неорганическими коагулянтами в присутствии данных синтетических флокулянтов на станциях локальной доочистки водопроводных вод требует соблюдения оптимального режима смешения, определенного времени контакта внесенных реагентов с водой и емкостей созревания осадка. Качество очищенной воды при использовании данных реагентов как отдельно, так и совместно будет определяться соблюдением перечисленных условий, однако вода может содержать остаточные количества коагулянта и синтетического флокулянта.

Растущие требования к экологической безопасности производств определяет интерес к использованию природных полимеров в качестве флокулянтов в технологии водоподготовки и очистки сточных вод от различных примесей. Данные биоразлагаемые и нетоксичные природные полимеры могут стать экономически обоснованной альтернативой синтетическим флокулянтам. Благодаря широкой распространенности в природе, доступности и уникальным структурным особенностям они имеют наиболее высокий промышленный потенциал для производства эффективных флокулянтов.

В настоящее время стоимость биополимеров на основе полисахаридов уже сопоставима со стоимостью синтетических флокулянтов, а эффективность в большинстве случаев значительно выше.

Перспективные результаты в водоподготовке достигнуты при применении в составе комплексного коагулянта-флокулянта, на основе ГОХА и природного аминополисахаарида. При этом количество солей коагулянта, вносимого с комплексным реагентом, на порядок и более ниже уровня, требующегося для самостоятельной эффективной работы неорганических коагулянтов, что исключает возможность превышения в очищенной воде ПДК по ионам металла коагулянта.

В данной работе рассмотрены вопросы очистки модельных каолиновых систем комплексным коагулянтом-флокулянтом.

Состав комплексных реагентов представлен в табл. 1, а результаты экспериментов по очистке модельной каолиновой суспензии (0,5 г/л) – на рис. 1.

Таблица 1 – Состав предлагаемых комплексных коагулянтов-флокулянтов

Компонент комплексного реагента	Содержание компонента в смеси, г			
	Смесь № 2	Смесь № 3	Смесь № 4	Смесь № 5
ГОХА	5	5	2,5	2,5
Аминополисахарид	0,1	0,05	0,1	0,05

Анализ полученных результатов позволяет сделать вывод об образовании комплексов биополимера с ГОХА. Это приводит к более разветвленной структуре хлопьев комплексного коагулянта при его использовании. Скорее всего, одна часть фрагментов макромолекул биополимера связана с металл-каолиновым ядром комплекса, а другая остается свободной, находясь в растворе в виде «хвостов» и «петель», способных образовывать полимерные мостики между соседними хлопьями. Увеличение коагуляционно-флокуляционной эффективности применяемых реагентов может быть объяснено высокой термодинамической жесткостью полисахаридных макромолекул по сравнению с макромолекулами гибкоцепных синтетических флокулянтов, способствующей образованию мостиков при сравнимой и даже значительно меньшей молекулярной массе.

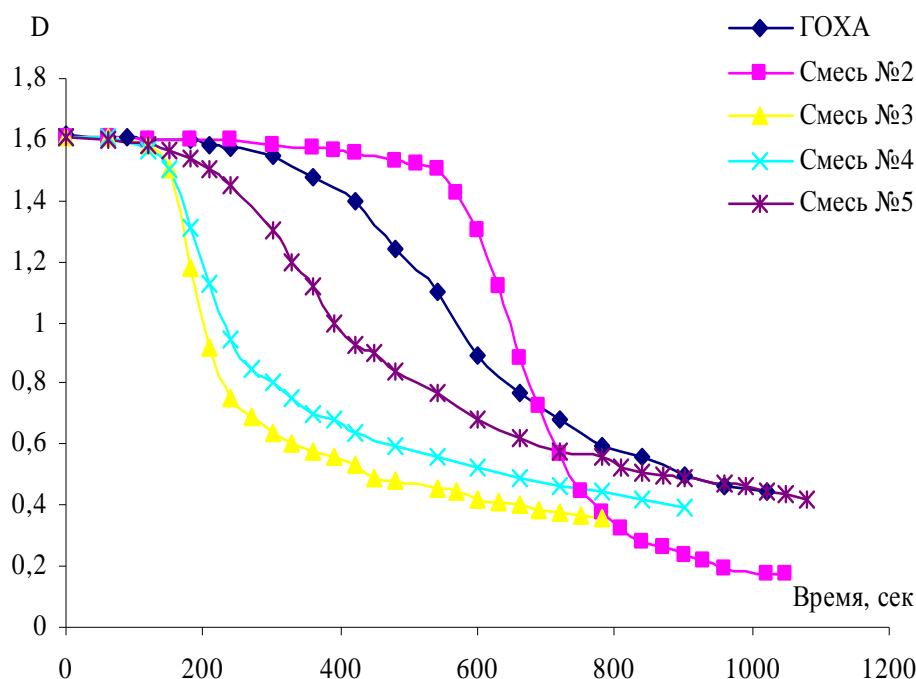


Рис. 1. Сравнение эффективности очистки комплексными реагентами (количество вводимого реагента 3 мл/л)

Также результаты показали зависимость эффективности очистки от количества компонентов в реагенте, рН каолиновой суспензии и дозы вводимого реагента.

Преимуществами применения комплексного коагулянта-флокулянта являются:

- дозы коагулянта, необходимые для качественной очистки воды, ниже общепринятых на порядок;
- в очищенной воде отсутствует остаточный коагулянт (остаточный алюминий $< 0,1$ мг/л);
- качество очищенной воды существенно превосходит критерии, заложенные в СанПиН 2.1.4.1074-01 «Вода питьевая»;
- для водоподготовки используется нетоксичный природный, а не синтетический полимер.

ИЗУЧЕНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ БОРАТОВ ЦИНКА В СОСТАВЕ ПРОМОТОРОВ АДГЕЗИИ РЕЗИН К МЕТАЛЛОКОРДУ

О. В. Козлова, А. И. Баженова

Волжский политехнический институт (филиал) ВолгГТУ

Для увеличения адгезии резины к латунированному металлокорду используются различные соли кобальта. В России - это стеарат кобальта. Западноевропейские и американские ведущие производители шинной промышленности используют как стеарат, так и ацетат кобальта (Монобонд 680С). Последний характеризуется высоким содержанием кобальта - 23 %, в стеарате содержание кобальта - 11 %. Увеличенное содержание кобальта определяет высокую стоимость Монобонда 680С.

Содержание в смеси таких промоторов адгезии, как Монобонд 680С составляет до 50 % от стеарата кобальта. Однако при этом возникает проблема использования дозировок в относительно малых объемах. Плохое распределение их в смеси приводит к неоднородности показателей в объеме вулканизата.

Целью настоящих исследований явилось создание композиций с ацетатом кобальта, которые, не утратив своих функциональных свойств, могли бы устранить указанную проблему. Композиции синтезировались в расплаве ϵ -капролактама, потому что ϵ -капролактама исключает использование растворителя, являясь дисперсионной средой, и способствует получению комплексных соединений с Монобондом 680С. Вначале была получена диаграмма состояний ϵ -капролактама и Монобонда 680С, из которой было определено эвтектическое соотношение (массовое соотношение 30:70). В эвтектике сплав обладает наименьшей температурой каплепадения. Затем синтезировали блокированный полиизоцианат (димер 4,4-дифенилметандиизоцианата) в среде ϵ -капролактама, стеарата, диафена ФП, которые, кроме дисперсионной среды, выполняют роль блокирующих агентов. В композиции с блокированным полиизоцианатом пре-

дусматривалось использование борсодержащего соединения - бората цинка, для обеспечения стабильности адгезионного контакта во влажной среде.

В результате, был получен модификатор НБZ-2, испытания которого проводились в резине для обкладки металлокордного брекера шин R. Абсолютные значения показателей прочности связи резин, содержащих данный продукт, а также их коэффициенты, после старения резино-кордных образцов в растворе NaCl и испытаний при повышенной температуре сравнительно высоки и сравнимы с показателями, полученными при испытании образцов содержащих стеарат кобальта (контрольный образец). Важно отметить, что предлагаемый модификатор на 40 - 50 % дешевле стеарата кобальта.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ БОРОРГАНИЧЕСКИХ ОЛИГОМЕРОВ В ПРОПИТОЧНЫХ СОСТАВАХ

А.Ф. Пучков, А.Д. Воронина

Волжский политехнический институт (филиал) ВолгГТУ

Полиэфирный корд, благодаря своим физико-механическим свойствам (высокие модуль и прочность, стабильность размеров и низкое удлинение при разрыве), является наиболее перспективным кордом для шинной промышленности. В качестве его недостатков отмечена пониженная адгезионная прочность корда к шинным резинам при использовании латекснорезорцинформальдегидных пропиточных составов. Решение этой проблемы в настоящее время является актуальным, так как полиэфирный корд выходит на первое место по потреблению на рынке синтетических волокон.

В настоящее время в производстве РТИ для пропитки полиэфирного корда используют растворы или водные дисперсии блокированных полиизоцианатов (ВДБП) в смеси с латексами. В работе были получены модификаторы ВДБП конденсацией глицерина и бора (БОО) в среде ϵ -капролактама при температуре 120 °С. Предлагаемая технология синтеза олигомеров позволяет увеличить степень поликонденсации олигомера и осуществить выгрузку продукта в виде жидкости из реактора. Идентификация синтезируемых олигомеров проводилась методом ИК-спектроскопии.

Полученные результаты испытаний вулканизатов показали возможность использования борорганических олигомеров в пропиточных составах. Установлено, что увеличение прочности связи полиэфирного волокна к резине достигается при одностадийной пропитке латекснорезорцинформальдегидным составом, дополнительно содержащим ВДБП и БОО на 11 % за счет образования дополнительных связей на межфазных границах. Как показали исследования двухстадийная пропитка ВДБП, содержащей БОО, не приводит к увеличению прочности связи.

Поэтому, представляло интерес первую стадию пропитки осуществить борсодержащими олигомерами с функциональными группами, реакционноспособными по отношению к полимеру волокна и компонентам резиновой смеси.

Была проведена модификация поверхности полиэфирного волокна путем пропитки волокна водными растворами различных по строению олигомеров (ДБК), полученных конденсацией диэтиленгликоля и борной кислоты. Проведенные исследования показали, что прочность связи в системе резина – полиэфирное волокно возрастает на 8-10 % при пропитке растворами ДБК с большим количеством гидроксильных групп на концах олигомера.

МОДИФИКАЦИЯ ПОВЕРХНОСТИ КРЕМНЕКИСЛОТНЫХ НАПОЛНИТЕЛЕЙ

А.А. Высочинский, В.П. Шабанова

Волжский политехнический институт (филиал) ВолгГТУ

Самым распространенным усиливающим наполнителем шинных резин на сегодняшний день остается технический углерод. Сегодня пытаются заменить технический углерод на экологически чистый кремнекислотный наполнитель (ККН). Дополнительным преимуществом, которого является еще и то, что шинные резины, содержащие ККН на стадии эксплуатации снижают потери на качение и сцепление с дорожным покрытием при сохранении износа протектора. ККН способен увеличивать сопротивление протекторных резин раздиру, усталостную выносливость. Однако, из-за полярности и гидрофильности поверхности частиц ККН, адсорбция неполярных и гидрофобных макромолекул каучука общего назначения затруднена, вследствие этого не происходит взаимодействия полимер-наполнитель. Кроме того, ККН повышает вязкость резиновой смеси при изготовлении, снижает скорость вулканизации. Модификация физическая и (или) химическая ККН позволит устранить вышеперечисленные недостатки ККН /1,2,3/.

В данной работе проводили модификацию белой сажи марки БС-100 и аэросила марки Ultrasil 7000 GR на стадии синтеза полиуретана из 4,4'-дифенилметандиизоцианата (4,4'-ДМИ) и диэтиленгликоля (ДЭГ). В качестве растворителя использовали дихлорбензол.

Разработаны условия проведения модификации (температура, соотношение реагентов, порядок введения, время модификации).

Эффективность влияния модификации белой сажи и аэросила определяли на резиновых смесях и вулканизатах для протектора на основе бутадиенстирольного и бутадиенового каучуков (масс.ч.): 100 и 20, содержащего 50 масс.ч. ККН серной вулканизации. Замена 20 масс.ч. ККН на модифицированный приводила к улучшению технологии изготовления резиновых смесей: снижалась температура, вязкость и время изготовления резиновых смесей, модифицированный наполнитель легко и быстро вводился в полимерную композицию, и в дальнейшем ускорял ввод не модифицированного ККН.

Анализ кинетических кривых вулканизации исследуемых резиновых смесей показал, что замена части ККН на модифицированный приводит к повышению скорости вулканизации. Показано, для получения оптимальных

свойств вулканизатов протекторных резин необходимо корректировать состав вулканизирующей группы, температуру и время вулканизации.

Таким образом, использование ККН, модифицированного на стадии синтеза полиуретана, является эффективным способом повышения технологичности при изготовлении резиновых смесей для протектора. Варьируя количество модифицированного наполнителя, порядок его ввода, состав и количество вулканизирующей группы, время и температуру вулканизации можно в широком диапазоне изменять свойства резиновых смесей и резин для протектора.

ЛИТЕРАТУРА

1. Лисичкин, Г.В. Химия привитых поверхностных соединений /Г.В.Лисичкин, А.Ю.Фадеев, А.А.Сердан, П.Н.Нестеренко, П.Г.Мингалев, Д.Б.Фурман /Под редакцией Г.В. Лисичкина.- М.: ФИЗМАТЛИТ, 2003.-592 с.
2. Брык, М.Т. Полимеризация на твердой поверхности неорганических веществ/ М.Т. Брык; ин-т коллоидной химии и воды АН уССР.- К.:Наукова думка, 1981. – 288 с.
3. Артеменко, С.Е. Поликонденсационный метод получения наполненных композиционных материалов, С.Е. Артеменко, Т.П. Титова, М.М. Кардаш // Пластические массы.-1988.-№ 11.- с. 13-14.

СИНТЕЗ МЕТАЛЛ-УГЛЕРОДНЫХ НАНОКОМПОЗИТОВ ДЛЯ СОЗДАНИЯ МАГНИТОВОСПРИИМЧИВЫХ МАТЕРИАЛОВ

А. В. Голубь, Д. А. Кондруцкий, В.Ф. Каблов
Волжский политехнический институт (филиал) ВолгГТУ

Нанокompозиты представляют обширный класс гетерофазных сложно структурированных материалов различной природы, обладающих исключительно высоким отношением площади поверхности к объему составляющих фаз, предельный размер которых лежит в области до ста нанометров.

По внутреннему строению нанокompозиты оказываются чрезвычайно разнообразны, но чаще всего они представляют собой систему наночастиц, консолидированных в матрице-носителе (металле, керамике, полимере); в понимании современной науки — не просто механическую смесь, молекулярный ассоциат или комплекс, а «сложно организованный ансамбль» — объект супрамолекулярной химии. Свойства нанокompозитов зависят от организации молекулярных структур едва ли не в большей степени, чем от природы образующих их соединений, что представляет большой интерес для фундаментальной и прикладной науки.

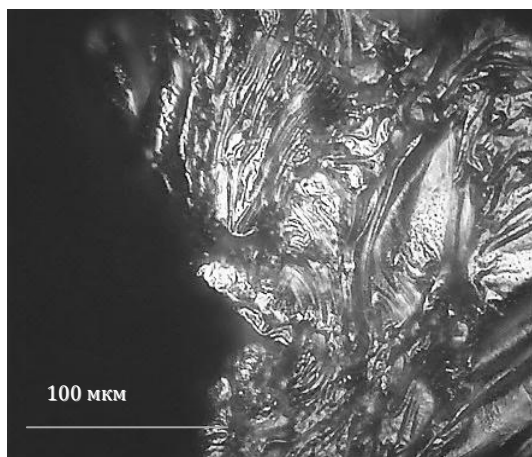
Нанокompозиты имеют огромный потенциал применения, в особенности, в технике, но также востребованы и во многих других областях. Однако их распространение ограничено ввиду значительной дороговизны производства, и важной задачей сегодня является разработка малозатратных способов крупнотоннажного синтеза нанокompозитов. Безусловно, важно для производства вовлечение в технологический процесс наиболее доступных источников сырья —

прежде всего, полимеров. В этом ключе, особую актуальность приобретают разработки нанокompозитов на полимерной основе.

В настоящей работе предложен способ синтеза нанокompозитов на основе полифункционального полимера природного происхождения — желатина и органических солей никеля. Оцениваемыми критериями получаемого металл-углеродного нанокompозита являются устойчивость соединений на воздухе, величина удельной поверхности, однородность, общее содержание и доля активного металла.

В ходе работы выбраны условия ведения процесса (соотношение реагентов желатин:соль металла, температурный интервал, продолжительность), определена стадийность и подобрано технологическое оформление синтеза. Установлена корреляция параметров процесса и свойств получаемых нанокompозитов, найдена точка оптимума.

Ниже представлены микрофотографии образцов, обладающих наибольшей удельной поверхностью и металлосодержанием (10-20 % масс.).



Изучение образцов показало значительную взаимосвязь вида формируемой поверхности с исходным соотношением реагентов; установлен порог температуры процесса, за которым идет разрушение нанокompозита.

Полученные углеродные металл-нанокompозиты обладают ярко выраженной магнитной восприимчивостью и могут быть предложены в качестве наполнителей к пластическим массам и эластомерам для получения магнитно-ориентированных армирующих «сеток» в материалах с анизотропными свойствами.

ПОЛУЧЕНИЕ НОВЫХ ПРОПИТОЧНЫХ СОСТАВОВ ДЛЯ СОЗДАНИЯ ТРУДНОГОРЮЧИХ ПОЛИКАПРОАМИДНЫХ НИТЕЙ

Д.Г. Гоношилов, Н.А. Кейбал, С.Н. Бондаренко, В.Ф. Каблов
Волжский политехнический институт (филиал) ВолГТУ

Большинство выпускаемых промышленностью химических нитей и текстильных материалов легко воспламеняемые и горючие. Статистика показывает, что возгорание текстильных материалов является причиной все возрастающих количеств пожаров в жилых и общественных зданиях.

В производстве резинокордных композитов наиболее широкое распространение получили поликапроамидные нити. Однако наряду с ценным комплексом свойств, которыми они обладают, к их существенному недостатку следует отнести повышенную горючесть и пожароопасность, что существенно снижает стойкость указанных изделий к воздействию открытого пламени.

Для снижения пожарной опасности текстильных материалов используются замедлители горения различного состава — неорганические и органические вещества, среди них преобладают галоген- и фосфорсодержащие соединения. Наиболее безопасными, эффективными и дешевыми являются фосфорсодержащие и фосфор-азотсодержащие антипирены, поэтому они наиболее широко используются в производстве модифицированных нитей.

Для придания повышенной огнестойкости полиамидным нитям были разработаны новые огнезащитные пропиточные составы на основе фосфорборсодержащего олигомера (ФБО), аммиака и водорастворимых полимеров.

Испытания проводились на полиамидном корде 233 кнтс.

Процесс пропитки поликапроамидных нитей проводили при нормальных условиях, после чего обработанные нити сушили до постоянной массы. Затем осуществляли их термостатирование в течение 30 минут при 150⁰С.

При проведении физико-механических испытаний нитей установлено, что обработка полиамидных нитей указанными пропиточными огнезащитными составами способствует улучшению некоторых физико-механических показателей, например, разрывная нагрузка увеличивается до 12%, относительное удлинение уменьшается на 11%.

Увеличение прочности, по-видимому, связано с созданием полимерной пленки на поверхности нитей, которая способствует локализации микродефектов на поверхности мононитей.

При изучении стойкости пропитанного волокна к термоокислительной деструкции выявлены следующие закономерности. Наблюдается увеличение коксового остатка с 8 до 26 % при 500° у полиамидных нитей. Это свидетельствует об эффективном действии огнезащитного состава, как катализатора коксообразования при термоокислительной деструкции исследуемых нитей.

Применение данных огнезащитных составов способствует увеличению прочности связи полиамидных нитей с резиной, на основе изопренового каучука, которая возрастает на 33%. Это связано с появлением новых функциональ-

ных групп на поверхности волокна, а следовательно и появлению новых физических и химических связей.

Исследование модифицированных нитей на горение в соответствии с ОСТ 1 90094-7979 «Полимерные материалы. Метод определения горючести» показало, что при воздействии на них источников открытого пламени и последующего его удаления происходит их самозатухание в среднем через 3 – 5 секунд. Огнезащитный эффект пропиточных составов обеспечивает ФБО, который известен как эффективный ингибитор горения. Действие его основано на уменьшении горючих продуктов распада полимера и увеличении количества воды и CO_2 . Образующийся кокс играет роль теплоизолятора, т.е уменьшает температуру в зоне реакции. Так же при разложении ФБО выделяются полифосфиновые кислоты, которые ограничивают доступ кислорода к источнику горения.

Таким образом, установлено, что предлагаемые пропиточные огнезащитные составы могут широко применяться для получения трудногорючих полиамидных нитей с улучшенным комплексом свойств.

РАЗРАБОТКА НОВЫХ СОРБЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ПРИРОДНЫХ ВОЗОБНОВЛЯЕМЫХ РЕСУРСОВ

Н.Г.Пан, Д.Г. Гоношилов, В.Ф. Каблов

Волжский политехнический институт (филиал) ВолГТУ

В настоящее время резко обострились вопросы, связанные с влиянием нефтяного производства на экологическую ситуацию в различных регионах, поскольку масштабы использования нефти постоянно возрастают. Нефть и нефтепродукты являются одним из основных и крупномасштабных загрязнителей окружающей среды. И одной из серьезных экологических проблем является сбор нефти и нефтепродуктов с поверхности водных бассейнов и поверхности почвы.

Актуальностью данной темы является то, что одним из самых распространенных методов очистки водной поверхности от нефтепродуктов является использование сорбентов. Растительное сырье является наиболее доступным и дешевым для производства сорбционных материалов. Отходы деревообрабатывающей промышленности и неиспользуемые в сельском хозяйстве растения, например тростник, являются практически неиссякаемым источником природного экологически чистого сырья. Производство в больших количествах сорбционных материалов на их основе позволит в дальнейшем решить проблемы локализации и ликвидации последствий аварийных разливов нефти и нефтепродуктов.

На основе литературных данных определены основные методы и сырье для получения сорбционных материалов из растительного сырья:

1) получение сорбента из древесных опилок, специально обработанных раствором 1-(2-оксиэтил)-4,5,6,7-тетрагидроиндола в массовом соотношении 1:(0,01-0,1) соответственно;

2) очистка путем пропускания загрязненных вод через камыш, рогоз узколистный и тростник обыкновенный;

3) получение гранулированного углеродосодержащего сорбента биодеструктивного вида из природного растительного сырья путем специальной термообработки в модульных передвижных малогабаритных установках. Особенность разработанного сорбента на основе углеродосодержащего природного материала – иммобилизация поверхности частиц сорбента консорциумом микроорганизмов, представленных культурами адаптированных нефтеокисляющих бактерий природного (аборигенного) происхождения с повышенной деструктивной активностью к нефтепродуктам и устойчивыми в широком диапазоне температур.

Сорбционные материалы на основе древесины нашли широкое применение в решении экологических задач очистки сточных вод от нефтепродуктов. В последнее время возрос интерес к получению из древесного сырья продуктов методами пиролиза.

Пиролиз древесины (сухая перегонка древесины) - разложение древесины при нагревании до 450 °С без доступа воздуха, с образованием ряда веществ, таких как древесный уголь, метиловый спирт, уксусная кислота, ацетон, смола и др.

В данной работе пиролиз проводился в интервале температур от 250 °С до 500 °С с интервалом 25°С в течение 60, 45, 30, 20 и 10 мин.

Получены образцы на основе различных видов растительного сырья (тростника и древесных опилок).

Для всех полученных образцов определялись коксовый остаток, который составляет 39-89,2 %, водостойкость (5-24 суток), сорбционная емкость для грубой и тонкой водоочистки от нефти и нефтепродуктов. Для грубой очистки сорбционная емкость составляла 0,1-0,2 г/мл, для тонкой - 0,0097-0,0112 г/мл.

Для определения химического состава была проведена ИК-Фурье спектроскопия, на основе которой было выяснено, что в состав сорбента входят гидроксильные группы, в различном положении, небольшое количество групп C=O, -C-O-C-, а также циклические соединения.

Таким образом, была рассмотрена проблема сбора нефтепродуктов с поверхности воды, а также способ получения сорбционных материалов из растительного сырья – тростника методом пиролиза. Материалы, полученные на основе растительного сырья путем их термообработки в функционально определенном режиме, обеспечивают наличие в конечном материале, по крайней мере, пяти составляющих – целлюлозной, органической, углеродной, дефектно-кластерной и деструктивной. Сочетание в одном материале различных по своей природе и функциональному назначению составляющих позволяет полагать, что полученный материал должен характеризоваться свойствами, отличными

или не присущими обычным углеродным сорбентам. Дальнейшие исследования в данной области позволят получать дешевый и эффективный сорбционный материал в больших объемах.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ БОРСОДЕРЖАЩИХ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ С ЦЕЛЬЮ ПОВЫШЕНИЯ АДГЕЗИИ РЕЗИН К АРМИРУЮЩИМ МАТЕРИАЛАМ

А.Ф. Пучков, О.В. Козлова, О.А. Горлова

Волжский политехнический институт (филиал) ВолГТУ

Одной из важнейших задач при создании конкурентоспособных современных радиальных шин является обеспечение высокой прочности связи резины с металлокордом и работоспособности резино–металлокордной системы в процессе эксплуатации шины.

За долгую историю совершенствования резинометаллических композитов было предложено немало типов промоторов адгезии. Наиболее эффективными остаются соединения металлов переменной валентности, в первую очередь, стеарат кобальта. Однако в присутствии стеарата увеличивается степень коррозии латуни, что приводит к преобладанию адгезионного характера разрушения соединения.

В данной работе в качестве альтернативы существующим промоторам адгезии предлагается новый модификатор. Объектом исследования является промотор, полученный на основе эвтектического сплава ϵ -капролактам: салициловая кислота (6:4, моль.) с введением Монобонда 680С и бората цинка. Композицию в целом капсулировали белой сажой БС - 100. Бинарный сплав ϵ -капролактам: салициловая кислота выступает в качестве дисперсионной среды для соли металла переменной валентности – Монобонда 680С (ацетат кобальта).

Для проведения испытаний были использованы брекерные резиновые смеси для обкладки металлокорда (9Л 15/27).

В таблице 1 представлены результаты испытаний резино-металлокордных образцов в различных условиях старения.

Таблица 1. Прочность связи резины с металлокордом

Модификатор	Изменение прочности связи, Н - метод, Н (кгс), %	
	Воздух 100 °С, 72 ч	Солевое старение, NaCl 5%, 100 °С, 6 ч
Стеарат кобальта	25,0	6,0
Опытный модификатор Г-Монобонд-1	17,3	5,1

Таким образом, резино-кордные системы, содержащие опытный модификатор, в различных условиях старения сохраняют прочностные свойства в той же степени, что и системы, содержащие стеарат кобальта.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ БЛОКИРОВАННОГО ПОЛИИЗОЦИОНАТА С ЦЕЛЬЮ ПОВЫШЕНИЯ ПРОЧНОСТИ СВЯЗИ С ПОЛИЭФИРНЫМ КОРДОМ

А.Ф. Пучков, Д.Л. Досов

Волжский политехнический институт (филиал) ВолгГТУ

В современной шинной промышленности возрастает потребность в использовании полиэфирных волокон, обеспечивающих, по сравнению с другими волокнами, лучшие физико-механические свойства (высокие модуль и прочность, стабильность размеров и низкое удлинение при разрыве). Проблема использования полиэфирных волокон заключается в недостаточной прочности связи резина-корд при пропитке латекснорезорцинформальдегидным пропиточным составом.

В настоящее время для пропитки полиэфирного корда используют растворы или водные дисперсии блокированных полиизоцианатов (ВДБП) в смеси с латексами. В работе исследовалась возможность использования водной дисперсии блокированного полиизоцианата как в качестве первой стадии в двухстадийной пропитке, так и в смеси с латексом с добавлением модификаторов.

Полученные результаты испытаний вулканизатов показали, что наиболее приемлемой для обеспечения первой стадии пропитки может оказаться дисперсия блокированных изоцианатов, в которых в качестве блокированного агента использовались леофильные вещества- ϵ -капралактам и адипиновая кислота.

В качестве поверхностно активных веществ наиболее эффективны диспергаторы типа НФ.

Некоторое увеличение прочности связи наблюдается при использовании низкоконтрированных дисперсий 0,1%, 0,05% масс.

ДЕТОКСИКАЦИЯ НЕФТЕЗАГРЯЗНЕННЫХ ПОЧВ ТЕРРИТОРИЙ АЗС ПРИ ПОМОЩИ ХИТОЗАНА

Н. Г. Кокорина^{1,2}, А. А. Околелова², А. Б. Голованчиков², Е. Е. Уткина¹

¹Волжский политехнический институт (филиал ВолгГТУ)

²Волгоградский государственный технический университет

Разливы нефтепродуктов вызывают сильные и во многом необратимые повреждения природных комплексов.

В связи с постоянно растущими площадями загрязненных нефтепродуктами почв на территории Волгоградской области проблема рекультивации загрязненных нефтепродуктами почв приобретает исключительное значение.

Наиболее эффективным и доступным методом быстрого сбора нефтепродуктов является сорбция. В мире в настоящее время насчитывается около двухсот видов различных сорбентов. В России существуют собственные технологии производства сорбентов нефтепродуктов из местного сырья и отходов.

Из-за больших площадей почв, загрязненных нефтепродуктами, возникла необходимость в поиске их эффективных и экономически целесообразных сорбентов из доступного и природного сырья. Экономичность обусловлена наличием сырьевой базы: в составе отходов, получаемых при очистке турбин Волжской ГЭС, большое количество жабронога, содержащем хитозан, а также отходы пищевой промышленности (панцири креветок и ракообразных).

Широкое применение природных сорбентов перспективно из-за низкой стоимости и простоты технологии подготовки. Наряду с высокими сорбционными свойствами существует реальная возможность использования сорбентов для очистки почв от нефтепродуктов. Изучаемый сорбент получают из хитина членистоногих (ракообразных) в две последовательные стадии.

Нами впервые исследована возможность использования хитозана для очистки почв от нефтепродуктов и его сорбционные свойства при детоксикации почв, загрязненных нефтепродуктами, на территориях г. Волжского, Волгоградской области АЗС № 1, ООО «Росхимторг-ойл» и АЗС № 3 «Лукойл».

Отбор проб проводили по ГОСТу 17.4.4.02-84 по периметру вокруг четырёх баков, с глубины 0-10 см. Из отобранных проб готовили смешанную пробу. Для определения фоновой концентрации почвенного углерода была отобрана проба незагрязненной нефтепродуктами почвы за территорией АЗС (10 метров от ее границы АЗС). Почвы светло-каштановые глинистая (АЗС №3) и песчаная (АЗС №2). Подготовку почвы к анализу проводили согласно ГОСТу 17.4.4.02-84, содержание нефтепродуктов в почве определяли по гостированной методике (ГОСТ Р 51797-2001) путем экстракции н-гексаном, в экстракте определяли содержание органического углерода на приборе «Флюорат 02-3М ЛЮМЭКС», в соответствии с ПНД Ф 14.1: 2.5-95. РД 52.2 4.476-95.

Для проведения модельного опыта брали навеску почвы массой 50 г. В одном варианте в колбу помещали 0,1 г мелкоизмельченного хитозана (образец 1), во втором – 0,1 % раствор сорбента (образец 2). Для получения 0,1 % раствора хитозана брали 0,2 г хитозана и растворяли в уксусной кислоте 0,02 %, так как процесс растворения хитозана в ней происходит интенсивнее. Значение pH приготовленного раствора слабо нейтральное, для почв Волгоградской области, с аналогичной окислительно-восстановительной средой, оправдано. Массу мелкоизмельченного хитозана и концентрацию раствора хитозана подбирали так, чтобы концентрация углерода в обоих вариантах была одинакова. В нашем опыте содержание углерода в хитозане составляет 0,264 г/100 г. Сорбцию проводили в течение двух и четырех суток. В расчете содержания углерода нефтепродуктов учитываем долю органического углерода, равного соответственно в глинистой почве – 2 %, в песчаной - 1,666 %.

Для дополнительного подтверждения сорбционных свойств хитозана образцы после сорбции нефтепродуктов, меди и их совместном присутствии, а также исходные образцы хитозана различного происхождения (рак и креветка) были исследованы с помощью ИК- Фурье спектроскопии. Исследования проводились на базе почвенной станции МГУ.

Исследования образцов показали, что хитозан в своей структуре содержит карбонат кальция, наличие которого затрудняет растворение хитозана в водной среде, а так же замедляет процессы разложения природного полимера во влажной почвенной среде. Подтверждена способность хитозана плотно удерживать нефтепродукты, тяжелые металлы, нефтепродукты и тяжелые металлы (на примере меди) при совместном их присутствии в своей структуре, что подтверждается наличием пиков, соответствующих основным пикам углеводородов нефти и пикам меди. Сорбент способен удерживать их длительный срок. Твердый хитозан и пленка, полученная из раствора хитозана в процессе высушивания (при нормальных условиях), имеют одинаковые по интенсивности пики свободных аминогрупп. Это позволяет предположить близость их сорбционной способности. Однако пленка в своей структуре содержит меньше карбоната кальция (видно по интенсивности пиков), а значит, пленка будет в 1,5 раза быстрее растворяться в воде и во столько же быстрее окисляться в почвенной среде. Пленка хитозана более склонна в биологическому разрушению в присутствии биологических ферментов.

Исследование сорбционных свойств показало, что эффективность сорбции нефтепродуктов 0,1 % раствором хитозана выше, чем при его разбавлении. При экспозиции в течение двух суток она составляет соответственно 99,60 и 12,84 %, в течение четырех суток – 99,96 и 70,91 %. Очевидно, что разбавленный раствор более эффективен при увеличении срока контакта с загрязненной почвой. Для раствора хитозана эффективность сорбции в зависимости от срока экспозиции песчаной почвы практически не существенна: 99,60 и 99,96 %. Больше всего нефтепродуктов раствор хитозана сорбирует из песчаной почвы – 99,60 по сравнению с глинистой почвой – 90,18 %. Извлечение нефтепродуктов раствором хитозана незначительно возрастает после четырех суток экспозиции, на 0,36 % в песчаной почве и на 5,84 % в глинистой.

Эффективность двухсуточной сорбции нефтепродуктов мелкоизмельченным хитозаном примерно вдвое выше в глинистой почве по сравнению с песчаной, соответственно 94,37 и 46,22 %. Длительность экспозиции существенно сказывается при сорбции в глинистой почве – она возрастает на 5,59%. В песчаной почве значение доли сорбируемых нефтепродуктов в зависимости от срока экспозиции изменяется еще больше с 46,22 до 77,85 %.

Разбавление раствора хитозана снижает эффективность сорбции почти в 8 раз при экспозиции, равной двум суткам, и в 1,4 раза при экспозиции в течение четырех суток. Сорбция разбавленным раствором хитозана эффективнее в течение 4 суток. Наиболее рациональный срок экспозиции во всех вариантах опыта – четверо суток, хотя величина сорбции в остальных случаях изменяется незначительно.

Полученные данные свидетельствуют о возможности очистки почвы от нефтепродуктов с помощью сорбентов, полученных на основе хитозана. Хитозан способен длительное время сорбировать поступающие нефтепродукты. В случае, когда сорбционная емкость полностью использована, он образует плен-

ку на поверхности почвы, которую легко механически удалить. Хитозан эффективно очищает почву, при этом сорбция в светло-каштановой песчаной почве эффективней, чем в глинистой. Хитозан предлагаем применять в твердом и растворенном виде. Раствором хитозана можно обрабатывать почву с целью профилактики и последующей защиты ее от загрязнения нефтепродуктами. Сорбция мелкоизмельченным хитозаном эффективней, чем его раствором. Нами обоснованы оптимальная концентрация раствора хитозана для сорбции нефтепродуктов из почвы, а также время экспозиции.

ИЗУЧЕНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ БОРСОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЙ ЦИНКА, ПОЛУЧЕННЫХ В РАСПЛАВЕ ϵ -КАПРОКТАМА, В КАЧЕСТВЕ ПРОМОТОРОВ РЕЗИН К МЕТАЛЛОКОРДУ

О.В. Козлова, Е.А. Панасенко

Волжский политехнический институт (филиал) ВолгГТУ

Известно, что модификаторы, содержащие металлы переменной валентности, в том числе и стеарат кобальта, являясь на сегодняшний момент наиболее эффективными в обеспечении стабильности адгезионного соединения, не способствуют сохранению достигнутых показателей в условиях повышенных температур. Также их высокая стоимость сказывается на себестоимости изделий и снижает ее конкурентоспособность на рынке.

Применение в качестве промоторов адгезии резин к металлокорду блокированных полиизоцианатов, составляющих композицию с борсодержащими соединениями, известных как товарный продукт НПА-Бор-Z, несколько уступая стеарату кобальта в обеспечении исходных прочностных показателей, способствует их большему сохранению в условиях старения.

Целью настоящей работы явилось исследование возможности использования в качестве промоторов адгезии борсодержащих соединений цинка в композиции со стеаратом кобальта.

Получение промоторов осуществлялось посредством последовательного сплавления эвтектического сплава ϵ -капролактама и борной кислоты с оксидом цинка. Далее в полученный сплав был введен стеарат кобальта в разных массовых соотношениях. Температура каплепадения полученных композиций находится в диапазоне от 61 до 81 °С.

Полученные модификаторы испытывали в брекерной резиновой смеси для обкладки металлокорда. Оценивали прочность связи по Н-методу (ГОСТ 14863-69) и стойкость к действию тепла, кислорода, солей.

Как показали исследования, вулканизаты, содержащие полученный модификатор, характеризуются большей прочностью связи резины с металлокордом и большей ее стабильностью в условиях термоокислительного, солевого и паро-воздушного старения.

Несмотря на то, что стоимость предлагаемого модификатора несколько выше стоимости НПА-Бор-Z, он способствует сохранению адгезионных свойств после старения и дешевле используемого в настоящий момент стеарата кобальта на 65 %.

ВЛИЯНИЕ ТЕХНОЛОГИИ ИЗГОТОВЛЕНИЯ РЕЗИНОВЫХ СМЕСЕЙ НА СВОЙСТВА РЕЗИН НА ОСНОВЕ ЭПК С МОДИФИЦИРОВАННЫМ НАПОЛНИТЕЛЕМ

В.С. Прокопьева, В.П. Шабанова

Волжский политехнический институт (филиал) ВолгГТУ

Изменять свойства резиновых смесей и резин на основе этиленпропиленового каучука (ЭПК) можно не только за счет введения модифицирующих добавок, но и за счет способа изготовления резиновых смесей, так как взаимодействие полимера и наполнителя начинается в процессе смешения [1]. Такой подход – совершенствование режима изготовления смесей - актуален, так как он позволит улучшить качество резиновых смесей и резин без дополнительных затрат.

В данной работе исследовали влияние технологии изготовления резиновых смесей на свойства резин на основе ЭПК с модифицированной белой сажей.

Объектом исследования служила стандартная резиновая смесь, состава (масс.ч.) : СКЭПТ-40 - 100; оксид цинка - 5; ТУ П 324 - 50; сера - 0,4; пероксидомон F-40 - 6. Модификацию резиновых смесей и резин осуществляли за счет замены 10 масс.ч. технического углерода модифицированной белой сажей.

Резиновые смеси изготавливали в смесительной приставке пластографа «Брабендер» при частоте вращения переднего ротора 30 об/мин и начальной температуре в смесительной камере от 60 °С. Резиновые смеси изготавливали в две стадии. На первой стадии приготавливали маточную смесь с повышенной дозировкой технического углерода. Состав маточных смесей, масс.ч.: ЭПК-100; ТУ-100. На второй стадии разбавляли ее чистым полимером до необходимого соотношения.

Образцы для физико-механических показателей вулканизовали в гидравлическом прессе с электрообогревом при температуре 160 ± 5 °С в течение 30 минут.

Известно, что для резин на основе ЭПК характерно слабое взаимодействие полимера и наполнителя [2]. Повысить уровень взаимодействия ЭПК с наполнителем можно за счет введения полифункциональных добавок, взаимодействующих с полимером и наполнителем, а также способом изготовления резиновых смесей. В качестве такой добавки использовали модифицированную белую сажу БС-100. Модификацию белой сажи осуществляли на стадии синтеза полиуретана из 4,4'-дифенилметандиизоцианата (4,4'-ДМИ) и диэтиленгликоля (ДЭГ) [3].

Показано, что введение модифицированной белой сажи в резиновые смеси, изготовленные с использованием высоконцентрированной маточной смеси, приводит к повышению клейкости и когезионной прочности резиновых смесей, прочности связи резины с легированным кордом на 10 % в сравнении с обычным способом изготовления, при этом чистое время изготовления резиновых смесей сокращается.

ЛИТЕРАТУРА

1. Вострокнутов, Е.Г. Переработка каучуков и резиновых смесей /Е.Г.Вострокнутов, М.И. Новиков, В.И. Новиков и др. – Москва, 2005.
2. Усиление эластомеров. Под редакцией Дж. Крауса. Пер. с англ. Под редакцией К.А. Печковской. М.: Химия, 1968.-484 с.
3. Брык, М.Т. Полимеризация на твердой поверхности неорганических веществ/ М.Т. Брык; ин-т коллоидной химии и воды АН усср.- К.:Наукова думка, 1981. – 288 с.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ МОДИФИЦИРОВАННОЙ БЕЛОЙ САЖИ НА СВОЙСТВА РЕЗИНОВЫХ СМЕСЕЙ И РЕЗИН НА ОСНОВЕ ЭТИЛЕН-ПРОПИЛЕНОВОГО КАУЧУКА

О.Ю. Силантьева, В.П. Шабанова

Волжский политехнический институт (филиал) ВолГТУ

Существо модификации резин сводится к увеличению межчастичного взаимодействия за счет образования дополнительных физических или химических связей. Для этих целей используют различные модифицирующие добавки. В данной работе исследовали влияние модифицированной белой сажи на свойства резиновых смесей и резин на основе этилен-пропиленового каучука (ЭПК).

Объектом исследования служила стандартная резиновая смесь, состава (масс.ч.) : СКЭПТ-40 - 100; оксид цинка - 5; ТУ П 324 - 50; сера - 0,4; пероксидомон F-40 -6 . Модификацию резиновых смесей и резин осуществляли за счет замены 10 масс.ч. технического углерода модифицированной белой сажей.

Резиновые смеси изготавливали в смесительной приставке пластографа «Брабендер» при частоте вращения переднего ротора 30 об/ мин и начальной температуре в смесительной камере от 60 °С .

Образцы для физико-механических показателей вулканизовали в гидравлическом прессе с электрообогревом при температуре 160 ± 5 °С в течение 30 минут.

Известно, для резин на основе ЭПК характерно слабое взаимодействие полимера и наполнителя [1]. Повысить уровень взаимодействия ЭПК с наполнителем можно за счет введения полифункциональных добавок, взаимодействующих с полимером и наполнителем. В качестве такой добавки использовали модифицированную белую сажу БС-100. Модификацию белой сажи осуществляли на стадии синтеза полиуретана из 4,4'-дифенилметан-диизоцианата (4,4'-

ДМИ) и диэтиленгликоля (ДЭГ). Преимущества модификации наполнителя на стадии синтеза полимера доказаны в ряде работ [2, 3].

Показано, что:

а) замена части технического углерода на модифицированную белую сажу не приводит к росту вязкости резиновых смесей и времени изготовления их как в случае замены на немодифицированную белую сажу;

б) введение модифицированной белой сажи приводит к повышению клейкости и когезионной прочности резиновых смесей на 40 %;

в) прочность связи исследуемой резины с легированным металлокордом повышается на 30 %;

г) для получения оптимальных свойств вулканизатов необходимо корректировать вулканизирующую группу и время вулканизации.

ЛИТЕРАТУРА

1. Усиление эластомеров. Под редакцией Дж. Крауса. Пер. с англ. Под редакцией К.А. Печковской. М.: Химия, 1968.-484 с.

2. Брык, М.Т. Полимеризация на твердой поверхности неорганических веществ/ М.Т. Брык; ин-т коллоидной химии и воды АН УССР.- К.:Наукова думка, 1981. – 288 с.

СИНТЕЗ ТЕМПЛАТНЫХ СЕЛЕКТИВНЫХ СОРБЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ИЗВЛЕЧЕНИЯ ИОНОВ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ

М.В. Судницина, Д.А. Кондруцкий, В.Ф. Каблов

Волжский политехнический институт (филиал) ВолГТУ

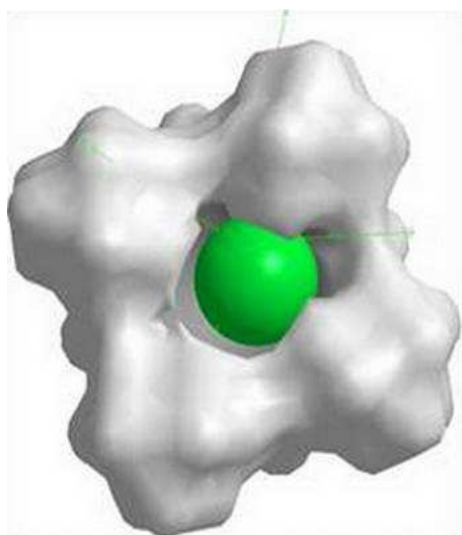
Выработка богатых месторождений заставляет использовать в промышленном производстве все более бедные природные материалы. Становится актуальным: переработка отходов и отвалов; извлечение металлов из растворов подземного и кучного выщелачивания; очистка шахтных и рудничных вод; извлечение металлов из сбросовых вод, где их концентрация после обработки должна соответствовать нормам ПДК. Тяжелые металлы представляют значительную опасность из-за их высокой токсичности для живых организмов, а также способности к биоаккумуляции и биомагнификации.

Известны разнообразные способы очистки сточных вод: реагентное, экстракционное, электрохимическое, сорбционное извлечение компонентов. Но каждый из них в отдельности, как правило, не в состоянии осуществить глубокую очистку, только сочетание различных способов применительно к конкретным сточным водам с учётом их состава и концентрации, технологии данного производства обеспечивает надежный уровень их очистки.

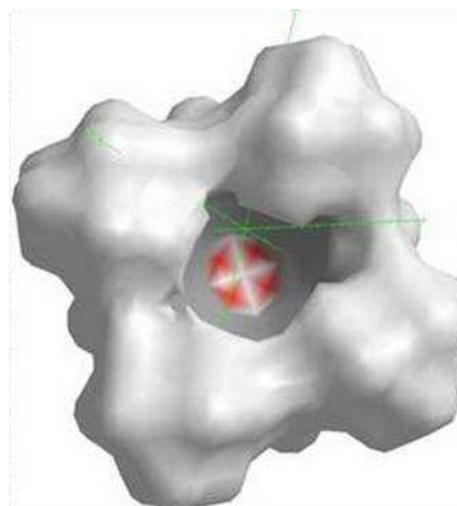
Для эффективной очистки сточных вод часто требуется провести селективное разделение и удаление конкретных металлов. Это возможно с использованием методов ионного обмена. Представленные сегодня на рынке классические ионообменные материалы в виду их низкой селективности не способны в

полной мере удовлетворить потребность в очистке технологических и производственных сточных вод от требуемых ионов металлов, особенно, если речь идёт о растворах с малой концентрацией (менее 4 мг/м³).

Добиться высокой избирательности ионитов можно двумя способами: усилить естественные различия, подбирая оптимальные условия проведения опыта, или, основываясь на знаниях химических свойств, подобрать (синтезировать) ионит, обладающий избирательностью по отношению к данному иону. Для получения таких материалов и придания им уникальных адаптивных селективных свойств был исследован темплатный синтез, позволяющий путем введения в реакционную массу ионов определённого (целевого) металла, выступающих в качестве шаблона, формировать «сайты» ионного распознавания. Синтез осуществляется по реакции фосфометилирования при постоянном перемешивании и нагревании смеси водного раствора пептидов (в качестве их источника исследовался ихтиокол), фосфорноватистой кислоты и формальдегида. Полученный продукт промывают от остатков фосфометилирующей смеси растворами кислоты и щелочи. При этом происходит удаление из полимера темплатов.



Темплатный центр с ионом Ni²⁺



Вакантный темплатный центр,

Рис. 1. Визуализация темплатных селективных сорбционных материалов.

С использованием современных инструментальных методов (ИК-Фурье-спектроскопия, ЯМР-спектроскопия) предложена структура и изучено химическое строение материалов.

Результаты ИК-Фурье спектрального исследования полимера показывают, что в образовании темплатных центров, построенных на ионах никеля, принимают участие, наряду с фосфорсодержащими группами, также карбоксильные и азотсодержащие группы пептидных блоков.

Сканирующая растровая электронная микроскопия показала микро - наногетерогенную структуру продукта, обеспечивающую высокую удельную по-

верхность и доступность центров комплексообразования и ионного обмена. Микроанализ скола гранулы полимера с использованием энергодисперсионного спектрометра INCA Oxford Instr выявил дифференциацию по атомному составу различных участков в грануле. Это указывает на специфичность распределения темплатных центров в объёме материала.

Селективные свойства материала на основе ионов никеля (остаточное содержание никеля 0,03-0,04 мг-экв/г, содержание фосфора 0,54 %) изучались при конкурирующей сорбции из 0,1 н. растворов сульфата меди (II) и хлорида никеля (II) в зависимости от рН среды (рН=1-4,5). Для оценки вклада в статическую обменную ёмкость (СОЕ) функциональных групп аминокислот, входящих в состав пептидных блоков, был получен сшитый формальдегидом ихтиокол.

В случае темплатного продукта суммарная величина СОЕ по обоим ионам в 6-9 раз выше и при рН около 4,3 превышает 9 мг-экв/г. Для обоих полимеров при низких рН преимущественно сорбируются ионы никеля, но характер зависимостей при возрастании рН меняется по-разному. В случае сшитого ихтиокола наблюдается вытеснение ионов никеля из комплексообразующих центров ионами меди с ростом рН в изучаемом интервале; при этом суммарная сорбция остается постоянной, равной 1,2 мг-экв/г. Темплатный продукт имеет преимущество в сорбции “родных” ионов никеля, комплементарных его сорбционным центрам, во всем интервале рН. При этом при увеличении рН до 4 сорбция обоих ионов возрастает, что можно объяснить активированием свободных комплексообразующих центров или явлениями полидентатности и полиионной сорбции.

Полученные материалы имеют высокие значения селективности (90-95 %) и статической обменной ёмкости (более 4,5 мг-экв/г) и могут быть использованы для извлечения ионов металлов и разделения их смеси в различных процессах, а также при разработке месторождений благородных, цветных, редкоземельных металлов и для эффективного освоения бедных месторождений, нерентабельных при использовании традиционных технологий.

РАЗРАБОТКА ПЛАСТИФИЦИРОВАННЫХ ПОЛИВИНИЛХЛОРИДНЫХ КОМПОЗИЦИЙ Пониженной ГОРЮЧЕСТИ

С.Н. Бондаренко, В.Ф. Каблов, Т.В. Крекалева

Волжский политехнический институт (филиал) ВолгГТУ

Одним из важнейших термопластов нашего времени можно считать поливинилхлорид (ПВХ). В нем сочетаются многие полезные технические свойства – химическая стойкость в различных средах, хорошие электрические свойства и другие. Поливинилхлорид, хотя и уступает полиэтилену в звании пластика номер один в мире, удерживает титул самого универсального из них – как по числу способов его переработки, так и по множеству конечных продуктов. Это обусловило чрезвычайно разнообразное применение материалов на основе ПВХ в различных отраслях техники. Особенно широко применяется в кабель-

ной, строительной, легкой промышленности, в машиностроении и так далее. Российский рынок производства ПВХ испытывает дефицит, так как внутреннее потребление данного полимера превосходит внутреннее производство.

Одной из причин чрезвычайно быстрого роста производства поливинилхлорида является то обстоятельство, что пока нет другого полимера, который можно было бы подвергать такому разнообразному модифицированию, как это делают с ПВХ. Пластификация является одним из способов его модификации, позволяющий получать на основе ПВХ пластифицированные материалы с широким диапазоном механических свойств.

Существенным фактором, сдерживающим внедрение разнообразных полимерных материалов, является их пожарная опасность, обусловленная горючестью и сопутствующими процессами. В то же время ужесточение требований безопасности во многих сферах нашей жизни диктует необходимость использования негорючих или, по крайней мере, трудногорючих материалов, то есть таких, которые с трудом воспламеняются и не поддерживают горение самостоятельно, а также не распространяют пламя за счет разбрызгивания и скапывания. К таким полимерным материалам с повышенной пожарной опасностью относят и пластикаты ПВХ.

В данной работе рассматривается получение пластика с новым комплексом свойств. На сегодняшний день разработано большое количество рецептур данного вида материала, которые обладают улучшенными свойствами: огнестойкостью, термостойкостью и высокими физико-химическими показателями. Однако в настоящее время большой интерес представляют пластикаты с хорошим уровнем маслобензостойкости и физико-механических свойств.

Целью данной работы является разработка композиции пластика, которая будет обладать огнестойкостью, стойкостью к воздействию бензина и масел различной природы, при этом не ухудшая основных свойств пластика.

Чистый ПВХ относительно не горюч. Его использовали как пламегасящий компонент в некоторых термопластичных композициях. Введение пластификаторов, чаще всего эфиров фталевой, себациновой, адипиновой и других двухосновных органических кислот резко уменьшает устойчивость ПВХ к воздействию пламени и приводит к необходимости применения тех или иных способов снижения горючести. Повысить огнестойкость можно заменой этих пластификаторов на менее горючие. Одним из основных способов получения материалов с пониженной горючестью из пластифицированного ПВХ является применение в качестве пластификаторов эфиров фосфорных кислот (триарилфосфаты: трифенил-, трикрезол-, триксилил-, три(изопропилфенил)фосфаты; арилалкилфосфаты; триалкилфосфаты: триоктил- и трибутилфосфаты). Частичная замена фталатов и других эфиров органических кислот на фосфаты позволяет повысить КИ пластифицированного ПВХ на несколько единиц и получить материалы, затухающие на воздухе при прекращении воздействия на них источников тепловой энергии.

На наш взгляд эффективным антипиреном для пластикатов на основе ПВХ может являться трихлорпропилфосфат (ТХПФ). Этот выбор обусловлен тем, что трихлорпропилфосфат по своей совместимости с поливинилхлоридом относится к первой группе пластификаторов, так называемых «истинных пластификаторов», который практически неограниченно совмещается с ПВХ, имеет низкую летучесть, обладает высокой химической стойкостью и высокой эффективностью пластифицирующего действия. Трихлорпропилфосфат содержит в своем составе одновременно атомы фосфора и галогена. Эффективность действия таких антипиренов значительно выше, чем фосфор- и галогенсодержащих антипиренов, применяемых в отдельности. Основой для получения необходимой рецептуры являлся пластикат гранулированный маслостойкий Люкс-пласт-М (ТУ 40-461-806-62-07). В исходный пластикат вводили ТХПФ в массовых частях от 10 до 40. Полученные пластикаты прессовали в пластины и подвергали испытаниям на водопоглощение, маслостойкость, бензостойкость, физико-механическим и так далее.

Исследование огнестойкости модифицированных образцов пластика проводилось в соответствии с методикой, согласно которой огнестойкость образцов оценивается по времени их самозатухания после воздействия источника открытого пламени по ГОСТ 21793-76. Воздействие открытого пламени на образцы пластикатов сопровождается вспучиванием их поверхности и образованием «коксовой шапки».

На основании полученных данных был проведен поиск оптимального качественного и количественного состава смеси ингредиентов композиции пластикатов. Свойства пластикатов представлены в таблице 1.

Таблица 1. Свойства разработанной рецептуры пластика

Показатели	Люкспласт-М	МТ
1. Прочность при разрыве, МПа	11,4	11,1
2. Относительное удлинение при разрыве, %	290	275
3. Маслостойкость, %	0,21	0,14
4. Бензостойкость, %	5,9	1,3
5. Изменение объема в смеси изооктан/толуол 1:1, %	15,78	10,46
6. Водопоглощение, %	0,2	0,18
7. Горючесть: метод А, с	15	самозатухает

Полученные результаты показывают, что использование ТХПФ в качестве антипирена в разработанной рецептуре пластика, позволяет понизить горючесть, не ухудшая основных свойств пластика.

Трихлорпропилфосфат в процессе горения способствует протеканию реакций циклизации, конденсации и карбонизации продуктов деструкции пластика. В результате этих процессов образуется так называемая «коксовая шапка».

ка», имеющая пористую структуру и низкую теплопроводность. Это препятствует проникновению теплового потока к внутренним слоям пластиката, и замедляет выделение в зону горения продуктов деструкции с одновременным резким снижением их концентрации в газовой фазе.

МОДИФИКАЦИЯ КЛЕЕВЫХ КОМПОЗИЦИЙ НА ОСНОВЕ ПОЛИХЛОРОПРЕНА АМИНОСОДЕРЖАЩИМИ СОЕДИНЕНИЯМИ

О.В. Волкова, Н.А. Кейбал, С.Н. Бондаренко, Каблов В.Ф.
Волжский политехнический институт (филиал) ВолгГТУ

В настоящее время актуальной проблемой является получение синтетического клея, способного склеивать материалы различной природы, образуя прочные и долговечные соединения, способные работать в широком интервале температур. С технологической и экономической точки зрения производство клеевой композиции должно быть наиболее простым, дешевым и высокоэффективным.

Широкие возможности для повышения прочности многослойных резиновых изделий открываются при использовании клеев с активными функциональными группами. Увеличение числа функциональных групп в клеях возможно за счет введения в них некоторых добавок, что позволяет повысить адгезию к резинам из неполярных и полярных каучуков.

В большинстве случаев отсутствует прямо пропорциональная зависимость между величиной адгезионной прочности и содержанием в адгезиве функциональных групп. Эта зависимость, как правило, имеет экстремальный характер.

При увеличении содержания промотора адгезии и, как следствие, полярных функциональных групп адгезионная прочность, достигнув определенного предела, перестает возрастать, или даже начинает снижаться. Поэтому приходится экспериментальным путем подбирать для каждого конкретного случая адгезив с оптимальным содержанием функциональных групп, что приводит к созданию высокопрочных адгезионных систем.

Нами были проведены исследования по модификации хлоропреновых клеев марок 88НТ и 88СА аминсодержащими соединениями. В качестве указанных соединений использовались триэтаноламин (ТЭА) и полиэтиленполиамин (ПЭПА), которые были известны ранее в качестве отвердителей эпоксидных смол холодного и горячего отверждения.

Опытным путем установлено, что введение аминсодержащих промоторов адгезии в незначительных количествах, порядка 0,5 – 2,0 % от массы клея, в композиции на основе полихлоропрена, позволяет достичь значительного повышения адгезионной прочности клеевого крепления вулканизатов на основе различных каучуков при склеивании друг с другом. В результате проведенных исследований определено, что наилучшие результаты по адгезионной прочности клеевого крепления достигаются при введении в состав клеевой композиции указанных аминсодержащих соединений в количестве 1 % от массы клея.

Использование предлагаемых соединений в клее 88НТ позволяет повысить прочность склеивания вулканизованных резин с ПЭПА - в среднем на 34%, с ТЭА - на 54%.

В случае применения клея 88СА прочность склеивания вулканизованных резин повышается на 10 - 30%, в зависимости от типа модифицирующей добавки и склеиваемого вулканизата.

Таким образом, нами установлено, что изученные аминсодержащие соединения являются эффективными промоторами адгезии клеев серии 88 при склеивании резин на основе различных каучуков.

ПРОПИТОЧНЫЕ СОСТАВЫ НА ОСНОВЕ ФОСФОРБОРСОДЕРЖАЩЕГО МЕТАКРИЛАТА ДЛЯ ПОЛИЭФИРНЫХ ВОЛОКОН

О.В. Головешкина, Н.А. Кейбал, С.Н. Бондаренко, И.Я.Шиповский
Волжский политехнический институт (филиал) ВолгГТУ

Большое внимание в последние годы уделяется проблеме снижения горючести различного рода волокон. Проблема огнезащиты волокнистых материалов наиболее актуальна, пожалуй, для полиэфирных волокон и нитей. Во-первых, они сегодня по объемам производства и потребления занимают ведущие позиции среди всех видов химических и натуральных волокон, включая хлопок. Во – вторых, они широко применяются в чистом виде или в смеси с другими видами искусственных (вискозных) и натуральных (хлопок, шерсть) волокон в тех областях, где пожарная безопасность наиболее важна: оформление салонов автомобилей, самолетов, спецодежда, утеплители для промышленного и жилищного строительства, резинотехнические изделия. В связи с этим, перспективным является разработка новых огнезащитных пропиточных составов для снижения их горючести.

Известно, что для снижения горючести полимерных материалов применяют замедлители горения или антипирены, в качестве которых могут использоваться следующие вещества: неорганические (оксиды сурьмы, гидроксиды алюминия и магния, борат цинка), галогенсодержащие углеводороды, азотсодержащие соединения, фосфорсодержащие соединения.

Но наиболее распространенными ингибиторами горения являются фосфорсодержащие соединения, так как они отличаются более высокой стойкостью к различным внешним воздействиям, при относительно низком содержании фосфора являются эффективными антипиренами и способствуют низкому дымообразованию, поэтому они широко используются в производстве модифицированных полиэфирных волокон.

Нами были разработаны новые огнезащитные составы для поверхностной обработки полиэфирных волокон на основе фосфорборсодержащего метакрилата.

Для определения эффективности разработанных огнезащитных пропиточных составов и выявления оптимальных условий обработки проведены исследования по изучению изменения основных физико-механических показателей полиэфирных волокон. На основании полученных данных было выявлено, что у модифицированных волокон происходит рост прочности в среднем до 28 % (ГОСТ 20403-75), который обусловлен, по-видимому, локализацией микродефектов на их поверхности за счет обработки пропиточным составом, так как микродефекты являются первопричиной разрушения волокна при воздействии на него внешних напряжений.

Исследование горения модифицированных образцов (ОСТ 1 90094-7979) показало, что происходит их самозатухание в течение 3-5 секунд. Огнезащитный эффект данных соединений при модификации протекает по двум механизмам. Первый из них заключается в том, что при воздействии открытого пламени на полимерный материал, а также его деструкции и окисления, входящий в состав рецептуры фосфорборсодержащий метакрилат образует полифосфорные и борсодержащие кислоты, которые в виде тонкой пленки распределяются по поверхности материала и препятствуют поступлению кислорода, в отсутствие которого процесс горения прекращается. В соответствии со вторым механизмом, фосфорборсодержащие соединения в процессе горения способствуют протеканию реакций циклизации, конденсации и карбонизации продуктов деструкции и образованию в результате этих процессов так называемой «коксовой шапки», которая имеет пористую структуру и низкую теплопроводность, что препятствует проникновению теплового потока к внутренним слоям, и тем самым замедляет выделение в зону горения продуктов деструкции с одновременным резким снижением их концентрации в газовой фазе.

Кроме того, после обработки полиэфирных волокон пропиточными составами наблюдается значительное уменьшение их потери массы при термоокислительной деструкции (при 400 °С в течение 30 минут), что подтверждает увеличение стойкости указанных волокон к воздействию высокой температуры после пропитки и тем самым расширяет их температурный интервал эксплуатации.

Так как, полиэфирные волокна широко используются в производстве резинокордных изделий, то представлялось интересным исследовать изменение прочности связи модифицированного волокна к резине на основе хлоропренового и изопренового каучуков Н-методом (ГОСТ 23785.7-89). По результатам исследований можно сделать вывод, что адгезия пропитанного полиэфирного волокна к резине возрастает в 1,5 – 2 раза за счет появления новых полярных функциональных групп на поверхности волокна, которые вступают в физическое и химическое взаимодействие с хлоропреновым и изопреновым каучуками.

При исследовании изменения водопоглощения (ГОСТ 4650-65) полиэфирных волокон было установлено, что после водной обработки происходит их набухание в среднем в 2 раза за счет появления после модификации гидро-

фильных группировок в боковой цепи полиэтилентерефталата. Найденное свойство способствует расширению областей применения полиэфирных волокон в качестве герметизирующих и фильтрующих материалов.

Таким образом, было выявлено, что обработка полиэфирных волокон разработанными огнезащитными пропиточными составами способствует увеличению их огнестойкости, прочности, адгезии к резине, стойкости к термоокислительной деструкции.

ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ МОДИФИЦИРОВАННЫХ КЛЕЕВЫХ СОСТАВОВ НА ОСНОВЕ РАЗЛИЧНЫХ КАУЧУКОВ С ПОВЫШЕННЫМИ АДГЕЗИОННЫМИ СВОЙСТВАМИ

Н.А. Кейбал, С.Н. Бондаренко, В.Ф. Каблов, А.В. Вахнович

Волжский политехнический институт (филиал) ВолгГТУ

Существует большая вариация способов соединения деталей из разнородных материалов, однако крепление с помощью клеев является самым современным и перспективным в ряде случаев, например, для соединения эластичных материалов. Таким образом, работы в области клеевых технологий являются актуальными.

В настоящее время ассортимент клеев отличается большим разнообразием. Отдельную группу составляют резиновые клеи, в которых главный компонент - это каучуковая основа, отличающиеся возможностью создания эластичных швов при склеивании, что существенно улучшает эксплуатационные свойства клеевой конструкции, испытываемой в динамическом режиме.

Однако химическая промышленность развивается, и сегодня резиновые клеи предназначены для склеивания картона и бумаги, ткани, применяются в художественно-оформительских работах, кожгалантерейной промышленности, в автомобилестроении (соединение и ремонт внутренней отделки кабин, для крепления уплотнителей дверных проемов и прокладок для бензобаков), в авиации (крепление лямок на обшивках), при изготовлении лифтовых кабин и вагонов (приклеивание линолеума и пластика к металлу и фанере), в производстве мебели, а также для бытового назначения. Кроме того, резиновые клеи конструкционного и специального назначения незаменимо подходят для формовых и неформовых резинотехнических изделий, что говорит об их большой востребованности.

Особый интерес представляет клей резиновый марки «А» на основе натурального каучука и клеи серии 88 на основе полихлоропрена, так как они являются наиболее крупнотоннажными.

Несмотря на большой ассортимент резиновых клеев, каждый из них отвечает специфическим требованиям, предъявляемым потребителями к технологическим возможностям и свойствам клеевого соединения.

Повышение прочности клеевого крепления различных материалов может быть реализовано при использовании в клеевых составах химически активных

промоторов адгезии, позволяющих эффективно регулировать структуру и свойства клеев, обеспечивая при этом высокую прочность связи с подложкой. Поэтому улучшение адгезионных показателей указанных клеевых составов путем их модификации представляет несомненный интерес.

Исходя из вышеизложенного, целью работы является разработка технологии модификации клеев на основе различных каучуков элементсодержащими соединениями, которые ранее не использовались как промоторы адгезии. Суть технологии заключается в направленном изменении адгезии клеев к различным материалам путем варьирования типа и содержания модифицирующей добавки.

В ходе проведения исследований было изучено взаимодействие макромолекул пленкообразующих полимеров с элементсодержащими промоторами адгезии, которое подтверждено данными ИК-Фурье и ПМР спектральных исследований.

Реализация данного проекта позволит усовершенствовать действующую технологию производства резиновых клеев, поскольку преимущество разработанной технологии заключается в возможности введения промотора адгезии на любой стадии производства, что исключает необходимость приобретения дополнительного специального оборудования. При этом удастся значительно повысить показатели качества клеевых составов. Кроме того, варьируя тип и содержание модифицирующей добавки, можно подстраиваться под конкретные требования каждого потребителя.

Использование предлагаемой технологии получения модифицированных клеевых составов в промышленных масштабах позволит выпускать большой ассортимент клеев как узкоспециализированного, так и широкого назначения, что позволит удешевить производство, а также расширить ассортимент выпускаемой продукции, которая составит конкуренцию для существующих аналогов.

Основные достоинства модифицированных клеев следующие: универсальность применения, низкая стоимость модифицированного клея (добавление промотирующих добавок удорожает исходные клеевые составы в среднем на 5-10%), повышенная прочность клеевого соединения (превосходит в 1,5-3,5 раза по адгезионным показателям исходные клеи), конкурентоспособность, доступность и простота технологии, а также расширение области применения резиновых клеев.

Повышение прочности, по-видимому, происходит вследствие увеличения роста полярности макромолекул после введения промотора, что приводит к увеличению её подвижности и диффузионному перемещению участков макромолекул вглубь вулканизата, что подтверждается данными локального электронно-зондового и рентгеновского микроанализа.

В настоящее время также известно, что адгезионные свойства клея напрямую зависят от смачивающей способности, определяющейся величиной краевого угла, по которому можно рассчитать работу адгезии. После модификации клеевых составов наблюдается уменьшение краевого угла на резиновых подложках, что

говорит об увеличении смачивания. А, как известно, с увеличением смачивания увеличивается адгезионное взаимодействие.

Применение разработанной технологии создания модифицированных клеевых составов на основе различных каучуков в качестве товарных клеев позволит значительно повысить их конкурентоспособность за счет улучшения прочностных показателей при склеивании различных материалов, расширить области использования, а также улучшить технологические параметры процесса склеивания.

РАЗРАБОТКА КЛЕЕВЫХ СОСТАВОВ НА ОСНОВЕ ПЕРХЛОРВИНИЛОВОЙ СМОЛЫ ДЛЯ СКЛЕИВАНИЯ ЭЛАСТИЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Н.А. Кейбал, С.Н. Бондаренко, В.Ф. Каблов, М.С. Лобанова
Волжский политехнический институт (филиал) ВолГТУ

Производство клеев является лишь небольшой частью полимерной индустрии, однако, на сегодняшний момент трудно переоценить значение ее развития. Клеевая технология сборки очень широко применяется в различных отраслях промышленности. В настоящее время склеивание является одним из самых современных методом крепления материалов, используемым в различных технологических процессах, поэтому работы в данной области являются актуальными. Клеевые соединения имеют значительные преимущества перед другими способами соединения элементов конструкций.

В промышленности и в быту достаточно распространены клеи на основе перхлорвиниловой смолы. Однако для данных клеевых композиций характерны сравнительно невысокие адгезионные показатели к резине, а пленки таких клеев жесткие и хрупкие.

В качестве исходной клеевой композиции использовались 20 % растворы перхлорвиниловой смолы марки CPVC в дихлорэтаноле. С целью повышения вязкости системы в клеевую композицию вводилась эпоксидная диановая смола ЭД-20. Для уменьшения хрупкости и твердости получаемой клеевой пленки в композицию был введен пластификатор дибутилфталат, пластифицирующие свойства которого были доказаны для перхлорвиниловых клеев.

В качестве модифицирующих добавок были рассмотрены аминоксодержащие соединения - анилин и N-нитрозодифениламин (N-НДФА)

Следует отметить, что предлагаемые соединения впервые использовались в качестве высокоэффективных промоторов адгезии для клеевых составов на основе перхлорвиниловой смолы. Поэтому исследования в данной области представляют определенный интерес.

Склеивание проводилось по стандартной методике при нормальных условиях, после чего клеевое крепление образцов испытывалось методом определения прочности при сдвиге.

В ходе исследований было изучено влияние содержания и типа промотора адгезии на прочность клеевого крепления вулканизатов на основе различных каучуков.

В результате проведенных исследований установлено, что наиболее эффективное содержание модифицирующих добавок, способствующее максимальному увеличению адгезионной прочности, составляет для ЭД-20 – 10-20 %, для Н-НДФА – 0,3-1,0 %, для анилина – 0,3-1,5 % от массы исходной композиции. При этом прочность клеевого крепления вулканизированных резин на основе различных каучуков возрастает в 1,7-3,3 раза. При склеивании линолеума модифицированной клеевой композицией наблюдается повышение прочности крепления, и разрыв носил когезионный характер.

Таким образом, разработанные клеевые композиции могут применяться для склеивания эластичных полимерных материалов и широко использоваться в различных отраслях промышленности.

РАЗРАБОТКА МОДИФИЦИРОВАННЫХ КЛЕЕВЫХ КОМПОЗИЦИЙ НА ОСНОВЕ ХЛОРСУЛЬФИРОВАННОГО ПОЛИЭТИЛЕНА ДЛЯ СКЛЕИВАНИЯ РЕЗИН

И.А. Матвеева, Н.А. Кейбал, С.Н. Бондаренко, В.Ф. Каблов
Волжский политехнический институт (филиал) ВолгГТУ

Хлорсульфированный полиэтилен (ХСПЭ) применяется как для покрытий, эмалей, лакокрасочных материалов, так и для клеев. В данный период времени изучена малая часть клеевых композиций на основе ХСПЭ, и в особенности их адгезионные свойства.

В настоящее время перспективным с экономической точки зрения является модификация уже известных полимерных композиций с целью улучшения эксплуатационных свойств, так как данное направление представляется, на наш взгляд, наиболее экономически выгодным для действующих производств.

Исходя из вышеизложенного, целью работы являлась разработка клеевых композиций на основе хлорсульфированного полиэтилена (ХСПЭ) с улучшенными прочностными показателями.

Повысить прочность связи в многослойных резиновых изделиях можно за счет использования в качестве клеев композиций с активными функциональными группами, увеличить число которых возможно путем введения адгезионных добавок, что позволяет повысить эксплуатационные свойства указанных композиций. Наибольший эффект повышения адгезионной прочности достигается при использовании соединений, способных к химическому взаимодействию с макромолекулой пленкообразующего полимера.

Поставленная цель достигалась за счёт модификации указанных композиций амино- и фосфорсодержащими соединениями. В качестве клеевых композиций использовали 20 % растворы ХСПЭ в толуоле.

Адгезионную прочность композиций испытывали на вулканизатах на основе различных каучуков при склеивании их друг с другом.

В результате проведенных исследований нами установлено, что применение модифицированных клеевых композиций для склеивания резин позволяет

повысить прочность крепления в среднем в 0,5-2,0 раза, по сравнению с исходными значениями.

Кроме того, дополнительное введение в указанные композиции вулканизирующих агентов, например цинковых белил, также приводит к росту значений адгезионной прочности. Указанное выше, по-видимому, связано с увеличением густоты пространственной сетки клеевой пленки, что приводит к улучшению её когезионной прочности.

Таким образом, предлагаемые модифицированные композиции на основе ХСПЭ могут быть рекомендованы как эффективные клеевые составы, предназначенные для склеивания резин.

РАЗРАБОТКА КЛЕЕВЫХ КОМПОЗИЦИЙ НА ОСНОВЕ ХЛОРИРОВАННОГО НАТУРАЛЬНОГО КАУЧУКА ДЛЯ СКЛЕИВАНИЯ РЕЗИН

Д.А. Провоторова., Н.А. Кейбал, С.Н. Бондаренко, В.Ф. Каблов
Волжский политехнический институт (филиал) ВолгГТУ

На сегодняшний день существует большое разнообразие каучуковых клеев. Это объясняется их способностью склеивать различные материалы друг с другом, т.е. главной особенностью таких клеевых составов является универсальность. Кроме того, каучуковые клеи обеспечивают эластичность клеевого соединения.

В настоящее время композиции на основе хлорированного натурального каучука (ХНК) применяются, главным образом, в качестве подслоя для горячего крепления сырых резиновых смесей к металлу в процессе вулканизации. Использование клеевых составов на основе ХНК для холодного крепления резин не обеспечивает высоких адгезионных показателей. Поэтому ХНК в клеевых композициях совмещают с хлоропреновыми каучуками, которые, в свою очередь, широко применяются в промышленности для склеивания резин различных марок с металлами или друг с другом. Повысить адгезионные свойства клеев на основе ХНК можно за счет использования модифицирующих добавок, содержащих способные к взаимодействию функциональные группы.

Нами разработана клеевая композиция на основе ХНК марки CR-20, представляющая собой раствор каучука в этилацетате. В качестве дополнительного компонента, повышающего вязкость композиции, клеевой состав содержит смоляную добавку, представляющую собой эпоксидную диановую смолу ЭД-20 в различных соотношениях.

В ходе работы изучена возможность использования в качестве модифицирующих добавок amino- и фосфорсодержащих соединений, а также продуктов их взаимодействия. Исследования проводились на вулканизованных резинах на основе различных каучуков стандартных рецептур.

В результате проведенных исследований было установлено, что введение модифицирующих добавок в клеевые составы в количестве 0,3-1,0 % от массы

композиций способствует повышению адгезионной прочности клеевого крепления вулканизатов на основе СКИ-3 на 40 %, для СКЭПТ-40 на 25 %, для СКН-18 на 10 %, для ХПК на 15 %. При этом наилучшие адгезионные показатели достигаются в случае совместного использования amino- и фосфорсодержащих модифицирующих добавок, что говорит о вероятном проявлении синергического эффекта.

Таким образом, подбирая оптимальную рецептуру клеевой композиции и содержание модифицирующих добавок можно регулировать адгезионные свойства и создавать композиции с более высокими эксплуатационными показателями.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ БЛОКИРОВАННЫХ ПОЛИИЗОЦИОНАТОВ В СОСТАВЕ КОМПЛЕКСНЫХ ПРОМОТОРОВ АДГЕЗИИ С ЦЕЛЬЮ УЛУЧШЕНИЯ СВОЙСТВ РЕЗИНОКОРДНЫХ КОМПОЗИЦИЙ

А.Ф. Пучков, В.А. Топилин

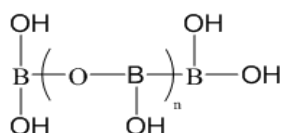
Волжский политехнический институт (филиал) ВолгГТУ

Блокированные полиизоцианаты (БП) широко используются в шинной и резинотехнической промышленности в качестве промоторов адгезии резин к синтетическим волокнам. Что касается их использования в резино-металлических конструкциях, то, как показали исследования, возможность эта не исключена, если БП представлены в композиции с борсодержащими соединениями.

В настоящей работе исследована возможность получения БП в расплаве при низких температурах, ограниченных $115 \div 120^\circ\text{C}$. Данный продукт характеризуется высокими показателями прочности связи в резино-металлокордной системе (РМС) и обеспечивает стабильность прочностных свойств в различных условиях старения.

На прочность РМС оказывает влияние количество исходного полиизоцианата в композиции. Были исследованы композиции при содержании полиизоцианата 15, 20 и 25% мас. Наибольшую прочность РМС обеспечивает композиция, содержащая 25% мас. полиизоцианата. Как следует из представленных данных (таблица), эти системы обладают наибольшей стабильностью свойств в различных условиях старения.

Синтез борсодержащих соединений (БС), способных к образованию с БП комплексов, осуществлялся посредством взаимодействия борной кислоты и оксида цинка в расплаве ϵ -капролактама. В течение первых 60 минут вязкость расплава существенно не изменяется и, как известно, в этом отрезке времени возможно образование боратов цинка [1]. Затем вязкость расплава значительно возрастает и через 2-2,5 часа расплав практически полностью теряет текучесть. Вполне вероятно, что в этом промежутке времени происходит образование полиэфиров борной кислоты:



Известно, что полиэфиры такого строения обладают лёгкой гидролизуемостью за счет связи -В-О- [2]. В свою очередь, лёгкая гидролизуемость может оказать положительное влияние на стабильность резино-металлокордной системы в условиях старения с повышенной влажностью.

В таблице представлены данные прочности связи брекерной резины с латунированным металлокордом.

Таблица 1. Прочность связи брекерной резины с латунированным металлокордом.

Показатели	Шифр смеси			
	1	2	3	4
Прочность связи резины с кордом 9Л15/27 (Н-метод), кгс	44,7	42,2	38,7	35,0
Прочность связи резины с кордом 9Л15/27 после старения, кгс				
– солевого (5%-ый раствор NaCl, 100 °С)	39,4	36,9	35,1	34,1
– термоокислительного (100 °С, 72 час)	36,6	31,8	33,8	32,8
– во влажной среде (100 °С, 100%, 96 час)	17,3	24,3	19,2	18,2
Изменение прочности связи резины с кордом 9Л15/27 после старения, %				
– солевого (5%-ый раствор NaCl, 100 °С)	-11,9	-12,6	-9,3	-2,6
– термоокислительного (100 °С, 72 час)	-18,1	-24,6	-12,7	-6,3
– во влажной среде (100 °С, 100%, 96 час)	-61,3	-42,4	-50,4	-48,0
Примечание. Смесь 1 – со стеаратом кобальта; 2, 3, 4 – с НПА – Бор Z соответственно 15, 20, 25% мас.				

Таким образом, наибольшими показателями прочности связи обладает модификатор НПА – Бор Z1, содержащий 25% мас. полиизоцианата. Он превосходит системы со стеаратом кобальта при старении во влажной среде.

ЛИТЕРАТУРА

1. Пучков А.Ф., Туренко С.В., Каблов В.Ф., Лапин С.В. Получение борсодержащих соединений в расплаве ε-капролактама для заблокированных ди- и полиизоцианатов (статья) //

2. Энциклопедия полимеров. Ред. Коллегия: В.А. Каргин (глав. ред.) [и др.]. Т. 1. – М., «Советская энциклопедия», 1972, с. 1224.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ НАГРЕВА ЖИДКОСТИ В АППАРАТАХ С МЕШАЛКАМИ

А. В. Девкин, П.Л. Самойлов О. А. Тишин

Волжский политехнический институт (филиал) ВолгГТУ

Аппараты с перемешивающими устройствами широко используются в промышленной практике для осуществления различных технологических операций. Одной из таких операций является проведения нагревания (охлаждения) жидкости. Для осуществления процесса нагревания аппараты с мешалками снабжаются различными по конструкции теплообменными устройствами (гладкая рубашка, змеевик и т.д.).

Особенность промышленных аппаратов состоит в том что масса металлических частей корпуса, рубашки сопоставима с массой обрабатываемой в аппарате среды, а произведение массы металла на теплоёмкость необходимо учитывать в обязательном порядке в операциях которые совершаются в нестационарном режиме. Поэтому предложена процедура учёта влияния массы металлических частей на продолжительность теплового процесса.

Экспериментальные исследования проводились в вертикальном цилиндрическом аппарате с эллиптическим днищем с эмалированным покрытием. Внутри аппарата установлены: мешалка, с постоянно заданным числом оборотов, труба перекачивания и стакан для термпары. Для подвода тепла аппарат снабжен рубашкой, в которую подаётся теплоноситель.

Помимо всего прочего во всех расчётах априори принимается, что в аппаратах с мешалками выполняются условия идеального перемешивания. Это предположение не всегда выполняется. Одна из целей настоящей работы состоит в подтверждении правильности такого предположения.

Проверка предположения об идеальности перемешивания внутри аппарата проводилась определением коэффициента объёмного массопереноса по условиям обеспечения предварительной перемешанности, и соотношения скоростей транспорта тепла внутри аппарата за счёт циркуляционного потока создаваемого мешалкой и скорости теплоотдачи на границе стенка аппарата – перемешиваемая среда.

Как показали расчёты во всех исследованиях условия идеальности перемешивания по обоим показателям выполняются.

Расчёты показали, что температура жидкости в аппарате в начальный период времени изменяется незначительно. Так как масса металлических частей промышленных аппаратов сравнима с массой, загружаемой в них жидкости, то количество тепла, расходуемое на разогрев металла, составляет значительную долю (до 20 %) от общего количества тепла, подведенного к аппарату. Расчёты с использованием уравнения нестационарной теплопроводности для стенки показали, что индукционный период в изменении температуры жидкости обусловлен разогревом металлических частей аппарата до температур, близких к

температуре пара, и только после этого происходил нагрев жидкости находящейся в реакторе.

При нагреве металлических частей реализуется режим близкий к регулярному с коэффициентом неоднородности температурного поля близким к единице.

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ВПИ И ОТРАСЛЕВОГО ИНСТИТУТА В РАЗРАБОТКЕ ОГНЕЗАЩИТНЫХ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

В. Ф. Каблов, С. Н. Бондаренко, Л. А. Василькова
Волжский политехнический институт (филиал) ВолгГТУ

Полимерные огнезащитные материалы на основе эпоксидной диановой смолы находят широкое применение в различных областях промышленности. Наряду с отличными технологическими свойствами, такими как долговечность, прозрачность, они обладают рядом существенных недостатков. В частности, они обладают недостаточной пластичностью и ударопрочностью. Что ограничивает область их применения и усложняет условия эксплуатации материалов на их основе.

Для преодоления этих недостатков были разработаны композиционные составы для огнезащитных полимерных материалов на основе эпоксидной диановой смолы с добавлением различного рода отвердителей и пластификаторов.

В качестве отверждающего компонента использовали раствор фосфорборсодержащего олигомера, полученный в институте (ТУ-40-461-806-66-07). В качестве пластификатора применяли трихлорпропилфосфат, трихлорэтилфосфат и касторовое масло. Состав композиций меняли путем варьирования содержания в них компонентов.

Установлено влияние содержания наполнителей на физико-механические свойства покрытия. Выявлена зависимость физико-механических и технологических свойств покрытия от количества вводимого в композицию отвердителя.

Отраслевым институтом были проведены исследования характеристик огнезащитного полимерного материала по программам-методикам исследования. В частности были проведены испытания на разрушающее напряжение скалывания, стойкость к трёхкратному попеременному воздействию температур от 50 0С до -50 0С и стойкость к воздействию газовой струи. Результаты проведенных экспериментов считаются удовлетворительными.

Это позволило создать огнезащитный полимерный материал с широким спектром физико-механических и технологических свойств. Существенно улучшились такие физико-химические свойства, как ударопрочность, эластичность, влагостойкость и другие. Полученный материал имеет хорошую устойчивость к действию агрессивных сред и обладает высокой огнестойкостью. Это позволяет использовать полученный материал как огнезащитное пластичное прочное покрытие на различных поверхностях и в различных областях промышленности, таких как кабельная промышленность, автомобилестроение и других. Также

полученный материал обладает улучшенными адгезионными свойствами, что позволяет использовать его для пропитки кордных нитей в резинокордных оболочках. Кроме того, высокая экологичность компонентов покрытия позволяет использовать его для огнезащиты различных материалов в гражданской промышленности.

ТРОСТНИК ЮЖНЫЙ – ПЕРСПЕКТИВНЫЙ ВОЗОБНОВЛЯЕМЫЙ РЕСУРС ВОЛГО-АХТУБИНСКОЙ ПОЙМЫ

В. Ф. Каблов¹, В. Е. Костин¹, Н. А. Соколова¹, Е.В. Гугуева², А.А. Олейников²

¹ Волжский политехнический институт (филиал) ВолгГТУ,

² ГУ «Природный парк «Волго-Ахтубинская пойма»

Тростник южный - вид растений семейства злаков. Крупные многолетние травы высотой 0,5—5 м, с длинными ползучими корневищами, располагающимися на глубине 50-150-см в слое грунта, иногда корневая система может достигать 10 м глубины.

Тростник южный широко распространён на территории Волго-Ахтубинской поймы. Заросли тростника занимают обширные площади и являются местом обитания различных видов животных и птиц, в том числе редких видов, занесённых в Красную книгу.

Заросли сухого тростника создают повышенную пожароопасную обстановку на территории Волго-Ахтубинской поймы. По статистике, которую ведет ПП «Волго-Ахтубинская пойма», в 2008 году зарегистрировано 50 случаев пожаров из-за возгорания тростника (выгоревшая площадь 628 га), в 2009 году – 54 случая (432 га) возгорания сухой травы и тростника на территории природного парка. Пожары возникают обычно с апреля по октябрь, но в малоснежные сухие годы возгорания тростника могут начаться уже в феврале. В абсолютном большинстве случаев причиной возгорания в тростниковых зарослях является антропогенный фактор. Возникшее в зарослях тростника возгорание, особенно при ветреной погоде, быстро приобретает характер неконтролируемого пожара. В весенний период пожары в Волго-Ахтубинской пойме, связанные с возгоранием сухой травы и тростника носят систематический и массовый характер. При этом от огня страдают огромные, в том числе и особо охраняемые, территории поймы. Серьезный ущерб наносится лесным массивам и биологическому разнообразию многих типов экосистем поймы. Кроме того, при пожаре в тростниковых зарослях в атмосферу выбрасывается большое количество углекислого газа. Неконтролируемый пожар создаёт угрозу хозяйственным постройкам, линиям электропередач, а также здоровью и жизни людей.

Одним из способов решения данной проблемы является покос зарослей сухого тростника в зимнее время с дальнейшей его утилизацией. Урон для экосистем поймы от покоса тростника в наиболее пожароопасных зонах, по сравнению с последствиями пожара, минимален. При этом сам тростник является сырьём для получения различных видов товарной продукции.

Традиционно тростник использовался как строительный материал, современные технологии позволяют придать продукции из тростника огне- и биостойкость и, тем самым, обеспечить определённые конкурентные преимущества по сравнению с другими строительными материалами. В настоящее время существуют различные способы применения тростника как строительного материала. Калининградская компания ООО «Балтийский камыш» занимается изготовлением крыш жилых домов из тростника, предоставляя гарантию на тростниковый кровельный материал в течение 50 лет. В ООО «Аранзал» (г. Элиста) совместно с НПП ООО «Алтын Нива» (г. Москва) была разработана и подготовлена к внедрению инновационная технология "Производство каркасно-камышитовых пенополиуретановых строительных панелей". Конструкция панели состоит из каркаса (деревянный брус), заполненного матами из тростника и залитого жестким пенополиуретаном. Тростниковые маты выполняют в панели роль армирующего и теплоизолирующего элемента. Сочетание пенополиуретана с использованием до 87% в объеме панели растительного материала - тростника и древесины, позволяет считать эту панель экологически чистой, энергосберегающей конструкцией, с хорошими звуко- и влагоизоляционными показателями. Прочностные характеристики обеспечивают использование панели как несущей конструкции при малоэтажном строительстве. Также изготавливаются прессованные плиты из предварительно измельченного тростника.

Другой перспективный способ утилизации тростника - производство топливных брикетов и гранул. Технология изготовления топливных брикетов относительно проста. Тростник влажностью 25 процентов косят в зимний период, измельчают и прессуют в брикеты. Теплотворная способность брикетов из тростника составляет 5 кВт/кг сухого вещества (для сравнения теплотворная способность мазута около 12 кВт/кг.) Положительным аспектом является то, что брикеты из тростника имеют низкий уровень содержания серы при сжигании. При производстве топливных брикетов из скошенного тростника на территории Волго-Ахтубинской поймы позволит не только снизить пожароопасность в весенний период, но создать рабочие места и частично решить проблему обеспечения топливным ресурсом местного населения.

Стебли тростника имеют высокопористую структуру, что позволяет использовать измельченный и частично пиролизированный тростник в качестве сорбента при аварийных разливах нефти и нефтепродуктов. Разработанная в ВПИ (филиал) ВолгГТУ технология позволяет производить сорбент непосредственно на месте аварийного разлива при наличии рядом с местом проведения работ зарослей тростника.

Тростник южный можно отнести к быстровозобновляемым биоресурсам, поэтому скошенный в зимний период тростник к осени полностью восстановит биомассу. Это является важным показателем, так как заросли тростника являются не только местом укрытия многочисленных животных, местом гнездовья птиц, но и является важным компонентом кормовой базы ондатр, нутрий, ло-

сей, оленей и других животных. Молодые побеги тростника представляют собой прекрасное сырьё для производства кормов и кормовых добавок, так как в них содержится много аскорбиновой кислоты, протеина, жиров, крахмала, клетчатки, других углеводов.

Естественно, что использование тростника, произрастающего на территории Волго-Ахтубинской поймы возможно только после проведения всесторонних экспертиз, которые должны определить все возможные последствия покосов тростника для экосистем поймы, предварительного мониторинга и изучения потенциальных возможностей использования тростника, как возобновляемого биологического ресурса.

СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ ПРОЦЕССА ПОЛУЧЕНИЯ МОНОХЛОРУКСУСНОЙ КИСЛОТЫ

С.Н. Елфимова, В.В. Иванов

Волгоградский государственный технический университет

В современных кризисных условиях предприятиям приходится действовать в условиях высокой конкуренции, практически не рассчитывая на господство, нужно быть заинтересованными в отстаивании и расширении своих сегментов рынка и получении дополнительной прибыли.

Производство монохлоруксусной кислоты [МХУК], относится к стратегической - химической отрасли экономики, она используется в самых различных отраслях промышленности. Из кислоты и ее соли производят карбоксиметилцеллюлозу (реагента буровых растворов для добычи нефти и газа; производства клеев; компонента синтетических моющих средств и других подобных целей). МХУК является сырьем в производстве целого ряда широко применяемых лекарственных веществ, аминокислот, химических средств защиты растений; стабилизаторов полимеров и др. Актуальность совершенствования производства МХУК в РФ трудно переоценить, особенно, после закрытия производства этого продукта в ОАО "Химпром" г. Уфа[1].

При выборе направления совершенствования процесса получения МХУК нами был осуществлен патентно-информационный поиск и системное изучение одного из промышленных аналогов производства МХУК, что позволило установить основные направления развития способов получения МХУК, а именно:

- гидрирование $Cl_2CHCOOH$ или Cl_3CCOOH в водной среде в присутствии палладия, либо электрохимическим восстановлением в присутствии Fe_3O_4 [2];

- окисление хлоруксусного альдегида или этиленхлоргидрина [2];

- хлорирование уксусной кислоты хлором в присутствии уксусного ангидрида и PCl_3 [3];

- хлорирование уксусной кислоты хлором в присутствии хлористого ацетила.

Доминирующее место среди промышленных способов получения монохлоруксусной кислоты (около 85%) занимает процесс заместительного хлорирования уксусной кислоты [2]. Этот способ используют в различных модификациях в промышленности многих стран.

В последнее время появились работы, в которых реакционную смесь подают в прямоточную трубу в режиме идеального вытеснения, с активацией реагентов УФ-излучением, с заявленной температурой процесса 750-900 °С. Однако значительная энергоемкость этого процесса, отсутствие данных о скорости, пожароопасность и сложность разделения продуктов реакции предполагают значительные трудности его промышленной реализации[4]

Этими же авторами предлагается способ производства монохлоруксусной кислоты, включающий стадию получения хлористого ацетила хлорированием уксусного ангидрида, осуществляемую периодически, и стадию получения монохлоруксусной кислоты, осуществляемую в непрерывном цикле с использованием рециркулируемого хлористого ацетила и уксусной кислоты. Получение МХУК осуществляют в два этапа, на первом этапе хлористый ацетил хлорируют в токе активированного УФ-облучением хлора с последующим выделением из реакционной смеси монохлорацетилхлорида, на втором этапе монохлорацетилхлорид, предварительно переведенный в паровую фазу при взаимодействии с уксусной кислотой образует МХУК[5]. Таким образом, в данном процессе хлорирующим агентом является хлористый ацетилхлорид, что значительно удорожает себестоимость МХУК.

Было изучено производство МХУК, реализованное на одном из промышленных предприятий, основанное на хлорировании уксусной кислоты хлором в присутствии уксусного ангидрида в количестве 10% от уксусной кислоты, соотношении уксусной кислоты и хлора 1:1, температуре ведения процесса 90-130 °С за 8 часов, при этом достигаются следующие результаты: конверсия 93,3%, селективность 85,9%.

Системный анализ выявил ряд проблем на разных уровнях данной ХТС: образование до 8% ДХУК (дихлоруксусная кислота), присутствие которой в целевом продукте, даже в незначительных долях, крайне нежелательно.

Эту проблему решают при помощи:

- катализатора (хлористого ацетила, образующегося при хлорировании уксусного ангидрида);
- распределения подачи хлора и уксусного ангидрида по реакторам каскада в соответствии со степенью конверсии и дифференцированным температурным режимом в реакторах каскада;
- целевой продукт освобождают от примеси 8% ДХУК кристаллизацией до содержания ее 2%, что отрицательно сказывается на потребительских свойствах МХУК.

Сопоставление результатов анализа промышленного аналога и литературных данных, позволяет считать, что на данный момент самым эффективным является способ получения МХУК хлорированием уксусной кислоты в присут-

ствии в качестве катализатора хлористого ацетила, являющегося побочным продуктом другого производства, что способствует снижению себестоимости МХУК. При этом МХУК–сырец содержит уже до 4% ДХУК, и время реакции составляет 6 часов. Это объясняется тем, что ускоряющий эффект хлористого ацетила проявляется сразу после внесения его в реакционную массу.

Конкурентами этого способа могут быть различные катализаторы, такие как: треххлористый фосфор, хлорсульфоновая кислота и т.д., которые так же позволяют решать проблему снижения доли ДХУК в месте ее возникновения – на стадии синтеза.

Вторым направлением совершенствования процесса получения МХУК предлагается применение более эффективных способов очистки, таких как мембранное разделение, обладающее высокой селективностью и низкой энергоемкостью. Для данного процесса могут быть предложены ионитовые мембраны типа КБ, благодаря простоте технологического процесса и доступности исходных компонентов они обладают наиболее высокими физико-механическими свойствами [6].

ЛИТЕРАТУРА

1. Интернет источник www.giprosintez.ru «Усовершенствованный проект производства трихлорсилана, МХУК и NaМХУК.»

2. Муганлинский, Ф.Ф. Химия и технология галогенорганических соединений / Ф.Ф. Муганлинский, Ю.А. Трегер, М.М. Люшин. – М.: Химия, 1991. – 272 с.

3. СССР. Заявл. 30.07.81, № 3351732/23-04, опубл. в Б.И., 1983, №10. МКИ С 07 С 53/16.

4. Пат.№ 2253650 РФ, МКИ С 07 С 53/16. Получение МХУК.

5. Пат.№ 2188189 РФ, МКИ С 07 С 53/16. Получение МХУК.

6. Интернет источник www.chemanalytica.com «Классификация. Типы ионитов, редокс-полимеров, комплексообразователей, мембран, волокон, тканей»

Научное издание

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИХ ПОДРАЗДЕЛЕНИЙ ПРОМЫШЛЕННЫХ ПРЕДПРИЯТИЙ И ВУЗОВ С ЦЕЛЬЮ ПОВЫШЕНИЯ ЭФФЕКТИВНОСТИ УПРАВЛЕНИЯ И ПРОИЗВОДСТВА

Сборник материалов 6-й Межрегиональной научно-практической конференции, г. Волжский, 18-19 мая 2010 г.

Редактор *Е.М. Марносова*

Темплан электронных изданий 2010 г., поз. № 62В

На магнитоносителе. Уч.-изд.л. 15.2

Подписано на «Выпуск в свет» 04.06.2010 г.. Заказ №.

Волгоградский государственный технический университет
400131, Волгоград, пр. им. В.И. Ленина, 28