

**Е. И. Грушова, А. И. Юсевич**

**ПРИМЕНЕНИЕ ДОБАВОК  
ХИМИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ  
ДЛЯ ИНТЕНСИФИКАЦИИ ПРОЦЕССОВ  
ЭКСТРАКЦИИ, ФЛОТАЦИИ, АДСОРБЦИИ**

**Грушова, Е. И.**

Применение добавок химических соединений для интенсификации процессов экстракции, флотации, адсорбции / Е. И. Грушова, А. И. Юсевич. — Минск: БГТУ, 2006. — 182 с. — ISBN 985-434-676-5.

В монографии представлены результаты теоретических и экспериментальных исследований, направленных на разработку методов интенсификации процессов разделения многокомпонентных систем: жидкостной экстракции, флотации, адсорбции. Показано, что использование малых добавок соэкстрагентов (сореагентов, модификаторов) позволяет улучшить показатели процессов выделения ценных компонентов из технических смесей без существенного изменения базовых технологических схем.

Книга рассчитана на научных специалистов и инженерно-технических работников, занимающихся вопросами разработки и совершенствования процессов разделения в химической технологии. Может быть полезна студентам, аспирантам, специализирующимся в области физической химии и химической технологии.

Табл. 49. Ил. 45. Библиогр. 341.

Рассмотрено и рекомендовано к изданию редакционно-издательским советом Белорусского государственного технологического университета

Рецензенты:

*А. А. Гайле* — доктор химических наук, профессор кафедры технологии нефти и углехимических производств Санкт-Петербургского государственного технологического института;

*Ф. Ф. Можейко* — член-корреспондент НАН Беларуси, доктор химических наук, профессор, заведующий лабораторией ПНУ «Институт общей и неорганической химии» НАН Беларуси

© Грушова Е. И., Юсевич А. И., 2006

© УО «Белорусский государственный

технологический университет», 2006

ISBN 985-434-676-5

В ближайшие годы научно-технические задачи химической технологии будут состоять в повышении экономической эффективности действующих производств на основе достижений естественных и технических наук. При этом к числу приоритетных областей, определяющих развитие химической технологии, относят совершенствование процессов нефтепереработки и нефтехимии, процессов разделения, производства лекарственных средств, малотоннажных химических процессов, решение экологических проблем [1].

Анализ структуры различных химических производств показывает, что универсальными химико-технологическими процессами, присутствующими практически в любой производственной схеме, являются разделение и очистка продуктов. На долю этих громоздких, энергоемких и экологически несовершенных технологических стадий приходится до 70% производственных затрат. Поэтому одним из наиболее действенных способов повышения эффективности химических производств является разработка и использование методов направленного воздействия на указанные химико-технологические процессы, заключающихся в управлении физико-химическими характеристиками этих процессов и, как следствие, выходом, качеством продуктов. В этом плане особое внимание привлекают разработанные в последние десятилетия методы интенсификации различных производственных процессов нефтепереработки и нефтехимии путем использования активирующих добавок, модификаторов, промоторов или использования известных технологий для решения новых задач. Например, применение активирующих добавок к сырью в процессах пиролиза [2], перегонки нефтяных остатков [3], каталитического крекинга [4], модификаторов в процессе депарафинизации [5], при производстве битумов [6], сореагентов в каталитических системах [7], использование термического крекинга при подготовке сырья для каталитического крекинга [8] и т. д.

Наиболее распространенными в нефтепереработке и химической отрасли процессами разделения являются жидкостная экстракция, адсорбция и флотация.

Так, жидкостная экстракция используется при выделении моноклических ароматических углеводородов из технических смесей углеводородов различных классов, получаемых при переработке нефтяных фракций [9], в многотоннажных процессах очистки масляных фрак-

**Раздел 1**  
**СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ ТЕХНОЛОГИИ**  
**СЕЛЕКТИВНОГО РАЗДЕЛЕНИЯ И ОЧИСТКИ**  
**ТЕХНИЧЕСКИХ СМЕСЕЙ УГЛЕВОДОРОДОВ**  
**ИЗБИРАТЕЛЬНЫМИ РАСТВОРИТЕЛЯМИ**

ций нефти от нежелательных компонентов (полициклических ароматических углеводородов, смолистых веществ) [10, 11], в производстве капролактама [12].

Адсорбция широко используется для очистки лекарственных препаратов [13, 14], продуктов органического синтеза [15] от нежелательных примесей. С помощью флотационного метода выделяется основное количество хлорида калия из силвинитовых руд [16–18].

Однако, несмотря на большой опыт использования этих процессов в промышленной практике, они далеки от совершенства. Обусловлено это в первую очередь невысокой селективностью извлечения целевых компонентов из перерабатываемого сырья. В результате увеличиваются потери последнего, растет энергоемкость производства и т. д.

Между тем жидкостная экстракция, адсорбция, флотация представляют собой различные варианты совмещения реакционных и разделительных процессов. Эффективность их определяется во многом интенсивностью и селективностью взаимодействия разделяемых компонентов с растворителем, или адсорбентом, или флотационным реагентом. Следовательно, управлять данными процессами можно путем регулирования активности «разделяющих» агентов. Для реализации данного способа управления химико-технологическим процессом необходимо располагать теоретическими и экспериментальными данными по физико-химическим характеристикам процессов разделения. Получение этих данных, а также установление взаимосвязи их с результатами реальных процессов позволит осуществлять научный прогноз свойств разделяющих агентов и разрабатывать системы разделения и очистки на их основе.

Таким образом, несмотря на достаточно широкий круг обсуждаемых вопросов, материал, представленный в книге, взаимосвязан и раскрывает общие подходы к изучению влияния активирующих, модифицирующих добавок химических соединений на эффективность процессов разделения.

При написании книги авторы основывались на результатах собственных исследований, а также работах других исследователей в этой же области, не претендуя на их исчерпывающий обзор.

Авторы признательны сотрудникам, аспирантам, студентам за помощь в проведении исследований, обработке результатов. Все критические замечания и пожелания читателей будут приняты с благодарностью.

Для многих крупнотоннажных процессов органического и нефтехимического синтеза ароматические углеводороды (бензол, толуол, ксилолы, этилбензол) — это основное сырье при производстве ценных химических продуктов, например  $\epsilon$ -капролактама, фталевого ангидрида, терефталевой кислоты и ее эфиров, которые широко используются при получении полимеров, смол, волокон, поверхностно-активных веществ, пластификаторов, присадок к различным видам топлив и т. д. Большая часть ароматических углеводородов (до 95%) выделяется из продуктов переработки нефти — катализаторов, полученных при риформинге прямогонных нефтяных фракций 62–85, 85–105, 62–140 °С и представляющих собой смеси углеводородов различных классов. Из-за близких температур кипения и образования азеотропов эффективно разделить такие технические смеси углеводородов обычной ректификацией, как правило, практически невозможно. В связи с этим широкое применение для разделения подобных систем нашли процессы, основанные на применении избирательных органических растворителей, среди которых ведущая роль принадлежит экстракции. Кроме того, этот процесс является неотъемлемой составляющей современных технологических схем производства базовых масел из нефтяного сырья [8].

Физико-химические основы экстракции, варианты ее технологического оформления достаточно полно изложены в ряде монографий, вопросам совершенствования теории и практики этого процесса посвящены работы многих зарубежных и отечественных специалистов: А. З. Биккулова, А. А. Гайле, Е. И. Щербины и А. Э. Щербины, П. Й. Биттриха, Д. Лемпе, Л. А. Серафимова, М. М. Прокопца, А. М. Зелизного, И. Н. Диярова, В. Н. Покорского, Л. В. Семенова, С. М. Лещева и др. [8, 18–23]. Однако анализ результатов выполненных исследований показал, что пока сложно предсказать механизм направленного регулирования свойств основной «движущей силы» процесса экстракции — селективного растворителя, и это ощутимо ограничивает степень использования сырьевых и энергетических ресурсов.

В основном поиск эффективных экстрагентов осуществляется в двух направлениях. Это использование растворителей смешанного типа, а также синтез и применение абсолютно нового растворителя [24–27]. Считают, что преимущество первых связано с возможностью варьирования в широком диапазоне физико-химических и экстракционных свойств. Но, как правило, при смешении растворителей не наблюдается синергетического изменения свойств экстрагентов. Второй вариант предполагает, что за счет подбора элементного, функционального состава молекулы можно придать разделяющему агенту (растворителю) необходимый «набор» физико-химических и экстракционных свойств. Однако это направление требует очень больших материальных и временных затрат, а может, его и вовсе нельзя реализовать.

По-видимому, наиболее приемлемым решением проблемы поиска эффективного экстрагента может быть «промежуточный» вариант. В последние годы для интенсификации многих процессов химической технологии используют малые добавки веществ, выполняющих функции активаторов, модификаторов, промоторов, при разделении, крекинге, катализе и т. д. [2–8]. Поэтому представляет научный и практический интерес использование этого метода воздействия и в процессе жидкостной экстракции.

Разделение смесей органических соединений, в том числе и смесей углеводородов, методом жидкостной экстракции можно рассматривать как переход материальной системы, состоящей из различных компонентов, из состояния более или менее равномерного распределения всех компонентов в объеме системы в состояние пространственно разделенных компонентов [20, 28, 29]. Для целенаправленного выбора условий процесса разделения, рационального его оформления и оценки его эффективности необходимо учитывать зависимость параметров процесса от многих факторов, но особенно важен выбор «движущей силы» процесса – селективного растворителя и связанных с ним возможностей влияния на результаты процесса разделения.

Для характеристики процесса разделения методом жидкостной экстракции предложены и используются различные критерии: фактор разделения или селективность растворителя, емкость растворителя, растворимость, параметр растворимости, показатель разделения и др. [20, 28–32]. Но все они, как показывает практика, имеют различную предсказательную силу и наглядность в зависимости от природы разделяющего агента, природы и числа разделяемых компонентов системы. В связи с этим внимание исследователей и практиков привлекают не только изыскания способов повышения эффективности жидкостной экстракции, но и разработ-

ка методов объективной оценки разделяющих свойств экстрагентов. Особое внимание при этом уделяется исследованию характера и интенсивности взаимодействий между молекулами компонентов экстракционной системы. Обусловлено это следующим: с одной стороны, в основе действия разделяющих агентов в процессе жидкостной экстракции лежит неравенство межмолекулярных взаимодействий разделяемыми компонентами [33, 34]. С другой стороны, теория растворов не в состоянии прогнозировать поведение экстракционных систем на основе свойств компонентов, ее составляющих. Следовательно, только результаты систематических и комплексных исследований межмолекулярных взаимодействий в системах экстрагент – экстрагент, экстрагент – компонент разделяемой смеси веществ могут служить базой для разработки методов целенаправленного воздействия на течение процессов в жидкой фазе.

### 1.1. Межмолекулярные взаимодействия в растворах

В жидких средах, которые характеризуются малыми, по сравнению с газами, расстояниями между молекулами, неизбежно возникает заметное взаимодействие между молекулами с насыщенными химическими связями – межмолекулярное взаимодействие (ММВ). Характером ММВ определяются термодинамические свойства жидких сред, кинетические характеристики, механизмы элементарных химических актов; ММВ обуславливают образование комплексов донорно-акцепторного типа, лежат в основе образования коллоидных систем и т. д. [35].

Все многообразие типов ММВ подразделяется в соответствии с их природой на следующие группы: физические, определяемые физическими характеристиками взаимодействующих молекул, и химические, следствием которых является образование направленных химических и квазихимических связей между молекулами [36]; объемные, когда каждая молекула связана с окружающими молекулами силой, уменьшающейся с расстоянием, и локальные, когда более прочно связаны две или несколько молекул, а связь этой системы с остальными молекулами имеет второстепенное значение [37, 38]; силы дальнего порядка, описываемые с помощью физических параметров молекул, и силы ближнего порядка, называемые валентными или химическими силами, которые проявляются при перекрывании электронных облаков взаимодействующих молекул [39–41]; универсальные, действующие между молекулами во всех случаях без исключения, определяющиеся их физическими па-

раметрами и характеризующие коллективное влияние молекул окружения на свойства данной молекулы, и специфические, проявляющиеся не во всех случаях, по своей природе являющиеся индивидуальными, присущими только данной паре взаимодействующих частиц, которые несут квазихимический, обменный характер, отличаются высокой избирательностью по отношению к свойствам молекул и приводят фактически к образованию более или менее сильной связи между ними [42].

Несмотря на различие в терминологиях [36, 38–42], в соответствии с физическим смыслом к первой группе ММВ относят ван-дер-ваальсовы взаимодействия, которые характеризуются аддитивностью и отсутствием направленности (ориентационные, индукционные и дисперсионные силы притяжения, а также силы отталкивания, обусловленные взаимной непроницаемостью молекул [43]), ко второй — взаимодействия донорно-акцепторной природы, обладающие всеми признаками химической связи — насыщенностью и направленностью.

**1.1.1. Газожидкостная хроматография как микрометод для изучения межмолекулярных взаимодействий в растворах.** Процесс жидкостной экстракции основывается на законах, относящихся к явлению растворимости, состоянию межфазного равновесия и диффузии [28, 29].

Растворение, с точки зрения термодинамики, связано с уменьшением термодинамического потенциала системы и в связи с этим происходит самопроизвольно и необратимо. Растворение продолжается до тех пор, пока растворитель не достигнет состояния насыщения [20, 28, 29]. Этот процесс является результатом действия неспецифических и специфических сил взаимного притяжения между молекулами и находится в зависимости от химического строения растворяемого вещества и растворителя.

Имеющиеся в настоящее время теоретические представления связывают энергию неспецифических взаимодействий с полярностью и поляризуемостью растворяемых соединений и растворителей [44], а под специфическим взаимодействием понимают образование водородных и донорно-акцепторных связей.

В соответствии с существующими воззрениями [45–48], величины энтальпий растворения можно представить в виде следующих энергетических термов:

$$\Delta H_{\text{раств}} = \Delta H_{\text{пар}} + \Delta H_{\text{сольв}};$$

$$\Delta H_{\text{сольв}} = \Delta H_{\text{пол}} + \Delta H_{\text{вз}};$$

где  $\Delta H_{\text{раств}}$ ,  $\Delta H_{\text{пар}}$  и  $\Delta H_{\text{сольв}}$  — энтальпии растворения, парообразования и сольватации растворяемого соединения;  $\Delta H_{\text{пол}}$  — энтальпия образования полости в растворителе;  $\Delta H_{\text{вз}}$  — энтальпия взаимодействия молекул растворителя и растворяемого вещества.

Если, согласно [45, 46, 49], принять, что интенсивность взаимодействия алканов не зависит от природы растворителя, то можно использовать методы сравнительного расчета для определения относительных энтальпий образования полости. Поскольку для насыщенного углеводорода  $\Delta H_{\text{пар}} \cong \text{const}$ ,  $\Delta H_{\text{вз}} \cong \text{const}$ , то

$$\Delta H_{\text{раств(п)}} - \Delta H_{\text{раств(н)}} \cong \delta \Delta H_{\text{раств}} \cong \delta \Delta H_{\text{пол}}$$

где  $\Delta H_{\text{раств(п)}}$  и  $\Delta H_{\text{раств(н)}}$  — энтальпии растворения алкана соответственно в полярном и неполярном растворителях, причем последний выбран в качестве стандарта.

Для оценки указанных термодинамических характеристик можно использовать газожидкостную хроматографию как микрометод, позволяющий определять термодинамические функции растворителя на основе характеристик удерживания с точностью до 0,5% [50, 51]. В условиях хроматографической колонки образуется предельно разбавленный раствор сорбата (растворяемого вещества) в неподвижной жидкой фазе (растворителе). Определяемая на основе температурной зависимости характеристик удерживания парциальная молярная энтальпия растворения  $\Delta H^M$  характеризует сольватацию молекул газообразного вещества при их переходе в неподвижную жидкую фазу:

$$\Delta H^M \cong \Delta H_{\text{пол}} + \Delta H_{\text{вз}} + R \cdot T,$$

где  $R \cdot T$  — член, отражающий изменение энергии системы при конденсации и идеального газа в жидкую фазу.

Поскольку непосредственно оценить величину  $\Delta H_{\text{пол}}$  не представляется возможным, то в соответствии с [45–47] можно определить относительные значения энтальпий образования полости ( $\delta \Delta H_{\text{пол}}$ ) как разность между величинами  $\Delta H^M$  в исследуемом полярном и неполярном (например, пентадекане) растворителях. На основе величин  $\delta \Delta H_{\text{пол}}$  можно рассчитать удельные относительные энтальпии образования полости по формуле

$$\delta h_{\text{пол}} \cong \delta \Delta H_{\text{пол}} / V,$$

где  $\delta h_{\text{пол}}$  — относительная удельная энтальпия образования полости, приходящаяся на  $1 \text{ см}^3$  мольного объема растворенного вещества;  $V$  — мольный объем хроматографируемого соединения при данной температуре.

В табл. 1.1 представлены значения  $\delta\Delta H_{\text{пол}}$  для различных полярных растворителей, большая часть которых известна как экстрагенты, используемые для разделения смесей углеводов различных классов [52].

Таблица 1.1

Энтальпии растворения и образования полости при растворении углеводов в бинарных растворителях, содержащих тетраметиленсульфон (ТМС), кДж/моль

Содержание ТМС в растворителе, % моль.	$-\Delta H^{\circ}$				$\delta\Delta H_{\text{пол}}$	
	Бензол	Циклогексан	Гексен	Гексан	Бензол	Гексен
ТМС + N-метилкапролактан (N-МКЛ)						
100	33,5	22,9	22,6	19,4	13,2	21,8
80,0	33,2	23,5	22,8	19,6	12,7	21,6
60,5	33,3	24,2	22,9	20,4	12,1	20,9
40,2	33,0	25,0	23,3	21,1	11,5	20,8
20,4	33,8	25,9	23,6	22,3	10,7	19,1
0	33,8	26,7	23,9	23,1	10,0	18,3
ТМС + N-метилпирролидон (N-МП)						
100	33,5	22,9	22,6	19,4	13,2	21,8
80,0	32,5	22,8	22,9	18,9	13,2	22,3
60,0	31,8	23,7	23,1	19,3	12,5	21,9
40,0	31,8	24,0	23,7	19,3	12,3	21,9
20,0	31,3	24,1	24,8	21,1	12,2	20,2
0	30,5	24,9	24,5	22,5	11,6	18,8
ТМС + трибутилфосфат (ТБФ)						
100	33,5	22,9	22,6	19,4	13,2	21,8
89,8	32,1	23,5	22,8	20,9	12,7	20,4
76,8	30,6	24,4	23,5	22,2	12,0	19,1
59,6	29,0	25,0	23,8	22,6	11,5	18,8
35,7	28,4	25,3	24,1	22,9	11,2	18,4
0	28,1	25,6	24,6	22,9	11,0	18,5

Поскольку величина  $\delta\Delta H_{\text{пол}}$  по своему физическому смыслу характеризует энергетику взаимодействия молекул растворителя между собой [53], то представляло интерес выявить эмпирические зависимости, подтверждающие это предположение. Как показано на рис. 1.1, с ростом величины  $\delta\Delta H_{\text{пол}}$  коэффициент распределения бензола  $K_6$ , определенный на основе данных реальной экстракции модельной углеводородной смеси бензол-гексан, уменьшается.

В условиях газожидкостной хроматографии, когда концентрация хроматографируемого вещества А в газовой и жидкой фазах предельно мала и поэтому можно пренебречь взаимодействием молекул А между собой,

величину изменения свободной энергии А при растворении в жидкой фазе S  $\Delta G_A$ , согласно представлениям решеточной модели жидкостей, можно расчленить на две составляющие

$$\Delta G_A = \frac{1}{2} \Delta G_{SS} - \Delta G_{AS},$$

где  $\Delta G_{AS}$  — изменение энергии Гиббса в процессе взаимодействия молекул вещества А с молекулами жидкой фазы S;  $\Delta G_{SS}$  — изменение энергии Гиббса, характеризующее процесс раздвижения молекул (образования полости) в жидкой фазе S.

В достаточно разбавленных растворах вещества S в каком-либо инертном растворителе взаимодействием молекул S друг с другом можно пренебречь, и, следовательно, величина  $\Delta G_{AS}$  может быть определена путем экстраполяции к молярной доле вещества S, равной 1, зависимости  $\Delta G_A$  от концентрации S в соответствующем инертном растворителе [26, 54, 55].

$\frac{dK}{dx} = K_0 \cdot \left(1 + \frac{a_1}{K_0} \cdot \frac{dx}{dx}\right)$  представить непосредственно определяемую из хроматографических данных величину коэффициента распределения K [56] как функцию молярной доли x вещества S в инертном растворителе в виде степенного ряда и ограничиться для области малых значений x членом, содержащим x в первой степени, то

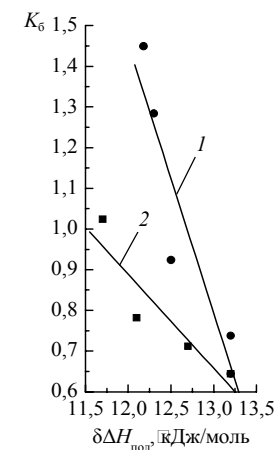


Рис. 1.1. Взаимосвязь между параметром  $\delta\Delta H_{\text{пол}}$  и коэффициентом распределения бензола  $K_6$ : 1 — системы ТМС+Н-МП; 2 — системы ТМС+Н-МКЛ

где  $\frac{dK}{dx}$  — значение производной при  $x=0$ ;  $K_0$  — коэффициент распределения вещества В при использовании в качестве неподвижной жидкой фазы инертного растворителя.

Аналогично общее число молей  $N'$  в  $1 \text{ см}^3$  жидкой фазы в области малых значений x можно представить в виде линейной функции

где  $N_0$  — число молей в  $1 \text{ см}^3$  инертного растворителя.

Исходя из величин коэффициентов распределения  $K$ , можно рассчитать термодинамические константы распределения вещества  $A$  между двумя фазами

и величины стандартного изменения свободной энергии для бесконечно разбавленных растворов

где  $\alpha'_A, \alpha''_A$  и  $c'_A, c''_A$  — активности и концентрации распределяемого вещества  $A$  в жидкой и газовой фазах соответственно;  $N'$  и  $N''$  — общее число молей в единице объема жидкой и газовой фаз;  $P$  — общее давление;  $P_A^0$  — давление пара чистого вещества при температуре  $T$ ;  $\gamma^0$  — коэффициент активности вещества  $A$  в бесконечно разбавленном растворе его в жидкой фазе  $S$ .

В результате

При малых значениях  $x$

$$\Delta G_A = \Delta G_0 - R \cdot T \cdot \left( \frac{1}{K_0} \cdot \frac{dK}{dx} - a \right) \cdot x,$$

где

Тогда имеем

где  $\gamma^0$  — коэффициент активности вещества  $A$  в инертном растворителе.

Экстраполируя зависимость  $\Delta G_A \equiv f(x)$  в область чистого вещества  $S$ , т.е.  $x \equiv 1$ , получаем значение величины  $\Delta G_A \equiv \Delta G_{AS}$ , соответствующее распределению вещества  $A$  между газовой фазой и веществом  $S$ , находящимся в гипотетическом состоянии, при котором отсутствует взаимодействие молекул вещества  $S$  друг с другом, и тогда

где  $\square$  — коэффициент активности вещества  $A$  при бесконечном разбавлении в гипотетической жидкой фазе  $S$ .

Поскольку

то, исходя из вышеприведенных уравнений, определяющих взаимосвязь термодинамических констант распределения  $K$  и предельных коэффициентов активности  $(\gamma^0)$  с изменением свободной энергии в процессе взаимодействия вещества  $A$  с молекулами реальной и гипотетической жидкими фазами, получаем возможность определить величину  $\Delta G_{SS}$ , характеризующую изменение свободной энергии при диссоциации («раздвижении») ассоциированных молекул, т.е.

Поскольку для полярных жидких фаз величина  $\Delta G_{SS}$  характеризует изменение свободной энергии при диссоциации ассоциированных молекул, то константа равновесия данного процесса ( $K_{\text{дис}}$ ), как это следует из соотношения

$$\Delta G_{SS} = -RT \ln K_{\text{дис}} = -RT \ln \frac{(\gamma^0)^2}{\gamma^2} \Rightarrow K_{\text{дис}} = \ln \frac{(\gamma^0)^2}{(\gamma^0)^2}.$$

На основе температурной зависимости величины  $K_{\text{дис}}$  можно определить энергию ассоциативного взаимодействия молекул полярной жидкой фазы с точностью  $\pm(3,2-6)$  кДж/моль:

$$E_{\text{ас}} = \frac{R \cdot T_1 \cdot T_2 \cdot \Delta \ln K_{\text{дис}}}{\Delta T}.$$

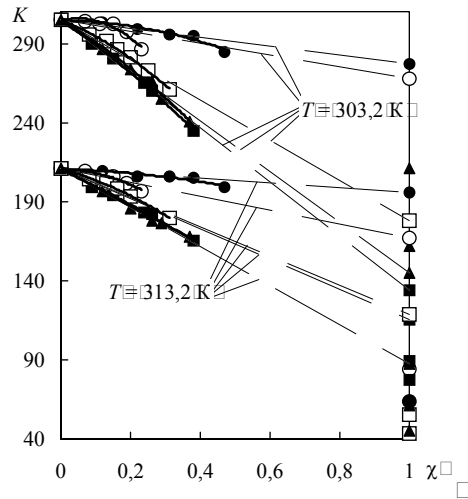
Используя метод «фаз переменного состава» [54], когда исследуемые полярные растворители растворяются в инертной среде — сквалане и используются в качестве смешанных бинарных неподвижных фаз, а в качестве элюируемого компонента применяется н-гексан, можно определить коэффициенты распределения ( $K$ ) гексана между газовой и исследуемыми бинарными жидкими фазами (табл. 1.2, рис. 1.2).

Таблица 1.2

Параметры, описывающие линейный участок зависимости  $K = f(x)$

Согласно модифицированному Вигдергаузом уравнению Кемули [57, 58], величина мольного удержания  $V_{MM}$  связана с составом бинарного растворителя следующим образом:

где  $DU'$  – избыточная свободная энергия смешения веществ, составляющих неподвижную фазу;  $DU''$  – дополнительная энергия специфического взаимодействия хроматографируемого вещества с неподвижной фазой.



Поэтому представленные в табл. 1.2 изменения коэффициентов распределения *n*-гексана в зависимости от концентрации полярного растворителя в основном обусловлены изменением молекулярного силового поля жидкой фазы.

На основании экспериментальных и расчетных значений коэффициентов распределения *n*-гексана, согласно [26],

где  $M$  – молекулярная масса растворителя (экстрагента);  $P^0$  – равновесное давление паров чистой жидкости растворенного вещества при температуре колонки  $T_k$ , К, рассчитанное по уравнению Антуата [59], мм рт. ст.;  $g$  – масса растворителя (подвижной фазы), г

Можно рассчитать предельные коэффициенты активности гексана в реальных ( $\gamma^l$ ) и гипотетических ( $\bar{\gamma}^0$ ) жидких фазах, а также термодинамические параметры, характеризующие ассоциативное состояние растворителей (табл. 1.3).

Согласно данным, представленным в табл. 1.3, во всех случаях  $\gamma^l < \bar{\gamma}^0$ , т. е. *n*-гексан лучше растворяется в гипотетической фазе, чем в реальной.

Рис. 1.2. Зависимость коэффициента распределения *n*-гексана от концентрации подвижной фазы при  $T = 303,2$  К и  $T = 313,2$  К.

Таблица 1.3

Термодинамические характеристики межмолекулярных взаимодействий

Растворитель	жидкая фаза		при $T, K$		при $T, K$		$E_{ac},$ кДж/моль
	305	303,2	287	150	0,980	0,985	
ТБФ	2,56	2,30	1,94	1,90	0,5743	0,6824	13,4
N-МКЛ	9,05	7,22	5,96	5,39	0,4338	0,5573	19,7
ЦЭЭТГФС*	12,03	11,31	5,17	5,78	0,1847	0,2585	23,4
ЦОМС**	14,23	12,47	4,46	4,59	0,0982	0,1353	25,3
N-МП	12,48	11,21	3,91	4,32	0,0982	0,1485	31,8

\* – Цианэтиловый эфир тетрагидрофурурилового спирта.  
\*\* – β-Цианэтиловый эфир метилцеллозольва.

Величина  $E_{ac}$  характеризует сумму межмолекулярных взаимодействий в фазе растворителя, включая вклад как диполь-дипольного, так и специфического взаимодействия. Судя по порядку величин  $E_{ac}$  и исходя из особенностей электронного строения молекул, можно предположить, что это взаимодействие донорно-акцепторного типа. Несомненно, что в



величинах  $E_{ac}$  отражены также особенности пространственной конфигурации растворителей.

Несмотря на доступность и экспрессность описанного метода исследования взаимодействий в системе экстрагент-экстрагент, возможности его ограничены. Обусловлено это тем, что практически нельзя получить истинные растворы сильноструктурированных растворителей, например, гликолей в неподвижных жидких фазах типа парафиновых углеводородов. Поэтому были предложены корреляционные зависимости между физико-химическими константами и энергией связи в ассоциатах (сольватах).

Для понимания механизма экстракционного разделения смесей углеводородов полярными растворителями существенное значение имеет изучение эффектов межмолекулярных взаимодействий в системах ароматический углеводород (алкен)-экстрагент и, в частности, оценка энергии образования  $\pi$ -комплексов [61–62]. Для решения данной проблемы в равновесной линейной хроматографии используются различные подходы. Согласно [63], энергия  $\pi$ -комплексобразования углеводорода с растворителем ( $\Delta H_y^\pi$ ) рассматривается как составная часть суммарной энергии межмолекулярного взаимодействия и оценивается по разности энтальпий растворения донора  $\pi$ -электронов в полярном и инертном растворителях в соответствии с формулой

$$\Delta H_y^\pi = \Delta H_{y(n)}^M - \Delta H_{y(n)}^M \cdot \frac{\Delta H_{y^*(n)}^M}{\Delta H_{y^*(n)}^M}, \quad (1.1)$$

где  $\Delta H_{y(n)}^M$ ,  $\Delta H_{y(n)}^M$ ,  $\Delta H_{y^*(n)}^M$ ,  $\Delta H_{y^*(n)}^M$  – энтальпия растворения углеводорода-донора  $\pi$ -электронов (y) и его насыщенного аналога (y\*) в полярном (п) и инертном (и) растворителях соответственно.

Отношение  $\Delta H_{y(n)}^M / \Delta H_{y^*(n)}^M$  позволяет учесть различие в энергии неспецифического взаимодействия углеводорода в полярном и инертном растворителях [63]. При этом предполагается, что поскольку коррелируемое взаимодействие неспецифично, оно должно быть малочувствительно к различию в строении донора  $\pi$ -электронов и его насыщенного аналога.

Энергия  $\pi$ -комплексобразования может быть определена в первом приближении по разности энтальпий растворения углеводорода-донора  $\pi$ -электронов и его насыщенного аналога в полярном и инертном растворителях [50, 64]:

$$\Delta H_y^\pi = [\Delta H_{y(n)}^M - \Delta H_{y^*(n)}^M] - [\Delta H_{y(n)}^M - \Delta H_{y^*(n)}^M]. \quad (1.2)$$

Однако оба метода имеют ряд ограничений. В частности, для уменьшения вклада неспецифических взаимодействий хроматографируемое вещество должно быть достаточно компактным (не более 10–15 атомов углерода). Необходимым условием является также близость молярных объемов исследуемого полярного и инертного растворителя. В целом приведенные соотношения тем точнее, чем ближе строение донора  $\pi$ -электронов и стандартного насыщенного углеводорода и чем меньше влияние ван-дер-ваальсовых (в основном дисперсионных) сил на энергию образования  $\pi$ -комплекса в двух разных жидкостях.

Поэтому в качестве нейтрального растворителя использован пентадекан, стандартом при определении относительных характеристик удерживания бензола служил гипотетический углеводород, молекулярная рефракция которого совпадает с молекулярной рефракцией бензола, что, согласно [65], позволило наиболее полно моделировать неспецифические взаимодействия в исследуемых системах.

В табл. 1.4 приведены термодинамические характеристики процесса растворения углеводородов, рассчитанные на основе данных хроматографических исследований [66]:  $\Delta H^M$  – парциальные молярные энтальпии растворения углеводородов различной степени насыщенности;  $\Delta H^E$  – энтальпии образования  $\pi$ -комплексов для бензола и гексена при растворении их в серии апротонных растворителей.

Из табл. 1.4 видно, что расчет по приведенным выше уравнениям дает практически один и тот же результат. Для большинства растворителей в системе бензол-растворитель значения  $\Delta H^E$  лежат в интервале от 10 до 16 кДж/моль, что составляет примерно 30–40% от общей величины энтальпии растворения. За пределами этого интервала оказываются только N-МКЛ, N-МП и ТБФ, т.е. растворители, обладающие высокой растворяющей способностью по отношению к углеводородам практически всех классов.

Значительно ниже по абсолютной величине энтальпия  $\pi$ -комплексобразования растворителей с алкенами: от 2,0 до 4,5 кДж/моль. Исключением является пропиленкарбонат, для которого значения  $\Delta H^E$  несколько выше. Максимальный вклад  $\Delta H^E$  н-гексена в общее значение энтальпий растворения не превышает 14–23%, а для таких экстрагентов, как диметилформамид и N-МКЛ, составляет всего 8–10%.

$\Delta H_y^\pi$

№ растворителя	Растворитель	Вклад в силы притяжения между растворенным веществом и растворителем. Однако с ростом величины $\chi_{r,y}$ возрастает энергия π-комплексообразования, очевидно, как следствие увеличения доли полярных функциональных групп в молекуле растворителя, вообще, и электрофильных центров, в частности. Подобная корреляция между $\delta$ и элюотропной силой в жидкостно-адсорбционных системах была обнаружена Келлером и Стайдером [69].						$-\Delta H_{н-гекс}^{\pi}$		
		Бензол	Цикло-гексан	Гексан	Среднее	по уравнению (1.1)	(1.2)			
1	N-Формилморфолин	39,8	23,2	24,8	22,8	19,5	46,1	15,8 ± 0,5	3,1	4,0
2	Тетраметилсульфо	33,5	22,9	22,6	19,4	11,5	12,2	11,9 ± 0,4	4,0	5,1
3	Диметилсульфоксид	30,2	19,6	18,6	16,9	11,4	12,2	11,8 ± 0,4	3,4	4,5
4	Диметилформамид	31,6	21,5	20,8	20,5	10,9	11,7	10,3	1,2	2,2
5	Оксидипропилен	30,7	20,7	20,7	20,7	10,9	11,7	10,3	3,2	4,3
6	Пропиленкарбон	30,7	20,7	20,7	20,7	10,9	11,7	10,3	5,0	6,1
7	Дицианэтиловый эфир	23,0	22,8	22,8	22,8	10,2	10,2	9,9 ± 0,4	3,7	4,7
8	N-Метилкапролакт	33,8	26,7	23,9	23,5	8,3	8,7	8,4 ± 0,3	1,9	2,7
9	N-Метилпирролидон	30,5	24,9	24,5	22,5	6,6	7,2	6,9 ± 0,3	3,0	3,9
10	Трибутилфосфат	28,1	26,5	24,6	22,9	5,6	7,1	6,4 ± 0,4	2,8	3,6
11	Пентадекан	37,4	30,0	29,0	28,0	4,3	4,3	4,3	-	-
12	Диметилсульфон	30,2	19,6	18,6	16,9	11,4	12,2	11,8 ± 0,4	-	-

Полученные данные позволяют предположить, что для алкенов основной вклад в энтальпию растворения вносят ван-дер-ваальсовы силы. Последние играют значительную роль также и при растворении ароматических углеводородов. Очевидно, именно этим можно объяснить сравнительно низкую селективность одноступенчатого разделения при совместном извлечении ароматических углеводородов и алкенов из их смесей с насыщенными углеводородами. Необходимый эффект разделения достигается за счет изменения технологических параметров процесса: увеличения числа ступеней экстракции, количества циркулирующего растворителя и т.д. [9].

В работе [8] была предпринята попытка описать исследуемые системы, состоящие из полярного и неполярного компонентов в рамках теории Гильдербранда и Скетчарда [68], оценивающей с помощью «параметра растворимости» различие энергетических полей растворимого компонента и растворителя. Для характеристики энергии межмолекулярного взаимодействия единицы объема предлагается использовать параметр взаимообмена  $\chi_{r,y}$ , который равен квадрату разности параметров растворимости, полярного растворителя  $\delta_r$  и углеводородов  $\delta_y$ .

Установлено (рис. П.3), что для исследуемых систем, в которых отсутствуют Н-связи, энергия π-комплексобразования удовлетворительно коррелирует с параметром взаимообмена ( $\chi_{r,y}$ ). Параметр растворимости не позволяет провести различия между конкретными взаимодействиями, вносящи

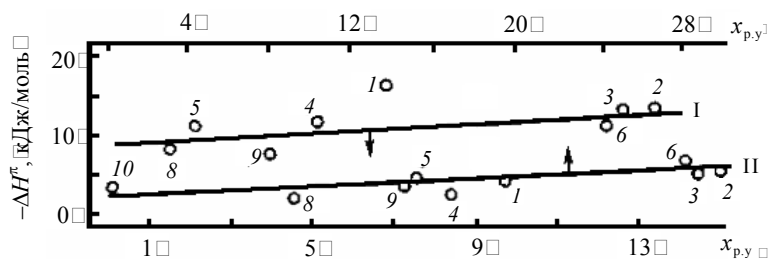


Рис. 1.3. Зависимость параметра обмена ( $x_{p,y}$ ) от энтальпии образования  $\pi$ -комплексов. Растворители: I – бензол; II – гексен. Номера точек соответствуют номерам, приведенным в табл. 1.4

Результаты хроматографических исследований могут быть использованы для расчета констант  $\pi$ -комплексобразования [70, 71] на основе ряда приближений, описанных в работах [72, 73]. В частности, в качестве модели раствора рассматривается квазитрехкомпонентная система, в которой углеводород – донор  $\pi$ -электронов (A) образует комплекс с полярной неподвижной жидкой фазой (S).

Данная реакция характеризуется единственной константой образования комплекса K

$$K = \frac{[AL S]}{[A] \cdot [S]}$$

При этом в условиях хроматографического эксперимента выполняется необходимое равенство

В табл. 1.5 представлены константы комплексобразования (K) и энтальпии образования  $\pi$ -комплексов ( $\Delta H^0$ ) для систем углеводород (донор  $\pi$ -электронов) – полярная жидкая фаза (гликоль + ТБФ). При расчете величин K основным допущением является сопоставимость неспецифических взаимодействий компонента A – донора  $\pi$ -электронов и его насыщенного аналога (стандарта) при растворении в фазах S и пентадекане, что позволяет более точно моделировать неспецифические взаимодействия в исследуемых системах. Поэтому при определении отно-

сительных характеристик удержания стандартом служили гипотетические насыщенные углеводороды, молекулярные рефракции которых соответствовали молекулярным рефракциям доноров  $\pi$ -электронов.

Таблица 1.5

Константы комплексобразования (K) и энтальпии образования  $\pi$ -комплексов

Содержание гликоля в растворителе, % мол.	K (бензол) при температуре, °C		K (1-гексен) при температуре, °C		$-\Delta H^0_{\text{бензол}}$ , кДж/моль
	40	70	40	70	
Система ЭГ – ТБФ					
100,0	47,8	25,4	0,9	0,6	19,0*
94,47	11,5	8,2	0,1	0,1	10,3
86,56	6,1	4,7	0	0	7,6
74,12	5,0	3,9	0	0	7,6
51,51	4,7	3,5	0	0	7,9
0	4,3	3,3	0	0	7,5
Система ДЭГ – ТБФ					
100,0	13,1	8,2	0,3	0,3	13,8
90,87	10,0	6,7	0,2	0,2	11,4
79,01	7,9	5,7	0,1	0,1	10,1
62,25	6,4	4,8	0	0	8,7
38,67	5,0	3,9	0	0	6,9
0	4,3	3,3	0	0	7,5
Система ТЭГ – ТБФ					
100,0	20,3	13,5	0,4	0,4	12,3
87,39	13,6	9,1	0,2	0,2	12,0
72,24	9,1	6,2	0,1	0,1	11,2
54,49	6,3	4,5	0	0	10,0
30,72	5,1	4,2	0	0	5,6
0	4,3	3,3	0	0	7,5

\*  $\Delta H^0$  в случае 1-гексена составляет 13,2 кДж/моль.

Характер концентрационного изменения констант комплексобразования (табл. 1.5) показывает, что образование  $\pi$ -комплексов наиболее эффективно происходит при растворении бензола в чистых гликолях и бинарных растворителях, содержащих более 80% мол. гликоля. Уменьшение величин K с ростом концентрации ТБФ, по-видимому, обусловлено экранированием его электрофильных центров объемистыми заместителями, что приводит к уменьшению интенсивности специфического взаимодействия. Действительно, величины  $\Delta H^0$ , вычисленные на основе температурной зависимости K, означают, что в бинарных растворителях при концентрации трибутилфосфата свыше 5–10% мол. энергия

специфического взаимодействия быстро уменьшается и приближается к уровню энергий дисперсионных взаимодействий.

В табл. П.6 приведены значения констант комплексообразования бензола, рассчитанные на основе относительных величин удерживания на полярной жидкой фазе состава тиодипропионитрил (ТДПН) – N-МП и пентадекане.

Таблица П.6  
Константы комплексообразования бензола  $K$  и изменение энтальпий ( $\Delta H^\pi$ ) при образовании  $\pi$ -комплексов с системой состава ТДПН – N-МП

Концентрация N-МП в жидкой фазе, % мол.	$K$ при температуре, °C		$-\Delta H^\pi$ , кДж/моль
	40	70	
0	39,8	23,8	15,6
20	31,7	17,1	17,0
40	25,9	14,6	15,2
60	22,0	14,1	13,2
80	19,1	13,9	9,6
100	17,4	13,6	7,4

Как видно, увеличение концентрации N-МП, повышение температуры приводит к уменьшению величины  $K$ . Анализ величин  $\Delta H^\pi$  показывает, что с увеличением содержания в жидкой фазе N-метилпирролидона вначале происходит некоторое увеличение энергии взаимодействия в системе бензол – растворитель, а потом – снижение, но энергия взаимодействия продолжает оставаться на уровне специфических.

Несмотря на то, что специфическое взаимодействие не является преобладающим в исследуемых системах, оно должно, очевидно, в определенной степени влиять на активность и коэффициенты активности растворов. Если рассматривать отношение коэффициентов активности двух разделяемых компонентов в качестве меры селективности ( $S \equiv \gamma_1^\infty / \gamma_2^\infty$ ) [75], то между логарифмом этой величины и относительной долей энергии  $\pi$ -комплексообразования обнаруживается удовлетворительная корреляция (рис. П.4).

Функциональная зависимость между величиной

и логарифмом коэффициента селективности  $S_1 = \gamma_{\text{бензол}}^\infty / \gamma_{\text{циклогексан}}^\infty$  описывается следующим уравнением:

$$\lg S_1 = 0,03 \cdot A_1 + 0,202, \quad |r| = 0,83.$$

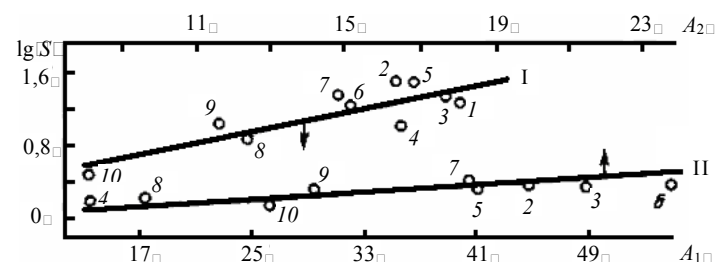


Рис. П.4. Взаимосвязь между параметром  $A_1$  (вклад  $\pi$ -комплексообразования в величину энтальпии растворения) и логарифмом селективности растворителей по отношению к стандартным парам бензол – циклогексан (I) и тексен – тексен (II). Номера точек соответствуют номерам, приведенным в табл. П.4

Аналогично может быть описана взаимосвязь между величиной и логарифмом коэффициента селективности

$$S_2 = \gamma_{\text{тексен}}^\infty / \gamma_{\text{бензол}}^\infty :$$

$$\lg S_2 = 0,015 \cdot A_2 + 0,034,$$

$$|r| = 0,88.$$

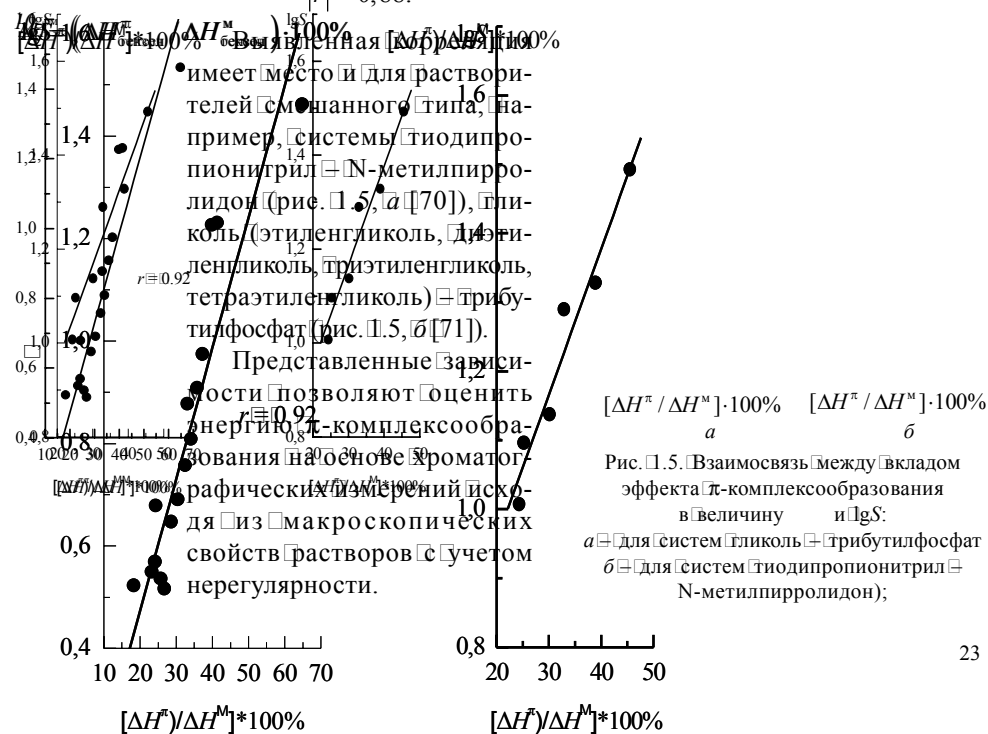


Рис. П.5. Взаимосвязь между вкладом эффекта  $\pi$ -комплексообразования в величину и  $\lg S$ :

$a$  – для систем гликоль – трибутилфосфат  
 $b$  – для систем тиодипропионитрил – N-метилпирролидон;

**1.1.2. Применение корреляционных зависимостей для оценки слабых химических взаимодействий.** Слабые химические взаимодействия (водородная связь, донорно-акцепторная связь) сопровождаются перераспределением электронной плотности с возникновением упорядоченных структур: ассоциатов, комплексов [76].

Энергия слабых химических взаимодействий изучалась многими исследователями с применением ИК, УФ и видимой спектроскопии, ядерно-магнитного резонанса, калориметрии, потенциометрии и т. д. [76–79]. Однако, несмотря на большое число опубликованных работ, часто эффекты взаимодействия растворитель ↔ растворитель, определенные одним из указанных методов, значительно расходятся. Ю. Я. Фиалковым с сотрудниками было показано [80–82], что химическая природа «инертной» среды, в которой проводят измерения, значительно влияет на взаимодействие акцепторов с донорными растворителями. В результате в литературе приводятся различные донорные числа для одних и тех же растворителей. Например, донорное число диметилформамаида (ДМФА) в бензоле составляет 149,8 кДж/моль, а в дихлорэтано оно почти в полтора раза меньше — 111,3 кДж/моль.

Отмечается также различное расположение растворителей в донорно-акцепторных рядах, составленных различными авторами (табл. 1.7) [78].

Таблица 1.7

Донорно-акцепторные ряды растворителей

Параметр, кДж/моль	Метод	Ряд	Литература
$-\Delta H$ (SbCl <sub>3</sub> -SOCl <sub>2</sub> )	Калориметрия	NH <sub>3</sub> > H <sub>2</sub> O > ДМСО > ДМФА 246,96 > 138,1 > 124,7 > 111,3 > CH <sub>3</sub> OH > H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> > CH <sub>3</sub> CN 79,5 > 75,0 > 59,0	[83]
$\Delta H_{\text{раств}}$		NH <sub>3</sub> > ДМФА > ДМСО > C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH 14,3 > 12,8 > 11,4 > 5,8 > CH <sub>3</sub> OH > H <sub>2</sub> O 4,8 > 0	[84]
$Dq$ Ni(II)	Спектроскопия	NH <sub>3</sub> > CH <sub>3</sub> CN > H <sub>2</sub> O = CH <sub>3</sub> OH 12,8 > 12,2 > 10,1 > 10,1 > ДМФА > ДМСО > ДМАА 10,1 > 9,2 > 9,1	[85]
$Dq$ Cr(II)		NH <sub>3</sub> > CH <sub>3</sub> CN > H <sub>2</sub> O > ДМФА 18,1 > 16,1 > 15,1 > 14,9 > C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH > CH <sub>3</sub> OH > ДМСО 14,7 > 14,5 > 14,2	[86, 87]

Считают [78], что такого рода расхождения связаны с определением разных параметров растворителей. Ряд Путмана [83] оценивает донорные свойства молекул растворителей, ряд Крестова [84] — их сольватирующую способность. Ряды, построенные на основании значений спектрохимического параметра [85–87], характеризуют способность растворителей «ближней» (химической) сольватации ионов d-металлов. Таким образом, предложенные ряды не характеризуют в полной мере общую сольватирующую способность растворителей.

Надежные данные по энтальпии, например, водородных связей, как это видно из [77, 88], известны все еще для сравнительно немногих систем. Ошибки «спектральных» определений энтальпии водородных связей составляют 0,9 кДж/моль для прецизионных и 2,1–4,2 кДж/моль и более для обычных измерений [89, 90]. Однако эти величины скорее характеризуют лишь невоспроизводимость измерений, действительные погрешности еще больше [77, 91]. Расхождение результатов, полученных другими авторами и нами при применении различных методов, часто намного превышает предполагаемые ошибки, достигая почти 100% от измеряемой величины [77]. По-видимому, ни один из существующих экспериментальных методов не является универсальным, т. е. дающим во всех случаях надежные и исчерпывающие сведения об энергетике слабых химических связей. Такие сведения могут быть получены, как правило, лишь с помощью нескольких независимых методов.

Наряду с прямыми экспериментальными исследованиями слабых химических взаимодействий оптическими, радиофизическими, акустическими и другими методами можно использовать косвенные исследования, ведущие к эмпирическим соотношениям, позволяющим описать свойства жидкой фазы.

В связи с этим представляло интерес сопоставить данные, полученные при хроматографических измерениях, с результатами определения энергии связей в комплексах (ассоциатах, сольватах), полученных другими методами. С этой целью была исследована взаимосвязь между величиной  $E_{ac}$  и важнейшими параметрами молекул растворителей — дипольным моментом ( $\mu$ ) и молярным объемом ( $V$ ) [26, 77]. При этом предполагалось, что в образовании фрагмента ассоциата принимают участие две молекулы, а структура (строение) димерного фрагмента такова, что выполняется следующее условие:

$$\mu^2 = \mu_1^2 + \mu_2^2,$$

Таблица 1.8

Энергетическая характеристика связей во фрагменте ассоциата

№ системы на рис. 1.6	Компонент фрагмента ассоциата		$E_{ac}$ , кДж/моль, $T=300,2\text{K}$ [77]	$E' \cdot 10^4$ (рассчитано на основе $\mu_i$ и $V_j$ )
	$i$	$j$		
1	Третбутиловый спирт	Третбутиловый спирт	17,2	6,24
2	Диоксан	Фенол	18,1	3,02
3	Фенол	Фенол	14,6	5,46
			18,2	
4	Бензиловый спирт	Бензиловый спирт	19,2	5,43
			18,4	
5	Метанол	Ацетон	15,1	3,76
6	Фенол	Этилацетат	19,2	6,13
7	Хлороформ	Триэтиламин	16,7	3,43
8	Фенол	Диметилформамид	25,9	25,1
			26,8	
9	Фенол	Диэтиловый эфир	15,5	3,76
10	Пропионовая кислота	Пропионовая кислота	16,3	1,28
11	Фенол	Ацетон	19,6	14,72
			20,5	
			22,2	
12	Метанол	Диэтиловый эфир	15,5	9,70
13	Ацетон	Хлороформ	17,2	18,40
14	Фенол	Диметилсульфоксид	28,0	28,5
			24,4*	
15	Бензонитрил	Бензонитрил	33,5	33,15
			24,8	
16	Диэтиламин	Диэтиламин	13,8	1,6
17	Трибутилфосфат	Трибутилфосфат	10,5	2,50
18	N-Метиланилин	Пиридин	15,8	8,43
19	Ацетонитрил	Фенол	16,3	3,77
20	Дифениламин	Диметилформамид	15,0	8,43
21	m-Крезол	Диоксан	23,8	19,97
22	p-Крезол	Диоксан	22,2	21,90
23	o-Крезол	Диоксан	22,6	15,73
24	Изопропиловый спирт	Изопропиловый спирт	16,3	9,63
25	m-Ксилол	Диметилсульфоксид	18,4	17,58
26	Фенол	Тетраметиленсульфон	16,9*	54,9
27	Фенол	N-Метилпирролидон	25,41*	40,84
28	Этанол	Диметилсульфоксид	19,23*	44,83
29	Этанол	N-Метилпирролидон	18,31*	-
30	Этанол	Тетраметиленсульфон	10,5*	-
31	Изопропиловый спирт	N-Метилпирролидон	18,13*	-
32	Изопропиловый спирт	Диметилсульфоксид	18,88*	32,41

\* Данные авторов.

где  $\mu_1, \mu_2$  — дипольные моменты димерного фрагмента и молекул, участвующих в образовании димерного фрагмента.

Основываясь на понятии «обобщенного момента», введенном В. В. Семенченко [92] и М. И. Шапароновым [77], а также учитывая теоретические представления о межмолекулярном взаимодействии [93, 94], можно предположить, что энергия связи молекул во фрагменте ассоциата (комплекса) ( $E'$ ) будет определяться следующей зависимостью:

В табл. 1.8 представлены значения величины  $E'$ , рассчитанные по вышеприведенной формуле, для различных систем в сопоставлении с литературными данными по энергии слабых химических связей.

Как видно из рис. 1.6, связь между энергией ассоциативного взаимодействия  $E_{ac}$  и величиной  $E'$  описывается линейным уравнением  $E_{ac} = 0,46 \cdot E' + 14,10$  ( $r=0,93$ ).

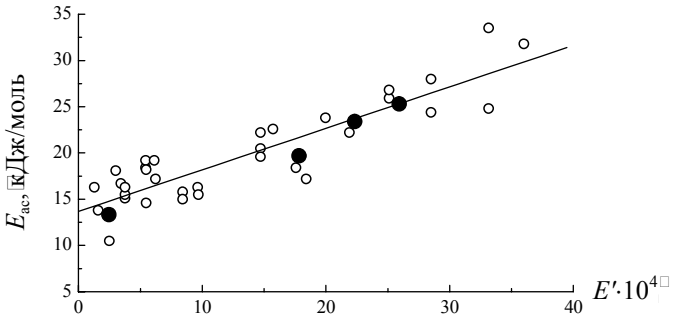


Рис. 1.6. Взаимосвязь между энергией ассоциативного взаимодействия ( $E_{ac}$ ) и параметром  $E'$ : ● — экспериментальные данные (табл. 1.3); ○ — литературные данные (табл. 1.8)

Представленная на рис. 1.7 зависимость между  $E_{ac}$  и степенью ассоциации гликолей  $f^A$ , определенных на основе выявленной корреляции между  $E_{ac}$  и  $E'$  и результатов криоскопических исследований, представленных в работе [95], свидетельствует о достоверности модельных представлений, используемых при выводе зависимости  $E_{ac} = f(E')$ .

$$E' \approx \frac{\mu_i^2 + \mu_j^2}{V_i \cdot V_j}$$

$E_{асс}$ , КДЖ/МОЛЬ

$f^A$

Рис. П.7. Взаимосвязь между энергией ассоциативного взаимодействия ( $E_{асс}$ ) и степенью ассоциации ( $f^A$ ):  
1 □ — ЭГ; 2 □ — ДЭГ; 3 □ — ТЭГ; 4 □ — тетраЭГ

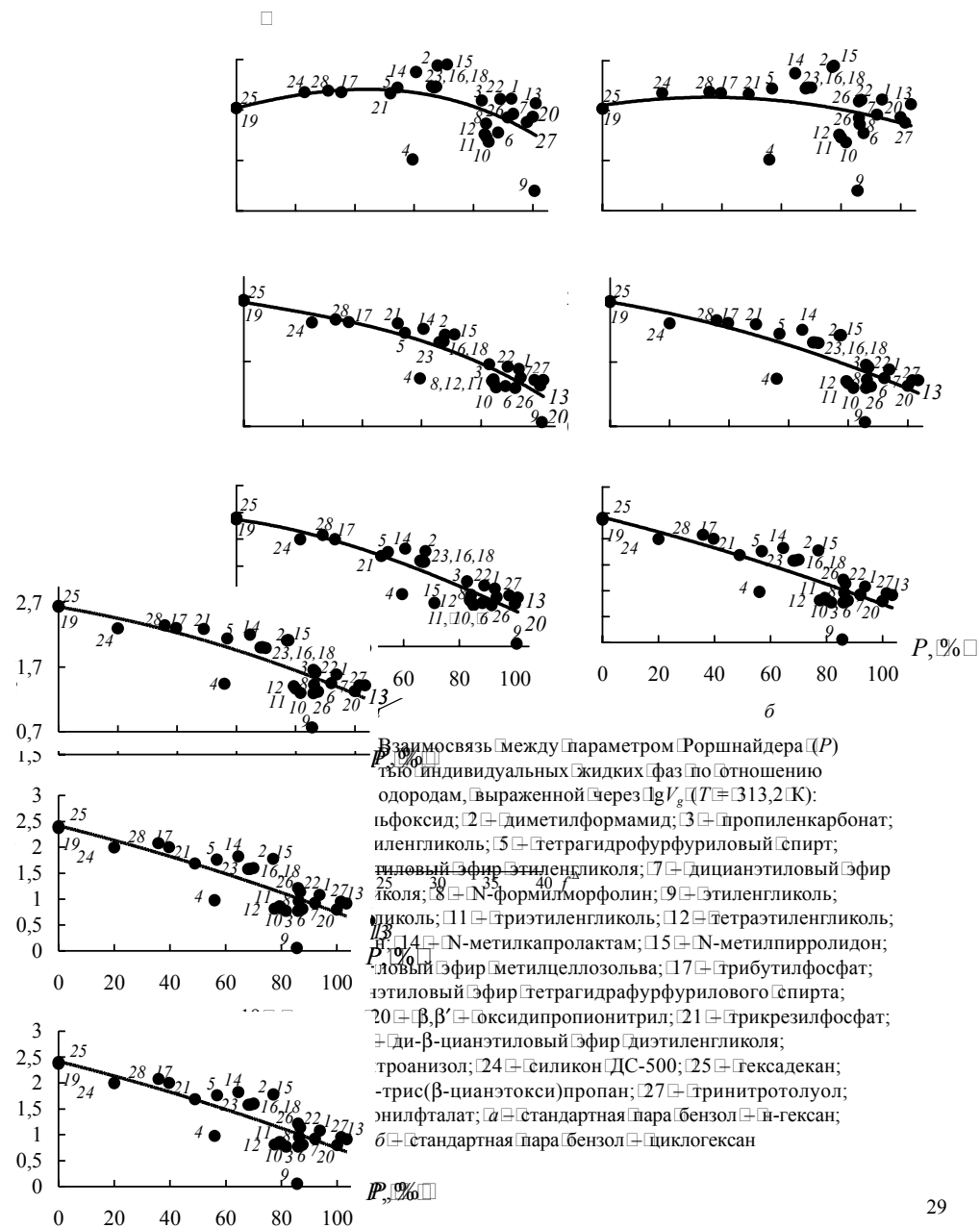
Для сравнения селективных и растворяющих свойств экстрагентов углеводородных смесей предложено использовать эмпирический параметр Роршайдера ( $P$ , %) [26, 96], рассчитываемый по уравнению

$$P = 100 \cdot \frac{q_x - q_1}{q_2 - q_1},$$

где  $q_x$ ,  $q_1$  и  $q_2$  — логарифм отношения объемов удерживания бензола и н-гексана (или циклогексана) на исследуемой жидкой фазе (экстрагенте), сквалане (неполярный растворитель,  $P \equiv 0$ ) и  $\beta$ ,  $\beta'$ -оксидипропионитриле (высокополярный растворитель,  $P \equiv 100\%$ ) соответственно.

Взаимосвязь между параметром Роршайдера и растворяющей способностью индивидуальных жидких фаз, оцениваемой по величине удельного удерживаемого объема углеводорода, по отношению к углеводородам различной степени насыщенности выражается в виде кривой В. К. Семенченко (рис. П.8).

Увеличение параметра  $P$  соответствует снижению растворяющей способности экстрагентов по отношению к н-гексану и циклогексану. Это свидетельствует о том, что с ростом параметра Роршайдера уменьшается взаимодействие типа растворитель — растворяемое вещество. Иной характер носит зависимость растворяющей способности жидкой фазы от величины  $P$  при растворении бензола. С ростом параметра  $P$  до 60% емкость жидких фаз возрастает по отношению к бензолу. Жидкие фазы, для которых параметр Роршайдера составляет 60–80%, обладают максимальной растворяющей способностью. Дальнейший рост параметра  $P$  сопровождается уменьшением растворяющей способности экстрагента.



Согласно Семенченко [92], приведенные зависимости основаны на сопоставлении «молекулярных силовых полей» растворимого вещества и растворителя. Следовательно, параметр  $P$  является эмпирической характеристикой напряженности силового поля растворителя: чем выше величина  $P$ , тем сильнее взаимодействие между молекулами жидкой фазы, тем меньше ее емкостные свойства.

Сопоставление параметра Роршайдера с термодинамическим индексом селективности ( $\lg S$ ) показало, что между этими величинами существует линейная зависимость (рис. П.9).

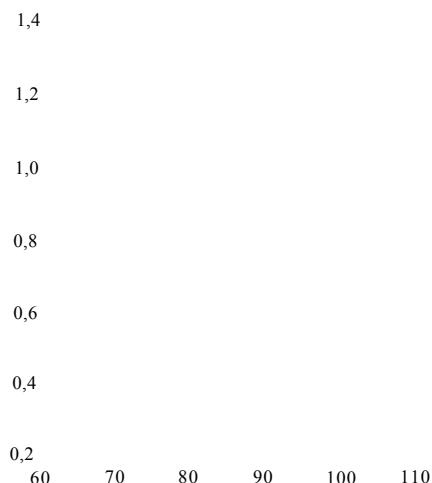


Рис. П.9. Взаимосвязь между параметром  $P$  и экстракционным

- коэффициентом разделения  $\beta$ : 1 — сульфолан; 2, 3, 4 — сульфолан + N-метилкапролактан; 5, 6, 7, 8 — сульфолан + N-метилпирролидон; 9, 10, 11, 12 — сульфолан + цианэтиловый эфир метилцеллюлозы; 13 — цианэтиловый эфир метилцеллюлозы; 14, 15, 16, 17 — сульфолан + цианэтиловый эфир тетрагидрофурфурилового спирта; 18 — этиленгликоль; 19, 20, 21 — этиленгликоль + N-метилпирролидон; 22 — диэтиленгликоль; 23, 24, 25 — диэтиленгликоль + N-метилпирролидон; 26 — триэтиленгликоль; 27, 28, 29 — триэтиленгликоль + N-метилпирролидон; 30 — тетраэтиленгликоль; 31, 32, 33 — тетраэтиленгликоль + N-метилпирролидон; 34, 35, 36, 37 — этиленгликоль + N-метилкапролактан; 38, 39, 40, 41 — диэтиленгликоль + N-метилкапролактан; 42, 43, 44, 45 — триэтиленгликоль + N-метилкапролактан; 46, 47, 48, 49 — тетраэтиленгликоль + N-метилкапролактан

Селективность жидких фаз (экстрагентов) уменьшается с ростом температуры и с увеличением поляризуемости насыщенных углеводородов, что хорошо согласуется с основными положениями теории растворов [77, 93]. Максимальной селективностью обладают соединения с высокой напряженностью молекулярного силового поля.

А. А. Гайле с сотрудниками [23] в качестве характеристики силового поля молекул растворителей предложено использовать критерий  $(\sum q_i^+)/V_i$ , где  $\sum q_i^+$  — сумма положительных зарядов атомов в молекуле экстрагента, рассчитанных при полной оптимизации геометрии молекул с использованием метода MNDO в приближении NDDO;  $V_i$  — молярный объем.

Установлено, что между данным критерием, характеризующим неравномерность распределения зарядов в молекулах растворителей, и селективностью растворителей  $\lg S$  по отношению к системе гексан — бензол существует линейная зависимость, описываемая уравнением

$$\lg S = 0,1917 + 90,28 \cdot 10^{-3} \cdot (\sum q_i^+)/V_i$$

с коэффициентом корреляции  $r = 0,959$ .

Предложенный А. А. Гайле с сотрудниками критерий  $(\sum q_i^+)/V_i$  удовлетворительно коррелирует с параметром Роршайдера (рис. П.10), который так же, как было показано ранее, характеризует напряженность молекулярного силового поля растворителя. Следовательно, эти параметры могут не только дополнять, но и взаимозаменять друг друга при оценке селективных и растворяющих способностей экстрагентов.

В связи с тем что построение общей теории сольватации далеко от своего завершения, Б. Н. Соломоновым с сотрудниками [97–100] для оценки вкладов как специфического, так и неспецифического взаимодействий растворенного вещества с ра-

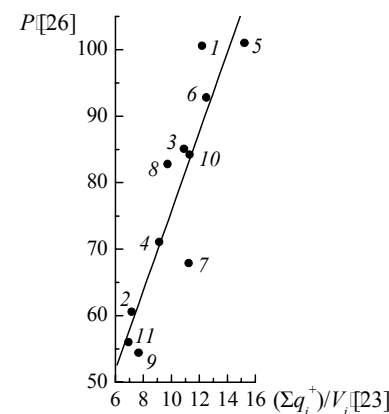
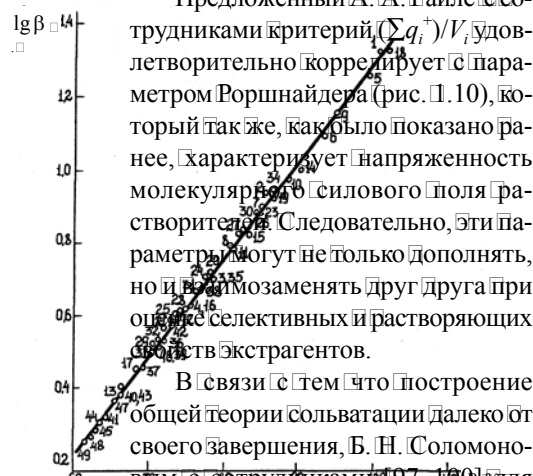


Рис. П.10. Взаимосвязь между параметрами, характеризующими силовое поле молекул растворителя:

- $P = 5,8723 \cdot (\sum q_i^+)/V_i + 17,732$ ,  $r = 0,94$ ;  
1 — этиленгликоль;  
2 — N-метилкапролактан;  
3 — диэтиленгликоль;  
4 — N-метилпирролидон;  
5 — тетраметилсульфон;  
6 — диметилсульфоксид;  
7 — диметилформамид;  
8 — пропиленкарбонат;  
9 — тетрагидрофурфуриловый спирт;  
10 — N-формилморфолин



створителем был предложен новый способ анализа Энтальпий Сольватации. В его основе лежат закономерности изменения Энтальпии Сольватации органических соединений различной природы в зависимости от их молекулярной рефракции. При этом было установлено следующее: 1) Энтальпия Сольватации алканов в различных растворителях, так же как и Энтальпия Сольватации различных соединений в алканах находятся в линейной зависимости от их молекулярной рефракции; 2) Дипольный момент молекул растворяемого вещества не оказывает существенного влияния на Энтальпию его Сольватации; 3) Дисперсионные взаимодействия между растворителем и растворенным соединением на единицу объема (молярной рефракции) соединений зависят от структуры молекул растворенного соединения и свойств растворителя; 4) Зависимость между Энтальпией неспецифической Сольватации соединений и их молекулярной рефракцией в различных растворителях, исключая алканы, качественно аналогична зависимости между Энтальпией Сольватации этих же соединений и их молекулярной рефракцией в четыреххлористом углероде. Первое количественное соотношение, связывающее термодинамические параметры Сольватации широкого круга органических неэлектролитов (А) в циклогексане (Ц) со структурными характеристиками молекул, в частности с молекулярной рефракцией ( $MR^{A_i}$ ), имело следующий вид:  $-\Delta H_{\text{сольв}}^{A/C} = 1,05 + 0,25/MR^{A_i}$ , где  $-\Delta H_{\text{сольв}}^{A/C}$  выражается в ккал/моль. Авторы считали, что предлагаемый способ анализа Энтальпии Сольватации неэлектролитов является, по существу, эмпирическим. При этом попытку представить молекулярную рефракцию растворенного вещества как меру объема его молекул следует рассматривать только как первый шаг к пониманию природы выявленных закономерностей.

Между тем ряд положений, представленных в работах [97–100], с одной стороны, были использованы при интерпретации результатов газохроматографических исследований растворимости углеводородов в органических растворителях различной природы и позволили выявить новые закономерности (рис. 1.3, 1.4), расширяющие представления о природе избирательного действия экстрагентов.

С другой стороны, возможности газохроматографического метода позволили получить более обобщенную картину по влиянию структурных параметров растворяемых соединений на термодинамику сольватации органических неэлектролитов. А именно выяснить зависимость свободной энергии сольватации от электронной поляризуемости, дипольного момента молекулы растворяемого вещества, оценить вклад

комплексообразования в сольватацию, выявить количественные соотношения между свободной энергией и Энтальпией.

Фукс с сотрудниками [101] предложил в вышеприведенное уравнение ввести мольный объем ( $V^{A_i}$ ), так как Энтальпия образования полости в растворителе S пропорциональна мольному объему растворенного вещества. В результате было получено следующее соотношение:

$$-\Delta H_{\text{сольв}}^{A/S} = a \cdot MR^{A_i} + b \cdot V^{A_i}.$$

Лучшие результаты в оценке  $-\Delta H_{\text{сольв}}^{A/S}$  были достигнуты авторами [102], которые использовали подход LSER (линейные соотношения энергий сольватации) [103]. Согласно этому подходу, Энтальпия Сольватации соединения  $A_i$  в растворителе S описывается шестипараметровым уравнением

$$\Delta H_{\text{сольв}}^{A/S} = c + l \cdot \lg L^{16} + s \cdot \pi_2^* + d \cdot \delta_2 + a \cdot \alpha_2 + b \cdot \beta_2,$$

где  $L^{16}$  — терм, связанный с образованием полости в растворителе S и общим дисперсионным взаимодействием;  $\pi_2^*$  — представляет вклад диполь-дипольного и диполь-индукционного взаимодействия;  $\delta_2$  — терм коррекции, учитывающий, что  $\pi_2^*$  не полностью отражает диполь-индукционное взаимодействие;  $\beta_2$  — термы, связанные с образованием водородной связи между молекулами растворителя и растворенного вещества.

$$\delta \cdot \left( \frac{\Delta H_{\text{сольв}}^{A/S}}{\Delta H_{\text{сольв}}^{A/ТХМ}} \right) = \left\{ \delta \cdot \left( \frac{\Delta H_{\text{сольв}}^{A/S}}{\Delta H_{\text{сольв}}^{A/ТХМ}} \right) \right\} + q \cdot \left( \frac{\Delta H_{\text{сольв}}^{A/ТХМ}}{\Delta H_{\text{сольв}}^{A/ТХМ}} \right)$$

Поэтому для описания Энтальпии неспецифической сольватации неэлектролитов и Энтальпии растворения предложено уравнение с двумя варьируемыми параметрами, базирующимися на экспериментальном определении Энтальпий Сольватации в циклогексане (Ц) и тетрагхлорметане (ТХМ):

где  $q \equiv f(S)$ , может быть использована и для определения Энтальпии специфического взаимодействия с растворителем.

С. М. Пещевым и его соавторами [104–107] для сравнительной оценки растворяющей и сольватирующей способности органических раство-

рителей различной полярности по отношению к различным классам органических неэлектролитов и возможности применения для экстракционного разделения и выделения органических веществ предложено использовать инкременты метиленовой и функциональных групп органических неэлектролитов в логарифм константы распределения. Предлагаемый метод исследования растворяющей способности, сольватационных и сольвофобных эффектов, как и большая часть ранее рассмотренных зависимостей, основывается на сопоставительном анализе реальных и гипотетических систем. Это в ряде случаев, по-видимому, и обуславливает необходимость корректировать инкременты в величины коэффициентов распределения и энергии Гиббса.

Несмотря на допущения, принятые при выводе представленных выше корреляционных зависимостей, последние позволяют оценивать растворяющую способность растворителей различной химической природы по отношению, например, к углеводородам. Поэтому выявленные закономерности могут быть использованы при разработке новых экстрагентов.

**1.1.3. Исследование структурных особенностей растворов неэлектролитов методом вискозиметрии.** Изучение особенностей структуры бинарных жидких систем на основе данных вискозиметрических измерений широко используются в научных исследованиях. Обусловлено это чувствительностью эффектов термодинамических параметров активации вязкого течения жидких фаз к структуре последних. Однако в источниках информации, например [108–115], в большей степени представлены результаты исследования вязкости концентрированных растворов неэлектролитов и практически не рассматривается область разбавленных растворов, где концентрация одного из компонентов не превышает 10% мас. Между тем известно [116–119], что концентрационные зависимости физико-химических свойств ряда водных растворов неэлектролитов (ацетона, этилового спирта, диметилсульфоксида, ацетонитрила и т. д.) систем во многом подобных растворам на основе гликолей именно в области малых концентраций органического соединения (до 10% мас.) могут проявлять следующие особенности: эффективная энтропия активации вязкого течения достигает максимального значения (рис. 11), адиабатическая сжимаемость резко уменьшается (рис. 12) и т. д.

Считают, что перечисленные особенности указывают на образование в растворах более упорядоченных, чем в воде, структур.

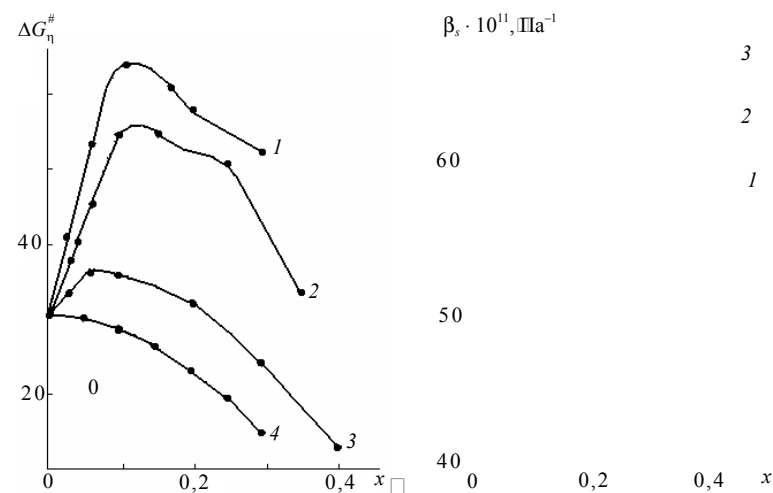


Рис. 11. Концентрационные зависимости энтропии активации вязкого течения водных растворов изопропанола (1), этанола (2), ацетонитрила (4); (оля электролита)

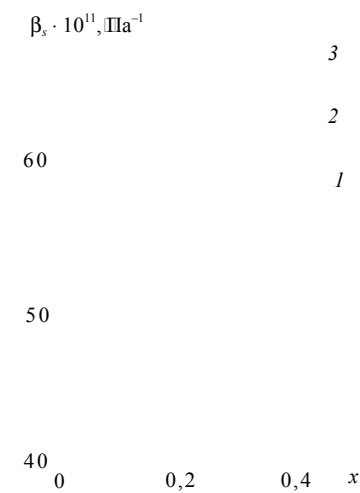
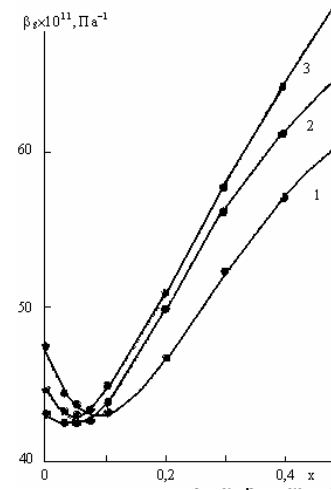


Рис. 12. Изотермы концентрационной зависимости адиабатической сжимаемости водных растворов ацетонитрила при 283,15 К (1), 298,15 К (2) и 313,15 К (3)



ионной практике также известны случаи, когда при оптимальных составах бинарных экстрагентов выбирают того из них до 10% мас. Например, А. З. Биккуловым [120] при исследовании влияния низкомолекулярных ультаты селективной очистки масляных фракций фено, что лучшие показатели очистки достигаются при феноле 5% воды. К такому же результату привели исследования свойств системы фенол-этиленгликоль, под руководством Е. И. Щербины [121]. Однако выбор составов экстрагентов осуществляется на основе анали-серии прямых опытов по экстракции. При этом дей-классифицировалось как антирастворяющее, и не рас-зёрсии относительного влияния добавок на структуру базового компонента.

В работе [21], выполненной А. А. Гайле сотрудниками, показано, что для улучшения экстракционных свойств триэтиленгликоля целесо-

**Кинематическая вязкость (ν) и термодинамические характеристики активации вязкого течения экстрагентов**

Содержание второго компонента в смеси с ТЭГ, мол. доли	ν <sub>60</sub> · 10 <sup>6</sup> , м <sup>2</sup> /с	ΔG <sub>v</sub> <sup>#</sup> , кДж/моль, при температуре, °С		ΔS <sub>v</sub> <sup>#</sup> , кДж/(моль·К)	ΔH <sub>v</sub> <sup>#</sup> , кДж/моль
		20–40	40–60		
0	9,0156	36,69	31,01	0,142	78,32
Система ТЭГ-N-МП					
0,03	8,8007	35,98	30,66	0,133	74,98
0,04	8,5311	35,36	30,11	0,131	73,84
0,066	8,3176	35,87	30,32	0,139	76,53
0,10	8,0800	33,94	29,51	0,110	66,52
0,13	7,7625	33,62	29,91	0,093	60,70
1,0	1,1104	14,45	14,80	-0,009	11,80
Система ТЭГ-ТМС					
0,025	8,6313	35,40	31,21	0,105	66,20
0,04	8,2278	34,99	31,99	0,09	62,00
0,06	7,9006	34,42	31,43	0,074	56,36
0,12	7,6809	32,84	31,17	0,04	45,08
1,0	4,2903	15,34	13,83	0,062	34,36
Система ТЭГ-ДМСО					
0,03	8,8704	35,74	31,10	0,116	69,75
0,04	8,8093	35,29	30,85	0,111	67,84
0,05	8,6611	35,29	30,74	0,114	68,72
0,07	8,3142	34,78	29,37	0,127	71,69
0,15	8,0325	34,64	29,68	0,124	76,41
1,0	1,1625	20,76	19,04	0,057	37,67

образно использовать добавку сульфолана (тетраметиленсульфона) в количестве около 15%. Авторы считают, что высокая эффективность смешанного экстрагента триэтиленгликоль-сульфолан обусловлена отсутствием ассоциации молекул компонентов этой системы. По-видимому, это утверждение достаточно спорно, так как благодаря высоким дипольным моментам молекул указанных веществ в системе могут возникать ориентационные взаимодействия.

Особенности растворообразования в бинарных растворах неэлектролитов на основе промышленных экстрагентов ароматических углеводородов-триэтиленгликоля (ТЭГ), тетраметиленсульфона (ТМС), промышленных селективных растворителей для очистки масляных фракций нефти различной вязкости-фенола и N-метилпирролидона (N-МП), содержащих до 10% мас. второго соэкстрагента различной химической природы, можно проследить на основе данных вискозиметрических измерений при 20, 40 и 60°C.

При разработке проблем химии растворов центральной задачей является изучение и установление характера взаимодействия между компонентами жидкой фазы. В этом плане наиболее плодотворными и универсальными являются термодинамические подходы [122]. Особенность термодинамического метода состоит в том, что он характеризует структурные изменения растворов с учетом как энергетического, так и энтропийного факторов. В этом его преимущество перед многими другими методами исследования растворов. Поэтому для получения информации о структурных изменениях в перечисленных жидких системах предлагается в рамках теории Эйринга [123] определять термодинамические функции активации вязкого течения: энергию Гиббса активации вязкого течения ΔG<sub>v</sub><sup>#</sup>, эффективную энтропию активации вязкого течения ΔS<sub>v</sub><sup>#</sup>, энтальпию активации вязкого течения ΔH<sub>v</sub><sup>#</sup> по формулам [118]:

$$\Delta G_v^{\#} = R \cdot T \cdot \left( 1 - \frac{T \cdot d\nu}{\nu \cdot dT} \right);$$

$$\Delta S_v^{\#} = \frac{\Delta G_{v2}^{\#} - \Delta G_{v1}^{\#}}{T_1 - T_2};$$

$$\Delta H_v^{\#} = \Delta G_v^{\#} + T \cdot \Delta S_v^{\#},$$

где ν – кинематическая вязкость, м<sup>2</sup>/с; T – температура, К.  
 В табл. П.9, П.10. представлены термодинамические функции активации вязкого течения на основе триэтиленгликоля.

В соответствии с кинематической теорией жидкости Френкеля [124], вязкость жидкости обусловлена, с одной стороны, образованием вакансий (незанятых равновесных положений) и, с другой стороны, переходом молекул в эти вакансии (дырки). Оба процесса требуют затрат энергии, значение и соотношение которых определяются структурой жидкости. Скачок, который совершают молекулы при переходе из одного равновесного состояния в другое, можно рассматривать как переход системы через барьер потенциальной энергии. Термодинамические характеристики вязкого течения очень зависят от упорядоченности структуры жидкой фазы (растворителя, раствора). Энтропия активации вязкого течения характеризует вероятность образования переходного состояния и возможность наличия подходящей геометрии для концентрации энергии на разрываемых связях и перестройки молекул для образования вакансий.

Таблица П.10

Термодинамические характеристики активации вязкого течения и средняя степень ассоциации (f) растворителей

Растворитель	$\Delta G_v^\#$ при температуре, $^\circ\text{C}$		$\Delta S_v^\#$	$\Delta H_v^\#$	f при $60^\circ\text{C}$
	20–40	40–60			
ТЭГ	36,69	31,01	0,142	78,32	22
ТЭГ+5% мол. этанола	39,55	25,54	0,350	149,25	4
ТЭГ+15% мол. этанола	38,69	27,75	0,274	118,9	9
Этанол	18,83	15,40	0,085	43,72	4

Как видно из табл. П.9, П.10, изменение энергии Гиббса активации вязкого течения, очевидно, обусловлено превращениями, происходящими в растворе: дестабилизация структуры сопровождается снижением величины  $\Delta G_v^\#$  структурирование — ее возрастанием.

Согласно графическим данным (рис. П.13), концентрационные зависимости структурно-чувствительного свойства энтропии активации вязкого течения для систем ТЭГ+Н-МП [диметилсульфоксид (ДМСО), ТМС] отличаются по своей геометрии. Однако во всех случаях при введении в ТЭГ апротонного растворителя степень структурирования снижается. В меньшей мере это проявляется для системы ТЭГ+Н-МП и в большей мере для системы ТЭГ+ТМС. Кроме того, для систем ТЭГ+Н-МП и ТЭГ+ДМСО исследуемая зависимость проходит через минимум в области разбавленных растворов, т.е. в той области, где, как предполагается, взаимодействия между молекулами второго компонента исключены.

Рис. П.13. Эффективная энтропия активации вязкого течения бинарных систем на основе триэтиленгликоля в зависимости от содержания апротонной полярной добавки: 1 — ТЭГ+Н-МП; 2 — ТЭГ+ТМС; 3 — ТЭГ+ДМСО

При введении в ТЭГ этанола зависимость  $\Delta S_v^\# = f(x)$  проходит через максимум в области малых концентраций спирта (табл. П.10).

Для получения более полной информации о растворах неэлектролитов можно определить значения потенциальной энергии межмолекулярного взаимодействия с помощью уравнения Панченкова [125]:

где  $\eta$  — динамическая вязкость;  $\rho$  — плотность жидкой фазы,

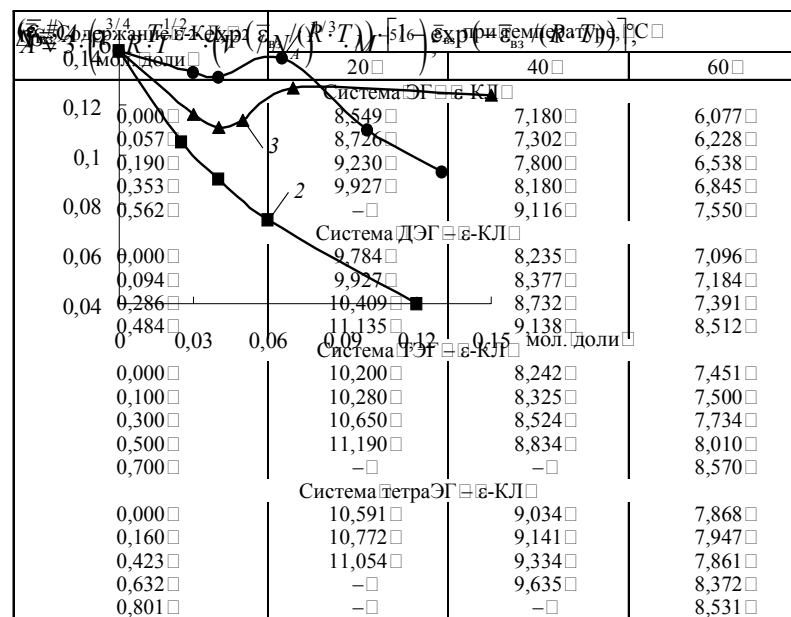
$V$  — собственный объем молекул

в расчете на 1 г-моль;  $M$  — молекулярная масса;  $T$  — температура, К;  $N_A$  — число Авогадро.

В табл. П.11 представлены значения  $\bar{\epsilon}_{вз}$  для бинарных жидких систем состава гликоль (этиленгликоль, диэтиленгликоль, триэтиленгликоль, тетраэтиленгликоль) —  $\epsilon$ -капролактam ( $\epsilon$ -КЛ), рассчитанные с помощью уравнения Панченкова на основе динамической вязкости указанных систем [114].

Таблица П.11

Энергия межмолекулярного взаимодействия (кДж/моль) бинарных жидких систем состава гликоль —  $\epsilon$ -капролактam



Считают [126], что растворы, для которых зависимость  $\Delta G_{\eta}^{\#} = f(\bar{\epsilon}_{вз})$  симбатная (энергия активации вязкого течения, рассчитанная на основе динамической вязкости), характеризуются относительной упорядоченностью молекулярной структуры как остаточного свойства твердой фазы, а при асимбатном характере указанной зависимости подобные явления отсутствуют. Согласно графическим данным (рис. 1.14), зависимость  $\Delta G_{\eta}^{\#}$  для системы глицерин-ε-КЛ описывается уравнением

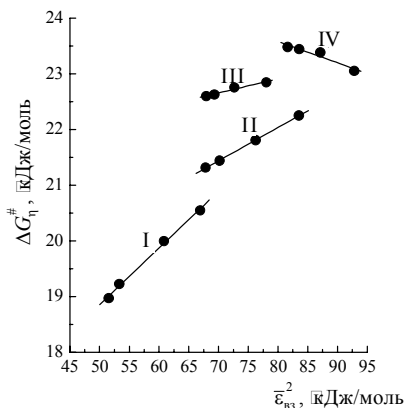


Рис. 1.14. Взаимосвязь между свободной энергией активации вязкого течения ( $\Delta G_{\eta}^{\#}$ ) и энергией связи: I, II, III, IV — системы ЭГ-ε-КЛ, ДЭГ-ε-КЛ, ТЭГ-ε-КЛ, тетраЭГ-ε-КЛ соответственно

где  $b$  и  $d$  — постоянные. Для системы ЭГ-ε-КЛ, ДЭГ-ε-КЛ, ТЭГ-ε-КЛ коэффициент  $d \geq 0$ , а для системы тетраЭГ-ε-КЛ  $d < 0$ .

При этом величина  $\bar{\epsilon}_{вз}$  характеризует взаимодействие только в поверхностном слое жидкой фазы и не фиксирует изменений, происходящих в структуре ближней упорядоченности в объеме жидких сред [127, 128].

На основе кинематической вязкости растворов и свободной энергии Гиббса активации вязкого течения можно рассчитать среднюю степень ассоциации экстрагентов по формулам [118]:

где  $N_A$  — число Авогадро;  $h$  — постоянная Планка;  $M_1, M_2, \bar{x}_1, \bar{x}_2$  — молекулярные массы и молярные доли компонентов экстрагента.

На рис. 1.15 представлены концентрационные зависимости средней степени ассоциации исследуемых систем  $f$ . Анализ их показывает, что в области малых концентраций N-МП вызывает снижение степени ассоциации, ТМС резко повышает ассоциацию молекул, а ДМСО практически не влияет на этот показатель.

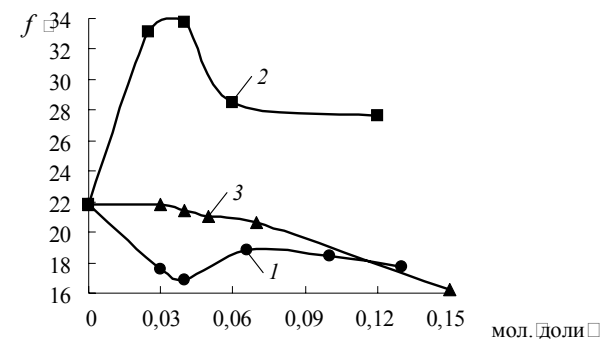


Рис. 1.15. Средняя степень ассоциации бинарных систем на основе триэтиленгликоля в зависимости от содержания протонной полярной добавки: 1 — ТЭГ-Н-МП; 2 — ТЭГ-ТМС; 3 — ТЭГ-ДМСО

На рис. 1.16 представлены концентрационные зависимости удельной энтальпии активации вязкого течения (энтальпии активации вязкого течения, приходящейся на одну структурную единицу образующихся ассоциатов).

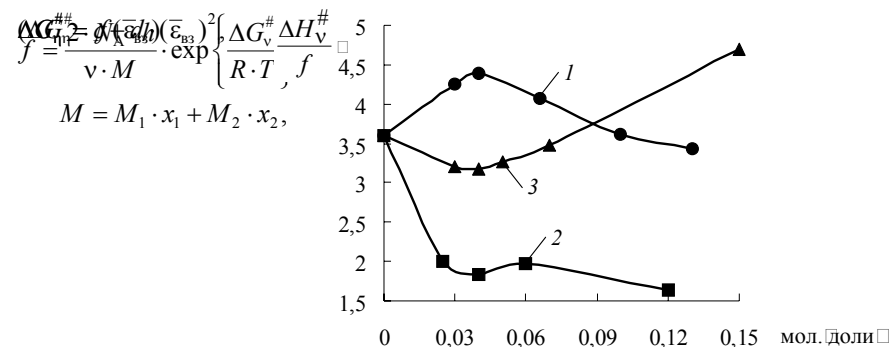


Рис. 1.16. Удельная энтальпия активации вязкого течения бинарных систем на основе триэтиленгликоля в зависимости от содержания протонной полярной добавки: 1 — ТЭГ-Н-МП; 2 — ТЭГ-ТМС; 3 — ТЭГ-ДМСО

При увеличении количества вводимой добавки (рис. 1.16) степень структурирования базового растворителя, оцениваемая величиной  $\Delta S_v^{\#}$ , начинает изменяться практически по правилу аддитивности, и при этом

наблюдается изменение порядка влияния на нее исследуемых добавок молярных апротонных растворителей.

Несмотря на то, что при введении ТМС в ТЭГ степень ассоциации резко возрастает (рис. 1.17), энергетическая характеристика образующихся структур хуже, т. е. жесткость их меньше. Такой же эффект, но в меньшей степени, проявляется для системы ТЭГ + ДМСО. А вот при добавлении N-МП средняя степень ассоциации уменьшается (рис. 1.17), но образующиеся ассоциаты, по-видимому, более устойчивы.

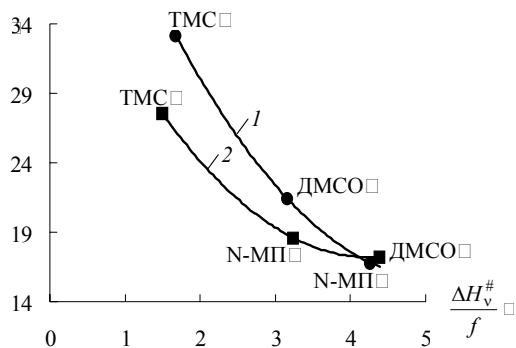


Рис. 1.17. Взаимосвязь между средней степенью ассоциации и удельной энтальпией активации вязкого течения бинарных систем на основе триэтиленгликоля при содержании полярной апротонной добавки: 1 — 4% мол.; 2 — 3% мол.

Согласно зависимостям, представленным на рис. 1.18, чем выше энергетическая составляющая, приходящаяся на структурную единицу ассоциата, тем меньше частиц включает ассоциат и больше величина  $f$  характеризующая степень (жесткость) структурирования. По-видимому, такое поведение систем может быть охарактеризовано посредством принципа Ле-Шателье: уменьшение удельной энергетической составляющей активации вязкого течения приводит к образованию крупных, но менее прочных ассоциатов (комплексов). Представленные результаты позволяют уточнить причину благоприятного сочетания селективных и растворяющих свойств системы ТЭГ + 15% ТМС, предложенной А. А. Гайле с сотрудниками для экстракции моноциклических ароматических углеводородов из катализатор риформинга [21]. Это —

образование более «рыхлой» структуры жидкой фазы при высокой степени агрегации молекул системы. В результате активные центры растворителя становятся более доступными ароматическим углеводородам.

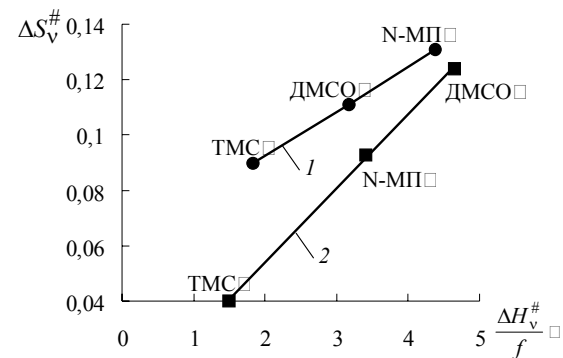


Рис. 1.18. Взаимосвязь между эффективной энтропией и удельной энтальпией активации вязкого течения бинарных систем на основе триэтиленгликоля при содержании полярной апротонной добавки: 1 — 4% мол.; 2 — 3% мол.

Таким образом, анализ данных, полученных для систем ТЭГ + апротонный растворитель и ТЭГ + этанол, показывает, что свойства бинарных жидких фаз зависят как от природы (размера, формы) отдельных молекул и образованных ими ассоциатов, так и от прочности межмолекулярных связей и соотношения прочности связей между молекулами внутри и вне ассоциатов (комплексов). Для характеристики средней степени жесткости (прочности) межмолекулярных связей экстрагента может быть использована величина  $f/f_0$  — удельная энтальпия вязкого течения.

## 1.2. Совершенствование процесса жидкостной экстракции на основе применения соэкстрагентов

Несмотря на многолетние исследования отечественных и зарубежных ученых по поиску новых высокоэффективных экстрагентов для процесса выделения ароматических углеводородов из катализатор риформинга, среднестиллятных фракций и очистки масляных фракций нефти, в первую очередь от полициклических ароматических углеводоро-

дов и смолистых веществ [21], перечень основных практикуемых в промышленной технологии разделяющих агентов продолжает оставаться весьма ограниченным. Это триэтиленгликоль и тетраметиленсульфон (сульфолан), применяемые для экстракции аренов, а также фенол и N-метилпирролидон, используемые в технологии получения базовых минеральных масел. Обусловлено это рядом причин: технологическими, экономическими и экологическими требованиями, которые предъявляются к экстрагенту; сложностью разработки, синтеза и освоения промышленного производства экстрагента с заданным набором функций; несовершенством теории растворов, которая позволила бы предсказывать составы растворителя, обладающего синергетическими свойствами; недостаточным вниманием к опыту других направлений химической отрасли по вопросам совершенствования технологических процессов и т. д.

По-видимому, при создании экстрагента с заданными свойствами и функциями и разработке эффективной технологии экстракционного разделения необходим системный подход [129]. Он должен опираться на систему фундаментальных физико-химических представлений о взаимосвязи между химической природой экстрагента, его структурой и свойствами, как было показано в подразделе 1.1. Кроме того, необходимо руководствоваться принципом минимальных материальных, капитальных, энергетических, трудовых затрат с учетом экологической безопасности разрабатываемой технологии [130].

Кроме того, разработка эффективного экстрагента фактически имеет много общего с решением задач полимерного материаловедения [131]: химической и физической модификацией полимеров, созданием материалов на основе смесей разнородных полимеров. Дело в том, что жидкофазные системы низкомолекулярных неэлектролитов, по сути, также представляют собой огромные «макромолекулы» [24]. Образуются они за счет специфических и неспецифических взаимодействий молекул. Несмотря на то, что данного рода взаимодействия намного слабее, чем химические связи между атомами в молекуле, они способны существенно влиять на свойства жидкой фазы. Физико-химический анализ бинарных жидких систем (состав экстрагент + добавка неэлектролита (соэкстрагент) показал (подраздел 1.1), что если ввести в экстрагент молекулы, отличающиеся по свойствам от молекул базовой жидкой фазы, то это может вызвать изменение строения и, как следствие, должно повлиять на свойства «макромолекулы», т. е. свойства жидкой системы. Однако для разработки критерия, позволяющего установить количественную взаимосвязь между структур-

ными особенностями и экстракционными характеристиками систем экстрагент + соэкстрагент, необходимо располагать данными, оценивающими экстракционные свойства систем в условиях, моделирующих и имитирующих промышленные технологии, и их взаимосвязь с параметрами, определяющими свойства разделяющего агента.

**1.2.1. Применение соэкстрагентов для интенсификации экстракции аренов из катализаторов риформинга.** Влияние соэкстрагентов на экстракцию моноциклических углеводородов из катализаторов риформинга промышленными экстрагентами (триэтиленгликолем и сульфоланом) оценивается в первую очередь на основе анализа результатов исследования фазового равновесия, разделения модельных и технических смесей углеводородов.

Физико-химические свойства экстрагентов, применяющихся в промышленности, и растворителей, исследуемых в качестве соэкстрагентов, представлены в табл. 1.12.

Таблица 1.12

Физико-химические свойства экстрагентов и соэкстрагентов

Экстрагент	$\rho_4^{20}$	$t_{кип}, ^\circ\text{C}$	$\sigma$ при $20^\circ\text{C}$ , мН/м	$\nu \cdot 10^3, \text{ м}^2/\text{с}$	$P^*$	$\Delta H_{исп}$ при $t_{кип}$ , кДж/моль	$\mu$
Триэтиленгликоль (ТЭГ)	1,125	278,3	45,6	38,8	83,5	71,42	2,99
Тетраметиленсульфон (ТМС)	1,288	283	103,6	9,82	100,1	46,86	4,7
N-метилпирролидон (N-МП)	1,033	204	42,6	1,86	71,3	52,67	4,1
Фенол	1,054 (41 $^\circ\text{C}$ )	181,8	—	4,05 (45 $^\circ\text{C}$ )	56,1	42,12	1,45
Диметилсульфоксид (ДМСО)	1,103	189	43,05	14,14	91,0	88,95	3,96
Тетрагидрофуруриловый спирт (ТГФС)	1,053	—	41,8	6,26	53,0	66,5	—
Этиленгликоль (ЭГ)	1,110	197,9	46,4	18,84	99,1	57,07	2,28
$\epsilon$ -Капролактан ( $\epsilon$ -КЛ)	1,071*	—	—	—	—	—	—
Этанол	0,789	78,3	23,9	1,59	—	42,3	1,69

\*

Хроматографическая полярность [26].  
 Считают [23], что основными достоинствами триэтиленгликоля являются: 1) высокая температура кипения; 2) высокая плотность; 3) достаточно высокая стабильность; 4) низкая температура кристаллизации; 5) малая коррозионная активность; 6) полная смешиваемость с водой и

7) высокие коэффициенты распределения ТЭГ при водной отмывке рафинатной фазы и экстракта.

Для тетраметилсульфона (ТМС) из вышеперечисленных свойств характерны 2); 3); а также низкая теплоемкость и наибольшая групповая селективность по сравнению с другими экстрагентами.

Недостатками ТЭГ являются низкая растворяющая способность по отношению к аренам, невысокая групповая селективность, высокая селективность по молекулярным массам, высокая вязкость, высокая теплоемкость.

К недостаткам ТМС относятся: меньшие коэффициенты распределения экстрагента при водной отмывке его из рафинатной фазы и экстракта; необходимость вакуумной отгонки аренов из экстрактной фазы, высокая температура кипения, высокая вязкость [21].

Таким образом, из всех перечисленных недостатков ТЭГ и ТМС особое внимание привлекают вязкость и растворяющая способность. Однако известный прием — смешение с маловязкими растворителями, обладающими высокой растворяющей способностью, как правило, отрицательно влияет на селективность разделения [26, 71].

Как было показано ранее (подраздел 1.1), при введении в ТЭГ и ТМС малых добавок ряда неэлектролитов, обладающих высокой растворяющей способностью, низкой вязкостью в сочетании с высокой напряженностью молекулярного силового поля, высоким параметром взаимобмена, можно, с одной стороны, снизить среднюю степень ассоциации  $f$  и, соответственно, увеличить поверхность контакта растворяемого вещества с экстрагентом, с другой стороны, сохранить и в некоторых случаях повысить напряженность молекулярного поля экстрагента.

Данные по фазовому равновесию в тройных системах бензол — н-гексан — (экстрагент + соэкстрагент), результаты прямых опытов по экстракции подтверждают факт положительного влияния указанного сочетания на изменение структурных и энергетических характеристик экстрагента [132–137].

Например, как видно из рис. 1.19 (диаграмма бензол — н-гексан — ТЭГ + этанол), при использовании в качестве экстрагента ТЭГ изотерма растворимости имеет вид полосы. При смешении ТЭГ даже с 3% об. этанола бинадальная кривая превращается в кривую замкнутого типа и резко уменьшает гетерогенную область, что свидетельствует о повышении растворяющей способности экстрагента. Однако при содержании этанола в ТЭГ более 8, 10% об. (кривые 4, 5) опять наблюдается расширение гетерогенной области. Это свидетельствует о том, что растворяющая способность экстрагента ТЭГ + этанол, при содержании второго компо-

нента от 3 до 8%, не подчиняется закону аддитивности. Если исходить из индивидуальных свойств этанола, то добавление его в количестве 3–5% об. не может обеспечить такое возрастание растворяющей способности.

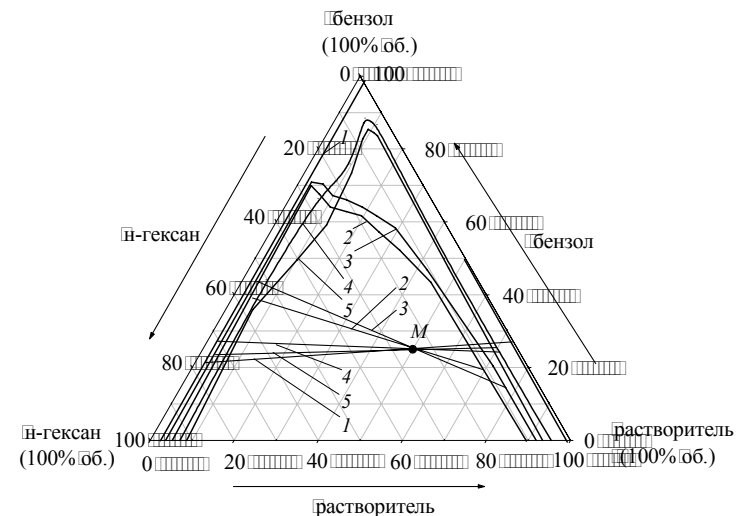


Рис. 1.19. Фазовые равновесия в системе бензол — н-гексан — смешанный растворитель (триэтиленгликоль — этанол) при 20°C: 1 — чистый триэтиленгликоль, 2, 3, 4, 5 — триэтиленгликоль с добавлением 3, 5, 8, 10% мас. этилового спирта

На рис. 1.20 приведены основные параметры, характеризующие изменение селективных и растворяющих свойств системы ТЭГ — этанол в зависимости от содержания соэкстрагента для сырьевой почки М состава: 25% бензола; 25% н-гексана; 50% экстрагента. Как видно, малые добавки этанола в ТЭГ (до 8%) существенно улучшают показатели экстракции.

Эффективность процесса экстракции во многом определяется полнотой регенерации растворителя. Согласно справочным данным [138], ароматические и неароматические углеводороды с водой и этанолом образуют тройные азеотропы, температуры кипения которых на 5° (и более) ниже, чем температуры кипения азеотропов этих же углеводородов с водой. Поэтому в промышленных условиях в процессе выделения углеводородов из экстрактного раствора в камере однократного испаре-



ния ректификационной колонны практически весь этанол и вода будут выделяться с верхним погоном, а после охлаждения и конденсации — отделяться от углеводородного слоя и возвращаться в процесс.

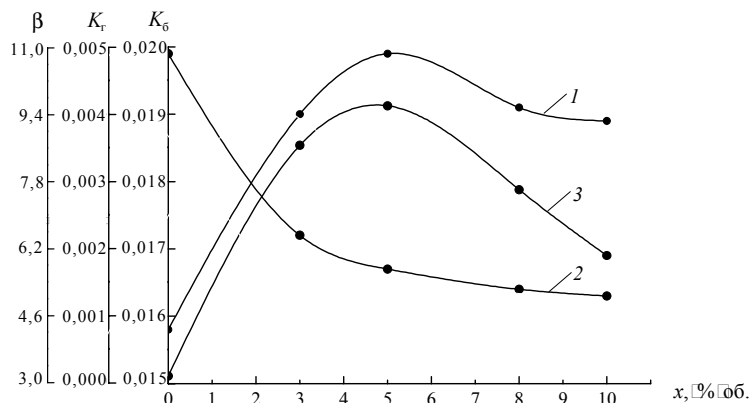


Рис. П. 20. Зависимость коэффициентов распределения бензола ( $K_b$ ), Гексана ( $K_t$ ), селективности разделения ( $\beta$ ) от содержания этанола в экстрагенте ( $x$ ): 1 —  $K_b$ ; 2 —  $K_t$ ; 3 —  $\beta$

В табл. П. 13 приведены результаты экстракции ароматических углеводородов из катализаторов риформинга триэтиленгликолем, содержащим добавки апротонных растворителей.

Как видно из данных табл. П. 13, введение малых добавок апротонных растворителей обеспечивает повышение растворяющей способности экстрагента (выход экстракта и степень извлечения увеличиваются) и избирательности разделения.

Таблица П. 13

**Результаты семиступенчатой экстракции ароматических углеводородов из катализаторов риформинга**

Состав растворителя*	Содержание аренов, % мас.		Выход экстракта, % мас.	Степень извлечения аренов, % мас.	Коэффициент избирательности
	в сырье	в экстракте			
100% ТЭГ	57,0	90,9	48,5	77,3	29,8
95% ТЭГ + 5% ДМСО	57,0	92,1	49,9	80,6	41,2
100% ТЭГ	55,5	90,0	47,2	76,5	27,4
95% ТЭГ + 5% ТМС	55,5	91,5	50,1	82,6	47,7

\* Растворитель содержит 5% мас. воды.

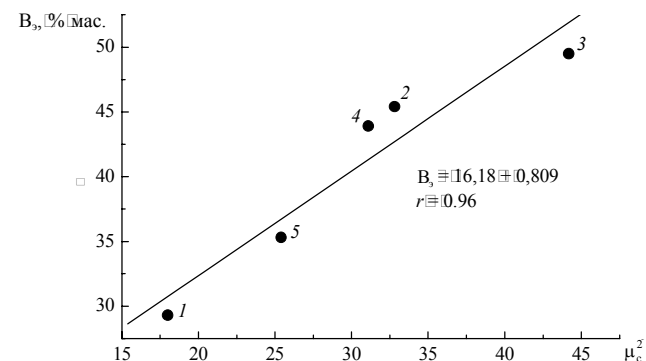


Рис. П. 21. Зависимость выхода экстракта ( $B_s$ ) от суммарного дипольного момента ( $\mu_c^2$ ): 1 — ТЭГ — ТЭГ; 2 — ДМСО — ДМСО; 3 — ТМС — ТМС; 4 — ТЭГ — ТМС; 5 — ТЭГ — ДМСО

Согласно данным рис. П. 21 [133], на эффективность протекания процесса экстракции, характеризуемую выходом экстракта, положительно влияет напряженность молекулярного силового поля растворителя, оцениваемого величиной суммарного дипольного момента

$$\mu_c^2 = \mu_{ТЭГ}^2 + \mu_{ДМСО}^2$$

Это согласуется с результатами исследований, приведенными в подразделе П. 1.

**1.2.2. Применение соэкстрагентов при селективной очистке масляных дистиллятов нефти фенолом и N-метилпирролидоном.** Смазочные масла — это в основном смесь минеральных (базовых) масел, т. е. высококипящих вязких фракций нефти, очищенных от нежелательных примесей, соответствующими присадками, улучшающими их эксплуатационные свойства [139–141].

Длительное время улучшение качества смазочных масел достигалось за счет применения высокоиндексных присадок. Сейчас в большей мере уделяется внимание улучшению качества базовых масел и прежде всего его вязкостно-температурных свойств [141]. Как правило, производство высокоиндексных базовых масел из нефтяного сырья сводится к получению концентрата масляных углеводородов улучшенного группового химического состава. Наиболее ценными группами масла по вязкостно-температурным свойствам являются изопарафиновые углеводороды с длинными разветвленными цепями и алкилированные нафтеновые и нафтенно-ароматические углеводороды с длинными мало-

разветвленными цепями, которые являются носителями вязкости и одновременно высокого индекса вязкости.

Получение качественных базовых масел – сложное производство, включающее ряд последовательно проводимых процессов: вакуумную разгонку мазута, деасфальтизацию, селективную очистку, гидроочистку, депарафинизацию, контактную очистку. Указанные стадии процесса могут использоваться в различной последовательности, дополняться такими процессами, как гидрогенизация, или не включать контактную очистку [139]. При этом выбор схемы производства минеральных масел зависит от типа вырабатываемого масла (дистиллятные, остаточные или те и другие), получаемых продуктов (получение базовых масел или компонентов базовых масел), состава сырья. Однако в большинстве вариантов технологических схем предусматривается очистка масляных фракций методом жидкостной экстракции с применением селективных растворителей. Считают [141], что современные высокоиндексные масла являются не только продукцией современных «высоких» технологий (изокрекинг, изорифоринг), но и дают огромные прибыли тем производителям, которые развивают производство масел путем совершенствования традиционных технологий и повышения качества базовой основы. Поэтому от эффективности проведения стадии селективной очистки во многом зависят свойства получаемых масел-компонентов.

В настоящее время основными селективными растворителями селективной очистки являются традиционный фенол и широко внедряемый N-метилпирролидон. Однако основные недостатки, присущие фенольной очистке (низкая избирательность) и процессам очистки масел с применением N-метилпирролидона (значительная зависимость эффективности очистки от природы перерабатываемого сырья [142–144]), обуславливают необходимость изыскания доступных как с технологической, так и экономической точек зрения способов, устраняющих указанные недостатки.

Согласно представленным ранее данным о полярности, напряженности молекулярного силового поля растворителей, благоприятное влияние на структуру фенола могут оказать N-метилпирролидон, тетраметиленсульфон, диметилсульфоксид, этиленгликоль, ε-капролактан; на структуру N-метилпирролидона – тетраметиленсульфон, этанол, диметилсульфоксид. Поэтому представляет интерес рассмотреть, как полученные результаты согласуются с экстракционными свойствами систем фенол (или N-метилпирролидон) – соэкстрагент.

Для оценки экстракционных свойств селективных растворителей на основе промышленных экстрагентов, как правило, используют резуль-

таты серии одноступенчатых и многоступенчатых экстракций дистиллятного или остаточного сырья. При этом условия и методика селективной очистки должны имитировать промышленный процесс [145, 146]. Получаемые очищенное масло (рафинат) и концентрат нежелательных компонентов – полициклических ароматических углеводородов и смолистых соединений (экстракт) подвергают анализу для определения таких показателей процесса экстракции, как селективность растворителя, глубина очистки, качество получаемого рафината.

Наиболее широко для оценки селективности растворителя используют разность показателей плотности, индекса вязкости или показателей преломления при определенной температуре экстракта и рафината [145, 146].

Глубина процесса очистки характеризуется величиной любой физико-химической характеристикой рафината, поскольку чем глубже прошла очистка, тем сильнее изменяются его физико-химические свойства. Рафинаты имеют лучший цвет, более низкие плотности, вязкость, показатель преломления, коксуемость, более высокую температуру застывания и содержат меньше сернистых соединений.

Однако наиболее важной характеристикой масел является кинематическая вязкость  $\nu$ . Для легких масляных дистиллятов ее определяют при 50 °С, для дистиллятов средней вязкости – при 50 и 100 °С, согласно

Показатель	ГОСТ 33-82. Степень зачистки масел и вязкости от температуры					
	N-МП	Фенол	МТ	МТК	МТКО	МТКО <sup>50/100</sup>
Выход рафината, % мас.	76,4	76,4	75,0	76,87	76,8	76,8
Селективность $S = n_{D(экстракта)}^{50} - n_{D(раф)}^{50}$	0,0682	0,0567	0,0603	0,0580	0,0580	0,0647
Плотность рафината при 50 °С, кг/м <sup>3</sup>	–	879,1	874,4	871,4	879,8	870,1
$\nu^{50}/\nu^{100}$	1,85	1,98	1,90	1,92	1,87	1,84

Показатели селективной очистки масел (сырье – III масляный погон с установки АВТ ОАО «Нафтан», кратность растворитель : сырье = 2 : 1, температура 60 °С)

Таблица 1.14

\* Растворитель содержит 5% воды.

Из приведенных в табл. П. 14 данных следует, что при введении в фенол 5% мас. второго растворителя можно достигнуть улучшения качества рафината при одновременном увеличении его выхода.

Основными характеристиками экстракционного процесса являются выход рафината и селективность разделения. Чем выше эти показатели, тем эффективнее проходит процесс.

Согласно данным, представленным на рис. П. 22 [147], между параметром  $BS$ , рассчитываемым по уравнению

$$BS = V_{\text{раф}} \cdot S,$$

где  $V_{\text{раф}}$  – выход рафината, % мас.;  $S$  – селективность, и дипольным моментом системы экстрагент – соэкстрагент, который, согласно [77], в идеальном случае будет равен  $\mu_c^2 = \mu_{\text{экстрагент}}^2 + \mu_{\text{соэкстрагент}}^2$ , существует линейная зависимость. Согласно этой зависимости, системы фенол – N-МП, фенол – ДМСО, фенол – ТМС обеспечивают лучшую очистку масляной фракции, чем известные растворители фенол и фенол – ЭГ. Наиболее эффективно на экстракцию фенолом влияет ТМС.

$BS$

$\mu_c^2$

Рис. П. 22. Зависимость параметра  $BS$  от дипольного момента системы  $\mu_c^2$  (сырье – Ш масляный погон с установки АВТ):  
1 – фенол – фенол; 2 – фенол – ЭГ; 3 – фенол – ДМСО;  
4 – фенол – N-МП; 5 – N-МП – N-МП; 6 – фенол – ТМС

Для уточнения оптимального количества вводимого соэкстрагента в табл. П. 15 представлены результаты одноступенчатой экстракции, где варьировалось количество вводимого ТМС.

Таблица П. 15

Показатели экстракции (сырье – вакуумный дистиллят VD-1 с ОАО «Нафтан», кратность растворитель : сырье = 2 : 1, температура 60°C)

\* Растворитель содержит 5% мас. воды.

Как видно из табл. П. 15, лучшие показатели рафината и наибольший его выход наблюдаются для системы фенол + 5% ТМС.

В табл. П. 16 представлены результаты многоступенчатой очистки масляной фракции экстрагентом состава фенол + 5% ТМС, которые подтверждают сделанные ранее выводы о положительном влиянии ТМС на структуру и соответственно свойства фенола.

Таблица П. 16

Результаты трехступенчатой экстракции (сырье – VD-1, кратность растворитель : сырье = 2 : 1, температура экстракции 60°C)

Растворитель*	Выход рафината, % мас.	Показатель селективности $S$	Показатель вязкости при 50°C $\nu^{50}/\nu^{70}$	Плотность рафината при 50°C, кг/м <sup>3</sup>
Фенол	46,60	0,173	1,7634	846,38
Фенол + 5% ТМС	91,7	0,247	1,78	854,0
Фенол + 10% ТМС	91,7	0,241	1,809	852,7
Селективность $S$			7,35	7,36
Выход депарафинированного масла (рафинат), % мас.			1,77	1,76
Вязкость депарафинированного рафината, $\nu \cdot 10^6$ м <sup>2</sup> /с			0,0310	0,0330
при 50°C	13			14,17
при 70°C	23			33,74
$\nu^{50}/\nu^{70}$ для депарафинированного рафината			1,84	1,77

\* Растворитель содержит 5% мас. воды.

Значительный интерес представляет возможность применения на различных установках одного и того же производства одного селективного растворителя [115] и использования вместо фенола менее токсичных веществ. В табл. П. 17 представлены результаты селективной очистки промышленных масляных фракций нефти растворителями состава гликоль (этиленгликоль, диэтиленгликоль, триэтиленгликоль, тетраэтиленгликоль) – ε-капролактан. Гликоли широко используются для экстрак-

ции ароматических углеводородов из катализаторов риформинга, а  $\epsilon$ -капролактамы растворяется практически во всех растворителях [148].

Таблица П.17

Результаты одноступенчатой экстракции  
(сырье – масляный дистиллят 300–400°C;  
 $n_D^{50} = 1,4793$ ;  $\mu = 0,871$ ;  $m^2/c = 41,47$ ;

кратность растворитель : сырье = 2 : 1, температура экстракции 50°C)

Состав экстрагента*, % Мас.	$V_{\text{раф}}$ , % Мас.	$n_D^{50}$		S	ИЭ	ИИ
		рафината	экстракта			
Фенол	79,56	1,4760	1,5411	0,0651	5984	1,0441
90% ЭГ + 10% $\epsilon$ -КЛ	88,97	1,4786	1,5756	0,0970	8315	1,0656
70% ЭГ + 30% $\epsilon$ -КЛ	88,19	1,4785	1,5699	0,0914	8203	1,0618
50% ЭГ + 50% $\epsilon$ -КЛ	87,89	1,4784	1,5677	0,0892	8138	1,0603
30% ЭГ + 70% $\epsilon$ -КЛ	87,68	1,4784	1,5668	0,0884	8044	1,0598
90% ДЭГ + 10% $\epsilon$ -КЛ	88,47	1,4785	1,5722	0,0937	8192	1,0634
70% ДЭГ + 30% $\epsilon$ -КЛ	87,93	1,4784	1,5687	0,0903	8067	1,0617
50% ДЭГ + 50% $\epsilon$ -КЛ	87,62	1,4782	1,5668	0,0884	7965	1,0598
30% ДЭГ + 70% $\epsilon$ -КЛ	87,53	1,4783	1,5665	0,0882	7957	1,0597
90% ТЭГ + 10% $\epsilon$ -КЛ	88,25	1,4785	1,5704	0,0919	8171	1,0622
70% ТЭГ + 30% $\epsilon$ -КЛ	87,89	1,4784	1,5684	0,0900	8063	1,0609
50% ТЭГ + 50% $\epsilon$ -КЛ	87,49	1,4784	1,5659	0,0875	7954	1,0592
30% ТЭГ + 70% $\epsilon$ -КЛ	87,46	1,4783	1,5660	0,0877	7951	1,0593
90% тетраЭГ + 10% $\epsilon$ -КЛ	88,12	1,4784	1,5694	0,0909	8084	1,0615
70% тетраЭГ + 30% $\epsilon$ -КЛ	87,67	1,4784	1,5668	0,0884	8043	1,0598
50% тетраЭГ + 50% $\epsilon$ -КЛ	87,44	1,4783	1,5659	0,0876	7949	1,0592

\* Экстрагент содержит 5% мас. воды.

Как известно [149], в смесях углеводородов показатель преломления подчиняется принципу аддитивности и его можно использовать для количественного определения отдельных групп углеводородов в смеси. Для углеводородов основных рядов наибольшие показатели преломления имеют арены, затем идут нафтенy, алкены и алканы. По-видимому, сопоставительный анализ величин показателей преломления для экстрактов и рафинатов, полученных из одной и той же нефтяной фракции, косвенно отражает в них содержание ароматических структур. Поэтому для оценки способности экстрагента избирательно извлекать низкоиндексные компоненты масел предлагаем использовать индекс избирательности (ИИ):

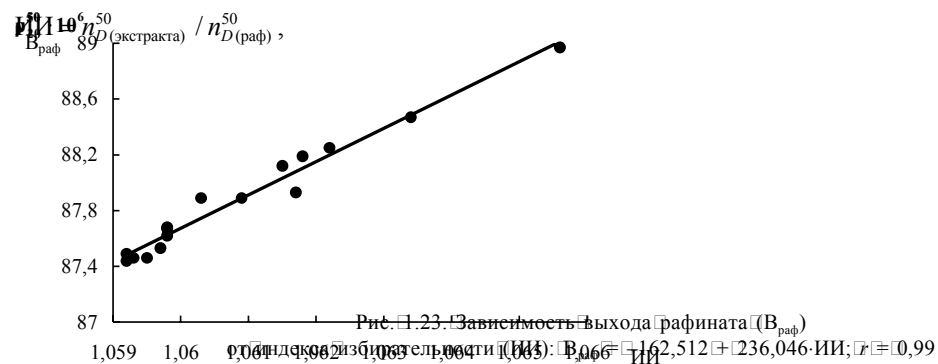
где  $n_D^{50}$  (экстракта) и  $n_D^{50}$  (раф) – показатели преломления экстракта и рафината.

При выборе оптимального экстрагента авторами работы предлагается использовать индекс экстракции (ИЭ), рассчитываемый на основании экспериментальных данных по следующей формуле [150]:

$$\text{ИЭ} = V_{\text{раф}} / (n_D^{50}(\text{сырья}) - n_D^{50}(\text{раф})).$$

Согласно данным табл. П.17, системы гликоль + 10%  $\epsilon$ -КЛ позволяют в сравнении с промышленным вариантом (экстрагент – фенол) увеличить отбор рафината примерно на 8%. При этом селективность разделения также возрастает примерно в 1,3–1,5 раза. Растворяющая способность системы гликоль + 10%  $\epsilon$ -КЛ выше, чем фенола [151, 152].

Зависимость между индексом избирательности и выходом рафината ( $V_{\text{раф}}$ ) носит линейный характер (рис. П.23). Это позволяет на основе выхода рафината оценить способность экстрагента избирательно извлекать низкоиндексные компоненты масел.



Согласно рис. П.24, индекс экстракции (ИЭ) зависит от энергии межмолекулярного взаимодействия в поверхностном слое растворителя, оцениваемой величиной  $\epsilon_{\text{вз}}$  [115]. По-видимому, это является подтверждением того, что, чем существеннее отличается взаимодействие в системе экстрагент – экстрагент от взаимодействий экстрагента с экстрагируемым веществом, тем менее эффективно проходит экстракция.

Результаты трехступенчатой очистки масляного дистиллята при 50°C  
(кратность растворитель : сырье = 2 : 1; сырье – фракция 350–420°C)

Рис. П.24. Зависимость индекса экстракции (ИЭ) от ИЭ  
 $IЭ = 7,036 \cdot 10^3 + 7,856 \cdot 10^3 \cdot IЭ$   $R^2 = 0,925$

Анализ данных, приведенных в табл. П.18, показывает, что оптимальные результаты очистки масляного дистиллята могут быть получены при использовании экстрагента, содержащего 90% мас. ТЭГ и 10% мас. ε-капролактама, при этом кратность экстрагента к сырью, по-видимому, не должна превышать 2,5 [115].

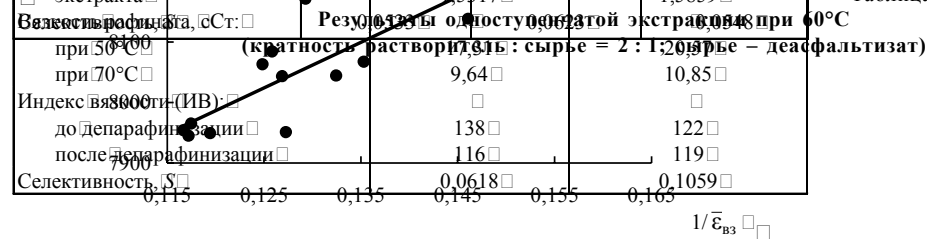
Как видно из табл. П.19, при использовании для очистки масляного дистиллята бинарного растворителя ТЭГ + ε-КЛ, в сравнении с результатами очистки промышленным экстрагентом, выход рафината возрастает более чем на 20%, увеличивается показатель преломления экстракта,

Таблица П.18

Результаты одноступенчатой экстракции  
(сырье – фракция 350–420°C;  $n_D^{50} = 1,4940$ ;  $n_D^{70} = 0,899$ ;  
 $v^{50} = 22,16$ ;  $v^{100} = 11,15$ ; кратность растворитель : сырье = 2 : 1)

Показатель	Состав индекса вязкости по ГОСТ 25371-81		Состав индекса вязкости по ГОСТ 25371-81		Среднее значение ИВ	Селективность, S
	90% ТЭГ + 10% ε-КЛ	90% ТЭГ + 10% ε-КЛ	90% ТЭГ + 10% ε-КЛ	90% ТЭГ + 10% ε-КЛ		
Выход рафината, % мас.	72,50	1,4806	72,50	1,4806	1,4806	0,0509
Показатель преломления, n <sub>D</sub> <sup>50</sup>	1,4910	1,4910	1,4910	1,4910	1,4910	0,0581
Показатель преломления, n <sub>D</sub> <sup>70</sup>	0,9001	0,9001	0,9001	0,9001	0,9001	0,0568
Вязкость рафината, сСт:						
при 50°C	1,64	1,5517	1,64	1,5517	1,5517	0,0539
при 70°C	9,64	10,85	9,64	10,85	10,85	
Индекс вязкости (ИВ):						
до депарафинации	138	122	138	122	122	
после депарафинизации	116	119	116	119	119	
Селективность, S	0,0618	0,1059	0,0618	0,1059	0,1059	

Таблица П.20



\* Растворитель содержит 5% мас. воды.  
\*\* Данный параметр представляет среднее значение ИВ, который определяется тремя способами:  
1) расчет на ЭВМ по ГОСТ 25371-81;  
2) расчет по номограмме Е. Г. Семенидо [115];  
3) расчет по номограмме Г. В. Виноградова [115].

В табл. П.19 представлены результаты трехступенчатой очистки масляных дистиллятов промышленным экстрагентом фенолом + 5% воды и новым бинарным экстрагентом (90% ТЭГ + 10% ε-КЛ) + 5% воды.

Как видно, малые добавки апротонных растворителей позволяют улучшить селективные и растворяющие свойства N-метилпирролидона.

Исследуемые системы экстрагентов (фенол + соэкстрагент, N-МП + соэкстрагент) хорошо растворяются в воде. Поэтому во избежание разложения, «замасливания» растворителя при очистке масляного сырья регенерацию экстрагента в некоторых случаях можно осуществлять экстракцией водой. Например, согласно [155, 156], регенерация N-МП экстракцией водой из рафинатных и экстрактных растворов позволяет снизить не только потери растворителя, но и энергозатраты на процесс.

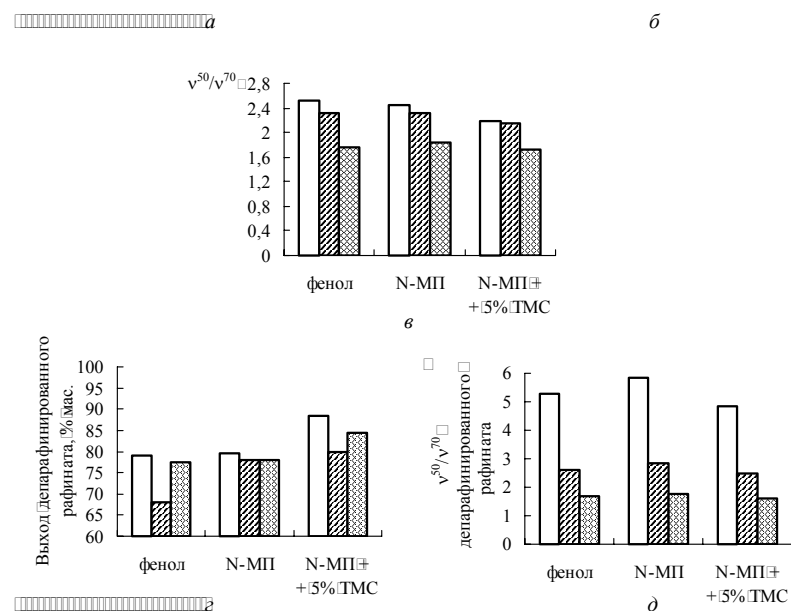


Рис. 1.25. Влияние природы сырья на результаты селективной очистки масляных фракций:  
 □ — вакуумный дистиллят VD-2; ▨ — вакуумный дистиллят VD-4;  
 ▩ — деасфальтизат

Представляло интерес исследовать, как влияет природа перерабатываемого сырья на результаты селективной очистки. На рис. 1.25 приведены основные характеристики трехступенчатой очистки вакуумных дистиллятов различной вязкости и деасфальтизата фенолом, N-метилпирролидоном и N-метилпирролидоном, содержащим 5% мас. тетраметилсульфона. Согласно представленным гистограммам, независимо от природы сырья N-метилпирролидоном, содержащий соэкстрагент, обладает лучшими экстракционными свойствами, чем промышленные экстрагенты фенол и N-метилпирролидон.

Таким образом, совокупность результатов физико-химических, газохроматографических, корреляционных методов исследований наряду с данными прямых опытов по экстракции показывают, что использование правильно выбранных соэкстрагентов может существенно улучшить показатели жидкостной экстракции, как при выделении моноциклических ароматических углеводородов из технических смесей углеводородов, получаемых в процессе переработки нефтепродуктов, так и при очистке масляных фракций нефти от низкоиндексных компонентов.

## ЛИТЕРАТУРА

- 
1. Эволюция, цели и задачи химической технологии // Теория химической технологии. © 2003. © Т. 37, № 5. © С. 451–459.  
 2. П., Ефременко Т. П., Адельсон С. В. Влияние ароматических на каталитический пиролиз n-гексадекана // Ароматическая химия и нефтехимия. © 1983. © № 2. © С. 22–25.  
 3. Варфоломеев Д. Ф., Сюняев З. И., Плаголева О. Ф., Саль Т. П. Новый метод интенсификации процесса перегонки нефтяных остатков // Нефтепереработка и нефтехимия. © 1981. © № 10. © С. 7–9.  
 4. Белов Н. Н., Колесников И. М., Оношко С. Д. Активирование промышленных катализаторов крекинга металлоорганическими соединениями // Нефтепереработка и нефтехимия. © 1990. © № 11. © С. 20–21.  
 5. Кулиев Р. Ш., Велиев И. К., Кулиева С. Р. Добавки-модификаторы в процессе депарафинизации // Химия и технология топлив и масел. © 2003. © № 6. © С. 11–13.  
 6. Сайдахмедов Ш. И., Плаголева О. Ф., Сюняева Л. А. Интенсификация процессов вакуумной перегонки мазута с помощью ароматических добавок // Нефтепереработка и нефтехимия. © 1982. © № 7. © С. 5–7.

7. Грудников И. Б. Производство нефтяных битумов. М.: Химия, 1983. 192 с.
8. Сомов В. Е., Садчиков И. А., Шершун В. П., Кореляков Л. В. Стратегические приоритеты российских нефтеперерабатывающих предприятий. М.: ЦНИИТЭНефтехим, 2002. 292 с.
9. Сулимов А. Д. Производство ароматических углеводородов из нефтяного сырья. М.: Химия, 1975. 303 с.
10. Гайле А. А., Залищевский П. Д. N-Метилпирролидон: получение, свойства и применение в качестве селективного растворителя. СПб.: Химиздат, 2005. 704 с.
11. Школьников В. М., Колесник И. О. Совершенствование процессов селективной очистки масляного сырья на основе применения новых растворителей. М.: ЦНИИТЭНефтехим, 1986. 71 с.
12. Грушова Е. И. Химическая технология мономеров в производстве органических продуктов. Минск: БГТУ, 2003. 275 с.
13. Николаев В. П., Стрелко В. В. Гемосорбция на активных углях. Киев: Наукова думка, 1979. 288 с.
14. Сорбционные методы детоксикации и иммунокоррекции в медицине: Тез. докл. Всесоюз. конф. Харьков, 1982. 348 с.
15. Адсорбция из растворов на поверхностях твердых тел: Пер. с англ. / Под ред. П. Парфита, К. Рочестера. М.: Мир, 1986. 488 с.
16. Желнин А. А. Теоретические основы и практика флотации калийных солей. Л.: Химия, 1973. 184 с.
17. Александрович Х. М. Основы применения реагентов при флотации калийных руд. Минск: Наука и техника, 1973. 295 с.
18. Физикохимия селективной флотации калийных солей. Минск: Наука и техника, 1983. 272 с.
19. Соколов В. З., Харлампович П. Д. Производство и использование ароматических углеводородов. М.: Химия, 1980. 336 с.
20. Разделение углеводородов с использованием селективных растворителей // П.-И. Биттрих, А. А. Гайле, Д. Лемпе и др. Л.: Химия, 1987. 192 с.
21. Гайле А. А., Сомов В. В., Варшавский О. М., Семенов Л. В. Сульфолан: свойства и применение в качестве селективного растворителя. СПб.: Химиздат, 1998. 144 с.
22. Экстракция и применение аренов среднестиллятных нефтяных фракций: Сб. пр. ООО «КИНЕФ» // Под ред. А. А. Гайле и В. Е. Сомова. СПб.: ИК Синтез, 1998. 139 с.
23. Гайле А. А., Сомов В. В., Варшавский О. М. Ароматические углеводороды. Выделение, применение, рынок: Справ. СПб.: Химиздат, 2000. 544 с.
24. Гайле А. А. Исследование селективности растворителей по отношению к углеводородным системам: Дис. соиск. уч. ст. канд. хим. наук. Л.: ЛТИ им. Ленсовета, 1975. 516 с.
25. Щербина Е. И. Межмолекулярные взаимодействия и закономерности селективного разделения углеводородных смесей бинарными растворителями: Дис. соиск. уч. ст. канд. техн. наук. Минск: БТИ им. С. М. Кирова, 1979. 435 с.
26. Грушова Е. И. Газохроматографическое исследование растворимости углеводородов в бинарных полярных растворителях: Дис. соиск. уч. ст. канд. хим. наук. Минск: БТИ им. С. М. Кирова, 1980. 211 с.
27. Щербина А. Э. Селективность разделения углеводородов бинарными растворителями: Дис. соиск. уч. ст. канд. хим. наук. Минск: БТИ им. С. М. Кирова, 1987. 378 с.
28. Альдерс Л. Жидкостная экстракция. М.: Изд-во иностран. лит., 1962. 262 с.
29. Зюлковский З. Жидкостная экстракция в химической промышленности. Л.: Ленинград. отд-ние Госхимиздата, 1963. 262 с.
30. Френсис А. Равновесие жидкость-жидкость // Пер. с англ. М.: Химия, 1969. 239 с.
31. Rock H. Distillation im Laboratorium. Extractive und azeotrope Destillation. Darmstadt: Verlag Theodor Steinkopf, 1960. 345 p.
32. Schubert H. Thermodynamische Grundlagen der Destillation und Extraktion. Bd 1. В.: Vab Deutscher der Wissenschaftler, 1972. 127 p.
33. Гайле А. А. Физико-химические основы процессов разделения углеводородов с использованием селективных растворителей. Л.: ЛТИ им. Ленсовета, 1978. 58 с.
34. Марусина Н. Б., Гайле А. А., Семенов Л. В. Межмолекулярные взаимодействия в системе триэтиленгликоль-сульфолан-ароматические углеводороды // Журн. приклад. химии. 1996. Т. 62, вып. 7. С. 1163–1169.
35. Луцкий А. Е., Преждо В. В., Дегтярева Л. И., Гордиенко В. П. Спектроскопия межмолекулярного полевого взаимодействия в растворах // Успехи химии. 1982. Т. 51, вып. 8. С. 1398–1423.
36. Теренин А. И. Флотация красителей и родственных органических соединений. М.; Л.: Изд-во АН СССР, 1947. 127 с.

37. Thompson H. W. // Spectrochim Acta. 1959. V. 14. P. 145.
38. Чулановский В. М. // Молекулярная спектроскопия: Сб. 1960. С. 3–7.
39. Пиршфельдер Дж., Кертисс Ч. Ф., Берд Р. Б. Молекулярная теория газов и жидкостей. М.: Изд-во иностран. лит., 1961. 560 с.
40. Thole B. T., van Duijn P. T. Theor Chim. Acta. 1980. V. 55. P. 307.
41. Hirschfelder J., Meath W. Intermolecular Forces. New York-London-Sydney: Interscience, 1967. P. 3.
42. Наканиси К. Инфракрасные спектры и строение органических соединений. М.: Мир, 1965. 216 с.
43. Смит А. Прикладная ИК-спектроскопия. М.: Мир, 1982. 328 с.
44. Райхардт К. Растворители и эффекты среды в органической химии. М.: Мир, 1991. 763 с.
45. Соломонов Б. Н., Антипин И. С., Горбачук В. В., Коновалов А. И. Исследование сольватационных эффектов в органических реакциях с применением данных по энтальпиям растворения // Докл. АН СССР. 1978. Т. 243, № 6. С. 1499–1502.
46. Соломонов Б. Н., Новиков В. Б., Коновалов А. И. Оценка энергии межмолекулярных взаимодействий с применением данных по энтальпиям растворения // Докл. АН СССР. 1980. Т. 255, № 5. С. 1181–1184.
47. Соломонов Б. Н. Термохимия сольватации органических соединений: Автореф. дис. ф.-д-ра хим. наук. Казань, 1986. 31 с.
48. Киселев В. Д., Вейсман Е. И., Заботина О. А. Энтальпийные составляющие процесса растворения органических соединений // Журн. общ. химии. 1983. Т. 53, № 2. С. 333–342.
49. Абрамзон А. А. Постоянство дисперсионных сил и ван-дер-ваальсово взаимодействие органических молекул // Журн. физ. химии. 1978. Т. 52, № 5. С. 1190–1194.
50. Физико-химическое применение газовой хроматографии. М.: Химия, 1973. 256 с.
51. Морачевский А. Г., Смирнова Н. А., Балашова И. М., Пукинский И. Б. Термодинамика разбавленных растворов неэлектролитов. Л.: Химия, 1982. 240 с.
52. Щербина А. Э., Грушова Е. И. Разделение сложных углеводородных смесей бинарными растворителями на основе тетраметилсульфона // Тез. докл. IV науч. конф. по аналит. химии Прибалтийских республик, Белорусской ССР. Таллинн, 1982. С. 304.
53. Рейнольдс В. В. Физическая химия нефтяных растворителей: Пер. с англ. Л.: Химия, 1967. 184 с.
54. Грушова Е. И., Тененбаум А. Э., Щербина Е. И. Исследование ассоциативного состояния полярных растворителей методом ГЖХ // Журн. физ. химии. 1979. Т. 52, № 6. С. 1546–1549.
55. Генкин А. Н., Богуславская Б. И., Бреслер Л. С., Немцов М. С. Об определении термодинамических функций взаимодействия вещества с полярными растворителями методом газожидкостной хроматографии // ДАН СССР. 1965. Т. 164, № 5. С. 1089–1092.
56. Вяхирев Д. А., Шушунова А. Ф. Руководство по газовой хроматографии. М.: Высш. шк., 1975. 304 с.
57. Вигдергауз М. С., Помазанов В. В. Хроматографическое изучение термодинамики сорбции веществ бинарными растворителями // Изв. АН СССР, Сер. хим. 1971. № 12. С. 2835–2837.
58. Kemula W., Buchowski H. Rownowagi podzialuw roztwarach rozcienczonych. Zależność współczynników podziału od ilościowego składu fazy // Roczniki Chem. 1955. Т. 29. S. 718–729.
59. Физико-химические свойства индивидуальных растворителей / Под ред. В. М. Гатевского. М.: Гостехиздат, 1960. 412 с.
60. Афанасьев Ю. А., Николаев А. В., Королева Т. И. Термохимия двойных систем. Системы ТБФ разбавитель // Радиохимия. 1966. Т. 8, № 6. С. 698–699.
61. Щербина А. Э., Грушова Е. И. Сольватирующая и комплексообразующая способность растворителей по отношению к углеводородным мономерам различной степени ненасыщенности // Тез. докл. VI Всесоюз. совещания по проблеме «Комплексы с переносом заряда и ион-радикальные соли». Черногловка, 1984. С. 226.
62. Щербина А. Э., Грушова Е. И. Газохроматографическое исследование энергетики π-комплексообразования в системах углеводороды-полярные растворители // Нефтехимия, 1984. Т. XXIV, № 1. С. 135–139.
63. Левина О. В., Иогансен А. В., Куркчи Г. А., Баева В. Н. Газохроматографическое исследование водородных связей SH...V и CH...V // Журн. физ. химии. 1978. Т. 52, № 1. С. 153–156.
64. Чулпанова Л. В., Яшин Я. И. Определение энергии водородной связи методом газожидкостной хроматографии // Журн. физ. химии. 1970. Т. 44, № 3. С. 773–774.
65. Соломонов Б. Н., Антипин И. С., Новиков В. Б., Коновалов А. И. Сольватация органических соединений в циклогексане. Новый метод оценки энтальпий парообразования веществ // Журн. общ. химии. 1982. Т. 52, № 12. С. 2081.



66. Щербина Е. И., Тененбаум А. Э., Грушова Е. И. Газохроматографическое исследование смешанных растворителей углеводородов // Нефтехимия. 1977. Т. 17, № 1. С. 169–173.
67. Везицкий А. М., Дякин Ф. В., Шевченко Е. В. Исследование бинарных жидких систем н-(м)-ксилол-диметилсульфоксид // Журн. орган. химии. 1978. № 1. С. 970–975.
68. Hilderbrand J. H., Scott R. L. The solubility of non-electrolytes. 3-rd ed. Dover, N. Y. 1964. P. 37.
69. Keller R. A., Snyder L. R. Relation between the solubility parameter and the liquid-solid solvent strength parameter // J. Chromat. Sci. 1971. V. 9, № 6. P. 346–349.
70. Грушова Е. И. Газохроматографические исследования термодинамических характеристик сольватации в системах углеводороды-бинарные растворители // Журн. физ. химии. 1989. № 6. С. 1678–1681.
71. Грушова Е. И., Щербина А. Э. Исследование термодинамики растворения углеводородов в бинарных растворителях состава глицоль-трибутилфосфат // Журн. общ. химии. 1994. Т. 64, вып. 4. С. 571–576.
72. Кондратов В. К., Харлампович П. Д. Изучение комплексообразования доноров с нитробензойными кислотами // Журн. физ. химии. 1982. Т. 56, № 9. С. 2203.
73. Ларионов В. В., Леготкина П. И., Александров Б. Б., Шкляев В. М. Хроматографическое изучение комплексообразования межмолекулярных водородных связей // Журн. физ. химии. 1985. Т. 59, № 11. С. 2751.
74. Соломонов В. Н., Горбачук В. В., Борисовец М. Д., Коновалов А. И. Деп. ОНИИТЭХим. Черкассы, 1982. № 1050ХП-Д82.
75. Voetter H., Koster W. Industrielle Erfahrungen und neue Möglichkeiten auf den Gebiete der Solven // Erdöl und Kohle. 1966. В. 19, № 4. S. 267–271.
76. Бродский А. И., Походенко В. Д., Куц В. С. Исследование ассоциации спиртов и фенолов методом ЯМР // Успехи химии. 1970. Т. 39, вып. 5. С. 733–772.
77. Шахпаронов М. И. Введение в молекулярную теорию растворов. М.: Госиздат технико-теорет. лит., 1956. 507 с.
78. Макаров-Землянский Я. Я. Донорная, координирующая и сольватирующая способность органических растворителей // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1982. Т. 25. С. 1236–1240.
79. Вийкна А. Х. Самоассоциация алифатических спиртов и ее влияние на экстракционную способность двухкомпонентных спиртосодержащих растворителей: Автореф. дис. п. канд. хим. наук. Таллинн: АН ЭССР, 1975. 32 с.
80. Фиалков Ю. Я., Боровиков А. Я. Влияние диэлектрической проницаемости на устойчивость донорно-акцепторных комплексов в растворе // Журн. общ. химии. 1978. Т. 48, № 2. С. 248–250.
81. Фиалков Ю. Я., Боровиков А. Я. Влияние растворителя на термодинамические характеристики комплексов йода // Журн. общ. химии. 1978. Т. 48, № 4. С. 250–253.
82. Боровиков А. Я., Фиалков Ю. Я. О моделях донорно-акцепторного взаимодействия в растворах // Укр. хим. журн. 1976. № 9. С. 916–919.
83. Гутман В. Химия координационных соединений в неводных растворах. М.: Мир, 1971. 220 с.
84. Крестов Г. А., Захаров А. П., Романов В. А. Характеристика донорно-акцепторной способности растворителей // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1976. Т. 19, вып. 8. С. 1276–1277.
85. Драго Р., Пурселя К. Ф. Ассоциация 2,6-дитретбутил-4-метилфенола с алифатическими спиртами // Физическая химия растворов: Сб. М.: Наука, 1972. С. 188–189.
86. Эндриус Л., Кифер Р. Молекулярные комплексы в органической химии. М.: Мир, 1967. 206 с.
87. Гурьянова Е. П., Гольдштейн И. П., Ромм И. П. Донорно-акцепторная связь. М.: Химия, 1973. 398 с.
88. Йогансен А. В., Куркчи П. А. Исследование водородных связей и комплексообразования в растворах методом газожидкостной хроматографии // Физико-химическое применение газовой хроматографии. М.: Химия, 1979. С. 122–186.
89. Смирнов Н. А. Молекулярные теории растворов. Л.: Химия, 1987. 336 с.
90. Фиалков Ю. Я., Житомирский А. Н., Тарасенко Ю. А. Физическая химия неводных растворов. Л.: Химия, 1973. 376 с.
91. Пиментел Д., Мак-Клеллан О. Водородная связь. М.: Мир, 1964. 459 с.
92. Семенченко В. К. Обобщенный момент // Изв. сектора физ.-хим. анализа. 1952. Т. 21. С. 22.
93. Шахпаронов М. И. Введение в современную теорию растворов. М.: Высш. шк., 1976. 295 с.
94. Луцкий А. Е. Межмолекулярное взаимодействие в жидкостях // Журн. физ. химии. 1975. Т. 49, № 11. С. 2756–2760.

95. Щербина Е. И., Тененбаум А. Э., Башун Т. В. Криоскопическое исследование смешанных экстрагентов // *Химия и хим. технология*: Сб. Минск: Выш. шк., 1976. Вып. 11. С. 33–40.
96. Грушова Е. И., Щербина А. Э., Щербина Е. И. Использование параметра Поршнейдера для оценки селективных и растворяющих свойств биекстрагентов состава гликоль-N-метилпирролидон // *Нефтехимия*. 1982. Т. 22, № 1. С. 141–143.
97. Соломонов Б. Н., Новиков В. Б., Соломонов А. Б. Уравнение для описания энтальпии неспецифической сольватации неэлектролитов // *Журн. физ. химии*. 2000. Т. 74, № 7. С. 1229–1235.
98. Соломонов Б. Н., Коновалов А. И. Новый подход к анализу энтальпий сольватации органических соединений неэлектролитов // *Журн. общ. химии*. 1985. Т. 55, вып. 11. С. 2529–2546.
99. Соломонов Б. Н., Коновалов А. И., Новиков В. Б., Ведерников А. Н. и др. Сольватация органических соединений. Молекулярная рефракция, дипольный момент и энтальпия сольватации // *Журн. общ. химии*. 1984. Т. 54, вып. 7. С. 1622–1632.
100. Новиков В. Б., Хайретдинова Д. Х., Соломонов А. Б., Соломонов Б. Н. Сопоставление рассчитанных и экспериментально определенных энтальпий сольватации в пропиленкарбонате и амилхлориде // *Проблемы сольватации и комплексообразования в растворах: Тез. докл. VIII Междунар. конф., Иваново, 8–11 окт. 2001 г. Иваново, 2001*. С. 226–227.
101. Fuchs R., Chambers E. J., Stephenson W. K. Solution Thermodynamics // *Can. J. Chem.* 1987. V. 85. P. 2624.
102. Sherman S. R., Suleiman D., Hait M. J. et al. Solvation // *J. Phys. Chem.* 1995. V. 99. P. 1239.
103. Kamlet M. J., Taft R. W. LSER Method // *J. Amer. Chem. Soc.* 1976. V. 98. P. 377.
104. Leshev S. M. Extraction, separation, isolation, purification and preconcentration of natural and synthetic hydrophobic organic substances // *Solvent Extraction*. Moscow, 1998. P. 367–375.
105. Лещев С. М., Новик Н. П. Влияние сольвофобного эффекта на экстракционное равновесие в системе жидкость-жидкость и жидкость-твердое тело // *Химия и технология экстракции*: Сб. М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2001. Т. 2. С. 200–211.
106. Лещев С. М., Рахманько Е. М. О количественном критерии прочности пространственной структуры растворителя // *Журн. структур. химии*. 1990. Т. 30, № 6. С. 136–138.
107. Лещев С. М., Новик Н. П., Синькевич А. В., Новик Т. П. Влияние сольвофобного эффекта на растворяющую и экстрагирующую способность жидкостей различной природы и полярности // *Современные проблемы химии и технологии экстракции*: Сб. М., 1999. Т. 1. С. 173–185.
108. Щербина А. Э., Щербина Е. И., Башун Т. В. Физико-химическое исследование бинарных растворителей гликоли-N-метилпирролидон // *Журн. физ. химии*. 1983. Т. 57, № 4. С. 946–949.
109. Башун Т. В. Физико-химическое исследование бинарных растворителей на основе диэтиленгликоля: Автореф. дис. к. х. н. Минск: БТИ им. С. М. Кирова, 1976. 24 с.
110. Corradini F., Franchini G., Marchetti A. and en. N,N-Dimethylformamide + 2-Methoxyethanol Binary Mixtures. Viscosity and Activation Energy of Viscous Flow at Various Temperatures // *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 1995. V. 68. P. 1867–1872.
111. Николайчук А. П., Подоленко В. А., Суров Ю. Н. Исследование межмолекулярного взаимодействия в системе N-метилформамид-тетрагидрофуран // *Журн. общ. химии*. 1976. Т. 48, вып. 12. С. 2764–2770.
112. Govindan K., Ravichandran G. Excess viscosity studies of certain alcohols in ethylmethylketone // *Ind. J. of Pure and Applied Physics*. 1994. V. 32. P. 852–854.
113. Фиалков Ю. Я., Чвирик О. В. Физико-химический анализ двойных жидких систем, образованных аминами // *Журн. общ. химии*. 1965. Т. 37, вып. 4. С. 754–758.
114. Грушова Е. И., Щербина А. Э., Кучук А. В. Термодинамические свойства двойных жидких систем состава гликоль-ε-капролактан // *Тр. БГТУ. Сер. Химия и хим. технология*. Минск: БГТУ, 1997. Вып. IV. С. 24–32.
115. Grushova E. I., Usevich A. I., Linchenko S. G. Prognostication of the extraction process based on results of physical and chemical investigations // *Solvent Extraction*. Moscow, 1998. P. 121–131.
116. Дакар П. М., Кораблева Е. Н. Энтропия активации вязкого течения и структурные особенности водных растворов неэлектролитов в области малых концентраций // *Журн. физ. химии*. 1998. Т. 72, № 4. С. 662–666.
117. Дакар П. М. Адиабатическая сжимаемость, вязкость и структурные особенности систем H<sub>2</sub>O-2-бутанол и H<sub>2</sub>O-2-бутанол-ацетон // *Журн. физ. химии*. 2001. Т. 75, № 4. С. 656–660.

118. Кийко С. М., Уржунцев В. В. Степень ассоциации бинарных водных растворов некоторых неэлектролитов // Журн. физ. химии. 2004. Т. 78, № 9. С. 1706–1708.
119. Гринева О. В., Кораблева Е. Ю. Использование мольной вязкости и энергии Гиббса при анализе вязкости молекулярных жидкостей и их бинарных растворов // Журн. физ. химии. 1998. Т. 72, № 4. С. 657–661.
120. Горелов Ю. Н., Бикулов А. З., Золотарев Н. А. Исследование влияния качества антирастворителя на процесс очистки масел фенолом // Изв. вузов. Нефть и газ. 1970. № 6. С. 58–62.
121. Щербина Е. И., Пименов Н. И., Башун Т. В., Щербина А. Э., Панин Н. А. Селективная очистка масляных дистиллятов смешанным растворителем фенол-этиленгликоль // Нефтепереработка и нефтехимия. 1982. № 2. С. 10–13.
122. Современные проблемы химии растворов // Т. А. Крестов, В. И. Виноградов, Ю. М. Кесслер и др. М.: Наука, 1986. 264 с.
123. Плесстон С., Лейдлер К., Эйринг П. Теория абсолютных скоростей реакций. М.: Изд-во иностран. лит., 1948. 583 с.
124. Пачулия З. В., Железняк Н. И., Душина П. Н., Бушуев В. П., Крестов Т. А. Исследование межчастичного взаимодействия в системе диметилформамид-ацетонитрил физико-механическими методами // Журн. физ. химии. 1983. Т. 57, № 4. С. 1523–1528.
125. Панченков П. М. Теория вязкости жидкостей. М.; Л.: Гостоптехиздат, 1947. 156 с.
126. Дутчак Я. И., Панченко М. Ф. О термодинамических свойствах растворов некоторых двойных жидких систем // Журн. общ. химии. 1974. Т. 44, вып. 4. С. 721–724.
127. Дутчак Я. И., Панченко М. Ф. Исследование физических свойств системы ацетамид-уксусная кислота // Журн. общ. химии. 1973. Т. 43, вып. 3. С. 479–481.
128. Панченко С. Ф. О физических свойствах растворов системы  $\text{CH}_3\text{COOH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{CH}_3)_2$  // Укр. хим. журн. 1968. Т. 34, № 8. С. 783–787.
129. Тимофеев В. С., Серафимов Л. А. Принципы технологии основного органического и нефтехимического синтеза. М.: Химия, 1992. 481 с.
130. Серафимов Л. А., Айнштейн В. П. // Высшее образование. 1995. № 2. С. 30.
131. Шершнева В. А., Юловская В. Д. Некоторые принципы химической и физической модификации полимеров и их значение для технологии // Рос. хим. журн. РХО им. Д. И. Менделеева. 1998. № 6. С. 126–129.
132. Кучук А. В., Щербина А. Э., Грушова Е. И. Равновесие жидкость-жидкость в системах на основе углеводов, триэтиленгликоля и спиртов  $\text{C}_2$  и  $\text{C}_4$  // Экстракция органических соединений: Кат. докл. III Междунар. конф. Воронеж, 2005. С. 55.
133. Grushova E. I., Kirillova M. V., Usevich A. I. Investigation of viscous flow characteristics of glycolic solutions of N-methylpyrrolidone // Proceedings of 5-th Liquid Matter Conference, Konstanz, 14–18 September 2002. Konstanz, 2002. P. 254.
134. Пат. 7229 РБ Кл. С 07 С 7/10. Способ экстракции ароматических углеводов // Е. И. Грушова, М. В. Курожко. № 20010605; Заявл. 1.01.2001; Опубл. 30.03.2003, Бюл. № 1.
135. Грушова Е. И. Совершенствование экстракции ароматических соединений риформинга с использованием соэкстрагентов // Экстракция органических соединений: Кат. докл. III Междунар. конф. Воронеж, 2005. С. 227.
136. Пат. 5496 РБ Кл. С 07 С 7/10. Способ экстракции ароматических углеводов // Е. И. Грушова, А. В. Кучук. № 20000361; Заявл. 17.04.2000; Опубл. 30.09.2003, Бюл. № 3.
137. Пат. 2202529 РФ Кл. С 07 С 7/10. Способ экстракции ароматических углеводов // Е. И. Грушова, А. В. Кучук. № 2001112431; Заявл. 4.05.2001; Опубл. 20.04.2003, Бюл. № 1.
138. Огородников С. К., Лестева Т. М., Коган В. Б. Азеотропные смеси: Справ. Л.: Химия, 1971. 848 с.
139. Черножуков Н. И. Технология переработки нефти и газа: В 3 ч. Очистка нефтепродуктов и производство специальных продуктов. М.: Химия, 1967. 360 с.
140. Шибряев С. Б., Фукс И. П., Киташов Ю. Н. Пластические смазки на смесях нефтяных и синтетических масел // Переработка нефти и газа: Тем. обзор. М.: ЦНИИТЭНефтехим, 1991. Вып. 4. 73 с.
141. Проблема совершенствования технологии производства и улучшения качества нефтяных масел // Под ред. Е. Н. Заяшника. М.: Нефть и газ, 1996. 71 с.
142. Октябрьский Ф. В. и др. Очистка масел N-метилпирролидоном // Нефтепереработка и нефтехимия. М.: ЦНИИТЭНефтехим 1989. Вып. 12. С. 11–14.
143. Колесник И. О., Октябрьский Ф. В. Меры по защите N-метилпирролидона от окисления в процессе эксплуатации // Нефтепереработка и нефтехимия. М.: ЦНИИТЭНефтехим, 1991. Вып. 11. С. 22–23.

144. Иванов А. В., Лазарев Н. П., Яушев П. П. N-метилпирролидон вместо фенола при очистке масляного сырья // Химия и технология топлив и масел. 2000. № 5. С. 44–45.

145. Гольдберг Д. Ю. Контроль производства масел и парафинов. М.: Химия, 1964. 246 с.

146. Зюлковский З. В. Жидкостная экстракция в химической промышленности. Л.: Химия, 1963. 210 с.

147. Грушова Е. И., Бондарук О. Н., Талерко Е. С. Исследование влияния активирующих добавок на экстракционные свойства фенола // Тр. БГТУ. Сер. IV. Химия и технология орган. в-в. 2001. Вып. IX. С. 73–76.

148. Производство капролактама // В. И. Овчинников, В. А. Ручинский. М.: Химия, 1977. 175 с.

149. Исагулянц В. И., Егорова Т. М. Химия нефти. М.: Химия, 1965. С. 130.

150. Фахим М. А., Шаман Х. И., Айждем М. Д. Селективная очистка масел // Нефть, газ и нефтехимия за рубежом. 1981. № 9. С. 113–116.

151. Kuchuk A. V., Grushova E. P. Thermodynamics of interaction in the systems from hydrocarbons and the binary liquid mixtures glycol +  $\epsilon$ -caprolactam // The problems of solvation and complex formation in solutions: Abstracts of VII International Conference, June 29–July 2, 1998. Ivanovo, Russia, 1998. P. 161.

152. Пат. 6821 РБ Кл. С 10 G 21/16. Способ очистки минеральных масел // Е. И. Грушова, О. Н. Бондарук, А. И. Юсевич, А. В. Кучук. № 20010604; Заявл. 11.07.2001; Опубл. 15.10.2004, Бюл. № 4.

153. Пат. 7235 РБ Кл. С 10 G 21/16, С 07 C 7/10. Способ очистки минеральных масел // Е. И. Грушова, М. В. Кириллова. № 20020178; Заявл. 1.03.2002; Опубл. 30.09.2003, Бюл. № 1.

154. Пат. 7236 РБ Кл. С 10 G 21/16, С 07 C 7/10. Способ очистки минеральных масел // Е. И. Грушова, Е. С. Талерко. № 20020324; Заявл. 17.04.2002; Опубл. 30.12.2003, Бюл. № 2.

155. Денеш Ф., Мико Ф., Гардош Д. и др. Исследование процесса производства смазочных масел, отличающегося низкими энергозатратами. Регенерация N-МП путем экстрагирования водой: Пер. с венгер. ВЦП № РЛ-94647. 1985. 14 с.

156. Беркович С. Р., Мартыненко А. П., Поташков П. Л. Совершенствование схемы регенерации растворителей селективной очистки масел // Нефтепереработка и нефтехимия. 1987. № 10. С. 31.

## Раздел 2

### ПРИМЕНЕНИЕ СОРЕАГЕНТОВ В ПРОЦЕССЕ ФЛОТАЦИОННОГО ОБОГАЩЕНИЯ СИЛЬВИНИТОВЫХ РУД

Флотационный процесс, применяющийся в настоящее время для обогащения различных полезных ископаемых, заключается в пропускании через водную суспензию измельченной руды большого количества пузырьков воздуха: при этом частицы некоторых минералов закрепляются на пузырьках и выносятся ими на поверхность суспензии, где образуется непрерывно удаляемая пена. В большинстве случаев закрепление частиц на пузырьках воздуха достигается в результате гидрофобизации за счет сорбции поверхностно-активных веществ, называемых собирателями. Сорбция реагентов-собирателей на поверхности частиц слабофлотирующихся минералов и обеспечение необходимой степени гидрофобизации поверхности тех минералов, прилипание которых к пузырькам воздуха незначительно, достигается и регулируется путем применения флотационных реагентов, называемых модификаторами. Необходимая диспергация пузырьков воздуха и стабилизация пены обуславливаются применением пенообразователей [1].

Таким образом, процесс флотационного разделения минералов может быть осуществлен только при наличии флотационных реагентов, изменяющих свойства поверхностей на границе твердое – жидкость и жидкость – газ. Если учесть многочисленность минералов, входящих в состав руд, и влияние условий рудообразования на их поверхностные свойства, то легко понять зависимость результатов обогащения от широты ассортимента применяемых флотационных реагентов.

В качестве флотационных реагентов испытано большое количество веществ [2–5]. Однако широкое применение нашли лишь некоторые из них, так как во многих случаях практическое использование тех или других соединений в качестве флотационных реагентов ограничивается их стоимостью, низкой предельно допустимой концентрацией в воде или в воздухе рабочих помещений, плохой растворимостью, взаимодействием со шламами и солеобразующими ионами водной рудной суспензии, неселективной флотацией минералов и др.

Процесс флотационного обогащения калийных руд, благодаря сравнительной простоте и высокой эффективности, занимает ведущее место в производстве калийных удобрений.

Селективное флотационное разделение близких по физическим и химическим свойствам солевых минералов, составляющих глинистые сильвинитовые породы, с высоким извлечением и качеством продуктов разделения возможно благодаря применению эффективных реагентособираателей, депрессоров, флокулянтов, вспенивателей, а также некоторых специальных приемов флотации [6–9]. Поэтому прогресс в области флотационного обогащения в значительной мере определяется усовершенствованием реагентного режима. Однако специфичность флотации сильвинитовых руд с повышенным содержанием глинистых примесей обусловлена тонкой вкрапленностью минералов и высоким депрессирующим действием глинистых шламов, применением насыщенных солевых растворов, в которых реагенты склонны к интенсивному мицеллообразованию и расходуются в повышенных количествах. Поэтому применение дорогостоящих реагентов и приемов флотации не экономично из-за относительно низкой стоимости калийных солей и удобрений. В этой связи особый интерес представляет использование малых добавок сореагентов, активирующих действие основных реагентов.

Несмотря на большое число работ, посвященных изучению флотации растворимых солей, наиболее важная стадия флотационного процесса калийных солей – адсорбция реагентособираателей на солевых минералах и их гидрофобизация – изучена недостаточно [6]. Без прямых исследований адсорбции нельзя делать заключений о механизме и эффективности действия реагентов, определяющих селективность флотационного процесса. Исследование явлений гидрофобизации поверхности солевых минералов осложняется еще тем, что флотационная пульпа представлена сложным полиминеральным составом. Помимо ионов и молекул собирателя, вспенивателя и депрессора, пульпа насыщена ионами флотуруемых и нефлотуруемых минералов, которые влияют на природу поверхности минералов, адсорбцию ими реагентов, структуру реагентов в растворе и их поверхностную активность.

Поэтому совершенствование флотационного процесса основывается на глубоком изучении механизмов и явлений, лежащих в основе флотации, среди которых наиболее важными являются поверхностные свойства твердых тел. Все виды взаимодействий в процессе флотации реализуются через поверхностный слой минеральных частиц. Управление флотационной способностью разделяемых частиц также осуществляется путем физико-химических воздействий на минеральную поверхность, целенаправленно изменяющих состояние поверхности слоя.

## 2.1. Применение малых добавок органических веществ для интенсификации сильвинитовой флотации

Общая вероятность  $W$  флотации минеральной частицы определяется из уравнения [9]

$$W \cong W_1 \cdot W_2 \cdot W_3,$$

где  $W_1, W_2, W_3$  – соответственно вероятности столкновения частиц с пузырьками в пульпе, закрепления частиц на пузырьках в результате столкновения и удержания частиц в пене.

Вероятность столкновения флотуруемой частицы с пузырьком при прочих равных условиях тем больше, чем крупнее частица и больше ее масса. В этом случае имеет место большая разность скоростей движения пузырьков и частиц в пульпе, что, естественно, делает более вероятным их столкновение.

Самопроизвольное прилипание флотуруемых частиц к пузырькам обусловлено стремлением свободной поверхностной энергии частиц и пузырьков к минимуму.

По Ю. С. Богданову [10], вероятность столкновения пропорциональна размерам минеральных частиц. Вероятность же закрепления при увеличении крупности частиц снижается, поскольку при этом возрастают отрывающие силы. При большем расходе собирателя в связи с увеличением гидрофобности поверхности вероятность закрепления возрастает. Таким образом, вероятность флотации для мелких частиц зависит от вероятности столкновения их с пузырьками, а для крупных – от вероятности устойчивого закрепления частицы на пузырьке.

Функциональную зависимость диаметра флотуруемых частиц от степени гидрофобности их поверхности (величины краевого угла  $\theta$ ) определяют с помощью уравнения

$$d \cong K \cdot D \cdot \sin \theta,$$

где  $d, D$  – соответственно диаметры частицы и пузырька;  $K$  – коэффициент пропорциональности.

В более плотной пульпе, когда вероятность столкновения частиц с пузырьками возрастает, создаются лучшие условия для перевода в пену мелких частиц. Наоборот, крупные частицы часто флотуруются в более разбавленной пульпе, когда менее заметны силы, отрывающие частицы от пузырьков.

Влияние размеров частиц на вероятность их прилипания к пузырькам при флотации объясняет лучшую флотуруемость частиц средних разме-

ров. При этом вероятности  $W_1, W_2, W_3$  относительно высоки и их произведение получается достаточно большим. Однако при флотации частиц крайних размеров (слишком крупных или слишком мелких) один из сомножителей крайне мал, что и определяет небольшую величину произведения вероятностей и, следовательно, плохую флотирруемость частиц.

Однако прилипание флотируемых частиц к пузырькам зависит также от гидрофобности поверхности минерала, которая определяется в основном эффектом адсорбционного взаимодействия поверхности минерала с реагентами-собирателями.

Указанный тип взаимодействий реализуется в условиях газoadсорбционной хроматографии при пропускании исследуемых реагентов через слой адсорбента, в качестве которого используют исследуемый минерал, компонент обогащенной руды.

Одним из основных направлений совершенствования процесса обогащения высокоглинистых (4,5–6,5% н.о.) сильвинитовых руд Старобинского месторождения флотационным методом является улучшение качества калийных удобрений как по грансоставу, так и по содержанию КСl, снижение потерь полезного вещества с отходами, повышение технико-экономических показателей. Производство калийных удобрений осуществляется флотацией мелкозернистого сильвина из полидисперсных суспензий крупностью  $\varnothing 1,2 \pm 0$  мм с использованием дорогостоящих и дефицитных алифатических аминов для гидрофобизации хлористого калия и вывода его в пенный продукт.

В настоящее время в практике флотации калийных солей из руд наметилась тенденция использования аполярных реагентов совместно с базовым реагентом-собирателем [11–15]. Чаще всего это собиратели нефтяного происхождения в смеси с ионогенными компонентами, имеющие ряд преимуществ по сравнению с применяемыми в промышленности собирателями чистого ионогенного типа. Нефтяные аполярные реагенты обладают благоприятным комплексом физико-химических, технологических и экономических факторов. Для изучения особенностей взаимодействия добавок аполярных реагентов с поверхностью флотируемых минералов предложено использовать газoadсорбционную хроматографию. На основе данных хроматографического эксперимента в соответствии с [8, 16, 17] можно определить термодинамические характеристики адсорбции на сильвине и шламе разной крупности аполярных реагентов типа углеводородов парафинового, нафтенного и ароматических рядов.

В табл. 2.1, 2.2, 2.3 приведены константы  $K_{a.p}$  адсорбционного равновесия некоторых систем. Константы представляют собой отношение количества адсорбированного на 0,001 кг твердой фазы углеводорода к содержанию этого же углеводорода в единице объема равновесной газовой фазы.

Таблица 2.1  
Константы  $K_{a.p}$  адсорбционного равновесия для парафиновых углеводородов

\* ОДА – Октадециламин.

Константа адсорбционного равновесия для парафиновых углеводородов максимальна в случае их взаимодействия со шлами, обра-

Адсорбент	Температура, °С	1	2	3	4	5	6
Шламы без ОДА*	20	24,84	107,91	691,60	1882,61	—	—
Шламы с ОДА*	30	30,39	188,74	2182,82	740,41	—	—
Шламы с ОДА*	20	39,18	190,78	288,97	1870,36	—	—
Шламы с ОДА*	30	45,18	169,44	288,37	1870,36	—	—
К-01 без ОДА (мм)	30	—	0,5239	0,6025	0,8219	1,7941	—
К-01 с ОДА (мм)	30	—	0,2937	0,4936	0,2408	3,2687	8,5896
К-01 с ОДА (мм)	30	—	0,2937	0,4936	0,2408	3,2687	8,5896
( $\varnothing 0,5 \pm 0,25$ мм)	30	—	0,2937	0,4936	0,2408	3,2687	8,5896

Таблица 2.2

Константа адсорбционного равновесия для парафиновых углеводородов

С увеличением размера зерен адсорбента константы равновесия углеводородов различной природы уменьшаются (табл. 2.3). Важным показателем сходства адсорбата (в данном случае аполярного реагента) к поверхности твердой фазы являются энергетические эффекты, сопровождающие адсорбцию. Кроме того, энергетические эффекты могут указать на тип адсорбции (физическая или химическая).

Таблица 2.3

Зависимость констант адсорбционного равновесия от гранулометрического состава адсорбента [хлорид калия + октадециламин (ОДА)]

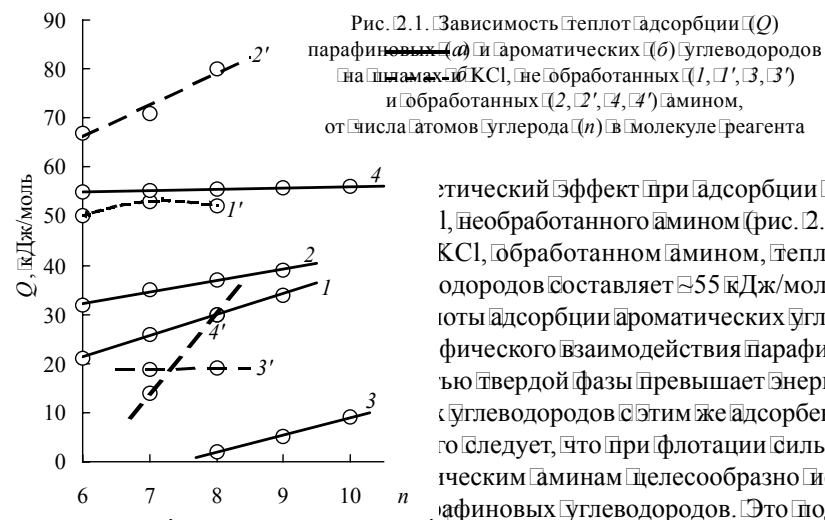
Адсорбат	Температура, °С	$K_{a,b}$ при размере зерен адсорбента, мм				
		-0,25	-0,5±0,25	-0,8±0,5	-1,2±0,8	-1,25±1,0
n-Нонан	20	4,0368	3,2687	2,0313	1,0677	0,6713
	30	1,9405	1,5886	0,9747	0,5184	0,3320
n-Декан	20	14,6052	8,5896	4,9954	4,7316	2,5757
	30	6,6786	4,1563	2,2576	2,1388	1,1826
n-Ундекан	20	43,0652	-	16,0036	7,1736	4,6026
	30	17,7288	-	6,6059	2,9488	1,8911
Этилбензол	20	2,9961	1,0818	0,4183	0,3014	0,2451
	30	2,0491	0,7406	0,2889	0,2080	0,1664
Бутилбензол	20	5,3531	-	2,5863	1,6745	1,3779
	30	3,3620	-	1,6319	1,0550	0,8873
Декалин	20	21,5414	8,8827	6,2033	3,6410	2,5270
	30	10,9532	4,4565	3,0801	1,8229	1,2960

На основании данных по изменению величин удерживания адсорбата с ростом температуры, согласно [16], были рассчитаны изостерические теплоты адсорбции углеводородов при предельно малом заполнении поверхности адсорбента различной крупности. Установлено, что энергетическая характеристика взаимодействия в системе аполярный реагент – твердая фаза не зависит от гранулометрического состава последней.

Теплота адсорбции ароматических углеводородов на силвине составляет 15–30 кДж/моль, для шламов эта величина возрастает в 2–2,5 раза. Изменение теплот адсорбции  $Q$  парафиновых углеводородов с ростом числа атомов углерода ( $n$ ) в их молекулах представлено на рис. 2.1.

Полученные результаты указывают на то, что, во-первых, межмолекулярное взаимодействие в системе шламы – ароматический углеводород сильнее, чем в системе шламы – парафиновый углеводород, и по характеру относится к специфическому; во-вторых, температура про-

цесса оказывает более сильное влияние на энергию связей в системе шламы – ароматический углеводород, чем на связь в системе шламы – парафиновый углеводород.



цесса оказывает более сильное влияние на энергию связей в системе шламы – ароматический углеводород, чем на связь в системе шламы – парафиновый углеводород. Энергетический эффект при адсорбции углеводорода, необработанного амином (рис. 2.1). КС1, обработанном амином, теплота адсорбции парафиновых углеводородов составляет 55 кДж/моль, что почти в 2,5 раза превышает энергию взаимодействия парафиновых углеводородов с твердой фазой при взаимодействии парафиновых углеводородов с этим же адсорбентом. Следовательно, при флотации силвина в качестве реагента целесообразно использовать парафиновые углеводороды. Это подтверждают результаты лабораторных опытов по изучению флотационной активности нефтяных аполярных реагентов различного происхождения – тер-

мического Газойля, Легкого Газойля, Тяжелого Жидкого Топлива, Жидких парафинов, Слоп-вокса, Гача (табл. 2.4). Флотация Сильвина из Глинисто-солевых Суспензий Аполярным Реагентом, Обогащенным Ароматическими Углеводородами (например, Термическим Газойлем, Тяжелым Жидким Топливом), не приводит к увеличению извлечения КСl, но активизирует флотацию Глинисто-карбонатных Шламов.

Таблица 2.4

Влияние аполярных реагентов на флотацию КСl из руды крупностью  $-1,6 + 0,25$  мм с содержанием 1% глинистых шламов\*

Аполярный реагент	Групповой химический состав аполярного реагента, %			Степень извлечения хлористого калия в концентрат, %	Содержание нерастворимого остатка в концентрате, %
	Парафино-нафтеновые углеводороды	Ароматические углеводороды	Смолы		
Без добавки аполярного реагента	–	–	–	92,3	1,3
Экстракт фенольной очистки масел	13,0	78,0	9,0	93,8	2,0
Термогазойль	32,5	67,2	0,3	91,6	2,1
Легкий газойль	46,9	52,9	0,2	83,3	1,7
Тяжелое жидкое топливо	35,0	64,3	0,7	90,3	2,0
Жидкий парафин	92,6	7,4	Отсутствуют	94,7	0,9

\* Расход солянокислого октадециламина  $60$  г/т, аполярного реагента  $5$  г/т, натриевой соли карбоксиметилцеллюлозы  $250$  г/т.

Нефтяные аполярные реагенты, которые содержат свыше 90% парафиновых углеводородов (например, слоп-вокс, жидкие парафины), обеспечивают увеличение извлечения КСl на 2–3%. При этом извлечение глинистых минералов в концентрат снижается [11–15].

На основании работ, выполненных в Белорусском государственном технологическом университете и Белорусском филиале Всесоюзного научно-исследовательского института Галургии, предложено проводить флотацию Сильвина из Глинисто-солевых суспензий в присутствии собирательной смеси, состоящей из амина и нефтяных жидких парафинов, выкипающих в пределах  $240–360^{\circ}\text{C}$  и содержащих до 95% комплексообразующих углеводородов, до 5% ароматических углеводородов и синтетические алифатические амины в соотношении 30:70 [14, 11].

Собирательные свойства жидкого парафина в сочетании с амином были испытаны применительно к флотации Сильвина из мелкозернистых суспензий на Солигорских обоганительных фабриках 1, 2, 3-го рудоправлений ПО «Беларуськалий».

В табл. 2.5 показаны результаты работы промышленных фабрик при использовании в качестве реагента-собирателя системы алифатические амины и жидкие парафины.

Таблица 2.5

Технологические показатели работы СОФ-3

Из приведенных в табл. 2.5 данных следует, что при подаче жидких парафинов в смеси алифатическими аминами на флотацию, наряду с уменьшением потерь хлоридов калия с хвостами флотации наблюдается снижение расхода дорогостоящего амина на 8 г/т руды. Снижение содержания КСl в хвостах флотации составляет 0,34% по сухому веществу. Это достигается за счет улучшения флотации крупных зерен Сильвина. Анализ распределения КСl по классам крупности в хвостах флотации показывает, что при использовании только амина содержание КСl в классах  $1,0 + 0,8$  и  $0,8 + 0,5$  мм составляет 5–7%. При подаче на флотацию диспергированных в амине жидких парафинов содержание КСl в данных классах уменьшается до 2,5%.

Показатель	Режим флотации
Содержание КСl, %:	
в руде	28,1
в концентрате	28,0
в хвостах флотации	4,19
Расход, г/т руды:	
аминов	3,86
NaKMЦ	348
жидких парафинов	4,8

При испытании жидких парафинов на СОФ-2 была также установлена высокая эффективность их действия (табл. 2.6). Расход аминов снижен на 6,1 г/т руды. Подача жидких парафинов в этих условиях улучшила технологические показатели флотации. Степень извлечения хлорида калия в концентрат возросла на 1,3% за счет снижения его содержания в хвостах флотации.

Негативного влияния жидких парафинов на другие технологические процессы (фильтрование продуктов обогащения, сгущение и осветление оборотных щелоков) не наблюдалось. Установлено положительное влияние жидких парафинов на грануляцию мелкозернистого флотаци-



онного концентрата. Это улучшение выразилось в повышении прочности плитки при прессовании и может быть объяснено снижением расхода аминов во флотации и, следовательно, улучшением его содержания в концентрате, поступающем на грануляцию. Селективность флотационного выделения КС1 из глинистых суспензий не нарушается при использовании алифатических углеводородов в сочетании с аминами.

Таблица 2.6

**Технологические показатели работы СОФ-2 при испытаниях жидких парафинов**

Показатель	Режимы флотации			
	Амины (ОДА+БАТЗ)	Амины + жидкие парафины	Амины (ОДА+БАТЗ+ Fettamin)	Амины + жидкие парафины
Содержание КС1, %:				
в руде	27,8	27,5	25,0	26,0
в концентрате	91,4	91,5	91,5	91,8
в хвостах флотации	2,9	2,9	3,5	3,0
Расход, г/т руды:				
аминов	56,4	50,3	58,5	56,0
NaKMЦ	281	266	281	285
жидких парафинов	-	3	-	3
Извлечение КС1, %	92,3	92,4	91,1	91,4

В табл. 2.7 представлены результаты работы СОФ-1 при использовании жидких парафинов в сочетании с аминами на сильвиновой флотации.

Таблица 2.7

**Технологические показатели работы СОФ-1 при испытаниях жидких парафинов**

Приведенные данные показывают, что использование жидких парафинов при флотации сильвинитовых руд улучшает технологические показатели. Однако эффект от применения жидких парафинов в сильвиновой флотации (снижение расхода дорогостоящих алифатических аминов и уменьшение потерь КС1 в отвале при производстве калийных удобрений) зависит от вида и качества используемых аминов.

Установлено, что положительное влияние на результаты сильвиновой флотации оказывают добавки слоп-вокса, гача [12, 13], основными составляющими которых являются углеводороды парафинового ряда.

В связи со склонностью порошкообразных продуктов к агрегации и слеживанию независимо от их химического состава и назначения весьма важной и актуальной является проблема снижения слеживаемости хлорида калия. Последний проявляет способность к слеживанию настолько сильно, что существенно осложняется его отгрузка со складов крацер-кранами. Таким образом, производство и потребление хлорида калия связано с большими непроизводительными затратами как ручного труда, так и самого продукта. Отрицательное влияние на экологию, условия эксплуатации оказывает также и повышенная пыльность КС1.

Показатель	Режимы флотации						
	Амины (ОДА+БАТЗ)	Амины + жидкие парафины	Амины (ОДА+БАТЗ+ Fettamin)	Амины + жидкие парафины	Амины (ОДА+БАТЗ+ Fettamin) + жидкие парафины	Амины + жидкие парафины	Амины (ОДА+БАТЗ+ Fettamin) + жидкие парафины
Содержание КС1, %:							
в руде	26,4	26,3	26,5	25,9	26,5	26,5	25,9
в концентрате	90,9	91,2	91,0	90,7	91,0	91,0	90,7
в хвостах флотации	3,78	3,13	3,30	3,25	3,30	3,30	3,25
Расход, г/т руды:							
аминов	422	408	376	353	353	353	353
NaKMЦ	281	266	281	285	281	281	285
жидких парафинов	-	3	-	3	-	3	3
жидких парафинов органическая добавка	0	0,01	0,02	0,15	0,20	0,30	0,30
Глицериновый гудрон	73,1	53,6	38,4	11,8	9*	6	6
Гидрофобизатор ГЧ-1 (ТУ 38.30111-88)	73,1	58,9	54,6	20,1	19,8*	15,4	15,4
Гидрофобизатор ГЧ-1	81,5	-	48,2**	-	-	14	14
Пропиол Б-400	81,5	-	30,5**	-	-	1,9	1,9

\* Эмульсия на основе добавки алифатических аминов (соотношение 1:0);  
 \*\* Расход связующего 0,03% от массы удобрения.

Таблица 2.9

**Антислеживающее действие органических добавок  
(расход антислеживателя – 0,1% от массы хлорида калия)**

\* Амины – жидкие парафины (1:10 м.ч.).

Как видно из табл. 2.8, 2.9, предлагаемые составы антислеживателей и пылеподавителей позволяют улучшить эксплуатационные характеристики получаемых калийных удобрений. Кроме того, возможность использования одних и тех же реагентов на различных стадиях технологического процесса сокращает операции на их приобретение, хранение и т.д.

Улучшенными физико-химическими и агротехническими свойствами обладают удобрения, полученные на основе крупнозернистого сильвина. Процесс переработки крупнозернистых руд имеет ряд технических преимуществ перед обычной флотацией: снижаются затраты на измельчение, реагенты-депрессоры, грануляцию, повышается извлечение сильвина из руды, так как улучшаются статические и динамические условия прилипания между частицами и воздушными пузырьками за счет соответствующего реагентного режима.

Однако процесс флотации крупнозернистого сильвина требует особых благоприятных условий. Одним из определяющих условий, обеспечивающих успех флотации, как правило, является прочность прилипания частиц к пузырькам воздуха [8]. Высокая прочность этого закрепления при флотации крупнозернистого сильвина обуславливается следующими основными факторами:

- достижение максимальной гидрофобизации поверхности крупных частиц сильвина в результате повышенных расходов наиболее активных собирателей;
- добавление в пульпу практически нерастворимых аплярных реагентов, обычно повышающих прочность закрепления частиц на пузырьках;
- применение повышенной аэрации пульпы с целью создания условий для групповой флотации крупных частиц несколькими пузырьками. Групповая флотация возможна при высокой аэрации пульпы при повышенном количестве в ней достаточно мелких пузырьков. При этом увеличение аэрации пульпы не должно сопровождаться слишком сильным ее перемешиванием.

Таким образом, решению проблемы улучшения флотиремости крупнозернистого сильвина может способствовать использование в процессе флотации высокоэффективных реагентов-собирателей, пенообразователей и сочетаний данных реагентов. Из этого следует, что в процессе флотации молекулы реагента-вспенивателя, взаимодействуя с молекулами реагента-собирателя (например, со смесью аминов жирного ряда с жидкими парафинами [14]), способны усилить собирательное действие последних. Поэтому исследование интенсивности межмолекулярных взаимодействий в системах собиратель – пенообразователь представляется важным этапом при выборе эффективных сочетаний указанных реагентов. В качестве метода исследования можно использовать газожидкостную хроматографию, возможности которой велики в области физико-химических измерений [19–21].

В качестве испытуемых реагентов-вспенивателей исследовали различные органические соединения, которые в условиях хроматографического эксперимента выполняли роль неподвижных жидких фаз. В качестве адсорбата использовали н-октан, имитирующий аплярную добавку реагента-собирателя. На основе хроматографических характеристик удерживания были рассчитаны парциальные молярные энтальпии растворения ряда парафиновых углеводородов в исследуемых

Антислеживатель	Слеживаемость, кг/см
Промышленный* жидких фазах [21, 22].	0,58
Глицериновый тудрон	0,38
Слоп-вокс	0,32
Гидрофобизатор	0,33

отношением:

$$\Delta H_S \cong \Delta H_{пол} + \Delta H_{вз}$$

где  $\Delta H_{вз}$  – энтальпия взаимодействия растворяемого вещества с жидкой фазой (растворителем);  $\Delta H_{пол}$  – энтальпия образования полости в жидкой фазе молекулярных размеров.

Поскольку взаимодействие н-октана с исследуемыми органическими соединениями различной химической природы в основном определяется дисперсионными силами и достаточно постоянно, то различие в парциальных молярных энтальпиях растворения н-октана обусловлено в первую очередь составляющей, характеризующей энергию межмолекулярного взаимодействия в жидкой фазе, т.е. в веществе, испытуемом в качестве вспенивателя. Эта энергия может быть оценена величиной  $\Delta H_{пол}$ . Поскольку определить  $\Delta H_{пол}$  экспериментально нельзя, то рассчитывают величины относительных энтальпий образования полости  $\delta \Delta H_{пол}$  как раз-

ность между величинами  $\Delta H_s$  при растворении n-октана в исследуемых жидких фазах и неполярной жидкой фазе пентадекане (табл. 2.10).

Таблица 2.10

Удельные удерживаемые объемы  $V_g$ , парциальные мольные энтальпии растворения  $\Delta H_s$  и относительные энтальпии образования полости  $\delta \Delta H_{пол}$

*Примечание.* 1 – тетрагидрофуруриловый спирт; 2 – тетраэтиленгликоль; 3 – пропиленкарбонат; 4 – дианэтиловый эфир метилцеллюлозы; 5 – диметилформамид; 6 – гексаметиленфосфортриамид; 7 – триэтиленгликоль; 8 – тетраметиленгликоль.

Как видно из рис. 2.2, для исследуемых реагентов-вспенивателей имеет место корреляционная зависимость между их поверхностным напряжением и величиной  $\delta \Delta H_{пол}$ , согласно которой молекулы n-алкана с наименьшими энергетическими затратами будут внедряться между молекулами тетрагидрофурурилового спирта.

Существуют различные методы исследования пенообразующей способности растворов [27], но ни один из них не является идеальным. Наиболее удачно условия образования флотационной пены в промышленных условиях моделирует динамический метод. Поэтому исследования вспениваемости систем, состоящих из базового раствора, насыщенного по компонентам сильвинитовой руды, и органических добавок, проводили согласно [28, 29]. При этом пористость фильтра позволила поддерживать постоянной скорость воздуха, а именно  $1,2 \cdot 10^{-9} \text{ м}^3/\text{с}$ .

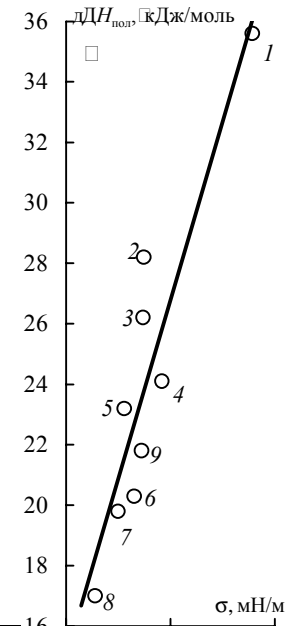
Пенообразующую способность флотационных систем оценивали на основе параметра  $q$  [28], рассчитываемого из соотношения

$$q = \frac{H \cdot \tau_p}{\tau},$$

где  $H$  – высота подъема, достигаемая в период интенсивного вспенивания, м;  $\tau$  – время, необходимое для достижения уровня  $H$  с момента

начала барботажа воздуха, с;  $\tau_p$  – время, характеризующее период разрушения пенного столба после прекращения аэрации. Величины  $H$ ,  $\tau$ ,  $\tau_p$  определяли в соответствии с работой [28, 29] путем построения для каждой исследуемой системы зависимости  $H=f(\tau)$  и нахождения характеристической точки, соответствующей концу участка интенсивного вспенивания. Относительная ошибка определения  $H$  не превышает  $\pm 5,4\%$ .

Критерий вспениваемости  $q$  представляет произведение скорости роста пены  $H/\tau$  на продолжительность ее существования  $\tau_p$ . Считают [28, 29], что отношение  $H/\tau$  может служить характеристикой легкости образования пены, поскольку обычно обильные пены одновременно являются и быстрорастущими, а при малой склонности жидкости к пенообразованию пенный



Органическая добавка	σ, мН/м	δΔH <sub>пол</sub> , кДж/моль
ТГФС <sup>1</sup>	30,6	17,0
ТetraЭГ <sup>2</sup>	35,9	26,6
ПК <sup>3</sup>	37,0	26,6
ЦОМС <sup>4</sup>	293,2	201,2
ДМФА <sup>5</sup>	337,2	222,0
ГМФА <sup>6</sup>	33,9	14,9
ТЭГ <sup>7</sup>	33,61	28,52
ТetraМГ <sup>8</sup>	33,8	28,7

Рис. 2.2. Взаимосвязь между  $\delta \Delta H_{пол}$  и поверхностным напряжением реагентов (σ): 1 – тетрагидрофуруриловый спирт; 2 – гексаметиленфосфортриамид; 3 – пропиленкарбонат; 4 – триэтиленгликоль; 5 – диметилформамид; 6 – тетраметиленгликоль; 7 – дианэтиловый эфир метилцеллюлозы; 8 – тетрагидрофуруриловый спирт; 9 – N-метилпирролидон

слой растёт сравнительно медленно и, достигая определённой высоты, останавливается. Для оценки вспениваемости исследуемых систем были использованы также критерий А.В. Думанского [27], значение максимальной высоты столба пены  $H_{max}$  и также период самопроизвольного разрушения этого столба  $\tau_{33}$ . В табл. 2.11 представлены значения  $H_{max}$ ,  $\tau_{33}$  и  $q$ , определенные по известной методике для раствора, насыщенного по компонентам сильвинитовой руды, для базового раствора (первый раствор, содержащий 0,25 мл/л октадециламина), а также систем на его основе, содержащих 0,1% об. промышленных реагентов-вспенивателей (сосновое масло, реагент Т-66) или органические добавки.

Согласно данным табл. 2.11, введение в базовый раствор органических добавок приводит к увеличению параметров  $H_{max}$  в 1,2–2,6 раза;  $\tau_{33}$  до 1,7 раз;  $q$  в 1,4–2,2 раза. Однако, согласно данным динамического

метода исследования, наиболее благоприятное влияние на пенообразующую способность базового раствора (в сравнении с промышленными реагентами-собирателями) оказывает тетрагидрофурфуриловый спирт.

Таблица 2.11  
**Параметры вспениваемости систем на основе раствора, насыщенного по компонентам сильвинитовой руды ( $t = 25^\circ\text{C}$ )**

Существенное влияние на пенообразующие свойства солевых растворов оказывает соотношение в структуре молекул реагентов-добавок аполярных и полярных радикалов, количество активных (имеется в виду функциональных) групп в молекулах, способность молекул к диполь-дипольным, донорно-акцепторным взаимодействиям [8]. В связи с этим представляет интерес исследовать взаимосвязь между параметрами, представленными в табл. 2.11, и физико-химическими свойствами органических растворителей.

В качестве величины, характеризующей указанную взаимосвязь, предлагается эмпирический параметр  $E$ , рассчитываемый на основе дипольного момента и молярного объема  $V$ , т. е. показателей, которые, согласно работе [30], играют решающую роль в образовании донорно-акцепторных связей [31–36]:

Как видно из рис. 2.3, параметр  $E$  линейно связан с величиной высоты подъема  $H_{\max}$ . Чем меньше параметр  $E$ , характеризующий фактически молекулярное поле органической добавки, тем более высокого уровня достигает пенный столб при испытании флотационной системы на вспениваемость. Среди исследуемых органических добавок наименьшим значением

параметра  $E$  характеризуется молекула тетрагидрофурфурилового спирта.

Эффективное действие реагентов-вспенивателей в процессе реальной флотации обусловлено не только их способностью повышать устойчивость пены, но и их возможностью увеличивать дисперсность пузырьков воздуха в пульпе и дополнительно гидрофобизировать поверхность солевых минералов [8]. Поэтому тетрагидрофурфуриловый спирт был испытан как реагент-вспениватель при флотации сильвинитовой руды Старобинского месторождения (крупность  $-0,8 \pm 0,04$  мм) в лабораторных условиях по известной методике [37, 38].

Показатели эффективности флотации в присутствии тетрагидрофурфурилового спирта, а также при использовании промышленного реагента-вспенивателя (реагента Т-66) приведены в табл. 2.12.

Реагент-вспениватель	Расход депрессора на руды	Содержание КСl, % мас.		Содержание в концентрате, % мас.	Извлечение в концентрате, % мас.	Коэффициент разделения	Годэну	Ханкоку
		в концентрате	в хвостах					
75	5	83,4	2,9	0,8641	92,9	168,2	0,2093	
57	10	84,1	2,9	0,8634	92,8	177,1	0,2093	
18	5	82,9	3,3	0,9337	91,2	142,1	0,1991	
66	10	82,1	3,2	0,9573	92,2	138,7	0,2888	
669	5			0,41		38,0		0,27

Таблица 2.12

\* Расход депрессора (натриевой соли карбоксиметилцеллюлозы) 200 г на 1 т руды, расход собирателя (октадециламина) 50 г на 1 т руды

Как видно из данных табл. 2.12, применение тетрагидрофурфурилового спирта улучшает качество целевого продукта, так как содержание КСl в концентрате возрастает с 82,1–82,9% до 84,1%, повышает коэффициент разделения (по Годэну) и обогащения (по Ханкоку), которые характеризуют эффективность сильвинитовой флотации.

Таким образом, тетрагидрофуруриловый спирт представляет собой эффективный реагент-вспениватель для флотации сильвинитовой руды.

## 2.2. Совершенствование реагентных режимов флотационного обесшламливания сильвинитовых руд

Устранение вредного влияния глинисто-карбонатных шламов на флотацию сильвина — одно из главных направлений повышения технико-экономических показателей обогащения растворимых солей. В связи с этим возникает актуальная необходимость в использовании высокоэффективных реагентных режимов в процессе флотационного обесшламливания.

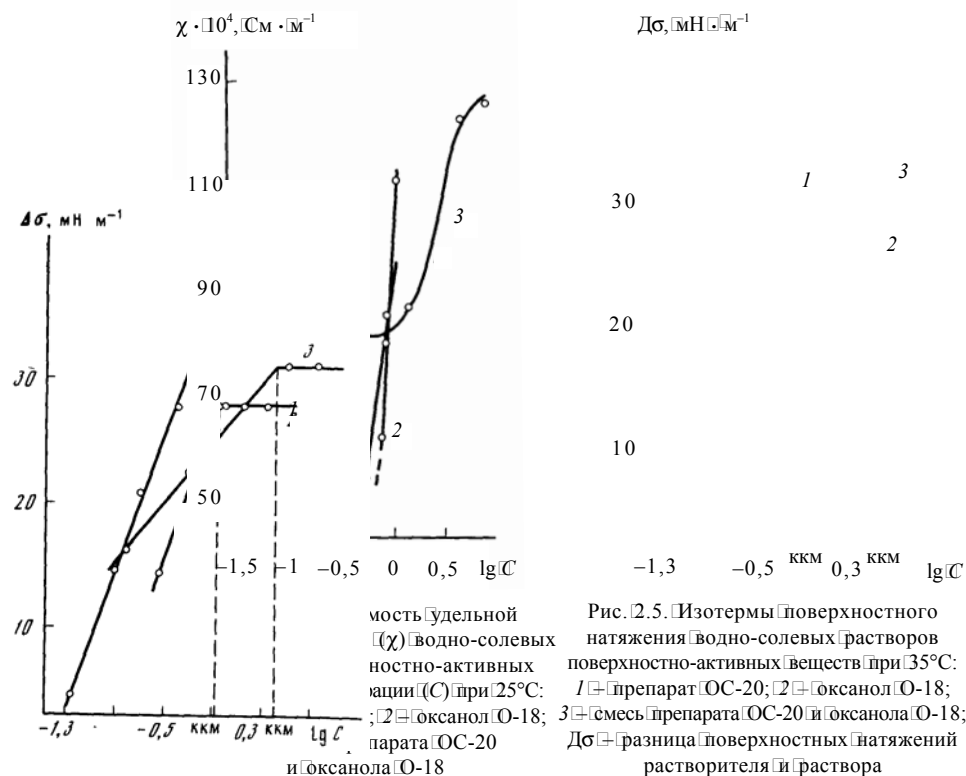
Было предложено [39–45] использовать в качестве собирателей глинисто-карбонатных шламов некоторые образцы неионогенных ПАВ. Это оксиэтилированный oleиновый спирт (оксанол О-18), оксиэтилированный октадециловый спирт (препарат ОС-20) и их смеси, взятые в соотношении 2:1, статистический сополимер оксида этилена и оксида пропилена (гидропол-200).

Как известно [46], образование мицеллярных структур во флотационной пульпе приводит к уменьшению концентрации флотоактивной формы реагента-собирателя и соответственно снижает эффективность его использования. Поэтому при исследовании флотационного процесса и его практическом осуществлении необходимо располагать данными о коллоидно-химических свойствах растворов собирателей. Для оценки мицеллообразующей способности оксанола О-18, препарата ОС-20 и их смеси было проведено исследование удельной электропроводности ( $\chi$ ) и поверхностного натяжения ( $\sigma$ ) водно-солевых растворов перечисленных выше реагентов. Определение  $\sigma$  осуществляли по методу избыточного давления пузырьков воздуха на приборе Ребиндера [47]; определение  $\chi$  — в термостатированной стеклянной ячейке с платиновыми электродами с помощью реохордного моста переменного тока Р-38 [48].

Согласно представленным на рис. 2.4 изотермическим зависимостям  $\chi \equiv f(\lg C)$ , во всех исследуемых системах с увеличением показателя  $C$  идет процесс агрегирования молекул поверхностно-активных веществ, приводящий к образованию мицелл. При этом зафиксированный этап зависимости  $\chi \equiv f(\lg C)$  для растворов оксанола О-18 в соответствии с [49] связан с освобождением части ионов (молекул) в результате перекрывания ионных сфер при сближении мицелл, вызванном повышением концентрации.

Образование мицеллярных структур в растворах оксанола О-18 происходит при намного более низких концентрациях, чем в растворах препарата ОС-20. Согласно [50], это можно объяснить тем, что оксанол О-18 имеет в структуре своей молекулы двойную связь, обладает более прямоцепочечной структурой в сравнении с ОС-20, поэтому процесс мицеллообразования в растворе оксанола О-18 осуществляется легче. Присутствие в солевом растворе смеси поверхностно-активных веществ несколько уменьшает интенсивность агрегирования молекул.

Приведенные на рис. 2.5 изотермы поверхностного натяжения, выраженные в координатах  $D\sigma \equiv \lg C$  [51], подтверждают сказанное выше. Критическая концентрация мицеллообразования минимальна для систем с октанолом О-18 и максимальна для смеси поверхностно-активных веществ. Наибольшую поверхностную активность проявляет препарат ОС-20.



Таким образом, анализируя изложенное выше, можно сделать следующий вывод. Достаточно высокий эффект от использования на практике оксанола О-18 в качестве реагента-собирателя шламов не может быть достигнут по причине низкой концентрации в пульпе его флотоактивных молекул, обусловленной или малой концентрацией оксанола О-18, вводимого в процесс, или образованием мицелл.

На рис. 2.6 приведены показатели флотации нерастворимого остатка из руды Старобинского месторождения, содержащей 24,83–26% хлористого калия и 3,98–4,16% нерастворимого остатка. Условия шламовой флотации следующие. Руду подвергали измельчению до крупности  $(-0,8 \pm 0) \cdot 10^{-3}$  м, далее в течение 900 с оттирали для диспергирования глинистых минералов при отношении Ж:Т = 1, затем суспензию разбавляли до Ж:Т = 2,5 и обрабатывали последовательно 1%-ным водным раствором оксанола О-18 или препарата ОС-20, а затем 0,25%-ным водным раствором полиакриламида (ПАА). Время контактирования с собирателем 60 с, с флокулянтom 30 с. Флотацию осуществляли в течение 240 с.

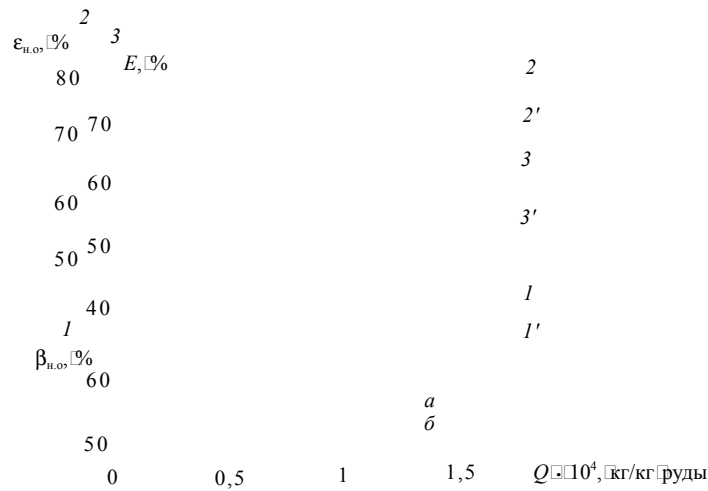


Рис. 2.6. Показатели флотации нерастворимого остатка (н.о.) из сильвинитовой руды с применением препарата ОС-20 (а), оксанола О-18 (б): 1, 1' — содержание н.о. ( $\beta_{н.о.}$ ) в шламовом продукте; 2, 2' — извлечение н.о. ( $\epsilon_{н.о.}$ ) в шламовом продукте; 3, 3' — селективность разделения (E)

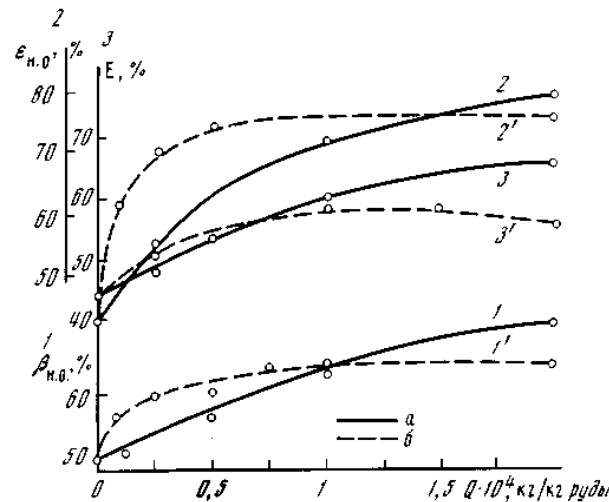
Согласно графическим данным (рис. 2.6), при расходе исследуемых реагентов до  $0,8 \cdot 10^{-4}$  кг/кг руды лучшие показатели достигаются при применении оксанола О-18. Однако они недостаточно высоки. При повышенных расходах реагентов ( $> 1 \cdot 10^{-4}$  кг/кг руды) показатели флотации улучшаются, но уже при применении реагента ОС-20.

В табл. 2.13 приведены данные по флотации руды, предварительно обесшламленной флотационным методом с применением реагента ОС-20. Как видно, использование в качестве реагента-собирателя реагента ОС-20 положительно влияет на показатели сильвинитовой флотации, так как позволяет ее осуществлять при вдвое меньшем расходе дефицитного реагента-депрессора — натриевой соли карбоксиметилцеллюлозы.

Таблица 2.13  
Результаты обогащения сильвинитовой руды (24,41% КС1 и 4,29% н. о.), предварительно обесшламленной флотационным методом с применением в качестве собирателя ОС-20

Продукт	NaКМЦ кг/кг руды	Выход, %	Содержание, %		Извлечение, %	
			КС1	н.о.	КС1	н.о.
Пенный, черновой	$2,5 \cdot 10^{-4}$	4,9	17,3	50,8	3,4	59,1
Концентрат		24,8	90,3	0,9	90,1	35,9
Хвосты		70,3	2,3	2,2	6,5	5,0
			6,6	3,9	60,5	
			1,3	91,6	7,2	
			1,1	4,5	32,3	
			5,8	4,1	59,8	
			1,2	89,1	6,8	
			1,0	6,8	33,4	

да  $0,2 \cdot 10^{-4}$  кг/кг руды,



1. Горловский Ш. И., Рыбкина В. В. поверхностно-активные вещества как флотационные реагенты // ЖВХО им. Д. И. Менделеева. 1966. — № 4. — С. 422–425.

2. Wьtz. K. Chemikalien fьr die аufbereitung von mineralien und sonstigen stoffen. □Berlin, 1962.

3. Новые реагентные режимы и технологические схемы флотационного обогащения калийных руд // С. Н. Титков, М. М. Рыжова, В. А. Мамедов // Обзор инф. Сер. «Калийная промышленность». □М.: НИИТЭХим, 1983.

4. Шубов Л. Я. Запатентованные флотационные реагенты и их применение. □М.: Недра, 1973. □140 с.

5. Шубов Л. Я., Иванков С. И., Щеглова Н. К. Флотационные реагенты в процессах обогащения минерального сырья: Справ.: В 2 кн. □М.: Недра, 1990. □Кн. 1. □400 с.

6. Александрович Х. М. Основы применения реагентов при флотации калийных руд. □Минск: Наука и техника, 1978. □296 с.

7. Физико-химия селективной флотации калийных солей. □Минск: Наука и техника, 1983. □272 с.

8. Глембоцкий В. А., Классен В. И., Плаксин И. Н. Флотация. □М.: Госгортехиздат, 1961. □547 с.

9. Технология калийных удобрений // Под общ. ред. В. В. Печковского. □Минск: Выш. шк., 1978. □304 с.

10. Богданов О. С., Кизельватер Б. В. Некоторые итоги изучения физики флотационного процесса // Тр. науч.-техн. сес. ин-та Механобр. □М.: Металургиздат, 1952. □267 с.

11. Поляков А. Е., Грушова Е. И., Щербина Е. И., Подлесная З. С., Воробьев Н. И. Опыт внедрения нового реагента □собиранителя при флотации сильвина // Флотационные реагенты. □М.: Наука, 1986. □С. 186–189.

12. Пат. СССР 1314511 Кл. В 03Д1/02, 1987. Собиратель для флотации калийсодержащих руд // Е. И. Щербина, Е. И. Грушова, Н. И. Воробьев, А. Е. Поляков и др. □№3969868; Заявл. 23.09.1985; Оpubл. 01.02.1985, Бюл. №2.

13. Пат. СССР 1496084 Кл. В 03Д1/02. Собиратель для флотации калийсодержащих руд // Е. И. Грушова, Е. И. Щербина, Н. И. Воробьев, А. Е. Поляков и др. □№4303213; Заявл. 8.09.1985; Оpubл. 22.03.1989, Бюл. №3.

14. Пат. СССР 925397 Кл. В 03Д1/02. Собиратель для флотации калийсодержащих руд // Е. И. Щербина, Е. И. Грушова, А. Е. Поляков, Н. И. Воробьев и др. □№2875347; Заявл. 28.01.1980; Оpubл. 07.01.1982, Бюл. №17 □

15. Грушова Е. И., Подлесная З. С., Щербина Е. И., Поляков А. Е. Исследование адсорбционной активности сильвинитовых руд и плинитовых шламов по отношению к аюлярным реагентам методом газовой хроматографии // Науч.-техн. реф. сб. [Сер. «Калийная промышленность». □М.: НИИТЭХим, 1979. □С. 1–4.

16. Вигдергауз М. С., Измайлов Р. И. Применение газовой хроматографии для определения физико-химии веществ. □М.: Наука, 1970. □160 с.

17. Киселев А. В., Яшин Я. И. Газоадсорбционная хроматография. □М.: Наука, 1967.

18. Пат. 2019535 РФ Кл. С 05Д1/02. Способ получения непылящего калийного удобрения // Е. И. Грушова, В. Н. Авиллов, М. П. Шемякина, П. В. Жевжик и др. □№4909243; Заявл. 07.02.1991; Оpubл. 15.09.1984, Бюл. №17.

19. Пат. 2019534 РФ Кл. С 05Д1/02. Способ уменьшения слеживаемости калийного удобрения // Е. И. Грушова, М. П. Шемякина, В. Н. Авиллов, Е. В. Машкова, Н. М. Нараевская. □№4909103; Заявл. 11.02.1991; Оpubл. 15.09.1994, Бюл. №17.

20. Пат. СССР 1594160 Кл. С 05Д1/02. Способ получения калийных удобрений // Е. И. Грушова, В. Н. Авиллов, Е. И. Щербина и др. □№4429155; Заявл. 18.04.1988; Оpubл. 22.05.1999, Бюл. №35.

21. Пат. СССР 1625827 Кл. С 01Д3/26, С 05С1/02. Способ получения калийных удобрений // Е. И. Грушова, В. Н. Авиллов, В. В. Смирнов и др. □№469299; Заявл. 15.03.1988; Оpubл. 8.10.1990, Бюл. №5.

22. Пат. СССР 1649519 Кл. G 05Д1/02. Способ уменьшения слеживаемости хлористого калия // Е. И. Грушова, В. В. Смирнов, А. Е. Поляков, С. А. Пугович, Е. И. Щербина. □№439315; Заявл. 22.05.1989; Оpubл. 15.01.1991, Бюл. №18.

23. Физико-химическое применение газовой хроматографии. □М.: Химия, 1973. □266 с.

24. Вяхирев Д. А., Шушунова А. Ф. Руководство по газовой хроматографии. □М.: Высш. шк., 1975. □302 с.

25. Грушова Е. И. Газохроматографическое исследование растворимости углеводов в бинарных полярных растворителях: Дис. □. канд. хим. наук. □Минск: БТИ им. С. М. Кирова, 1980. □174 с.

26. Щербина А. Э., Грушова Е. И. Газохроматографическое исследование π-комплексообразования в системах углеводороды □полярные растворители // Нефтехимия. □1984. □Т. 2, №4. □С. 135–139.

27. Тихомиров В. К. Пены. □М.: Химия, 1975. □311 с.

28. Сойфер Р. Д. Исследование пенообразования водных растворов // Мед. пром-сть СССР. □1966. □№3. □С. 22–27.

29. Иванкова Т. А., Сойфер Р. Д., Беликова Н. Ф. и др. Вспениваемость лекарственных препаратов // Антибиотики. □1969. □№5. □С. 407–412.

30. Шахпаронов М. И. Введение в современную теорию растворов. □М.: Гостоптехиздат, 1956. □351 с.

31. Щербина Е. И., Грушова Е. И., Поляков А. Е., Подлесная З. С. Влияние полярных органических растворителей на вспениваемость растворов, насыщенных по компонентам силъвинитовой руды // Хим. пром-сть. 1984. № 1. С. 135–139.
32. Грушова Е. И., Щербина Е. И., Подлесная З. С., Поляков А. Е. Оценка действия реагентов как вспенивателей на основе данных газохроматографического эксперимента и физико-химического анализа // Флотационные реагенты. М.: Наука, 1986. С. 223–226.
33. Грушова Е. И., Щербина Е. И., Виноградова Л. М. Применение газожидкостной хроматографии для исследования взаимодействия во флотационных системах // Хроматографические методы в цветной и черной металлургии: Тез. науч. конф. Челябинск, 1981. С. 39–40.
34. Грушова Е. И., Щербина Е. И. Исследование взаимодействий во флотационных системах типа собиратель-пенообразователь // Тез. докл. VIII Всесоюз. конф. по коллоидной химии и физ.-хим. механике. Ташкент, 1983. С. 109–110.
35. Грушова Е. И., Щербина Е. И. Исследование пенообразующей способности флотационных растворов, содержащих добавки полярных органических растворителей // Тез. докл. VIII Всесоюз. конф. по коллоидной химии и физ.-хим. механике. Ташкент, 1983. С. 119–120.
36. Грушова Е. И., Щербина Е. И., Поляков А. Е. Влияние органических полярных растворителей на пенообразующие свойства водно-солевых растворов // Физико-химическая механика дисперсионных систем и материалов: Тез. II Респ. конф. Ч. 2. Киев: Наукова думка, 1983. С. 256.
37. Пат. СССР 923622 Кл. В 03 Д 1/02. Способ флотации калийсодержащих руд // Е. И. Щербина, А. Е. Поляков, Е. И. Грушова, З. С. Подлесная. № 2948195; Заявл. 29.05.1980; Опубл. 4.01.1982, Бюл. № 16.
38. Пат. СССР 1373449 Кл. В 03 Д 1/02. Способ флотации калийсодержащих руд // Е. И. Грушова, А. Е. Поляков, Е. И. Щербина, З. С. Подлесная. № 4100160; Заявл. 23.07.1986; Опубл. 15.10.1987, Бюл. № 6.
39. Пат. СССР 1238799 Кл. В 03 Д 1/02. Способ флотации пинистокarbonатных шламов из калийсодержащих руд (его варианты) // Е. И. Грушова, Т. С. Шаститко, А. Е. Поляков, В. Я. Юшков, Г. В. Жевжик и др. № 1238799; Заявл. 30.03.1984; Опубл. 22.02.1986, Бюл. № 23.
40. Пат. СССР 1610644 Кл. В 03 Д 1/02. Способ флотации пинистокarbonатных шламов из калийсодержащих руд (его варианты) // Е. И. Грушова, Т. С. Шаститко, Е. И. Щербина, Г. В. Жевжик и др. № 4474953; Заявл. 18.08.1988; Опубл. 11.08.1990, Бюл. № 8.
41. Грушова Е. И., Щербина Е. И., Поляков А. Е., Шаститко Т. С. Совершенствование реагентных режимов флотационного обесшламливания низкосортных силъвинитовых руд // Переработка труднообогатительных руд (теория и практика). М.: Наука, 1987. С. 247.
42. Грушова Е. И., Щербина А. Э., Тюшнякова М. В. Вязкость и электропроводность солевых растворов препарата ОС-20 с добавкой полиакриламида // Вес. акад. наук Беларуси. Сер. хим. наук. 1994. № 1. С. 107–109.
43. Грушова Е. И., Щербина Е. И., Шаститко Т. С. Новые реагенты-собиратели для обесшламливания калийсодержащих руд флотационным способом // Пути дальнейшей интенсификации и повышения эффективности производства калийных удобрений: Сб. ст. Пермь, 1985. С. 12–15.
44. Грушова Е. И., Щербина Е. И., Тугович С. А., Тюшнякова М. В. Препарат ОС-20-новый реагент-собирающий для флотации шламов из калийсодержащих руд // Поверхностно-активные вещества и сырье для их производства. Ч. II. Физико-химические свойства и применение ПАВ: Тез. докл. VII Всесоюз. конф. Шебекино, 1988. С. 549.
45. Грушова Е. И., Тюшнякова М. В., Щербина Е. И., Тугович С. А. Адсорбционная способность неионогенного поверхностно-активного вещества гидропола-200 на различных границах раздела фаз // Коллоидно-химические проблемы экологии: Тез. докл. Всесоюз. конф., Минск, 28–30 мая, 1990. Минск, 1990. С. 112.
46. Гребнев А. Н. Мицеллообразование и его роль во флотационном процессе // Изв. вузов. Цв. металлургия. 1975. № 3. С. 3–7.
47. Рыбак Б. М. Анализ нефти и нефтепродуктов. М.: Гостоптехиздат, 1962. С. 120–124.
48. Барковский В. Ф., Горелик С. М., Городенцева Т. Б. Физико-химические методы анализа. М.: Высш. шк., 1972. С. 161–177.
49. Мокиевский В. В. Успехи коллоидной химии индивидуальных мыл // Успехи химии. 1940. Т. 9, вып. 9. С. 1026–1029.
50. Мочалова Ю. С., Томсон Р. М., Никитина С. А., Файнголь С. И. Коллоидно-химические свойства индивидуальных алкилбензосульфонов натрия // Химия и технология топлив и масел. 1966. № 12. С. 17–20.
51. Соловьева Т. С., Еремина Л. В., Панич Р. М. Изотермы поверхностного натяжения растворов смесей ионных и неионных поверхностно-активных веществ // Коллоид. журн. 1968. Т. 30, № 4. С. 27–30.



### Раздел 3 ВЛИЯНИЕ МОДИФИЦИРУЮЩИХ ДОБАВОК НА АДсорбЦИОННО-СТРУКТУРНЫЕ СВОЙСТВА УГЛЕРОДНЫХ ВОЛОКНИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ

#### 3.1. Активированные углеродные волокнистые материалы – перспективные промышленные адсорбенты

Волокнистый углерод, или углеродный волокнистый материал (УВМ), является разновидностью углеграфитовых материалов и характеризуется высоким содержанием углерода. УВМ в промышленности, как правило, получают пиролизом органических волокнистых материалов в безокислительной среде при высоких температурах [1].

В основе одной из наиболее рациональных классификаций УВМ лежит величина конечной температуры термообработки (ТТО) при их получении и содержании углерода в составе продукта [2–7]. При низких температурах происходит частичное, затем более глубокое обогащение продукта углеродом и формируется карбонизированное в большей или меньшей мере углеродное волокно. При дальнейшем повышении температуры в ряде случаев наступает кристаллизация и образуется фаза графита. В соответствии с этим УВМ подразделяют на три класса:

- 1) частично карбонизированные (ТТО до 500°C, С до 90% мас.);
- 2) карбонизированные (ТТО 500–1500°C, С 91–99% мас.);
- 3) графитированные (ТТО выше 1500°C, С выше 99% мас.).

Из огромного числа органических соединений, при термической деструкции которых получается материал (коксовый остаток) с высоким содержанием углерода, лишь немногие могут служить исходным сырьем для производства УВМ. Они могут быть получены из искусственных и природных полимерных волокон, волокон на основе полициклических ароматических соединений (пеков, каменноугольных смол), а также из газообразных низкомолекулярных углеродсодержащих соединений [2, 8–11]. Вещества, не являющиеся по своей природе волокнами, сначала перерабатывают в волокна, а затем в УВМ, так как только из соединений, имеющих форму волокна, представляется возможным получение углеродных материалов аналогичной формы.

Процесс получения углеродных волокон состоит из двух основных стадий – карбонизация и графитация. Эти стадии разграничены конеч-

ной температурой обработки для каждой из них. Карбонизация заканчивается при температуре 900–1500°C, и содержание углерода составляет 80–99%. Графитация проводится при температуре до 2600–2800°C. Содержание углерода в волокне выше 99%; сырьем является карбонизированное волокно. Но это не единственные стадии получения УВМ. В зависимости от вида сырья в технологический цикл включается другая предварительная обработка сырья – для придания огнестойкости (для полиакрилонитрила) или придания неплавкости (для пековых волокон), для удаления примесей из волокна. На заключительной стадии осуществляют обработку поверхности [12].

Процесс карбонизации состоит из двух стадий: пиролиза и собственно карбонизации. Пиролиз – термическая обработка при температуре 250–400°C. Здесь протекают основные реакции термодеструкции полимеров, и получается предматериал, участвующий в образовании углеродного скелета волокна. На стадии карбонизации протекают физико-химические процессы, приводящие к образованию карбонизированного волокна.

Одним из основных видов сырья для получения УВМ является целлюлоза. Несмотря на одинаковый химический состав, целлюлоза в зависимости от происхождения, условий предварительной обработки и других факторов обладает различными физико-химическими свойствами, обусловленными особенностями структуры. Макро- и микроморфологией различных типов целлюлозы, что в свою очередь определяет свойства получаемого из него волокна [12].

В результате многочисленных исследований различных целлюлозных нитей установлено, что наиболее приемлемой является вискозная нить. Кроме того, в последние годы в связи с резким удорожанием и дефицитом первичного сырья особую значимость приобретает использование вторичных ресурсов некоторых текстильных производств, например, отходов льноперерабатывающей промышленности [10, 11].

Для получения углеродного волокна из целлюлозных волокон, последние проходят предварительную подготовку для удаления органических примесей, основанную на обработке волокон органическими растворителями или поверхностно-активными веществами.

Термическая деструкция целлюлозы сопровождается большим числом параллельно и последовательно протекающих реакций. В результате происходят глубокие превращения целлюлозы и образуются промежуточные продукты, часть которых в определенном температурном

интервале превращается в углерод. Полученный при пиролизе остаток содержит не более 60–70% углерода. При карбонизации продолжают химические процессы, обогащая остаток углеродом, при этом изменяется комплекс физико-механических свойств. Согласно Бэкону и Тенгу [13], процесс карбонизации целлюлозы состоит из четырех основных стадий (рис. 3.1):

- 1) удаление физически связанной влаги (25–150°C);
- 2) дегидратация (150–240°C) — формирование фрагментов карбонильными группами и C=C-связями;
- 3) термическое расщепление (240–400°C). Сюда относят расщепление гликозидных связей с формированием ангидроциклов и последующим образованием левоглюкозана. Кроме того, частично дегидратированные элементарные звенья целлюлозы могут претерпевать более глубокую дегидратацию, приводящую к формированию дегидроцеллюлозы. Последующие реакции деструкции связаны с разрывом нетермостойких связей C—C и C—O внутри кольца, сопряженных с двойными связями, и приводят к выделению CO<sub>2</sub>, CO и H<sub>2</sub>O и образованию остатков из четырех атомов углерода;
- 4) ароматизация (400–700°C) — превращения промежуточных углеродистых структур, сформировавшихся из ангидроциклов, а также полимеризация остатков из четырех атомов углерода, возникших в результате реакций деструкции целлюлозы. В результате протекания этих реакций происходит формирование системы гексагональных сеток.

### 3.2. Структура углеродного волокна

Углеродные волокна относятся к гомогенно-неграфитирующимся переходным формам углерода [14]. Основными структурными элементами переходных форм углерода являются базисные ленты, турбостратные пакеты, аморфный углерод, надатомные образования высшего порядка.

Базисные ленты переходных форм углерода по строению аналогичны графитовым плоскостям. Они состоят из атомов углерода, образующих гексагональную сетку, при этом атомы располагаются в вершинах шестигранника, а ординарные и двойные связи последовательно чередуются. Расстояние между атомами углерода в цикле и величина угла между ними составляют 0,141 нм и 60° соответственно [15]. В зависимости от условий получения углеродных материалов размеры лент могут колебаться в широких пределах, достигая сотен нанометров.

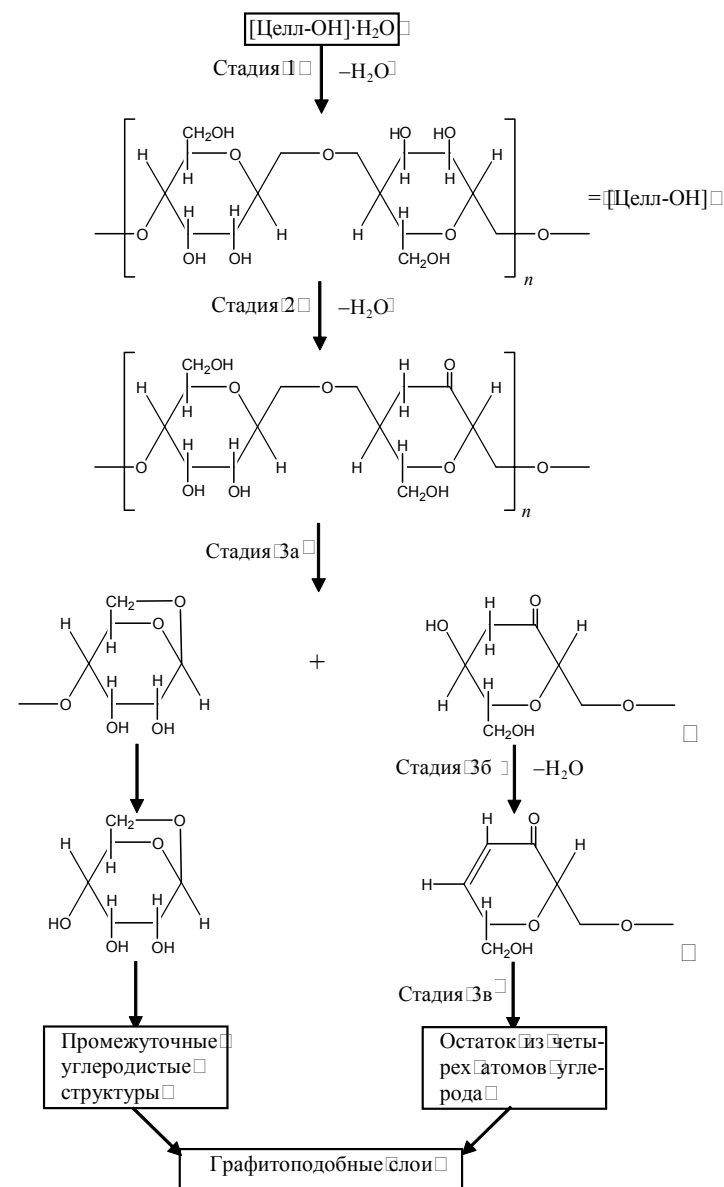


Рис. 3.1. Схема карбонизации целлюлозы по Бэкону и Тенгу

При отсутствии закономерной ориентации слоев относительно гексагональной оси слоистая структура называется «турбостратной». Ее основой являются базисные плоскости, строение которых аналогично графитовым плоскостям. Определенное число соединенных между собой плоскостей образует турбостратные кристаллиты (пакеты). В отличие от графита в пакетах отсутствует взаимная ориентация плоскостей в направлении, перпендикулярном базисным плоскостям, т.е. они расположены под различными углами друг к другу. Межплоскостное расстояние  $d_{002}$  в пакетах колеблется в пределах 0,336–0,395 нм [16], т.е. больше, чем в графите. Исходя из этого, пакеты турбостратной структуры строго нельзя отнести к высокоупорядоченным кристаллам, поскольку в них отсутствует примерная упорядоченность, однако условно принято турбостратную структуру углерода называть кристаллической.

Для изучения микрокристаллической структуры углеродных материалов применяется рентгенофазовый анализ. Типичная рентгенограмма УВМ на основе гидратцеллюлозы, записанная на дифрактометре с фильтрованным  $\text{Cu}_{K\alpha}$ -излучением (длина волны  $\lambda \cong 0,154$  нм), представлена на рис. 3.2. Условия съемки следующие: интенсивность излучения  $1000 \text{ с}^{-1}$ , напряжение  $U \cong 20$  кВ, сила тока  $I \cong 20$  мА, скорость вращения гониометра  $\dot{\omega} \cong 2$  град/мин, диапазон углов  $2\theta \cong 12\text{--}80^\circ$ .

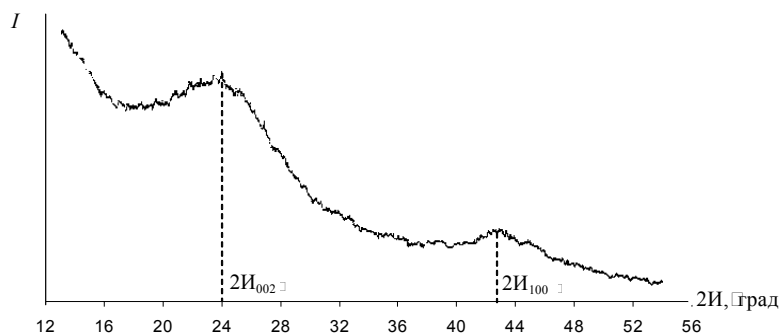


Рис. 3.2. Рентгенограмма образца УВМ

Исходными данными для расчета параметров микрокристаллической структуры УВМ служат угловое положение  $\theta_{002}$ ,  $\theta_{100}$  и интенсивность  $I_{002}$ ,  $I_{100}$  дифракционных линий (002) и (100), характерных для спектра графита и графитоподобных структур [17].

Межплоскостное расстояние в кристаллите  $d_{002}$  рассчитывается по формуле Вульфа-Бреггов [17]:

$$d_{002} = \frac{n \cdot \lambda}{2 \cdot \sin \Theta_{002}}, \quad (3.1)$$

где  $n$  — порядок отражения.

Ширина  $L_a$  и толщина  $L_c$  кристаллита определяется по формулам Селякова — Шеррера [17]:

$$L_a = \frac{1,84 \cdot \lambda}{\beta_{100} \cdot \cos \Theta_{100}}; \quad (3.2)$$

$$L_c = \frac{0,89 \cdot \lambda}{\beta_{002} \cdot \cos \Theta_{002}}, \quad (3.3)$$

где  $\beta_{002}$ ,  $\beta_{100}$  — полуширина дифракционных линий (002) и (100) соответственно, рад.

В углеродных материалах наряду с кристаллическими турбостратными структурами присутствует и аморфный углерод. Эта часть структуры наименее изучена, поскольку отсутствуют достаточно разработанные методы ее исследования. В аморфной части могут присутствовать атомы углерода  $sp^3$ -,  $sp^2$ - и  $sp$ -гибридизации. Они могут образовывать связи, которые характеризуются различными межатомными расстояниями, распределением электронной плотности и энергией [18]. Количественное соотношение кристаллической и аморфной фракций в углеродных материалах изменяется и зависит от вида сырья и условий термообработки. Так, УВМ из гидратцеллюлозы и полиакрилонитрила существенно различаются по степени упорядоченности [19].

Неупорядоченная структура углеродных волокон объясняется тем, что волокнистое сырье структурно неоднородно [3], а при различных методах получения УВМ для всех видов сырья в полимерное волокно вводят на той или иной стадии гетероатомы, а также проводят различные химические обработки типа сшивки, циклизации, пропитки и др. Все это препятствует формированию упорядоченной микроструктуры одновременно во всем объеме материала, что характерно для гомогенно-графитирующихся углеродных материалов.

Известно [20], что содержание в исходном материале различных гетероатомов, образующих при пиролизе летучие соединения,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{HCl}$ , играющих роль дегидрирующих агентов, приводит к зарождению неграфити-

рующей структуры. В неграфитирующемся углероде монослой ароматического углерода «сшиты» термически прочными боковыми полииновыми ( $\text{C}\equiv\text{C}$ ) или кумуленовыми ( $\text{C}=\text{C}=\text{C}$ ) цепочками углерода в пространственный полимер, не способный к гомогенной кристаллизации в графит.

Присутствие примесей в УВМ обуславливает наличие в структуре углеродного материала различных дефектов, которые влияют на свойства. К таким дефектам могут относиться вакансии, примесные атомы замещения или внедрения, дислокации, дефекты упаковки, часто приводящие к образованию турбостратных структур [16]. При больших же содержаниях введенных добавок, неоднородно распределенных по структуре, они существенно влияют на дифференциацию структурных элементов в объеме волокна.

По особенностям надмолекулярного строения углеродные волокна делят на два подкласса: анизотропные и изотропные [21]. К первому относятся углеродные волокна, полученные из гидратцеллюлозных, полиакрилонитрильных, поливинилспиртовых и других высокоориентированных органических волокон с молекулярной массой полимера  $3 \cdot 10^4$ – $1,2 \cdot 10^5$ , имеющие фибриллярную структуру и, соответственно, ярко выраженную анизотропию свойств. Ко второму — углеродные волокна, полученные из нефтяных, каменноугольных пеков и смол, т. е. веществ с молекулярной массой 300–1200, представляющих чаще всего смесь олигомеров. Эти волокна не имеют фибриллярной структуры и по свойствам близки к изотропным.

Вопрос о структуре углеродных волокон решается неоднозначно [22]. Однако на основе обобщения существующих моделей структура анизотропного углеродного волокна может быть представлена следующей схемой [14, 23].

Основным элементом структуры анизотропного углеродного волокна является молекулярная (базисная лента) ароматического поликонденсированного углерода. Такая промежуточная ленточная гетероароматическая паркетная структура образуется уже на начальных стадиях карбонизации полимера. Молекулярные ленты ориентированы преимущественно вдоль оси волокна. В процессе получения углеродного волокна соседние макромолекулы ориентируются относительно друг друга таким образом, что паркетные плоскости располагаются преимущественно параллельно друг другу, образуя турбостратную структуру углерода. Турбостратный углерод сформирован в микрофибриллы, включающие пачки параллельных турбостратных плоскостей (кристаллиты). Из-

мерены параметры кристаллитов углеродных волокон с ПГО 900–2500°C, у которых ширина  $L_a \approx 2$ –20 нм, толщина  $L_c = 1$ –12 нм, расстояние между соседними плоскостями в кристаллите  $d_{002} \approx 0,339$ –0,372 нм. Средний диаметр микрофибрилл 5–10 нм.

Связь отдельных кристаллитов осуществляется через аморфные участки углерода, что обеспечивает сохранение эластичности углеродного волокна.

Определенное количество микрофибрилл составляют надмолекулярные образования второго порядка — фибриллы [23]. Между фибриллами расположены ориентированные вдоль оси волокна игловидные микропоры. Длина их 20–30 нм, радиус 0,29–0,68 нм. Между фибриллами расположены более крупные поры.

В структуре поперечного сечения углеродного волокна выделяют поверхностную оболочку, в которой кристаллиты преимущественно ориентированы вдоль оси волокна, и сердцевину со случайной ориентацией кристаллитов [24].

В работе [25] показано, что структуры углеродных волокон, полученных из разных полимеров, имеют много общего, и поэтому описанная модель может быть использована для интерпретации структуры различных типов волокон.

### 3.3. Адсорбционные свойства углеродных волокнистых материалов

В структуре углеродного волокна всегда присутствуют поры. Форма пор игловидная, и ориентированы они, как правило, вдоль оси волокна [21]. Размер пор зависит от условий термообработки, причем до 66% объема пор приходится на макропоры и до 33% — на микропоры с радиусом менее 0,7 нм.

В УВМ могут быть открытые поры, определяющие удельную адсорбционную поверхность, и закрытые поры, не доступные адсорбату. Углеродные волокна, полученные при относительно невысоких температурах термообработки, имеют некоторую долю открытых пор, величина которой зависит от условий их получения. Однако предельный сорбционный объем всех видов доступных пор невелик и составляет величину порядка 0,1–0,2 см<sup>3</sup>/г (по бензолу). В графитированных волокнах поверхностная пористость еще менее выражена, поскольку при графитации происходит закупорка пор. Таким образом, собственно УВМ практического значения как адсорбент не имеют, так как при различных условиях

карбонизации они либо вообще не обладают пористостью, либо она не достаточна для использования их в качестве эффективных адсорбентов.

Для получения углеродных волокнистых материалов с высокой сорбционной емкостью (активированных углеродных волокнистых материалов АУВМ) их так же, как и обычные не волокнистые зернистые угли, подвергают активации при высокой температуре (700–1200°С) в атмосфере окислительного газа, в частности воздуха, смеси его с кислородом, двуокиси углерода, водяного пара и т. п. [26, 27, 28].

Поры в адсорбентах, в том числе активных углях и АУВМ, по размерам можно разделить на три основные разновидности [29, 30]:

1) макропоры — самые крупные поры с эффективными радиусами более 100 нм. Объем макропор в адсорбентах может достигать 0,8 см<sup>3</sup>/г, однако их удельная поверхность очень мала — менее 2 м<sup>2</sup>/г, поэтому адсорбцией в них можно пренебречь. Макропоры выполняют в основном функцию крупных транспортных артерий;

2) мезопоры — их эффективные радиусы лежат в интервале 1,5–100 нм. Мезопористые адсорбенты характеризуются объемом пор 0,02–0,28, иногда до 0,7 см<sup>3</sup>/г, и удельной поверхностью 20–70, иногда до 200–450 м<sup>2</sup>/г;

3) микропоры с радиусом 0,1–1,5 нм; иногда в этом интервале выделяют супермикропоры (0,7–1,3) и субмикропоры (0,1–0,4 нм).

Размеры микропор соизмеримы с размерами адсорбируемых молекул. Адсорбционное поле действует во всем пространстве микропор, обуславливая их объемное заполнение. В результате теряет физический смысл понятие поверхности микропор. Для микропористых адсорбентов основными параметрами пористой структуры являются объем микропор (0,20–0,60 см<sup>3</sup>/г), характеристическая энергия адсорбции  $E$ , выражаемая характеристическим уравнением адсорбции. Для них равновесная адсорбция паров может находиться в соответствии с теорией объемного заполнения микропор, развитой М. М. Дубининым и В. А. Астаховым применительно к углеродным адсорбентам [31]. Основное уравнение изотермы адсорбции стандартного пара теории объемного заполнения микропор имеет вид

$$a = \frac{W_{mi}}{v^*} \cdot \exp \left[ - \left( \frac{A}{\beta \cdot E_0} \right)^n \right], \quad (3.4)$$

где  $a$  — равновесная величина адсорбции, моль/г;  $W_{mi}$  — предельный объем адсорбирующего пространства микропор, см<sup>3</sup>/г;  $v^*$  — мольный объем адсорбируемого вещества, см<sup>3</sup>/моль;  $E_0$  — характеристическая энер-

гия адсорбции стандартного пара, кДж/моль;  $\beta$  — коэффициент афинности;  $n$  — параметр, значение которого подбирается эмпирически;  $A$  — дифференциальная максимальная мольная работа адсорбции, кДж/моль:

$$(3.5)$$

где  $R$  — универсальная газовая постоянная,  $R = 8,314$  кДж/кг·К;  $T$  — температура, К;  $P_s$  — давление насыщенного пара адсорбата, Па;  $P$  — давление равновесного пара адсорбата, Па.

Активные угли относятся к смешанному типу адсорбентов. Размеры пор их зависят от сырья, условий активирования и др. Микропоры часто связаны в микропористые зоны, снабжаемые сорбатом через мезопоры [30]. Активирование УВМ приводит к резкому увеличению и более однородному распределению микропор по размерам [32]. Последнее обусловлено как структурой УВМ, так и малым диаметром, нивелирующим условия активирования по объему волокна. Получены АУВМ на основе сополимера поливинилиденхлорида с поливинилхлоридом (сарановые угли) [33], причем волокнистые угли из этого типа полимера обладают однородной поверхностью и проявляют по отношению к адсорбируемым молекулам с размером больше 0,45 нм молекулярно-ситовые свойства. Изучены АУВМ из фенольного сырья [34, 35], которые обладают высокой сорбционной способностью.

Однако наиболее широко изучены АУВМ, полученные из природных полимеров, в частности из гидратцеллюлозы.

Для активации используют УВМ, карбонизированные при различных температурах. Поиск оптимальных параметров процесса активирования с целью получения сорбентов с высоким сорбционным объемом показал [36, 37], что наибольшее влияние на пористую структуру оказывают температура и время активирования, меньшее — скорость подачи активирующего агента. На этой основе можно получать высокопористые АУВМ различных структурных типов, в том числе микропористые с развитой микро- и супермикропористостью, сорбенты с молекулярно-ситовыми свойствами. Установлено [38], что при достижении высокого обгара (потеря массы волокна при активировании составляет 60% и выше) прочность волокон на разрыв снижается, а сорбционная емкость повышается. При обгарах 7–20% сорбционная емкость АУВМ невелика. Наиболее перспективным для практического использования являются материалы с обгаром 25–50%. У таких АУВМ прочность на разрыв из-

меняется незначительно по сравнению с УВМ до активирования, а сорбционная емкость достаточно высока.

Существенным фактором, влияющим на адсорбционно-структурные свойства АУВМ, является ТТО волокна, которое подвергается активации. Установлено, что варьированием конечной ТТО и степени активации можно в широких пределах изменять свойства АУВМ [39, 40]. Так, в процессе активации углеродного волокна с ТТО в интервале 600–900°C развивается как микро-, так и мезопористость, а у углеродного волокна с ТТО 1000°C и выше наблюдается развитие более однородной микропористой структуры.

Следует отметить, что предметом многочисленных исследований было влияние химических реагентов на процесс карбонизации полимерных волокон, в частности целлюлозных. Результаты этих исследований наиболее полно представлены в работах [41–44]. Чаще всего при карбонизации целлюлозы в присутствии неорганических добавок, прежде всего фосфорсодержащих, увеличиваются плотность и степень упорядоченности углеродной матрицы волокна, снижается его реакционная способность при последующей активации. Это приводит к формированию преимущественно однородной микропористой структуры АУВМ, доля мезопор существенно снижается [43, 44]. В определенных условиях могут быть получены даже АУВМ с молекулярно-ситовыми свойствами [10].

Длительное окисление при высоких температурах, происходящее в процессе активации, сопровождается изменением структуры УВМ. Происходит преимущественное выгорание участков, состоящих из менее упорядоченного углерода, которые в УВМ, полученных путем карбонизации полимерных материалов, формируются в соответствии со структурой исходного полимера [45, 46]. Снимки глубоко окисленных углеродных материалов на электронном сканирующем микроскопе свидетельствуют о том, что участки с меньшей ориентацией углерода располагаются не равномерно по сечению волокна. Оболочка более плотная и включает микропоры относительно небольших размеров, тогда как внутренняя область выгорает, оставляя очень крупные поры [47].

Результаты исследования структуры АУВМ методами большуголовой дифракции и малоуглового рассеяния показывают [48], что размеры кристаллитов имеют близкие значения для образцов, полученных при различных условиях активации. Выраженной зависимости размеров кристаллитов от степени активирования не обнаружено. Межплоскостное расстояние  $d_{002}$  зависит от условий активирования УВМ и степени обгара и

находится в пределах 0,355–0,380 нм. Анализ величин интенсивности дифракционного максимума (002) показал, что наблюдается уменьшение интенсивности дифракционного максимума с увеличением обгара. Это указывает на разрушение кристаллитов в процессе активирования.

Расчет параметров пористой структуры АУВМ проводят на основе теории объемного заполнения по изотермам адсорбции-десорбции стандартного пара — бензола. Помимо указанных выше структурных характеристик  $W_{mi}$  и  $E_0$ , для АУВМ определяют величины объема мезопор ( $W_{me}$ ), предельного сорбционного объема ( $W_s$ ), а также радиусы инерции ( $Ri$ ) и полуширины ( $x$ ) щелевидных микропор [49]. При этом для расчетов широко применяют различные модификации уравнения (2.4) [29], предназначенного, строго говоря, для описания равновесной адсорбции на однородномикропористых адсорбентах. Обработку экспериментальных изотерм по уравнению (1.1) ведут методом «касательных» [50], определяя дискретные значения размеров микропор и соответствующих им объемов.

Однако рентгеновские малоугловые исследования показали [51], что углеродные адсорбенты имеют полидисперсную микропористую структуру с непрерывным распределением микропор по размерам. Поэтому применение уравнения (3.4) для интерпретации адсорбционных данных весьма условно и часто дает искаженные результаты. В этом смысле гораздо более строгом является интегральное уравнение физической адсорбции теории объемного заполнения микропор [52]:

$$a(A) = \frac{k}{v^*} \cdot \int_0^{\infty} N(Ri) \cdot Ri^n \cdot \exp\left(-\frac{A}{Ri}\right) dRi, \quad (3.6)$$

где  $k$  — усредненный формфактор;  $Ri$  — радиус инерции микропоры;  $N(Ri)$  — число микропор в единице массы адсорбента, радиус которых заключен в интервале от  $Ri$  до  $Ri + dRi$  (дифференциальная функция распределения).

Большинство авторов при решении уравнения (3.6) применяют предварительное задание вида функции распределения по размерам, сводя тем самым решение к подбору параметров выбранной функции  $N(Ri)$ . Чаще других для этой цели используют распределение Гаусса [49, 53], реже — другие виды одномодальных функций [54, 55]. Однако реальное распределение микропор в адсорбенте может существенно отличаться от заданного. Более того, оно вообще может быть не моно-, а полимо-

дальным. Поэтому наиболее универсальным решением является итерационный метод расчета распределения микропор по размерам без предварительного задания вида функции распределения, предложенный в работе [56]. Достоверность итерационного метода подтверждена совместными адсорбционными и малоугловыми рентгеновскими исследованиями микропористой структуры активных углей [57].

Следует отметить, что объектами исследования в подавляющем большинстве работ являются АУВМ, полученные в лабораторных условиях. Между тем расширение областей применения АУВМ подразумевает необходимость знания пористой структуры именно промышленно выпускаемых адсорбентов (например, в Республике Беларусь это АУВМ Светлогорского ПО «Химволокно»). Проблема заключается в том, что технологические параметры процесса получения промышленных АУВМ либо неизвестны (утаиваются в связи с конкуренцией), либо настолько отличаются от лабораторных, что корреляция с опубликованными результатами исследований пористой структуры невозможна. В качестве адсорбционных характеристик промышленные АУВМ, как правило, имеют значения адсорбционного объема по бензолу, емкости по метиленовому голубому и йоду. Первый показатель соответствует суммарному объему микро- и мезопор [29], второй и третий дают представление о поверхности адсорбента, образованной порами с диаметрами более 1,5 нм [58]. Очевидно, что эти данные позволяют сделать лишь весьма общие выводы об адсорбционных свойствах АУВМ. Поэтому существует необходимость в установлении взаимосвязи между степенью активации АУВМ и распределением объема пористого пространства по размерам пор.

Важнейшие преимущества углеродных волокнистых адсорбентов состоят в следующем [26]:

- 1) в них сочетаются хорошие фильтрующие и сорбционные свойства;
- 2) в отличие от обычных зернистых сорбентов волокнистые обладают хорошими кинетическими параметрами (АУВМ характеризуются в 100–1000 раз большей скоростью адсорбции, чем гранулированные активные угли); большая скорость и полнота процессов сорбции-десорбции обусловлены малым диаметром волокна (порядка 6–10 мкм), развитой пористостью, достигающей 0,8 см<sup>3</sup>/г; слои порошков с таким диаметром частиц имеют чрезвычайно малую проницаемость для потоков, кроме того, частицы порошков легко уносятся потоком;
- 3) волокнистая форма позволяет создавать сорбенты в виде тканей, лент, тесьмы, нетканого материала, бумаги; использование широкого

круга волокнистых материалов открывает новые возможности при аппаратном оформлении сорбционных процессов;

4) высокая химическая, термическая, радиационная стойкость позволяет использовать АУВМ в более жестких режимах эксплуатации, где многие другие сорбенты неприменимы;

5) при получении АУВМ имеется возможность регулировать пористую структуру в необходимых заданных пределах и формировать ее однородной по объему сорбента.

Вследствие указанных выше преимуществ АУВМ могут быть эффективно применены в качестве поглотителей различных газов и паров, таких, как СО<sub>2</sub>, Н<sub>2</sub>С, SO<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub>, CS<sub>2</sub>, ацетон, из технологических газов, а также воздуха рабочих зон [59–61].

Исследованиями белорусских ученых показано [62], что АУВМ с развитой микропористостью обладают удовлетворительными свойствами в качестве сорбента для очистки крови и других биологических жидкостей. При фильтрации крови через слой волокнистого сорбента в отличие от гранулированного угля достигаются высокая скорость сорбции некоторых экзогенных и эндогенных токсичных веществ и значительное уменьшение повреждения форменных элементов и попадания микрочастиц сорбента в кровь.

Практически важной областью применения АУВМ является очистка водных растворов этилового спирта от примесей в ликеро-водочном производстве [63].

Предлагается использовать АУВМ для очистки растворов электролитов от органических примесей при нанесении гальванических покрытий, водных растворов и сточных вод от красителей, фенолов, алкилгалогенидов, для очистки от вредных примесей паровоздушных смесей, для использования в адсорбционных холодильных агрегатах [64, 65].

Тем не менее следует признать тот факт, что на сегодняшний день реальное применение АУВМ ограничивается в основном адсорбционным разделением газообразных систем. Что касается жидкофазной адсорбции, то в большинстве работ авторы ограничиваются лишь упоминанием возможности использования АУВМ для очистки технологических, сточных и питьевой вод от органических примесей по аналогии с традиционным применением активных углей.

Однако не следует забывать, что технологические потоки производственных процессов основного органического и нефтехимического синтеза часто представляют собой многокомпонентные водные растворы

ограниченно растворимых органических соединений, подлежащих разделению. При этом необходимо подчеркнуть, что эффективное применение адсорбционных методов разделения и очистки может быть достигнуто только в тех случаях, когда технология разработана на базе теории адсорбции и подкреплена правильно поставленными исследованиями равновесия, кинетики и динамики адсорбции компонентов раствора. При таких исследованиях нужно учитывать условия существования молекул ивлекаемых веществ в водном растворе, т. е. степень ионизации, ассоциацию, присутствие других соединений в реальной многокомпонентной системе. Пренебрежение же основами теории адсорбции растворенных веществ или некритическое применение представлений адсорбции газов и паров к адсорбции растворенных веществ — наиболее распространенная причина неудачных попыток решения технологических задач при помощи адсорбционных процессов. В этой связи исследования адсорбции органических соединений различной природы из водных растворов на АУВМ различного происхождения представляют несомненный интерес, так как полученная информация может быть использована при разработке новых эффективных процессов разделения и очистки органических веществ.

### 3.4. Особенности адсорбции органических веществ из водных растворов на углеродных адсорбентах

Задача теоретического рассмотрения адсорбции смесей растворенных веществ оказывается значительно сложнее, чем при адсорбции газов и паров, так как даже при адсорбции бинарной смеси растворенных веществ приходится анализировать поведение трехкомпонентной системы.

При анализе адсорбции растворенных веществ приходится учитывать явление сольватации (гидратации в водных растворах) и связанную с ним растворимость органического компонента. Необходимо также исходить из того, что при контакте адсорбента с двухкомпонентной или многокомпонентной системой — разбавленным раствором — не существует свободной поверхности твердого тела. Вся она взаимодействует с молекулами, присутствующими в растворе, и лишь взаимное вытеснение молекул компонентов раствора, различающихся энергией взаимодействия с атомами поверхности, приводит к избирательной адсорбции одного из компонентов, т. е. к цели любого адсорбционного технологического процесса.

Существенные особенности наблюдаются и в кинетике адсорбции, поскольку во много раз большие значения вязкости и плотности жидкости по сравнению с газом отражаются на гидродинамических условиях, т. е. на скорости массопереноса из раствора в пористые структуры зерен адсорбента и диффузии к адсорбционным центрам внутри пор. Здесь необходимо подчеркнуть уникально высокие динамические характеристики адсорбции на АУВМ, способные значительно интенсифицировать процесс по сравнению с зернистыми активными углями.

Наконец, при адсорбции из водных растворов необходимо учитывать важную роль таких не характерных для адсорбции газов факторов, как ионизация молекул и их ассоциация, приводящая при достижении некоторой критической концентрации в растворе или в адсорбционной фазе к образованию сложных объемных формирований — мицелл.

Адсорбция органических молекул из водных растворов зависит от разности энергий адсорбционного взаимодействия молекул компонентов раствора с атомами поверхности адсорбента и энергии взаимодействия органической молекулы с молекулами воды, образующими благодаря системе водородных связей упорядоченную ближнюю структуру жидкости. Концентрирование молекул растворенного вещества на границе раздела фаз сопряжено с разрывом части связей этих молекул с молекулами растворителя, т. е. с преодолением части энергии гидратации. Эта энергия зависит от строения молекул растворенного вещества и их концентрации. При адсорбции молекулы растворителя также преодолевается полностью или частично энергия связи этой молекулы с другими молекулами растворителя, обусловленная структурой жидкости.

Наиболее общей причиной физической адсорбции молекул является энергия дисперсионного взаимодействия молекул и атомов, образующих поверхность адсорбента. Дисперсионное взаимодействие практически полностью определяет адсорбцию неполярных молекул на неполярной поверхности. Велик вклад этого взаимодействия в энергию адсорбции полярных молекул и органических ионов из раствора [29, 66].

При адсорбции молекул, обладающих постоянным дипольным моментом, возможно появление дополнительной энергии их взаимодействия с адсорбентом вследствие возникновения индукционных сил. Вклад их, как и других видов электростатического взаимодействия, в общую энергию адсорбции на углеродной поверхности, однако, невелик и составляет не более 10% [67, 68].



Особый и достаточно распространенный случай взаимодействия полярных адсорбентов с молекулами газов, паров и жидкостей — образование водородных связей [69]. Такие связи возникают, например, на гидроксильной поверхности силикагелей, оксидов и гидроксидов металлов (железа, алюминия, титана, хрома), на природных алюмосиликатах. Наряду с поверхностными гидроксильными группами, на сорбентах органической природы существуют и другие функциональные группы, содержащие атомы с неподеленными парами электронов, обычно карбоксильные, аминные, возможно, карбонильные группы и ряд других. Такие функциональные группы в относительно небольшом количестве существуют и на поверхности многих неполярных адсорбентов, в том числе и на поверхности стенок пор углеродных адсорбентов. Энергия Н-связи в 2–4 раза превышает энергию дисперсионного взаимодействия адсорбированных молекул с поверхностью, и поэтому адсорбция молекул, возникающая за счет водородной связи, преобладает над адсорбцией молекул, происходящей только под воздействием дисперсионных сил. Следовательно, на адсорбенте, поверхность которого содержит достаточное количество функциональных групп, способных образовывать водородные связи, т. е. на гидрофильном адсорбенте, из водных растворов преимущественно будут сорбироваться молекулы воды, тем более что и их концентрация в растворе и у поверхности раздела фаз во много раз превышает концентрацию других компонентов раствора. В водных растворах образование водородных связей между молекулами растворенного вещества и воды вносит наиболее значительный вклад в энергию сольватации, противодействующую концентрированию молекул растворенных веществ у поверхности раздела фаз. Наряду с энергией диполь-дипольного и ион-дипольного взаимодействия в растворе.

Поскольку энергия дисперсионного взаимодействия тем больше, чем более многоэлектронными системами являются адсорбированные молекулы, дисперсионное взаимодействие молекул воды с углеродными структурами поверхности активных углей или углеводородными сетчатыми структурами полимерных гидрофобных адсорбентов (полисорбов) гораздо слабее взаимодействия органических молекул с углеродными сорбентами. Лишь незначительная часть молекул воды, контактирующих с поверхностью активных углей (около 2–3%), взаимодействует с поверхностными кислородсодержащими ионогенными и другими гидрофильными функциональными группами, образуя с ними водород-

ные связи. Поэтому гидрофобные адсорбенты наиболее эффективны при адсорбции органических веществ из водных растворов.

Сопоставление энергии дисперсионного взаимодействия органических молекул и молекул воды с поверхностью гидрофобного адсорбента показывает, что на границе раздела адсорбент — водный раствор должны накапливаться преимущественно органические молекулы, являющиеся гораздо более сложными многоэлектронными системами, чем молекулы воды [66]. Поэтому эффективные адсорбенты органических соединений из водных растворов следует искать среди гидрофобных материалов, адсорбция на которых обусловлена преимущественно дисперсионными силами.

Углеродные материалы в этом отношении имеют особые преимущества благодаря тому, что их структура образована пакетами дегидрогенизованных ароматических плоских углеродных колец сопряженными системами  $sp^2$ -связей, обеспечивающими интенсивное дисперсионное взаимодействие с молекулами компонентов раствора [58]. Отсутствие атомов водорода в этой структуре из ароматических колец создает возможность большего приближения молекул растворенного вещества к поверхности углеродного адсорбента, чем, например, к атомам углерода углеводородных цепей полимерных пористых материалов. Учитывая, что энергия дисперсионного взаимодействия молекулы с твердой поверхностью быстро убывает с увеличением расстояния между ними, можно заключить, что энергия адсорбции на углеродных материалах всегда больше, чем на любых полимерных или других высокомолекулярных материалах, а среди молекул различного строения сильнее всего должны адсорбироваться плоские молекулы ароматических производных бензола. Чем более разветвлена структура молекулы, тем меньше число атомов ее углеродного скелета может одновременно находиться на минимальном расстоянии от поверхности адсорбента и тем слабее взаимодействие ее с атомами этой поверхности.

Пористая структура адсорбента в значительной степени определяет его удельный расход при адсорбции растворенных веществ и, следовательно, влияет на экономичность адсорбционной технологии. Очевидно, что микропоры, размеры которых меньше молекул растворенных веществ, не участвуют в процессе адсорбции и поэтому при адсорбции сложных молекул органических веществ (например, при адсорбции ПАВ, красителей или полимеров) являются бесполезной частью пористой структуры, тогда как при адсорбции относительно небольших молекул объем микро-

пор составляет основную часть адсорбционного объема пор адсорбента. Объем слишком широких пор также не используется полностью для избирательной адсорбции из водных растворов, так как избирательная адсорбция осуществляется только в мономолекулярном слое раствора на их поверхности, а удельная поверхность пор быстро уменьшается с увеличением их диаметра. Оценка размеров молекул веществ, содержащихся наиболее часто в водных растворах, прежде всего в промышленных сточных водах, направляемых на адсорбционную очистку, позволяет определить рациональные границы размеров пор адсорбентов, предназначенных для этих целей. В табл. 3.1 приведены ван-дер-ваальсовы размеры молекул некоторых органических веществ, загрязняющих сточные воды [66].

Таблица 3.1

**Характеристические размеры молекул органических примесей в промышленных сточных водах**

Наименование вещества	$l_m^*$
Метиламин	0,52
Этиламин	0,65
Триэтиламин	0,69
Тетрахлорметан	0,61
Дихлорэтан	0,81
Фенол	0,63
Анилин	0,63
п-Нитроанилин	0,86
Дихлоргидрин	0,93
Кристаллический фиолетовый	1,42
Конго красный	1,29
Сульфонол	1,8
Додециловый эфир декаоксиэтиленгликоля	6,90

\* Величина  $l_m^*$  — длина прямоугольника, в который вписана ван-дер-ваальсова проекция молекулы на плоскость.

Мицеллы ПАВ, красителей и гуминовых кислот, образующиеся в водных растворах вследствие ассоциации отдельных неионизированных или ионизированных молекул в присутствии сильных электролитов, имеют линейные размеры, в большинстве случаев не превышающие 10 нм.

Таким образом, для извлечения органических веществ из водных растворов нужны адсорбенты с порами, полуширина которых укладывается в интервал 0,5–10 нм. Следовательно, не только макропористость, но и содержание мезопор, полуширина которых превышает 10 нм, является явным недостатком пористой структуры адсорбента. Содержание микропор с полушириной менее 0,5 нм также, как правило, бесполезно

при адсорбции органических веществ из растворов, поскольку такие микропоры недоступны практически для всех органических молекул.

Следует заметить, что в одном технологическом растворе или в сточных водах одного производства обычно находятся либо преимущественно низкомолекулярные, либо высокомолекулярные вещества или многомолекулярные ассоциаты. Поэтому было бы целесообразно иметь в распоряжении технологов не один адсорбент с широким распределением пор, а, по крайней мере, два адсорбента с относительно узким распределением пор — микропористый адсорбент с интервалом  $\lambda$  от 0,3 до 1,0 нм и мезопористый адсорбент с интервалом  $\lambda$  от 2 до 5 нм. В этом плане опять же очень удобными являются АУВМ, так как требуемая пористая структура может задаваться в процессе их получения.

### 3.5. Использование АУВМ для очистки водных растворов капролактама

Из многочисленных процессов органического и нефтехимического синтеза, реализованных на химических предприятиях Республики Беларусь, особый интерес представляет производство капролактама. По наиболее распространенной технологической схеме в результате многостадийного синтеза целевой продукт получают в виде водного раствора (лактамной воды), содержащего большое количество разнообразных органических микропримесей [70]. Для удаления микропримесей используют адсорбционную очистку лактамной воды ионообменными смолами [71], в процессе эксплуатации которых образуется большое количество агрессивных токсичных сточных вод. Однако установлено, что очистку водных растворов капролактама можно эффективно осуществлять с применением АУВМ [72, 73].

#### 3.5.1. Характеристика примесей, присутствующих в капролактаме.

Качественный и количественный состав примесей, присутствующих в капролактаме, в первую очередь определяется способом производства данного мономера. На сегодняшний день известно несколько схем получения капролактама: фенольная, окислительная, фотохимическая, толуольная [70]. Все они различаются как видом используемого сырья, так и способами превращения последнего в целевой продукт.

Наиболее широкое распространение в промышленности получила окислительная схема с бензолом в качестве исходного сырья [70].

По данной технологии предусмотрены следующие стадии: гидрирование бензола, окисление циклогексана, разделение продуктов окисления с выделением циклогексанола и циклогексанона, последующее дегидрирование циклогексанола в циклогексанон, превращение циклогексанона в циклогексаноноксим, изомеризация оксима в капролактамы в присутствии блеума.

На всех стадиях процесса, помимо основных реакций, ведущих к образованию целевого продукта, протекает целый ряд побочных превращений, способствующих накоплению примесей в реакционной массе.

Так, в капролактаме, полученном по окислительной схеме, выявлено и идентифицировано по меньшей мере два десятка примесей [74], в том числе: циклогексанон, циклогексанол, циклогексаноноксим, анилин, толуидин, гексеннитрилы, октагидрофеназин, дифенилсульфон, алифатические амиды  $C_5-C_7$  и др. Перечисленные вещества оказывают наиболее сильное влияние на окисляемость товарного продукта, его оптические характеристики, температуру плавления. Капролактамы, содержащие указанные соединения, обладает характерным запахом, легко окисляется на воздухе и окрашивается при хранении.

Большинство примесей, присутствующих в капролактаме, оказывает крайне негативное влияние на процесс полимеризации данного мономера в поликапроамид [75, 76]. Поэтому очень важно иметь в распоряжении надежные, доступные методы контроля содержания примесей в сыром и товарном капролактаме, а также эффективные, недорогие способы очистки мономера от нежелательных побочных веществ.

Содержание примесей в капролактаме очень мало и это обуславливает определенную специфику показателей, применяемых для аналитического контроля в производстве данного мономера. Такие распространенные методы, как определение температуры плавления, ИК-спектроскопия, газожидкостная хроматография, в данном случае малоприменимы в силу или практически нулевой чувствительности по отношению к имеющим место микроскопическим концентрациям определяемых веществ, или больших технических сложностей, возникающих при осуществлении контроля [74, 77].

Химические, а также некоторые оптические методы, напротив, проявляют высокую чувствительность к примесям, загрязняющим капролактамы, и поэтому широко используются в производстве данного мономера. К ним относятся: определение перманганатного индекса (ПИ) [78] (характеризует содержание легкоокисляемых веществ), определение со-

держания летучих оснований (ЛО) [79], определение оптической плотности при длине волны 290 нм ( $D_{290}$ ) [80] (характеризует содержание примесей, поглощающих в ближнем ультрафиолете).

Описанные выше показатели широко используются в промышленности для осуществления аналитического контроля стадии очистки капролактама.

**3.5.2. Методы очистки капролактама.** Существующие методы очистки капролактама подразделяются на физические, химические и комбинированные.

Одним из наиболее эффективных методов является экстракция. В промышленной практике в качестве экстрагентов используются трихлорэтилен, бензол, толуол [70]. Вначале сырой капролактамы обрабатывается экстрагентом, а затем рекстрагируется обессоленной водой.

В патентной литературе [81] доказывается возможность применения перекристаллизации для очистки капролактама. В процессе перекристаллизации примеси, содержащиеся в капролактаме, при охлаждении остаются в маточном растворе, а очищенный капролактамы выпадает в виде кристаллов. Перекристаллизации подвергают как разбавленные, так и концентрированные растворы. Несмотря на большой эффект очистки, метод перекристаллизации не нашел широкого промышленного применения.

Согласно [82], продувка лактама-сырца инертными газами,  $N_2$ ,  $CO_2$ , перегретым водяным паром, водородом, нитрозными газами позволяет снизить содержание летучих соединений. Имеются сведения [83] о возможности применения облучения и зонной плавки для очистки капролактама. Однако эти методы очистки капролактама не нашли в настоящее время промышленного применения из-за сложности аппаратного оформления, а нередко из-за недостаточной эффективности самого процесса очистки.

Большой интерес представляет очистка капролактама методом гидрирования его водных растворов [84]. В качестве катализатора гидрирования предлагаются Fe, Cu, Pd, Ni, оксиды Cu, V или смеси оксидов на носителях (кизельгур, силикагель,  $Al_2O_3$ ), а также скелетные катализаторы Ni, Co, Fe, Cu. Гидрирование разбавленных водных растворов мономера, как правило, проводится при повышенной температуре под давлением порядка 40–100 атмосфер [70, 82].

Образцы капролактама, прошедшие очистку гидрированием водных растворов, были переработаны в полимер. В образцах поликапроамида определяли относительную вязкость и молекулярно-массовое рас-

пределение. Было установлено, что предварительная очистка мономера гидрированием позволяет получить поликапроамид с более высокими относительной вязкостью и средней молекулярной массой [70].

Предлагается гидрирование сочетать с другими методами очистки, в частности, с ионообменной очисткой или окислением [82]. Во всех случаях отфильтрованный раствор капролактама подвергается последующей дистилляции или ректификации для выделения целевого продукта.

Одним из эффективных химических методов повышения качества мономера является способ очистки, предложенный голландской фирмой «Стамикарбон» [70], заключающийся в последовательной обработке разбавленного раствора мономера анионитами и катионитами. Следует отметить, что во всех промышленных схемах производства капролактама стадии ионообменной очистки раствора мономера предшествует стадия экстракции последнего органическим растворителем (бензолом, трихлорэтаном) и обессоленной водой.

Несмотря на большую эффективность ионообменной очистки и, как следствие, широкое ее применение, ей все же присущ ряд недостатков:

- 1) низкая термостойкость ионообменной смолы, вынуждающая использовать дополнительное теплообменное оборудование для охлаждения раствора капролактама, поступающего на очистку;
- 2) невысокая механическая прочность гранул синтетических ионитов, обуславливающая со временем разрушение последних и загрязнение технологических потоков продуктами деструкции;
- 3) использование кислот и щелочей на стадии регенерации;
- 4) образование большого количества агрессивных сточных вод.

Указанных недостатков лишен метод очистки водных растворов капролактама с применением АУВМ. Эффективность данного метода подтверждается результатами адсорбционных исследований на модельных и реальных технологических растворах.

**3.5.3. Исследование очистки капролактама на АУВМ.** Принципиальная возможность очистки водных растворов капролактама на АУВМ следует из анализа термодинамических характеристик адсорбции самого мономера и основных примесей, содержащихся в нем, на поверхности углеродного адсорбента.

Равновесная адсорбция водных растворов органических веществ на углеродных адсорбентах может быть исследована методом компьютерного моделирования.

Строгий квантово-химический расчет адсорбции на поверхности твердых тел [85] даже при современном уровне развития компьютерной техники требует значительных временных затрат и реально может быть осуществлен только на ЭВМ класса суперкомпьютеров. Поэтому равновесные характеристики адсорбции оценивают полумпирическим методом молекулярной механики, базирующимся на молекулярно-статистической теории и методе инкрементов, использующем приближение аддитивных атом-атомных потенциалов.

Целью компьютерного моделирования является расчет основных параметров адсорбционного равновесия: уменьшения молярной стандартной энергии Гиббса адсорбции ( $\Delta G^0$ ) и константы изотермического адсорбционного равновесия ( $K$ ).

В основе расчета лежит модель структуры адсорбционной системы, состоящей из двух равновесных термодинамических фаз: предельно разбавленного *объемного* водного раствора ограниченно растворимого органического неэлектролита и предельно разбавленного *адсорбционного (поверхностного)* водного раствора ограниченно растворимого органического неэлектролита. При рассмотрении отдельной термодинамической фазы используются следующие модельные допущения [86]:

$$Z = \frac{1}{h^{N \cdot f} \cdot N! \cdot V} \int \dots \int \exp \left( -\frac{U}{kT} \right) d\mathbf{r}^N$$

где  $U$  — энергия молекул растворенного вещества не зависит от координат других молекул растворенного вещества;

- совокупность молекул растворителя (воды), входящих в систему, можно рассматривать как некоторое усредненное потенциальное поле, изотропное по всем направлениям и имеющее постоянную силовую характеристику по всему объему системы;
- на адсорбционную фазу дополнительно действует внешнее поле адсорбционных сил, напряженность которого в пределах монослоя можно считать постоянной.

В указанных условиях совокупность молекул растворенного вещества можно рассматривать как отдельную однокомпонентную систему, обладающую свойствами идеального газа и помещенную во внешнее силовое поле.

Статистический интеграл ( $Z$ ) такой системы можно записать следующим образом [87]:

$$(3.7)$$

где  $h = 6,626 \cdot 10^{-34}$  Дж·с — постоянная Планка;  $N$  — число молекул в системе;  $f$  — число степеней свободы одной молекулы;  $H(p, q)$  — гамильтониан системы;  $k \equiv 1,381 \cdot 10^{-23}$  Дж/К — постоянная Больцмана;  $T$  — температура, К;  $dp, dq$  — совокупности обобщенных импульсов и координат всех молекул системы;  $Z$  — статистическая сумма состояний для одной молекулы.

Тогда свободная энергия системы ( $F$ ) равна:

$$F = -k \cdot T \cdot \ln Z = -k \cdot T \cdot \left( \ln \left( \frac{z^N}{h^{N \cdot f}} \right) - \ln N! \right). \quad (3.8)$$

По формуле Стирлинга [88], для достаточно больших значений  $N$  справедливо выражение

$$(3.9)$$

Подставив (2.15) в (2.14), получаем:

$$(3.10)$$

Тогда химический потенциал адсорбата в объемном растворе ( $\mu$ ) можно получить дифференцированием  $F$  по  $N$ :

$$(3.11)$$

По аналогии с (3.11) выражение для химического потенциала адсорбата в адсорбционном растворе ( $\mu_a$ ) имеет вид

$$(3.12)$$

При этом предполагается, что при переходе молекулы адсорбата из объемного раствора на поверхность адсорбента соответствующие поступательные степени свободы заменяются колебательными и общее число степеней свободы не изменяется.

В состоянии адсорбционного равновесия  $\mu \equiv \mu_a$ . Приравняв правые части уравнений (3.11) и (3.12), получаем:

$$(3.13)$$

Величина суммы состояний молекулы адсорбата равна произведению соответствующих сумм состояний, относящихся к кинетической

энергии ( $z_k$ ) и суммарной потенциальной межмолекулярной и внутри-молекулярной энергии ( $z_n$ ) молекулы:

$$z = z_k \cdot z_n. \quad (3.14)$$

Кинетическая энергия молекулы при переходе из объема фазы на поверхность не изменяется. Поэтому уравнение (3.13) можно переписать:

$$(3.15)$$

или

$$\frac{N_a \cdot V}{N \cdot V_a} = \exp \left( - \frac{u_a - u}{k \cdot T} \right), \quad (3.16)$$

где  $u_a$  — потенциальная энергия молекулы адсорбата в предельно разбавленном адсорбционном растворе (сумма энергий взаимодействия с молекулами воды и поверхностью углеродного адсорбента и внутренней потенциальной энергии), Дж;  $u$  — потенциальная энергия молекулы

адсорбата в равновесном предельно разбавленном объемном растворе (сумма энергий взаимодействия с молекулами воды и внутренней потенциальной энергии), Дж;  $V_a, V$  — объемы соответственно адсорбционного и объемного растворов, см<sup>3</sup>.

Перейдя от отдельной молекулы к молу вещества, получаем:

$$(3.17)$$

где  $C_a$  — молярная концентрация адсорбата в предельно разбавленном адсорбционном растворе, моль/л;  $C$  — молярная концентрация адсорбата в равновесном предельно разбавленном объемном растворе, моль/л;  $U_a$  — потенциальная энергия адсорбата в предельно разбавленном адсорбционном растворе, Дж/моль;  $U$  — потенциальная энергия адсорбата в предельно разбавленном объемном растворе, Дж/моль;  $R \equiv 8,314$  Дж/(моль·К) — универсальная газовая постоянная.

Учитывая, что  $K$  — константа адсорбционного равновесия, и произведя подстановку  $\Delta G^0 = U_a - U$ , в итоге приходим к известному

выражению, связывающему уменьшение молярной стандартной энергии Гиббса адсорбции с константой адсорбционного равновесия:

$$(3.18)$$

Таким образом, расчет  $\Delta G^0$  адсорбции мы свели к расчету потенциалов молекулы адсорбата в предельно разбавленном объемном растворе и предельно разбавленном адсорбционном растворе.

Расчет потенциальной энергии молекулы адсорбата целесообразно осуществлять в периодических граничных условиях с использованием констант подходящего силового поля, например, Amber 96 [89]. Глобальный энергетический минимум системы отыскивается методом Монте-Карло.

Потенциальная энергия молекулы адсорбата рассчитывается, исходя из принципа аддитивности атом-атомных потенциалов, по формуле

$$(3.19)$$

где  $u_{\text{нсв}}$  — энергия взаимодействия несвязанных атомов молекулы адсорбата между собой и с атомами молекул воды и поверхности углеродного адсорбента, Дж;  $u_{\text{св}}$  — энергия взаимодействия связанных атомов молекулы адсорбата, Дж.

Под энергией несвязанного взаимодействия понимается сумма энергий ван-дер-ваальсовых взаимодействий ( $u_{\text{вдв}}$ ), водородных связей ( $u_{\text{в}}$ ) и электростатического взаимодействия между заряженными атомами ( $u_{\text{э-ст}}$ ):

$$u_{\text{нсв}} = u_{\text{вдв}} + u_{\text{в}} + u_{\text{э-ст}}. \quad (3.20)$$

Энергия ван-дер-ваальсова взаимодействия находится по «6-12»-уравнению Леннарда-Джонса [90]:

$$u_{\text{вдв}} = \sum_{i < j} \left[ \frac{A_{ij}}{r_{ij}^{12}} - \frac{B_{ij}}{r_{ij}^6} \right], \quad (3.21)$$

где  $r_{ij}$  — расстояние между двумя несвязанными атомами, нм;  $A_{ij}, B_{ij}$  — ван-дер-ваальсовы параметры для взаимодействующей пары атомов (константы силового поля).

Энергия водородных связей рассчитывается по «10-12»-уравнению Леннарда-Джонса [90]:

$$u_{\text{в}} = \sum_{i < j} \left[ \frac{C_{ij}}{r_{ij}^{12}} - \frac{D_{ij}}{r_{ij}^{10}} \right], \quad (3.22)$$

где  $C_{ij}, D_{ij}$  — параметры взаимодействия атомов, которые могут участвовать в водородной связи (константы силового поля).

Энергия электростатического взаимодействия заряженных атомов определяется по формуле [90]

$$u'_{\text{э-ст}} = \sum_{i < j} \frac{q_i \cdot q_j}{\epsilon \cdot r_{ij}}, \quad (3.23)$$

где  $q_i, q_j$  — точечные заряды взаимодействующих атомов (рассчитываются квантово-химическим методом *Ab Initio*), Кл;  $\epsilon$  — эффективная диэлектрическая постоянная (константа силового поля),  $(\text{с}^4 \cdot \text{Е}^2) / (\text{м}^3 \cdot \text{Кг})$ .

Под потенциальной энергией связанного взаимодействия понимается сумма избыточных энергий, обусловленных растяжением-сжатием химических связей ( $u_{\text{р-с}}$ ), изменением валентных углов ( $u_{\text{в}}$ ), изменением двухгранных углов ( $u_{\text{д}}$ ):

$$u_{\text{св}} = u_{\text{р-с}} + u_{\text{в}} + u_{\text{д}}. \quad (3.24)$$

Энергия растяжения-сжатия химических связей рассчитывается по формуле [90]

$$u_{\text{р-с}} = \sum K_r \cdot (r - r_0)^2, \quad (3.25)$$

$u = u_{\text{нсв}} \cdot \exp\left(-\frac{u_{\text{св}} \Delta G^0}{R \cdot T}\right)$  где  $r$  — длина связи, нм;  $r_0$  — длина недеформированной связи (с минимальной энергией), нм;  $K_r$  — коэффициент жесткости связи (константа силового поля).

Энергия деформации валентных углов молекулы определяется по уравнению [90]

$$u_{\text{в}} = \sum K_{\Theta} \cdot (\Theta - \Theta_0)^2, \quad (3.26)$$

где  $\Theta$  — валентный угол, град.;  $\Theta_0$  — недеформированный валентный угол (с минимальной энергией), град.;  $K_{\Theta}$  — коэффициент упругости (константа силового поля).

Избыточная энергия двухгранных углов находится по формуле [90]

$$u_{\text{д}} = \sum K_{\Phi} \cdot [1 + \cos(\Phi - \Phi_0)], \quad (3.27)$$

где  $\Phi$  — двухгранный угол, град.;  $\Phi_0$  — фазовый угол, град.;  $K_{\Phi}$  — силовая константа (константа силового поля).

Достоверность предложенного метода расчета подтверждается сопоставлением расчетных и известных экспериментальных значений  $\Delta G^0$  адсорбции из водных растворов ряда органических соединений (табл. 3.2). Как видно из табл. 3.2, можно подобрать параметры модели-

рования таким образом, что относительная ошибка расчета не будет превышать 1%.

Таблица 3.2

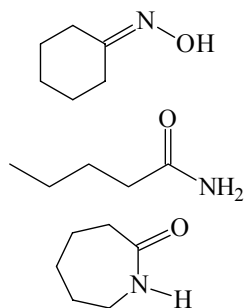
Сопоставление расчетных (молекулярное силовое поле Amber 96) и экспериментальных значений  $DG^0$  адсорбции водных растворов органических соединений на углеродных адсорбентах

Адсорбат	$-DG^0$ , кДж/моль		Относительная ошибка $\Delta$ , %
	расчет	эксперимент [66]	
п-Нитроанилин	24,69	24,8	0,44
Бензол	21,05	21,2	0,71
Капроновая кислота	17,87	17,7	0,96

Как было показано ранее, из широкого спектра возможных примесей для исследования интерес представляют лишь те соединения, присутствие которых в реакционной смеси наиболее вероятно при нормальном протекании технологического процесса и наиболее сильно ухудшает показатели качества капролактама. Поэтому на основании анализа литературных данных в качестве адсорбатов были выбраны циклогексанон, циклогексаноноксим, валерамид, а также капролактама (табл. 3.3).

Таблица 3.3

Характеристика модельных адсорбатов



Расчетные параметры равновесной адсорбции водных растворов циклогексанона, циклогексаноноксима, валерамида и капролактама на углеродном адсорбенте: уменьшение молярной стандартной энергии Гиббса адсорбции  $DG^0$  и константы адсорбционного равновесия при 25 ( $K_{25}$ ), 50 ( $K_{50}$ ) и 80 °C ( $K_{80}$ ) представлены в табл. 3.4.

Таблица 3.4

Параметры равновесной адсорбции водных растворов модельных адсорбатов на углеродном адсорбенте

Наименование адсорбата	$-DG^0$ , кДж/моль	$K_{25}$	$K_{50}$	$K_{80}$
Циклогексаноноксим	17,57	1201	694	398
Циклогексанон	16,74	859	510	300
Валерамид	15,48	517	319	195
Капролактама	14,64	368	233	147

Как следует из представленных данных, капролактама сорбируется на углеродной поверхности значительно хуже остальных веществ, что обусловлено довольно сильным взаимодействием молекул капролактама с молекулами воды. Отсюда вытекает принципиальная возможность очистки водных растворов капролактама от органических примесей на

Название вещества	Брутто-формула	Структурная формула	Молекулярная масса	Растворимость
Циклогексанон	$C_6H_{10}O$		98,14	170, 91, 831
Циклогексаноноксим	$C_6H_{11}NO$		113,16	831 <sup>20</sup>
Валерамид	$C_5H_{11}NO$		101,15	
Капролактама	$C_6H_{11}NO$		113,16	831 <sup>20</sup>

углеродных сорбентах и, в частности, на АУВМ. Следует отметить, что константы адсорбционного равновесия исследуемых адсорбатов с увеличением температуры сближаются (табл. 3.4). Очевидно, что селективность адсорбции примесей капролактама будет выше при более низких температурах. Полученные значения  $DG^0$  адсорбции справедливы для мезопористых, а также микропористых углеродных адсорбентов с полушириной микропор более 0,4 нм. При наличии более мелких микропор (субмикропор) величина  $DG^0$  и, следовательно, константа адсорбционного равновесия несколько возрастают [66] благодаря увеличению адсорбционного потенциала в полостях субмикропор из-за перекрывания полей действия дисперсионных сил всех атомов адсорбента, ограничивающих микропору. Представленные в табл. 3.4 данные могут быть использованы для расчета процессов адсорбционной очистки, например, сточных вод от указанных соединений. В качестве адсорбентов при исследовании очистки водных растворов капролактама использовались активированные углеродные волокнистые материалы, получаемые термообработкой вискозной ткани на

Светлогорском ПО «Химволокно» (Республика Беларусь). При этом были выбраны АУВМ двух видов: «бусофит Т-1» [94] и «увисорб Т-1» [95], имеющие одинаковую текстильную структуру, но различающиеся применяемыми на стадии карбонизации антипиренами. Для изготовления АУВМ «бусофит» в качестве антипиренов используются кремний-органические соединения, для АУВМ «увисорб» – хлорид аммония. Конечная температура карбонизации одинакова для углеродных материалов обоих видов.

Характеристики АУВМ согласно требованиям технических условий их производства представлены в табл. 3.5.

### Характеристики АУВМ

Таблица 3.5

Для проведения исследований использовались образцы АУВМ различных степеней активации. Степень активации адсорбентов регулировалась продолжительностью стадии активации в процессе изготовления. Параметры пористой структуры АУВМ определялись по изотермам адсорбции стандартного пара бензола.

Измерение изотерм адсорбции паров бензола на АУВМ осуществлялось при 25°C весовым методом [96] на вакуумной установке, оснащенной пружинными кварцевыми весами Мак-Бена.

Предварительная регенерация образцов адсорбентов с целью удаления молекул веществ, адсорбированных при хранении АУВМ, производилась их откачкой в течение 5 часов при остаточном давлении  $1 \cdot 10^{-2}$  Па и температуре 200°C.

В качестве адсорбата использовался бензол марки «химически чистый», предварительно дегазированный путем вакуумирования при температуре 0°C.

Пористая структура АУВМ, как правило, представлена гаммой пор всех размеров [1]. При этом макропоры ввиду большого радиуса кривизны и малой площади поверхности практически не вносят какого-нибудь значимого вклада в адсорбцию. Поверхность мезопор может быть значительной, однако мезопористые адсорбенты достаточно эффективны лишь при сравнительно высоких относительных давлениях адсорбата, когда имеет место капиллярная конденсация, а также при адсорбции крупных молекул органических веществ (ПАВ, олигомеров) из водных растворов. В области низких парциальных давлений (концентраций) при адсорбции малых молекул мезопоры выполняют в основном транспортную функцию, доставляя молекулы адсорбата к поверхности микропор [29].

В микропорах энергия адсорбции выше, чем на поверхности непористых адсорбентов или в мезопорах. Причина этого заключается в том, что в узких микропорах поля действия дисперсионных сил противоположных стенок поры перекрываются и интенсивность дисперсионного взаимодействия с адсорбированной молекулой возрастает [97]. Это обстоятельство обуславливает чрезвычайную активность микропор в области низких концентраций адсорбата и достижение высоких степеней извлечения последнего.

Таким образом, детальное изучение пористой структуры промышленных АУВМ необходимо для анализа их адсорбционной активности и обоснованного выбора адсорбента для конкретных технологических целей.

Показатель	Нормированные значения
Поверхностная плотность, $\text{м}^2/\text{г}$ , не менее	110
Массовая доля золы, %, не более	140
Разрывная нагрузка по весов, Н, не менее	3,0
Адсорбционная способность по 2-метилпропану, $\text{мг}/\text{г}$ , не менее	190
Адсорбционная активность по йоду, % мас. не менее	160
Предельный объем адсорбции по парам бензола, $\text{мл}/\text{г}$ , не менее	110

Каждый тип АУВМ был представлен серией образцов с низкой, средней и высокой степенью активации: «бусофит» – 1Б, 2Б, 3Б; «увисорб» – 1У, 2У, 3У соответственно. Величина степени активации образцов устанавливалась по предельному объему адсорбционного продукта по парам бензола непосредственно в процессе адсорбционных измерений. Как видно из рис. 3.3, изотермы всех образцов АУВМ имеют крутой подъем в области малых относительных давлений бензола, что характерно для адсорбентов с развитой микропористой структурой. Причем следующий за подъемом пологий, практически горизонтальный участок для образцов 1У, 2У и 3У свидетельствует о том, что присутствие мезопор в их пористой структуре незначительно. Изотермы образцов 1Б, 2Б и 3Б имеют слабо выраженный изгиб в области давлений бензола, близких к насыщению, обусловленный капиллярной конденсацией в мезопорах, однако и в этом случае на начальные участки изотерм адсорбция в мезопорах практически не накладывается.



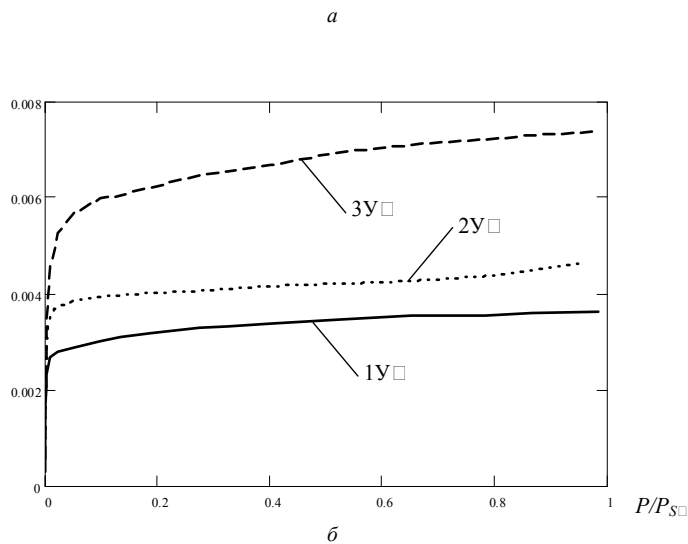


Рис. 3.3. Изотермы адсорбции бензола на АУВМ:  
 а — «бусофит»; б — «увисорб»

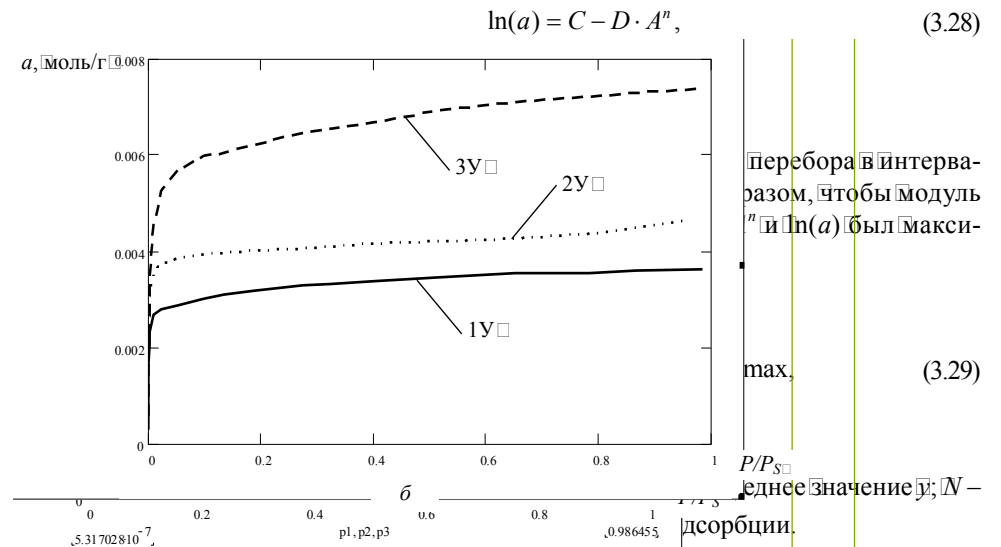
Изложенные соображения позволяют использовать экспериментальные изотермы (в диапазоне давлений  $P/P_S \in 0-0,2$ ) для расчета парамет-

ров микропористой структуры АУВМ без предварительной коррекции на адсорбцию в мезопорах.

Изучение пористой структуры адсорбента методом касательных основано на использовании термического уравнения адсорбции теории объемного заполнения микропор (3.4) [50]. Для углеродных адсорбентов при этом рассчитываются объем микропор  $W_{mi}$ , объем мезопор  $W_{me}$ , характеристическая энергия адсорбции  $E$ , а также соответствующие ей радиус инерции  $Ri$  и полуширина  $\chi$  щелевидной микропоры, исходя из допущения, что микропористая структура адсорбента однородна или представлена дискретным распределением пор по размерам [49].

Графоаналитически выделяют на экспериментальной изотерме адсорбции паров бензола область, соответствующую адсорбции в микропорах. Для всех исследованных образцов АУВМ эта область находилась в интервале относительных давлений адсорбата  $P/P_S \in 0-0,4$ . Полученный таким образом массив экспериментальных данных аппроксимируют по методу наименьших квадратов линейной формой уравнения (3.4):

$$\ln(a) = C - D \cdot A^n, \quad (3.28)$$



перебора в интервалом, чтобы модуль  $n$  и  $\ln(a)$  был максимум

$$(3.29)$$

Объем микропор углеродного адсорбента и характеристическую энергию адсорбции паров бензола в микропорах рассчитывают следующим образом:

$$(3.30)$$

$$(3.31)$$

где  $v = v^*$  для паров бензола.

Для расчетов по формуле (2.3) мольный объем бензола в адсорбированном состоянии  $v^*$  принимается равным мольному объему жидкого бензола при температуре адсорбции [50].

Радиус инерции микропор определяется из соотношения [49]

$$Ri = \frac{14,8}{E_0}. \quad (3.32)$$

Полуширина щелевидной микропоры рассчитывается по формуле [49]

$$x = \frac{12,0}{E_0}. \quad (3.33)$$

Объем мезопор углеродного адсорбента определяется следующим образом:

$$W_{me} = W_s - W_{mi}, \quad (3.34)$$

где предельный объем адсорбционного пространства по парам бензола  $W_s$  определяется из экспериментальной изотермы при  $P/P_s \rightarrow 1$ .

В случае когда микропористая структура углеродного адсорбента характеризуется широким бимодальным распределением микропор по размерам, получить удовлетворительное описание равновесной адсорбции паров бензола с помощью уравнения (3.4) не удается. Тогда обработку экспериментальных изотерм и расчет параметров пористой структуры проводят на основании двухчленного уравнения адсорбции теории объемного заполнения микропор [50]:

$$a = \frac{W_{01}}{v^*} \cdot \exp\left(-\left(\frac{A}{\beta \cdot E_{01}}\right)^n\right) + \frac{W_{02}}{v^*} \cdot \exp\left(-\left(\frac{A}{\beta \cdot E_{02}}\right)^n\right), \quad (3.35)$$

где  $W_{01}$  — объем собственно микропор;  $W_{02}$  — объем супермикропор;  $E_{01}$ ,  $E_{02}$  — характеристическая энергия адсорбции в микропорах и супермикропорах соответственно.

Решение интегрального уравнения (3.6) адсорбции теории объемного заполнения микропор методом последовательных приближений позволяет получить распределение объемов микропор по размерам для

неоднородномикропористых углеродных адсорбентов без предварительного задания вида функции распределения [56].

Согласно итерационному методу, распределение  $k$ -го приближения рассчитывается по формулам [56]:

$$(3.36a)$$

$$Ri = C_k \cdot \frac{14,8 \cdot \beta}{A} \cdot \left(\frac{3}{n}\right)^{\frac{1}{n}}; \quad (3.36б)$$

$$(3.36в)$$

где  $C_k$  — корректирующий множитель.

Распределение нулевого приближения  $N_0(R)$  получено решением уравнения (3.6) методом Лапласа [52]:

$$(3.37)$$

При проведении расчетов по уравнениям (3.36) необходимо вычислить  $R(C_k) = \frac{14,8 \cdot \beta}{A} \cdot \left(\frac{3}{n}\right)^{\frac{1}{n}} \cdot C_k$ . Его величина сильно не отличается от единицы ввиду слабого влияния  $N_k(14,8 \cdot \beta / A)$  на положение максимума подынтегральной функции. Кроме того, с ростом числа итераций величина  $C_k$  стабилизируется. Поэтому вычисляют этот параметр следующим образом. Задавая рядом значений  $C_k$ , близких к единице, рассчитывают для каждого из них 1–15 приближений и выбирают оптимальное. Критерием оптимальности служит минимальная величина  $R(C_k)$ -фактора [56]:

$$(3.38)$$

На основании полученной дифференциальной функции распределения объемов микропор по размерам рассчитывают суммарный объем микропор углеродного адсорбента:

$$W_{mi} = \int_0^{\infty} N_k(Ri) \cdot Ri^3 dRi. \quad (3.39)$$

Расчет параметров микропористой структуры углеродных адсорбентов методом «касательных» и итерационным методом реализован в виде программного модуля на ЭВМ в системе MathCAD.

Типичные для исследованных АУВМ функции распределения микропор по размерам, рассчитанные по уравнениям (3.36), (3.37), приведены на рис. 3.4 [99, 100]. Для щелевидной модели микропор в качестве линейного размера кроме радиуса инерции использовали полуширину микропоры  $x$  [49]:

$$x = \frac{Ri}{1,23}. \quad (3.40)$$

Кривые распределения не нормированы, поэтому площади под кривыми соответствуют объемам микропор в образцах.

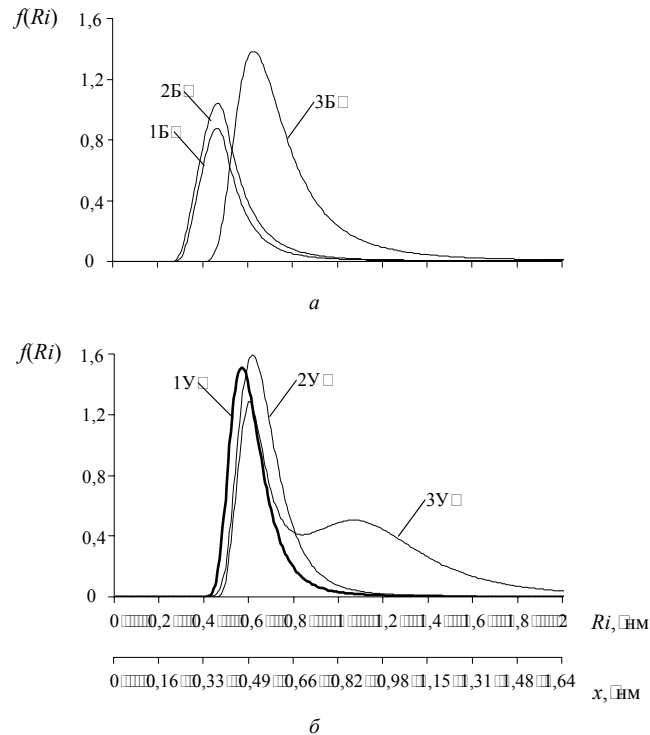


Рис. 3.4. Распределение объема пористого пространства АУВМ «бусофит» (а) и «кувисорб» (б) по размерам микропор

Значения максимумов кривых распределения  $Ri_1, Ri_2, \bar{x}_1, \bar{x}_2$  а также рассчитанные по уравнению (3.39) объемы микропор сопоставлены в табл. 3.6 и 3.7 [99] с характеристиками микропористой структуры образцов, вычисленными методом «касательных» по уравнению (3.4):  $W_{mi}^*$  – объемы микропор,  $Ri_1, Ri_2$  – радиусы инерции микропор. Индексами «1» и «2» обозначены соответственно первый и второй максимумы кривой распределения. В табл. 3.6 приведены также объемы мезопор адсорбентов

Таблица 3.6

Характеристики пористой структуры АУВМ

Образец	$W_s, \text{см}^3/\text{г}$	$W_{mi}^*, \text{см}^3/\text{г}$	$W_{miz}, \text{см}^3/\text{г}$	$W_{me}, \text{см}^3/\text{г}$	$\frac{W_{mi}}{W_s} \cdot 100\%$	$\frac{W_{me}}{W_s} \cdot 100\%$
1Б	0,315	0,251	0,222	0,093	70,5	29,5
2Б	0,404	0,313	0,286	0,118	70,8	29,2
3Б	0,610	0,458	0,471	0,139	77,2	22,8
1У	0,354	0,290	0,304	0,050	85,9	14,4
2У	0,408	0,357	0,371	0,037	90,9	9,1
3У	0,656	0,552	0,574	0,082	87,5	12,5

Из табл. 3.6 видно, что степень активации исследуемых образцов АУВМ возрастает в порядке принятой для них нумерации.

Оценка размеров микропор АУВМ

Образец	$R_{mi}^*, \text{нм}$	$R_{i1}, \text{нм}$	$R_{i2}, \text{нм}$	$x_1, \text{нм}$	$x_2, \text{нм}$	$M_{Ri}, \text{нм}$	$D_p, \text{нм}$
1Б	0,54	—	0,47	0,38	—	0,52	0,021
2Б	0,55	—	0,47	0,38	—	0,53	0,027
3Б	0,71	—	0,63	0,51	—	0,75	0,070
1У	0,61	—	0,57	—	—	0,18	—
2У	0,65	—	0,61	0,50	—	0,67	0,023
3У	0,65	1,18	0,60	1,07	0,49	0,87	0,170

Таблица 3.7

Следует отметить, что объемы микропор образцов, рассчитанные двумя способами, не совпадают (табл. 3.6). Так как метод «касательных» представляет собой лишь приближенное решение уравнения (3.6), а решение (3.36) является более строгим и точным, то результаты, полученные с применением итерационного метода, следует, по-видимому, считать более достоверными. То же относится и к оценке размеров микропор (табл. 3.7). Радиусы инерции, вычисленные по уравнению (3.4),

не соответствуют положению максимумов распределения, а являются приближенными оценками математических ожиданий ( $M_{R_i}$ ) реальных функций распределения. Очевидно, что значения  $R_i^*$  и  $R_i$  будут совпадать лишь в случае симметричного мономодального распределения объемов микропор по размерам.

Как видно из табл. 3.6, микропоры преобладают в пористой структуре АУВМ. Доля мезопор у образцов «бусофит» колеблется в пределах 22–30%, у образцов «увисорб» — в пределах 9–15%, причем четкой взаимосвязи между относительным содержанием мезопор и степенью активации адсорбента не прослеживается.

Представляло интерес исследовать влияние антипиренов, применяемых на стадии карбонизации волокнистого сырья, на последующее формирование микропористой структуры АУВМ. Для этого была изучена микрокристаллическая структура углеродных волокон. На основании данных рентгенофазового анализа для исследуемых образцов АУВМ были рассчитаны межплоскостное расстояние в кристаллитах  $d_{002}$ , размеры кристаллитов в направлениях, параллельном ( $L_a$ ) и перпендикулярном ( $L_c$ ) базисным плоскостям (т. е. ширина и толщина турбостратного пакета соответственно). Результаты расчетов сведены в табл. 3.8.

Таблица 3.8  
Параметры микрокристаллической структуры АУВМ

Образец	$d_{002}, \text{нм}$	$L_a, \text{нм}$	$L_c, \text{нм}$
1Б	0,364	7,769	2,572
2Б	0,364	7,096	2,602
3Б	0,366	7,004	2,554
1У	0,365	6,907	2,328
2У			
3У			

Микрокристаллическая структура АУВМ имеет полидисперсный характер, потому параметры кристаллитов, представленные в табл. 3.8, являются усредненными по объему углеродного волокна.

При получении АУВМ «бусофит» в качестве антипиренов используются кремнийорганические соединения (силаны); при получении АУВМ «увисорб» применяют хлорид аммония. Известно [2], что обе добавки в количестве менее 1% способствуют увеличению выхода карбонизированного материала благодаря катализу реакций дегидратации и ингибированию процессов термодеструкции и деполимеризации.

Вместе с тем силаны и хлорид аммония оказывают структурирующее действие на углеродную матрицу исходного волокна за счет ускорения реакций ароматизации и конденсации.

Согласно табл. 3.8, углеродное волокно обоих типов содержит углеродные кристаллиты близких размеров, монотонно уменьшающихся с увеличением степени активации. Однако расстояние между базисными плоскостями в турбостратных пакетах «бусофита» превышает аналогичный показатель для «увисорба» и приближается к верхней границе существования графитоподобных структур, что указывает на существенную дефектность базисных плоскостей. Вероятно, в процессе карбонизации кремний способен замещать атомы углерода в узлах решетки, нарушая ее структурную упорядоченность.

Особенностью использования  $\text{NH}_4\text{Cl}$  является то, что эта соль разлагается в процессе карбонизации волокна и выводится из зоны реакции в виде газообразных продуктов  $\text{NH}_3$  и  $\text{HCl}$ , не нарушая значительно структуры углеродных кристаллитов. С другой стороны, обладая сильным дегидратирующим действием,  $\text{HCl}$  способствует зарождению неграфитирующейся фазы, когда базисные моноленты ароматического углерода сшиты боковыми углеродными цепями с полииновыми и кулуновыми фрагментами в сетчатый полимер, не способный к переходу в графит. Таким образом, присутствие силанов, по-видимому, способствует формированию более-менее однородной турбостратной структуры по всему объему углеродного волокна: расстояния между гексагональными плоскостями в пачках таковы, что уже можно говорить о структурной упорядоченности, однако четкой границы между кристаллической и аморфной фазами углерода еще не существует. Использование в качестве антипирена хлорида аммония приводит к формированию в углеродном волокне сравнительно высокоупорядоченных кристаллитов с небольшими межплоскостными расстояниями, окруженных резко отличающимся по свойствам аморфным углеродом.

Следует отметить, что при активации АУВМ происходит постепенное разрушение углеродных кристаллитов, причем наиболее интенсивно этот процесс протекает в волокне «бусофит», что также свидетельствует о значительных дефектах в кристаллической фазе последнего. Действительно, согласно табл. 3.8, при переходе от образца 1Б к образцу 3Б толщина углеродных кристаллитов  $L_c$  уменьшается на 15%, в то время как при переходе от образца 1У к образцу 3У — только на 10%.

Согласно рис. 3.4, АУВМ «бусофит» сохраняют мономодальный характер распределения объемов микропор по размерам в исследуемом интервале степеней активации. Образование фракции супермикропор и формирование бимодальной микропористой структуры начинается лишь у образцов с объемом адсорбирующих пор более  $0,8 \text{ см}^3/\text{г}$ , как показано в табл. 3.13 и на рис. 3.10. С ростом степени активации дисперсия распределения ( $D$ ), характеризующая рассеяние размеров микропор образца, существенно увеличивается (табл. 3.7). При переходе от малых к средним значениям  $W_s$  (образцы 1Б и 2Б) полуширина микропор, соответствующая максимуму кривой распределения, не изменяется и составляет  $0,38 \text{ нм}$ . Принимая во внимание, что среднее межплоскостное расстояние  $d_{002}$  в турбостратных пакетах этих образцов колеблется в интервале  $0,377\text{--}0,378$  (табл. 3.8), можно предположить, что на начальном этапе формирование микропор в АУВМ «бусофит» происходит преимущественно за счет выгорания наименее ориентированных (наиболее дефектных) базисных плоскостей кристаллитов. При высоких степенях активации (образец 3Б) максимум распределения смещается в сторону больших размеров — соответствующая ширина микропоры  $0,51 \pm 0,02 \text{ нм}$  с учетом «усадки» может рассматриваться как утроенное межплоскостное расстояние в турбостратном пакете ( $0,34 \pm 0,02 \text{ нм}$ ). То есть при достаточно длительном активировании происходит рост микропор, по-видимому, за счет выгорания гексагональных плоскостей, образующих стенки микропоры.

Существенно иной характер зависимости микропористой структуры от степени активации демонстрируют АУВМ «увисорб» (рис. 3.4). Так, образцы 1У и 2У имеют достаточно узкое мономодальное распределение объемов микропор по размерам (дисперсия распределения меньше, чем для соответствующих образцов 1Б и 2Б), в то время как образец 3У характеризуется широким бимодальным распределением. Преобладающая полуширина микропор наименее активированного образца 1У составляет  $0,46 \text{ нм}$  (табл. 3.7), т. е. существенно превышает среднее межплоскостное расстояние в углеродных кристаллитах (табл. 3.8). По-видимому, развитие микропор происходит за счет постепенного выгорания аморфной фазы углерода, так как  $x_1$  несколько увеличивается при переходе к средним  $W_s$ . При высоких степенях активации наряду с генерацией собственно микропор параллельно образуется фракция супермикропор. Формирование супермикропор происходит, главным образом, за счет слияния мелких микропор вследствие прогорания их стенок — на это указывает соотношение  $x_2/x_1 \approx 1,8$ . При этом

существенно, что формирование бипористости в АУВМ «увисорб» происходит гораздо раньше, чем в АУВМ «бусофит», несмотря на отмеченное выше более интенсивное выгорание кристаллитов последних. Это также указывает на значительное различие механизмов активации двух типов волокон, обусловленное, по-видимому, разной природой примененных антипиренов.

Таким образом, несмотря на сходные интегральные характеристики пористости ( $W_s, W_{mi}^*$ ) соответствующих пар адсорбентов (1Б–1У, 2Б–2У, 3Б–3У), полученных с применением разных антипиренов, имеющиеся различия дифференциальных функций распределения микропор могут обуславливать различие в адсорбционных свойствах и, следовательно, возможных областях применения рассмотренных АУВМ. Так, АУВМ «бусофит» с  $W_s \leq 0,45 \text{ см}^3/\text{г}$ , благодаря малому размеру пор, будут особенно эффективны при глубокой очистке воздуха рабочих и жилых помещений от химических загрязнителей. АУВМ «бусофит» высоких степеней активации ( $W_s = 0,45\text{--}0,65 \text{ см}^3/\text{г}$ ) подойдут для рекуперации легколетучих органических растворителей, присутствующих в больших концентрациях в газовых технологических выбросах, а также для осветления технологических растворов. Молекулярно-ситовые свойства АУВМ «увисорб» с  $W_s \leq 0,45 \text{ см}^3/\text{г}$  могут быть применены в процессах разделения многокомпонентных жидких систем. Широкая фракция микропор АУВМ «увисорб» с  $W_s \geq 0,5 \text{ см}^3/\text{г}$  обуславливает возможность их использования для очистки воды и технологических растворов в промышленности от большинства органических примесей.

Важно подчеркнуть, что определение размеров микропор углеродных адсорбентов по изотермам адсорбции паров бензола как методом «касательных», так и итерационным методом основано на взаимосвязи характеристической энергии адсорбции бензола и размеров пор адсорбента, установленной независимыми методами малоуглового рассеяния рентгеновских лучей, молекулярных щупов и теплот погружения [56]. Поэтому оценки размеров микропор АУВМ, представленные в табл. 3.2, отражают истинные размеры микропор и могут быть использованы при интерпретации данных по адсорбции из растворов.

Химическая природа поверхности углеродных адсорбентов также оказывает сильное влияние на их адсорбционные свойства. Известно [101], что на углеродной поверхности, контактировавшей с воздухом, всегда присутствуют кислородсодержащие группы. Они могут занимать до 2% поверхности адсорбента. Такой адсорбент при контакте с водными

ми растворами проявляет свойства слабого анионообменника, что объясняется образованием на углеродной поверхности двойного электрического слоя, внешнюю обкладку которого образуют ионы гидроксидов, способные к обмену с анионами раствора [102].

Однако длительное хранение на воздухе даже при комнатной температуре приводит к постепенному окислению углеродного материала с накоплением на его поверхности кислотных функциональных групп: карбоксильных, лактонных, фенольных [102]. Поверхностные оксиды могут покрывать до 20% поверхности окисленного углеродного адсорбента.

Согласно [103, 104], окисление поверхности не оказывает влияния на физическую адсорбцию неполярных веществ, однако увеличивает гидрофильность адсорбента и, следовательно, снижает избирательность адсорбции органических веществ из водных растворов.

Проведенное исследование поверхности АУВМ «бусофит» и «увисорб» с помощью ИК-спектроскопии МНПВО высокого разрешения [105] показывает, что в спектрах промышленных АУВМ отсутствуют полосы, соответствующие характеристическим колебаниям кислородсодержащих функциональных групп.

Полученные данные хорошо согласуются с литературными [106], касающимися активных углей. В процессе активации карбонизата, вероятно, происходит выгорание поверхностных функциональных групп, которые удаляются в виде оксидов углерода.

Изучение анионообменных свойств АУВМ «бусофит» и «увисорб» по методике, предложенной в [107], показывает, что статическая обменная емкость адсорбентов колеблется в интервале 0,35–0,6 мг-экв/г, а величина рК находится на уровне 9. Полученные данные согласуются с [102] и подтверждают, что АУВМ – весьма слабые анионообменники; концентрация ионообменных групп низка и не вносит существенного вклада в адсорбционное взаимодействие неионогенных органических веществ с поверхностью адсорбента.

Таким образом, адсорбцию на рассматриваемых промышленных АУВМ можно классифицировать как неспецифическую, обусловленную, главным образом, дисперсионными и индукционными взаимодействиями.

Исследование процесса очистки водных растворов капролактама на углеродных волокнистых материалах в широком диапазоне степеней активации показало [108], что АУВМ «увисорб» в целом обеспечивает лучшие показатели очистки по сравнению с АУВМ «бусофит» (табл. 3.9), что, по видимому, связано с различиями в пористой структуре

ре обоих типов адсорбентов, формирующимися под влиянием антипиреновых добавок на стадии карбонизации материала.

Таблица 3.9

Результаты очистки водного раствора капролактама-сырца (ОАО «Гродно Азот») на АУВМ разных типов

Влияние адсорбционно-структурных характеристик АУВМ на процесс очистки многокомпонентных технологических растворов хорошо прослеживается на примере адсорбции индивидуальных органических веществ из модельных водных растворов. В работах [109–111] изучалась адсорбция водных растворов циклогексана, циклогексанооксида, валероамида, капролактама на активированных углеродных волокнистых материалах в динамических условиях. Характеристики адсорбентов, рассчитанные по изотермам адсорбции бензола на основании уравне-

Образец	Показатель качества / И, мл/г		Удельные затраты, г/г		Показатель качества после очистки на АУВМ
	капролактама	сырца	до очистки	после очистки	
1	0,354	0,304	0,050	85,9	«увисорб»
2	0,474	0,403	0,079	85,0	«бусофит»
3	0,604	0,508	0,090	84,1	«увисорб»
4	0,604	0,508	0,16	0,06–0,07	0,07–0,08

Таблица 3.10

Параметры пористой структуры образцов АУВМ

Дифференциальные функции распределения объемов микропор АУВМ по размерам представлены на рис. 3.5.

Перед проведением адсорбционных испытаний производили регенерацию образцов АУВМ обработкой водяным паром при температуре 110°C в течение 2 часов.

Начальная концентрация циклогексана, циклогексанооксида, валероамида и капролактама в индивидуальных водных растворах составляла 0,9 ммоль/л, что в пересчете на относительные массовые единицы приблизительно соответствовало измеренному хроматографически среднему

суммарному содержанию примесей в промышленном водном растворе капролактама-сырца до ионообменной очистки на ОАО «Гродно Азот».

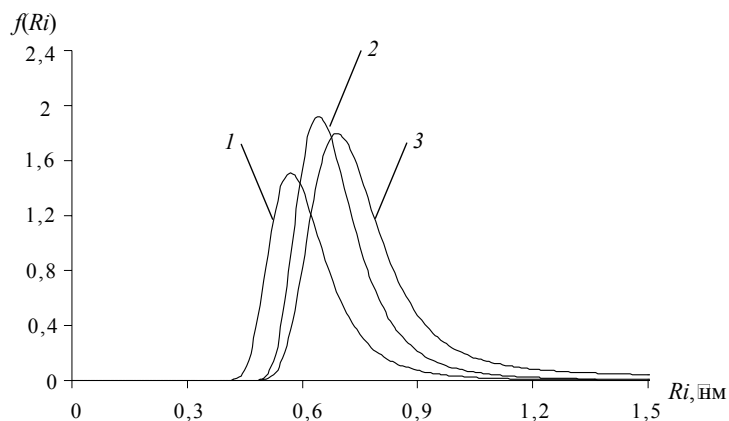


Рис. 3.5. Функции распределения размеров микропор образцов АУВМ (табл. 3.10) для исследования адсорбции модельных растворов органических веществ

Адсорбция проводилась в лабораторном аппарате колонного типа с внутренним диаметром  $1,5 \cdot 10^{-2}$  м. Водные растворы пропускали сверху вниз через слой адсорбента с фиктивной скоростью  $10^{-4}$  м/с (объемный расход 1 мл/мин). Загрузка АУВМ составляла 5 г. Высота слоя адсорбента в зависимости от степени активации АУВМ изменялась в пределах 40–70 мм. Концентрации веществ в растворах измерялись хроматографически и спектрофотометрически.

По результатам исследования были рассчитаны динамические и статические адсорбционные емкости образцов АУВМ, а также значения длины зоны массопередачи. Результаты расчета сведены в табл. 3.11.

Из представленных данных видно, что влияние температуры на адсорбционную активность исследованных образцов носит сложный характер.

Динамические характеристики адсорбции циклогексанаона и валерамид хорошо согласуются с данными по адсорбционному равновесию. При этом в интервале 25–50°C динамическая и статическая емкость адсорбентов по указанным соединениям снижается незначительно, однако при переходе к 80°C адсорбционные характеристики резко ухудшаются (табл. 3.11).

Таблица 3.11  
Динамические адсорбционные характеристики АУВМ при адсорбции из модельных растворов

Температура, °С	Образец 1			Образец 2			Образец 3		
	$a_{\text{дин}}^{\text{ммоль}}$	$a_{\text{ст}}^{\text{ммоль}}$	$L_{0\text{б}}$ мм	$a_{\text{дин}}^{\text{ммоль}}$	$a_{\text{ст}}^{\text{ммоль}}$	$L_{0\text{б}}$ мм	$a_{\text{дин}}^{\text{ммоль}}$	$a_{\text{ст}}^{\text{ммоль}}$	$L_{0\text{б}}$ мм
	Циклогексаноон								
25	1,80	2,24	21	1,82	2,27	21	3,14	3,70	20
50	1,77	2,12	20	1,56	1,98	23	3,10	3,51	20
80	1,32	1,70	27	1,24	1,63	30	2,34	2,63	23
	Циклогексанононим								
25	0	0	–	1,09	1,54	31	3,37	3,68	11
50	0	1,54	–	1,78	2,50	30	3,10	3,51	14
80	0	3,24	–	2,56	3,54	18	2,97	3,41	15
	Валерамид								
25	1,06	1,51	22	0,93	1,20	20	2,01	2,23	12
50	1,08	1,31	13	0,87	1,05	15	1,52	1,67	14
80	0,59	0,77	20	0,45	0,60	29	0,71	0,82	16
	Капролактамы								
25	0	0	–	0,57	0,68	18	1,61	1,73	11
50	0,32	0,43	22	0,39	0,52	24	1,38	1,49	8
80	0,24	0,33	28	0,32	0,42	25	0,71	0,77	9

По-видимому, это обусловлено противоположным влиянием термодинамических и кинетических факторов, определяющих динамические характеристики адсорбции. С одной стороны, с возрастанием температуры десорбция начинает преобладать над адсорбцией, а с другой — облегчается доступ молекул адсорбата к внутренней поверхности адсорбента. При температуре 80°C десорбционные процессы становятся доминирующими, что приводит к резкому снижению адсорбционной емкости углеродных волокон.

Наибольшую сорбционную емкость по отношению к циклогексанону и валерамиду во всем интервале температур проявляет образец 3 как обладающий наиболее развитой микропористой структурой (табл. 3.11). Емкость образцов 1 и 2 по циклогексанону находится примерно на одном уровне, а валерамид лучше сорбируется на образце 1. Такое достаточно парадоксальное поведение адсорбентов может объясняться соотношением характеристических размеров молекул адсорбата и микропор адсорбента, так как оно влияет на кратность формирующихся адсорбционных слоев и отчасти определяет механизм и скорость перемещения молекул адсорбата внутри микропоры в условиях вытеснительной адсорбции.

Согласно представленным данным (табл. 3.11), при температуре 25°C адсорбция циклогексаноноксида на образце 1 не наблюдается вообще, в то время как с повышением температуры величина  $a_{ст}$  принимает ненулевое значение.

Одним из вариантов объяснения наблюдаемого явления могло бы быть следующее. При низких температурах молекулы циклогексаноноксида находятся в растворе в гидратированном состоянии за счет образования водородных связей между функциональными группами органической молекулы и молекулами воды. При этом энергия гидратации превышает энергию взаимодействия органической молекулы с углеродной поверхностью, в связи с чем адсорбция циклогексаноноксида на АУВМ не наблюдается. С увеличением температуры водородные связи рвутся, происходит разрушение гидратов и адсорбция становится возможной.

Если высказанное предположение верно, то адсорбция циклогексаноноксида на наиболее активированном образце 3 также должна быть затруднена при низких температурах, что однако не подтверждается на практике (табл. 3.11). Кроме того, согласно данным по адсорбционному равновесию (табл. 3.4), среди всех исследованных адсорбатов циклогексаноноксид имеет наибольшее значение  $\Delta G^0$  адсорбции на углеродном адсорбенте из водных растворов.

Не пренебрегая эффектом гидратации молекул адсорбата в водном растворе, при адсорбции циклогексаноноксида на АУВМ невысоких степеней активации превалирующим следует, по всей видимости, считать стерический фактор. Другими словами, поперечный размер молекулы адсорбата при 25°C превышает характеристическую ширину микропор образца 1. С ростом температуры, вероятно, увеличивается подвижность углеродного каркаса адсорбента, вследствие чего открывается доступ к микропорам малых размеров и растет степень извлечения [12].

При этом, однако, диффузионное сопротивление в порах остается достаточно высоким, что снижает скорость процесса адсорбции и удлиняет зону массопереноса в слое адсорбента. Так, согласно представленным данным, длина работающего слоя при адсорбции циклогексаноноксида на образце 1 в исследованном диапазоне температур превышает высоту слоя углеродного волокнистого материала в колонке, в связи с чем не обеспечивается полное удаление адсорбата из раствора даже на начальной стадии процесса.

При переходе к углеродным волокнам средней степени активации (образец 2) степень извлечения циклогексаноноксида повышается, но описанная выше аномальная температурная зависимость адсорбции сохраняется (табл. 3.11). Так, в области относительно высоких температур наблюдается значительное повышение динамической и статической емкости по циклогексаноноксиду, связанное с облегченным доступом молекул адсорбата к адсорбционным центрам в микропорах.

В случае высоких степеней активации углеродные волокна содержат достаточно крупные микропоры (образец 3, рис. 3.5), вследствие чего адсорбция циклогексаноноксида осуществляется во всем адсорбционном объеме, обеспечивая сравнительно высокие степени извлечения и сорбционную емкость (табл. 3.11). Температурная зависимость носит в данном случае классический характер: с ростом температуры адсорбционная емкость уменьшается.

Сорбционная емкость исследованных АУВМ по *капролактаму* значительно ниже, чем для рассмотренных ранее соединений (табл. 3.11). Это определяется, с одной стороны, параметрами адсорбционного равновесия (табл. 3.4), а с другой стороны, тем, что в адсорбции достаточно крупной молекулы *капролактама* участвуют лишь наиболее крупные микропоры, а также мезопоры углеродных волокон, а основная доля сорбционного объема неактивна. Наиболее четко это прослеживается



для образца 1, который, обладая сравнительно малыми микропорами и узким распределением, при 25°C капролактама не сорбирует вообще.

В целом адсорбционная емкость АУВМ по капролактаму возрастает с увеличением степени активации и уменьшается с увеличением температуры (исключением является образец 1 – его адсорбционная емкость с увеличением температуры проходит через максимум).

Температурная зависимость длины зоны массопередачи имеет сложный характер (табл. 3.11), так как отражает сложное взаимное влияние адсорбционно-десорбционных и диффузионных процессов. С увеличением степени активации образца  $L_0$  уменьшается. При этом следует отметить свойственные АУВМ небольшие значения  $L_0$  по сравнению с аналогичной характеристикой для промышленных зернистых активных углей, достигающей десятков сантиметров [13].

Исследование адсорбционной очистки водного раствора капролактама-сырца от органических микропримесей осуществляли на тех же образцах АУВМ в динамических условиях. Степень очистки раствора контролировали по показателям перманганатного индекса (ПИ) и оптической плотности при длине волны 290 нм ( $D_{290}$ ), измеренным по стандартным методикам [78, 80].

Зависимости ПИ и  $D_{290}$  от объема пропущенной через адсорбент лактамной воды представлены на рис. 3.6 и 3.7. Ввиду большой адсорбционной емкости АУВМ и ограниченного количества лактамной воды насыщение адсорбентов в ходе лабораторных испытаний достигнуто не было. Максимальная адсорбционная емкость АУВМ устанавливалась в процессе производственных испытаний способа очистки капролактама на ОАО «Гродно Азот».

Как видно из рис. 3.6 и 3.7, лучших показателей очистки можно достичь на первых ее этапах. Дальнейшее увеличение объема пропущенной лактамной воды (свыше 100 мл на 1 г сорбента) приводит к некоторому ухудшению контролируемых показателей, но они стабилизируются в исследованном интервале. Наблюдаемый эффект можно объяснить тем, что на начальной стадии процесса происходит одновременная сорбция всех компонентов раствора, в том числе и капролактама, концентрация которого (~30% мас.) значительно превосходит суммарную концентрацию микропримесей. Это приводит к быстрому насыщению адсорбента или, по крайней мере, закупорке входов в мелкие поры крупными молекулами капролактама. Поэтому далее имеет место вытеснительная сорбция (плато на графиках на рис. 3.6 и 3.7): гораздо лучше сорбирующиеся молекулы примесей вытесняют молекулы капролактама из пор АУВМ.

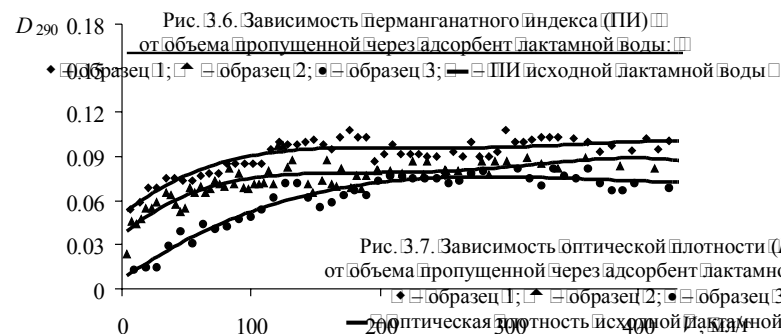
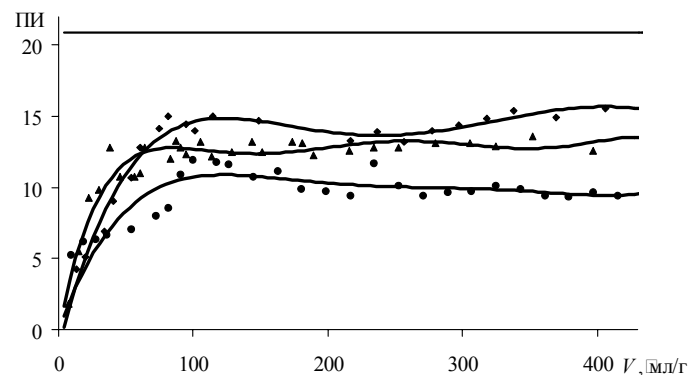


Рис. 3.6. Зависимость перманганатного индекса (ПИ) от объема пропущенной через адсорбент лактамной воды:  $\blacktriangle$  – образец 1;  $\square$  – образец 2;  $\bullet$  – образец 3;  $\square$  – ПИ исходной лактамной воды

Рис. 3.7. Зависимость оптической плотности ( $D_{290}$ ) от объема пропущенной через адсорбент лактамной воды:  $\blacktriangle$  – образец 1;  $\square$  – образец 2;  $\bullet$  – образец 3;  $\square$  – оптическая плотность исходной лактамной воды

Хроматограммы очищенных растворов соответствуют плато на графиках на рис. 3.6 и 3.7 и позволяют качественно судить об эффективности адсорбционной очистки.

По эффективности очистки исследуемые образцы АУВМ можно расположить в следующий ряд: образец 3 > образец 2 > образец 1. Эти

данные хорошо согласуются с параметрами микропористой структуры адсорбентов (табл. 3.10). Наилучшее извлечение достаточно объемных молекул примесей обеспечивает образец с наибольшей степенью активации, имеющий более крупные поры, не препятствующие доступу адсорбата к адсорбционной поверхности.

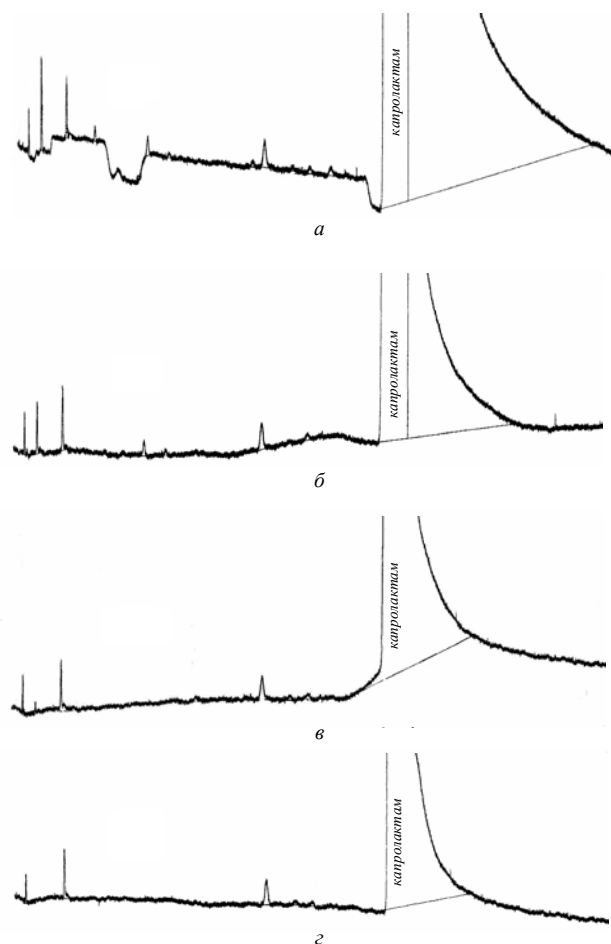


Рис. 3.8. Хроматограммы лактамной воды: а — до очистки; б — после очистки на образце 1; в — после очистки на образце 2; г — после очистки на образце 3.

В целом по результатам эксперимента можно сделать вывод, что для очистки лактамной воды наиболее оптимальным является АУВМ, характеризующийся объемом адсорбирующей пор по бензолу  $[0,5-0,6 \text{ см}^3/\text{г}]$ . При уменьшении степени активации эффективному адсорбционному взаимодействию препятствуют малые размеры пор (стерический фактор), при возрастании — значительно снижается характеристическая энергия адсорбции и, следовательно, падает эффективность адсорбента в условиях микропримесей.

Целесообразность применения АУВМ в технологии очистки лактамной воды во многом определяется возможностью эффективной регенерации сорбента в промышленных условиях. Установлено [14], что при обработке отработанных АУВМ водяным паром при температуре  $105-115^\circ\text{C}$  адсорбент практически полностью восстанавливает свою активность (табл. 3.12).

Таблица 3.12  
Очистка промышленной лактамной воды свежим и регенерированным АУВМ

Показатели	ПИ	$D_{290}$	$\Delta\text{ПИ}, \%$	$\Delta D_{290}, \%$
Лактамной воды до очистки	18,56	0,20	—	—
Лактамной воды после очистки на свежем адсорбенте	8,45	0,076	54,5	62,1
Очищенной лактамной воды после 20 циклов «адсорбции — регенерация»	8,40	0,080	54,7	60,0

### 3.6. Совершенствование технологии получения аспарагиновой кислоты

Аспарагиновая кислота (аминоянтарная) относится к числу важнейших аминокислот. Она участвует в реакциях трансаминирования, которые имеют первостепенное значение в обмене аминокислот в организме. Аспарагиновую кислоту и ее производные применяют для лечения диабета, заболеваний печени, сердечно-сосудистой системы, при алкогольных отравлениях [15].

Наиболее распространенный химический способ производства аспарагиновой кислоты включает следующие стадии [16–119] (рис. 3.9): аммонолиз малеиновой кислоты или малеинового ангидрида с получением аспарагината аммония, осаждение аспарагиновой кислоты минеральной кислотой, перекристаллизация аспарагиновой кислоты в присутствии активного угля, фильтрация, промывка, сушка.

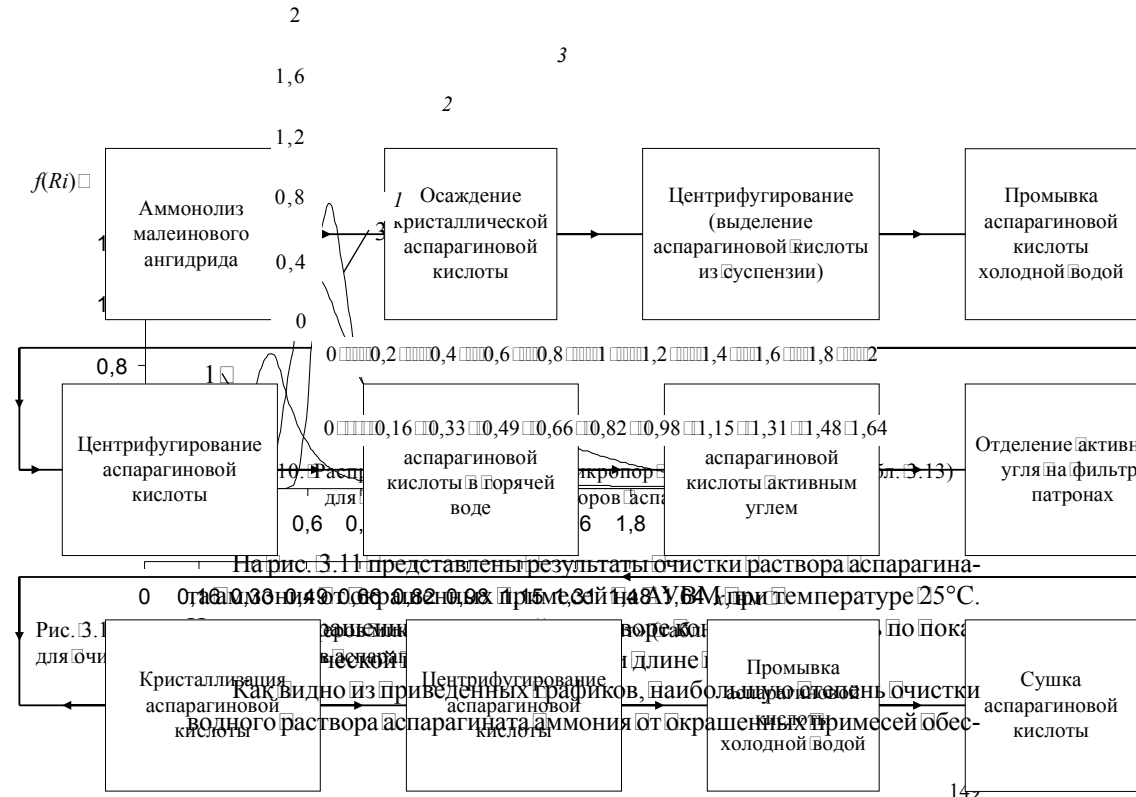
Разработан метод адсорбционной очистки технологических растворов аспарагиновой кислоты и ее солей на АУВМ [120]. Была исследована очистка водного раствора аспарагината аммония, полученного на Несвижском заводе медпрепаратов (Республика Беларусь), на АУВМ «бусофит» с различными характеристиками пористой структуры (табл. 3.13, рис. 3.10).

Таблица 3.13

Характеристики АУВМ для очистки водного раствора аспарагината аммония

Образец	$W_s$ , $\text{см}^3/\text{г}$	$W_{ms}$ , $\text{см}^3/\text{г}$	$W_{me}$ , $\text{см}^3/\text{г}$	$\frac{W_{me}}{W_s} \cdot 100\%$	$Ri_1$ , нм	$Ri_2$ , нм	$x_1$ , нм	$x_2$ , нм
1	0,315	0,222	0,093	29,5	0,47	—	0,38	—
2	0,610	0,471	0,139	22,8	0,63	—	0,51	—
3	0,883	0,645	0,238	27,5	0,68	1,31	0,55	1,06

Рис. 3.9. Технологическая блок-схема производства аспарагиновой кислоты по наиболее распространенному промышленному варианту





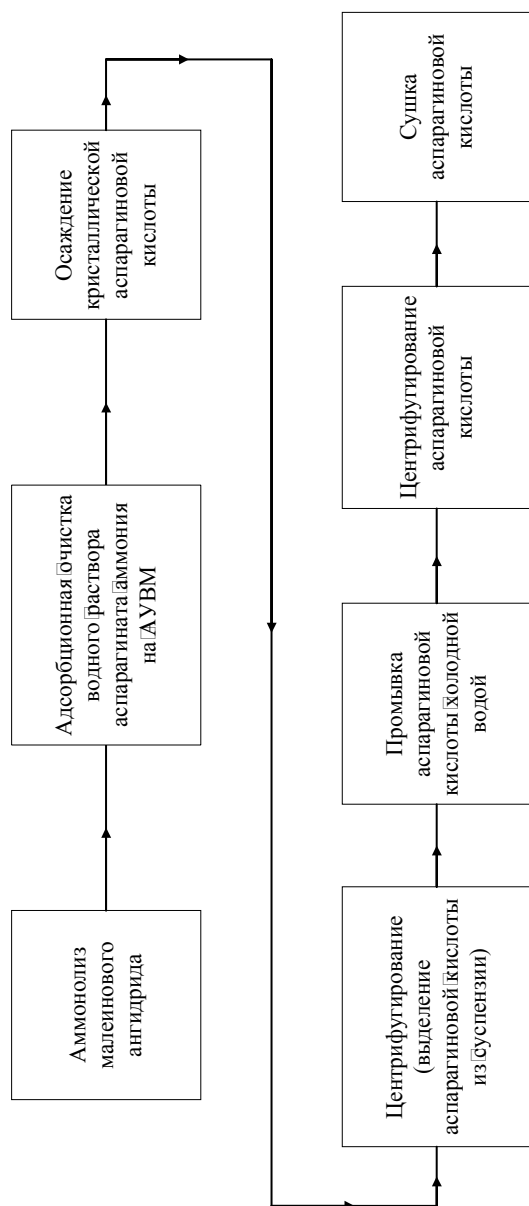


Рис. 3.12. Технологическая блок-схема производства аспарагиновой кислоты с использованием АУВМ

### 3.7. Получение высокоочищенного глицерина

Производство природного глицерина методом безреактивного расщепления жиров включает многостадийную очистку образующейся глицериновой воды [122]: термическое разрушение эмульсии, отстаивание, нейтрализацию щелочью, сепарирование, кислотную обработку, ионообменную очистку, дистилляцию. Реализация указанных процессов обуславливает большие материальные и энергетические затраты, существенные потери целевого продукта. Кроме того, образуется большое количество сточных вод (особенно при эксплуатации ионообменных смол).

В работе [123] исследована возможность использования АУВМ для очистки глицерина в качестве альтернативы ионообменной очистке. В качестве сырья использовался глицерин 2-го сорта Помельского жиркомбината. Исследование проводилось в условиях, позволяющих сопоставить эффект очистки глицерина-сырца по существующей промышленной технологии с очисткой на АУВМ. Для этого использовали схемы очистки, представленные на рис. 3.13. Установлено, что при использовании в качестве адсорбента АУВМ «бусофит» с адсорбционными характеристиками, близкими к характеристикам образца 3 (табл. 3.13), можно получить глицерин высшего сорта, который по основным показателям превосходит глицерин, очищенный по промышленному способу (табл. 3.15).

Таблица 3.15

Показатели качества глицерина, очищенного по промышленному способу и на АУВМ

Показатель	Сырой глицерин ГОСТ 6823-77	Очищенный глицерин		Глицерин высш. сорта ГОСТ 6259-75
		на ионитах	на АУВМ	
Содержание, % мас.:				
глицерина	86,5	98,5	99,0	94,0
зола	0,22	0,01	0,0098	0,01
нелетучих органических остатков	0,2	0,06	0,018	0,02
неорганических солей органических солей жирных кислот и смол	Следы	Отсутствуют		
	»	»		
	»	»		
Реакция глицерина на 0,1 н. раствор КОН или HCl, мл	2,70	0,05	0,02	1,5
Коэффициент омыления, мг КОН на 1 г глицерина	1,50	0,54	0,26	0,65

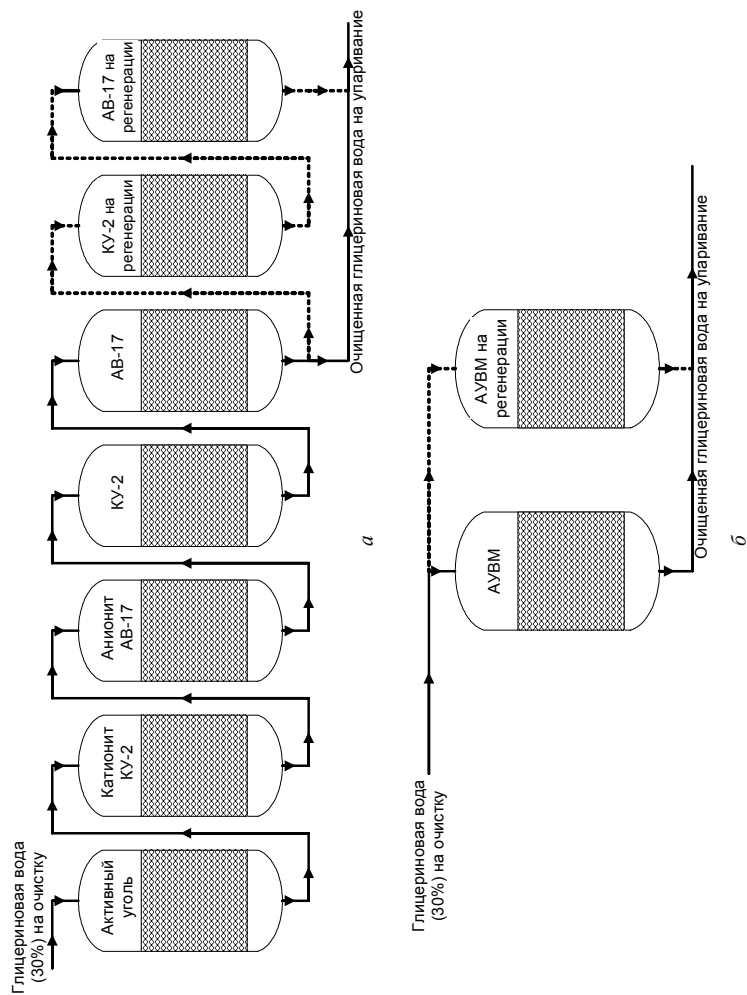


Рис. 3.13. Схемы очистки глицерина-сырца: а) промышленный способ; б) предлагаемый способ

С целью изучить возможность многократного использования АУВМ было проведено 15 циклов адсорбционной очистки водного раствора глицерина-сырца на образце 3 (табл. 3.13) до насыщения адсорбента с последующей регенерацией водяным паром. При этом ухудшения адсорбционных свойств АУВМ обнаружено не было.

Таким образом, очистка глицерина-сырца на АУВМ позволит существенно повысить эффективность производства глицерина высшего сорта за счет исключения стадии очистки на активном угле и ионитах: уменьшится количество эксплуатируемых аппаратов, а также отходов при регенерации сорбентов, так как вместо кислот и щелочей будет использоваться водяной пар.

### 3.8. Очистка инъекционных растворов на АУВМ

Технология получения водных инъекционных растворов из природного сырья, синтетических продуктов включает стадию освобождения препаратов от высокотоксичных пирогенных веществ — продуктов жизнедеятельности и распада микроорганизмов, токсинов, погибших микробных клеток, химический состав которых очень сложен и недостаточно изучен [124].

Известен способ очистки воды, растворов для инъекций с использованием активного угля [124–126]. Однако этот способ не обеспечивает высокой степени очистки. Сорбент используется в мелкодисперсном виде, что обуславливает применение дополнительной стадии фильтрации препарата от частиц сорбента. Отработанный активный уголь не подлежит регенерации. Аппаратурное оформление не технологично и требует достаточно больших площадей.

Известен способ очистки воды для инъекций путем пропускания через ионообменники [124]. Однако этот способ не обеспечивает высокой степени очистки и предполагает применение растворов дорогостоящих кислот и щелочей для регенерации.

Наиболее распространен в настоящее время способ очистки инъекционных растворов от пирогенных веществ с помощью рамных фильтров, где в качестве фильтрующего материала применяют глубинные фильтры, например Зейтц-АКС-4 [127]. Однако данный способ также не обеспечивает достаточно высокой степени очистки инъекционных растворов, а глубинные фильтры — это дорогостоящий материал, который не регенерируется.

Авторами предложен способ очистки инъекционных растворов фильтрацией через АУВМ марки «АУТ-М» (Светлогорское ПО «Хим-

волокну») [105, 128]. Данный адсорбент предназначен для использования в медицине и фармацевтической промышленности, по структуре и адсорбционным свойствам является аналогом АУВМ «бусофит».

Оптимальные адсорбционные характеристики АУВМ подбирались экспериментально в связи с отсутствием информации о структуре и размерах пирогенных веществ. Установлено, что надежное снижение пирогенности инъекционных препаратов до пределов нормы обеспечивает адсорбент с параметрами пористой структуры, представленными в табл. 3.16.

Таблица 3.16

Параметры пористой структуры АУВМ для очистки инъекционных растворов

$W_s$ , см <sup>3</sup> /г	$W_{ms}$ , см <sup>3</sup> /г	$W_{me}$ , см <sup>3</sup> /г	$\frac{W_{me}}{W_s} \cdot 100\%$	$Ri$ , нм	$x$ , нм
0,512	0,312	0,20	39,1	0,56	0,46

□

Функция распределения размеров микропор адсорбента приведена на рис. 3.14.



Рис. 3.14. Распределение размеров микропор АУВМ для очистки инъекционных растворов

Исследована очистка лекарственного препарата на основе водного раствора поливинилпирролидона гемодеза [129] (ОАО «Белмед-

препараты», г Минск), сохранившего пирогенность после предварительной очистки на активном угле. Раствор пропусклся через адсорбционную колонку, заполненную АУВМ, после чего очищенный раствор анализировался согласно [130–132]. Результаты очистки гемодеза на АУВМ, а также на активном угле (промышленный вариант) представлены в табл. 3.17.

Таблица 3.17

Результаты очистки гемодеза

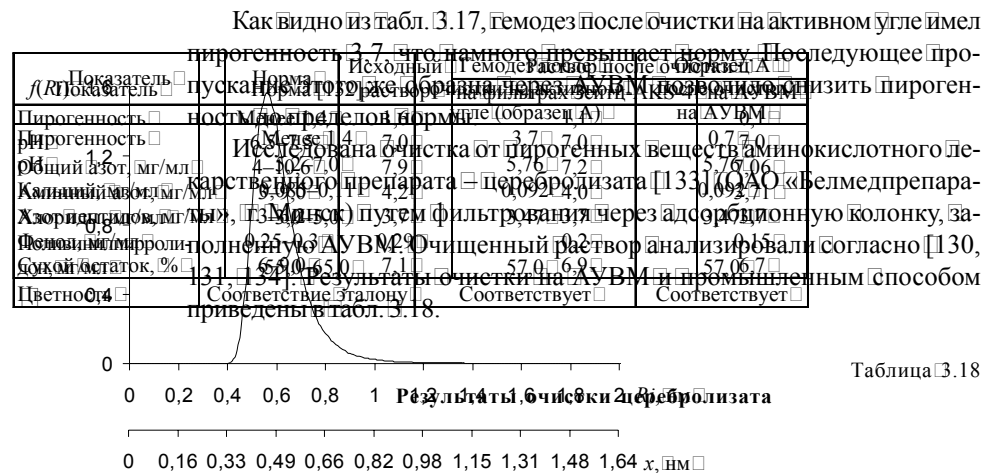
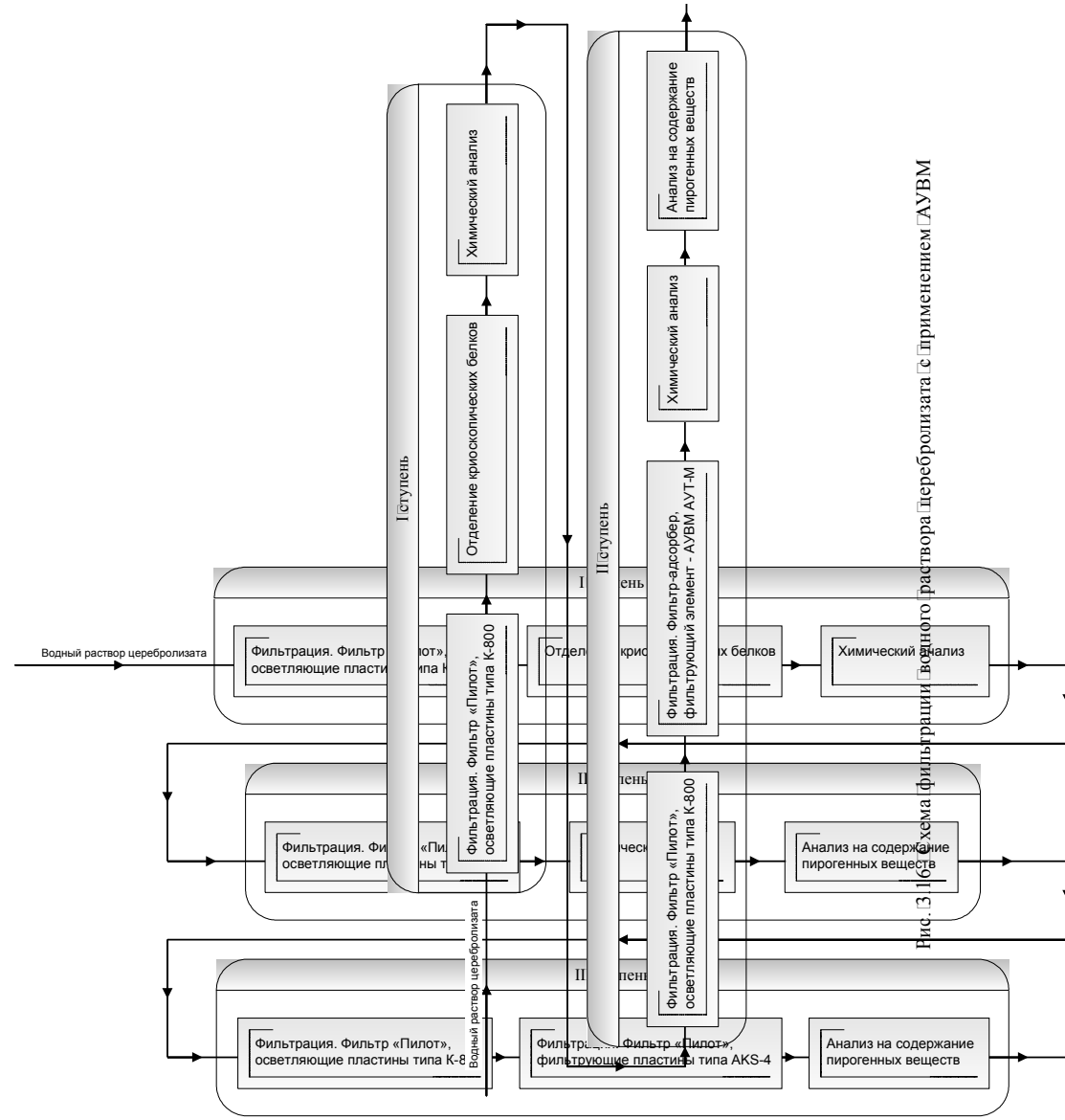


Таблица 3.18

Рис. 3.14. Распределение размеров микропор АУВМ для очистки инъекционных растворов

Рис. 3.15. Схема фильтрации водного раствора перекристаллизованного препарата с применением глубоких фильтров типа Зейтц-АКС-4





Как видно, разработанный способ очистки позволяет существенно снизить пирогенность раствора церебролизата. Кроме того, применение АУВМ позволяет уменьшить себестоимость производства церебролизата за счет замены дорогостоящих и регенерируемых импортных фильтров типа Зейтц-АКС-4 и упрощения технологической схемы (рис. 3.15 и 3.16).

Эксплуатация фильтра АУВМ в производственных условиях показала возможность многократной регенерации адсорбента водяным паром. Высокая активность регенерированного АУВМ по отношению к пирогенным веществам сохранялась.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Ермоленко И. Н., Люблинер И. П., Гулько Н. В. Элементосодержащие углеродные волокнистые материалы. М.: Минск: Наука и техника, 1982. С. 272.
2. Конкин А. А. Углеродные и другие жаростойкие волокнистые материалы. М.: Химия, 1974. С. 352.
3. Левит Р. М., Райкин В. П. Углеродные волокна и волокнистые материалы с регулируемыми электрофизическими свойствами и изделия на их основе: Обзор. информ. М.: Мир, 1978. С. 50.
4. Давчинский Х. П. Производство и перспективы применения углеродных волокон // Хим. пром-сть за рубежом. 1975. № 7(151). С. 65–80.
5. Бобров Л. И. Жаростойкие волокнистые материалы // Хим. волокна. 1968. № 3. С. 71–74.
6. Котина В. Е., Конкин А. А., Горбачева В. О. и др. Способы получения и свойства углеродных волокон // Хим. волокна. 1969. № 6. С. 1–8.
7. Получение углеродных и графитовых волокон из природных и синтетических волокнистых материалов // Н. С. Волкова, Г. А. Табрилян, В. А. Большакова и др. М.: Мытищи, 1970. С. 78.
8. Левит Р. М. Электропроводящие химические волокна. М.: Химия, 1986. С. 170.
9. Казаков М. Е., Волкова Н. С., Бунарева З. С. Углеродные волокнистые материалы на основе гидратцеллюлозных волокон // Хим. волокна. 1991. № 4. С. 4.
10. Морозова А. А., Брежнева Ю. В., Ананьева Н. В. Новые волокнистые углеродные адсорбенты на основе природной целлюлозы // Хим. волокна. 2000. № 1. С. 50–54.

11. Морозова А. А., Брежнева Ю. В. Углеродные волокнистые материалы на основе вторичного сырья льноперерабатывающей промышленности // Хим. волокна. 2001. № 1. С. 4.
12. Углеродные волокна // С. Симамура. М.: Мир, 1987. С. 282.
13. Tang M., Bacon R. Carbonization of cellulose fibres. I. Low temperature pyrolysis // Carbon. 1964. V. 2, N 3. P. 211–220.
14. Конкин А. А. Жаростойкие (углеродные) волокна // Термо-, жаростойкие и негорючие волокна. М.: Химия, 1978. С. 217–340.
15. Шулепов С. В. Физика углеродных материалов. М.: Металлургия, 1972. С. 256.
16. Федоров В. Б., Шоршоров М. Х., Хакимова Д. К. Углерод и его взаимодействие с металлами. М.: Металлургия, 1978. С. 208.
17. Усенбаев К., Жумалиева К. Рентгенографическое исследование структуры и термических преобразований аморфных углеродов. Фрунзе: Мектеп, 1976. С. 188.
18. Мортимер К. Теплоты реакций и прочность связей. М.: Мир, 1964. С. 287.
19. Липатов Ю. С., Шилов В. В. Сравнительное рентгенографическое изучение ориентационного состояния, ближней упорядоченности и гетерогенности в углеродных волокнах на основе гидратцеллюлозы и полиакрилонитрила // Материалы III Междунар. симп. по хим. волокнам. Калинин, 1981. С. 49–52.
20. Касаточкин В. И. Переходные формы углерода // Структурная химия углерода и углей. М.: Наука, 1969. С. 7–16.
21. Левит Р. М. Об аналогии элементов структуры и некоторых свойств углеродных волокон и углей из древесины и гидролизного лигнина // Высокмолекулярные соединения. 1978. № 4. С. 287–290.
22. Reynolds W. N. Structure and physical properties of carbon fibers // Chemistry and Physics of carbon. New York: Marsel Dekker Inc., 1971. V. 1. P. 1–67.
23. Скрипченко П. Б. Структура углеродных волокон // Хим. волокна. 1991. № 3. С. 26–29.
24. Фиалков А. С. Углеродные материалы. М.: Энергия, 1979. С. 320.
25. Barnet E. R., Norr M. K. The etching of carbon fibres to show structure // Carbon fibres, their place in modern technology. London. 1974. Paper № 6.
26. Ермоленко И. Н., Морозова А. А., Люблинер И. П. Сорбционно-активные волокнистые углеродные материалы и перспективы их использования в народном хозяйстве. Минск: Выш. шк., 1976. С. 42.

27. Фридман Л. И., Морозова А. А., Перлин В. А. и др. Получение, свойства и применение углеродных волокнистых адсорбентов // Хим. волокна. 1977. № 3. С. 11–14.
28. Бекман И. Н., Балец В., Матушек П., Куттруп А. Адсорбционные и транспортные характеристики угольных волокон // Вестн. МГУ. Сер. 2. 2000. Т. 41, № 5. С. 338–342.
29. Кельцев Н. В. Основы адсорбционной техники. М.: Химия, 1984. 592 с.
30. Комаров В. С. Адсорбенты и их свойства. Минск: Наука и техника, 1977. 248 с.
31. Дубинин М. М., Астахов В. А. Развитие представлений об объемном заполнении микропор при адсорбции газов и паров на углеродных адсорбентах // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1971. № 1. С. 5–11.
32. Бавер А. И., Ковалева Н. В., Мишина П. А. и др. Адсорбционные свойства углеродных волокнистых материалов // Хим. волокна. 1977. № 1. С. 54–56.
33. Adams L. B., Boucher E. A., Everet D. H. Adsorption of organic vapours by Saran-Carbon fibres and powders // Carbon. 1970. V. 8, N 6. P. 761–773.
34. Lin R. Y., Economy J. The preparation and properties of activated carbon fibers derived from phenolic precursors // Appl. Polymer Symp. 1973. N 21. P. 143–162.
35. Arons G. N., Macnair R. N., Coffin L. G. et al. Sorptive textile systems containing activated fibres // Text. Res. J. 1974. V. 44, N 11. P. 874.
36. Ермоленко И. Н., Морозова А. А., Люблинер И. П. и др. Получение углеродных сорбционно-активных волокнистых материалов // Пути совершенствования технологии производства и повышения качества химических волокон. Минск, 1975. С. 32–34.
37. Liu Y., Wu S. Study of activated carbon fiber specific surface area dependence on different factors // J. Sichuan Norm. Univ. Natur. Sci. 1999. V. 22, N 6. P. 717–720.
38. Ермоленко И. Н., Морозова А. А., Гаврилов М. З. Изучение процесса получения активных угольных волокнистых адсорбентов // Докл. АН БССР. 1974. Т. 18, № 3. С. 234–237.
39. Фридман Л. И., Морозова А. А., Ермоленко И. Н. Пористая структура и адсорбционные свойства углеродных волокнистых адсорбентов из гидратцеллюлозных волокон // Докл. АН БССР. 1974. Т. 18, № 12. С. 1087–1090.
40. Горлов В. А., Нагорбина Л. А., Ляшенко С. Е. Синтез углеродных волокнистых адсорбентов. Влияние температуры термообработки на свойства углеродной ткани // Актуальные проблемы адсорбционных процессов: Материалы IV Всерос. симп. М., 1998. С. 56–58.
41. Малыгин А. А., Постнова А. М., Шевченко П. К. Адсорбционные свойства и термическая устойчивость углеродных волокон, модифицированных соединениями бора и фосфора // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1996. Т. 39, № 4–5. С. 133–135.
42. Luo Yan, Huang Yong Hui. Production and porosity of activated carbon fiber on basis of viscose treated with different reagents // J. China Text. Univ. Engl. Ed. 2000. N 2. P. 16–20.
43. Морозова А. А. Процесс получения сорбционно-активных углеродных волокнистых материалов в присутствии моноаммонийфосфата и его оптимизация // Хим. волокна. 1998. № 3. С. 22–25.
44. Морозова А. А. Особенности пористой структуры углеродных адсорбентов, полученных на основе волокон в присутствии фосфатов натрия // Журн. физ. химии. 2000. Т. 74, № 5. С. 908–912.
45. Сергеев В. П., Соколовский В. Н., Клевцов В. Н. и др. О развитии пористой структуры при активировании углеродных волокнистых материалов // Химия твердого топлива. 1989. № 1. С. 116–120.
46. Gao Shou-Shan, Sun Jia-Jun. Carbon fiber activation mechanism // J. Anshan Inst. Iron and Steel Technol. 2000. V. 23, N 5. P. 325–327.
47. Фиалков А. С., Смирнов Б. Н., Бондареко Н. В. и др. Исследование структуры углеродных волокон с помощью сканирующего электронного микроскопа // Механика полимеров. 1972. № 5. С. 925–926.
48. Фридман Л. И., Морозова А. А., Старк И. М., Ермоленко И. Н. Углеродные волокнистые адсорбенты на основе гидратцеллюлозных волокон // Вес. АН БССР. Сер. хим. наук. 1974. № 2. С. 37–41.
49. Дубинин М. М. Неоднородные микропористые структуры и адсорбционные свойства углеродных адсорбентов // Докл. АН СССР. 1984. Т. 275, № 6. С. 1442–1446.
50. Dubinin M. M., Plavnik G. M. Microporous structures of carbonaceous adsorbents // Carbon. 1968. V. 6. P. 183–192.
51. Плавник Г. М. Рентгенографические методы исследования пористой структуры адсорбентов // Адсорбция и пористость. М.: Наука, 1976. С. 199–203.

52. Плавник П. М. Нахождение распределения микропор активных углей по размерам из изотерм адсорбции // Докл. АН СССР. 1984. 3. Т. 277, № 3. С. 643–647.
53. Дубинин М. М. Современное состояние теории объемного заполнения микропор углеродных сорбентов // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1991. 1. № 1. С. 9–30.
54. Jaronic M., Choma J. Comparison of the adsorption isotherm equations associated with Gaussian and Gamma micropore-size distributions // Carbon. 1988. 26. P. 747–748.
55. Stoeckli H. F., Rebstein P., Ballerini L. On the assessment of microporosity in active carbons, a comparison of theoretical and experimental data // Carbon. 1990. 28. P. 907–909.
56. Плавник П. М., Дубинин М. М. Решение интегрального уравнения физической адсорбции паров углеродными адсорбентами с неоднородной микропористой структурой // Докл. АН СССР. 1992. 2. Т. 322, № 2. С. 328–331.
57. Плавник П. М., Трошкин Г. Н., Дубинин М. М. Развитие неоднородной микропористой структуры углеродных адсорбентов при активировании. Исследование методами адсорбции и малоуглового рассеяния рентгеновских лучей // Изв. РАН. Сер. хим. 1994. 2. С. 231–234.
58. Кинле Х., Бадер Э. Активные угли и их промышленное применение. Л.: Химия, 1984. С. 79.
59. Лукин В. Д., Курочкина М. И. Очистка вентиляционных выбросов в химической промышленности. Л.: Химия, 1980. С. 232.
60. Daley M. A., Mangun C. L., Debarr J. A. and others. Adsorption of SO<sub>2</sub> onto oxidized and heat treated activated carbon fibers // Carbon. 1997. 35, № 3. P. 41–417.
61. Mangun C. L., Braatz R. D., Economy J., Hall A. S. Fixed bed adsorption of acetone and ammonia onto oxidized activated carbon fibers // Ind. and Eng. Chem. Res. 1999. 38, № 9. P. 3499–3504.
62. Пат. 701692 (СССР). Способ очистки крови // И. Н. Ермоленко, И. П. Данилов, Л. И. Фридман и др. № 41; Опубл. в Б. И., 1978.
63. Пат. 690 А ВУ, МПК С12 G3/08, С12 Н1/04. Способ производства водки // М. Т. Белоусов, А. И. Орехов, Г. В. Осмоловская. № 690 А; Заявл. 27.10.1993; Опубл. 30.06.1995 // Афіцыйны бюлетэнь // Дзярж. пат. ведамства Рэсп. Беларусь. 1995. № 3(6), ч. 1. С. 71–80.
64. Фридман Л. И., Перлин В. А., Тарасова В. В. Получение, свойства и применение углеродных волокнистых адсорбентов: Обзор. Информ. М.: НИИТЭХим, 1981. С. 27.
65. Uchida M., Nakamura T., Kawasaki N., Tanada S. Adsorption characteristics of trihalomethanes onto activated carbon fiber from quaternary mixture solution // Bull. Environ. Contam. and Toxicol. 1997. 59, № 6. P. 935–940.
66. Когановский А. М., Клименко Н. А., Левченко Т. М., Рода И. П. Адсорбция органических веществ из воды. Л.: Химия, 1990. С. 256.
67. Margenay H., Kestner N. Theory of Intermolecular Forces. London: Pergamon Press, 1971. С. 400 р.
68. Авгуль Н. Н., Киселев А. В., Пошкус Д. П. Адсорбция газов и паров на однородных поверхностях. М.: Химия, 1975. С. 384.
69. Адсорбция из растворов на поверхностях твердых тел // П. Парфит, К. Рочестер. М.: Мир, 1986. С. 488.
70. Производство капролактама // В. И. Овчинников, В. А. Ручинский. М.: Химия, 1977. С. 263.
71. Вайнштейн П. М., Ручинский В. Р. Очистка капролактама ионообменными смолами // Хим. пром-сть. 1967. № 8. С. 571–572.
72. Юсевич А. И., Грушова Е. И. Применение углеродных адсорбентов для очистки водных растворов капролактама // Вес. НАНБ. Сер. хим. наук. 1999. № 4. С. 81–85.
73. Пат. ВУ 6075 С1, МПК<sup>7</sup> С07D 201/16. Способ очистки водного раствора капролактама // Е. И. Грушова, А. И. Юсевич, И. А. Юрша, Э. К. Савош, С. Л. Мосев, В. Н. Фарафонов. № а 19990441. Заявл. 3.05.1999; Опубл. 30.12.2000 // Афіцыйны бюлетэнь // Дзярж. пат. ведамства Рэсп. Беларусь. 2000. № 4. С. 37.
74. Спектральный и хроматографический анализ в процессах производства капролактама и других мономеров для полиамидов: Обзор. Информ. А. В. Иогансен, Г. А. Курчки, О. В. Левина. М.: НИИТЭХим, 1976. С. 60.
75. Фисюк Л. Т., Лежнина Л. А., Буткин В. Т. Влияние примесей в капролактаме на показатели поликапроамида // Хим. волокна. 1978. № 1. С. 5–7.
76. Борщ Н. А., Мартьянов А. И., Купинский О. Р. и др. Некоторые проблемы и закономерности переработки капролактама в нити, обусловленные его качеством // Хим. волокна. 1996. № 3. С. 39–42.

77. Иогансен А. В. Идентификация и спектрофотометрическое определение некоторых примесей в товарном капролактаме // Азотная промышленность. М.: НИИТЭХим, 1977. Вып. 5. С. 73–80.
78. ГОСТ 26743.7–86. Метод определения перманганатного индекса. Введ. 01.01.86. М., 1986. 52 с.
79. ГОСТ 26743.8–86. Метод определения содержания летучих оснований. Введ. 01.01.86. М., 1986. 52 с.
80. ГОСТ 26743.3–91. Определение оптической плотности при длине волны 290 нм. Введ. 01.01.86. М., 1986. 52 с.
81. Пат. 281.128, Швейцария. Verfahren zur Reinigung von Laktamen, 1952.
82. Швангирадзе А. В. Электроионитная технология очистки ε-капролактама. Тбилиси: Сабчота Сакартвело, 1979. 257 с.
83. Пат. 2.939.865, США. Process for removing the volatile organic impurities from lactams. 1960.
84. Иоселиани Э. П., Вайнштейн П. М., Ручинский В. Р. и др. Очистка капролактама ионообменными смолами и методом тидрирования // Хим. пром-сть. 1970. № 4. С. 247–250.
85. Дункен Х., Лыгин В. И. Квантовая химия адсорбции на поверхности твердых тел. М.: Мир, 1980. 288 с.
86. Юсевич А. И. Адсорбционные свойства активированных углеродных волокнистых материалов в процессах разделения и очистки органических веществ: Автореф. дис. п. канд. хим. наук: 02.00.04 // ИФОХ НАН Беларуси. Минск, 2003. 20 с.
87. Смирнова Н. А. Методы статистической термодинамики и физической химии. М.: Высш. шк., 1982. 455 с.
88. Герасимов Я. И., Древинг В. П., Еремин Е. Н. и др. Курс физической химии. М.: Химия, 1970. Т. 1. – 592 с.
89. Weiner S. J., Kollman P. A., Case D. A. et al. A new force field for the molecular mechanical simulation of nucleic acids and proteins // J. Am. Chem. Soc. 1984. V. 106. P. 765–784.
90. HyperChem Computational Chemistry. Hypercube, Inc.: Publ. HC50-00-03-00, 1996. 349 p.
91. Справочник по растворимости: В 3 т. / Акад. наук СССР; Ред. В. Б. Коган, В. М. Фридман, В. В. Кафаров. Т. 1: Бинарные системы. М.; Л.: Изд. АН СССР. 1961. 960 с.
92. Справочник химика / Б. П. Никольский. М.: Химия, 1964. Т. 2. 1168 с.
93. Рабинович В. А., Хавин З. Я. Краткий химический справочник: Справ. изд. Л.: Химия, 1991. 432 с.
94. ТУ РБ 00204056-108-95. Бусофит. Материал угольноволокнистый сорбционнофильтрующий. Введ. 01.03.95. Светлогорск: Химволокно, 1995. 10 с.
95. ТУ РБ 00204056.134–97. Увисорб. Материал угольноволокнистый сорбционнофильтрующий. Введ. 01.10.97. Светлогорск: Химволокно, 1995. 13 с.
96. Экспериментальные методы в адсорбции и молекулярной хроматографии / А. В. Киселев, В. П. Древинг. М.: Изд-во Моск. ун-та, 1973. 448 с.
97. Прег С., Синг К. Адсорбция, удельная поверхность, пористость. М.: Мир, 1984. 306 с.
98. Калоша В. К., Лобко С. И., Чикова Т. С. Математическая обработка результатов эксперимента. Минск: Выш. шк., 1982. 103 с.
99. Юсевич А. И., Грушова Е. И. Микропористая структура активированных углеродных волокнистых материалов // Журн. физ. химии. 2002. Т. 76, № 8. С. 1472–1475.
100. Usevich A., Grushova E., Pharaphontov V. Investigation of microporous structure of carbon fibrous adsorbents // Proceeding of the IV International Conference on Catalysis and Adsorption in Fuels Processing and Environmental Protection, Kudowa Zdrzyj, Poland, September 18–21, 2002. P. 196–202.
101. Дубинин М. М. Поверхностные окислы и адсорбционные свойства активных углей // Поверхностные химические соединения и их роль в явлениях адсорбции. М.: Изд-во Моск. ун-та, 1957. С. 9–33.
102. Тарковская И. А. Окисленный уголь. Киев: Наукова думка, 1981. 200 с.
103. Кузин И. А., Зарубин О. В., Мусакина В. П., Шистко Н. Р. Сорбция диметиламина из водных растворов окисленными углями // Журн. прикладной химии. 1970. Т. 43, вып. 6. С. 1522–1527.
104. Кузин И. А., Лоскутов А. И., Палфитов В. Ф., Коэмец Л. А. Исследование влияния химической природы поверхности активных углей на сорбцию паров воды, двуокиси углерода и аммиака // Журн. прикладной химии. 1972. Т. 45, вып. 4. С. 760–765.
105. Юсевич А. И. Адсорбционные свойства активированных углеродных волокнистых материалов в процессах разделения и очистки органических веществ: Дис. п. канд. хим. наук: 02.00.04 // ИФОХ НАН Беларуси. Минск, 2003. 132 с.

106. Ставицкая С. С., Ларина А. А., Тарковская И. А., Заколяжная О. В. Пористая структура и химическая природа поверхности углеродных сорбентов на основе каменных углей разной стадии метаморфизма // Химия твердого топлива. 1990. № 5. С. 111–115.

107. Soldatov V. S. Potentiometric titration of polyfunctional ion exchangers // Ion Exchange at the Millennium. Editor J. A. Greig. Imperial College Press, 2000. P. 193–200.

108. Юсевич А. И., Грушова Е. И., Юрша И. А., Фарафонов В. Н., Ахремкова Г. С., Мосев С. Л., Гончарук Н. В. Влияние активации углеродных волокон на очистку лактамной воды в производстве капролактама // Тр. БГТУ. Сер. IV. Химия и технология орган. в-в. 2000. Вып. VIII. С. 97–104.

109. Юсевич А. И., Грушова Е. И., Фарафонов В. Н., Бойко Л. В. Исследование адсорбционных свойств углеродных волокон по отношению к органическим веществам // Тр. БГТУ. Сер. IV. Химия и хим. технология. 1999. Вып. VII. С. 70–74.

110. Юсевич А. И., Бондар Н. Л., Грушова Е. И., Фарафонов В. Н., Валентинович В. П. Исследование сорбции циклогексанона на углеродных волокнах // Тр. БГТУ. Сер. IV. Химия и технология орган. в-в. 2001. Вып. IX. С. 66–70.

111. Юсевич А. И. Исследование сорбции циклогексанооксида на углеродных волокнах // Тр. БГТУ. Сер. IV. Химия и технология орган. в-в. 2001. Вып. IX. С. 71–73.

112. Юсевич А. И., Грушова Е. И. Термическая деформация микропористой структуры активированных углеродных волокнистых материалов // Журн. физ. химии. 2003. Т. 77, № 4. С. 732–735.

113. Кельцев А. В. Исследование процесса очистки сточных вод коксохимического производства углеродистыми адсорбентами: Автореф. дис. ... канд. техн. наук. М.: МХТИ, 1977. 16 с.

114. Юсевич А. И., Грушова Е. И. Оптимизация очистки лактамной воды на импортозамещающих адсорбентах // Разработка импортозамещающих технологий и материалов в химической промышленности: Материалы Междунар. науч.-техн. конф., Минск, 20–22 окт. 1999 г. Минск: БГТУ. С. 152–154.

115. Котова Л. А., Зотова Н. Б. Производство и применение незаменимых аминокислот за рубежом. М.: ОНТИТЭИМикробиопром, 1979. 12 с.

116. Пат. 4434172 ФРГ, МКИ С 07 С 229/24. Новый способ получения D,L-аспарагиновой кислоты. № 2469315; Заявл. 16.09.70; Оpubл. 05.04.72, Бюл. № 6.

117. Пат. 298438 Австрия, Кл. П 2 Е П, 13 (С 07 С 101/22). Получение аспарагиновой кислоты из диаммонийной соли малеиновой кислоты / Österreichische Stickstoffwerke, Akt. Ges. № 298438; Оpubл. 10.05.1972.

118. Пат. 133691 ПНР, МКИ<sup>4</sup> С 07 С 101/22. Способ получения D,L-аспарагиновой кислоты / S. Machawski, J. Twardowski, P. Tichek; Spolzielnia Pracy Chemikow «Xenon». № 234709; Заявл. 12.01.1982; Оpubл. 30.08.1986.

119. Пат. 141183 ПНР, МКИ<sup>4</sup> С 07 С 101/22. Способ получения D,L-аспарагиновой кислоты / S. Machawski, J. Twardowski, P. Tichek; Spolzielnia Pracy Chemikow «Xenon». № 287351. Заявл. 10.06.1983. Оpubл. 15.12.1986.

120. Пат. ВУ 5952 С 1, МПК<sup>7</sup> С 07 С 227/08, 229/24. Способ получения аспарагиновой кислоты из малеинового ангидрида / Е. И. Грушова, А. И. Юсевич, С. А. Юрчак. – № а 20000444; Заявл. 15.05.2000; Оpubл. 30.12.2001 // Афіцыйны бюлетэнь / Дзярж. пат. ведамства Рэсп. Беларусь. 2001. № 4. С. 35.

121. Таран Н. П. Адсорбенты и иониты в пищевой промышленности. М.: Легкая и пищевая пром-сть, 1983. 247 с.

122. Производство глицерина: Обзор. Информ. М.: НИИТЭХим, 1985. 45 с.

123. Грушова Е. И., Юсевич А. И. Ресурсосберегающая технология производства высокоочищенного глицерина // Материалы, технологии, инструменты. 1998. № 1. С. 69–71.

124. Кудачова Н. А. Лекарства для инъекций. М., 1966. 255 с.

125. Гузов В. А., Иноземцев М. А., Замиховский Л. Б. Справочник по производству органопрепаратов. М., 1970. 210 с.

126. А. с. 825083 СССР, МПК<sup>3</sup> А 61 К 37/02, С 07 С 99/08. Способ получения белкового гидролизата / Т. К. Митрофанова, С. Ф. Голубева, Р. П. Евстигнеев (СССР). № 2788653/28-13; Заявл. 27.06.1979; Оpubл. 30.04.81, Бюл. № 16.

127. Рекламный буклет «Зейтц-глубинные фильтры» фирмы Зейтц-фильтр-Верне, Германия.

128. Пат. 420 U ВУ МПК<sup>7</sup> А 61 К 9/08, В 01 D 35/16. Устройство для очистки инъекционных растворов / В. М. Царенков, Е. И. Грушова, А. И. Юсевич, Н. И. Гаврилюк, Л. П. Карп, В. М. Кучинский, В. Н. Фарафонов. № а 20010112; Заявл. 16.05.2001; Оpubл. 30.12.2001 // Афіцыйны бюлетэнь / Дзярж. пат. ведамства Рэсп. Беларусь. 2001. № 4. С. 201.

129. Рекламный листок «Гемодез. Неогемодез». ©ОАО «Белмедпрепараты», Минск, Республика Беларусь, 1999.
130. Государственная фармакопея СССР. ©X издание. ©1970.
131. Государственная фармакопея СССР. ©XI издание. ©1987.
132. Фармакопейная статья «Гемодез» ФС 42-1205-78.
133. Рекламный листок «Церебролизат». ©ОАО «Белмедпрепараты», Минск, Республика Беларусь, 1999.
134. Временная фармакопейная статья «Церебролизат» ВФС 42Б-318-99.

## ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение .....	3
<b>Раздел 1. Совершенствование технологии селективного разделения и очистки технических смесей углеводов избирательными растворителями .....</b>	<b>5</b>
1.1. Межмолекулярные взаимодействия в растворе .....	7
1.1.1. Газожидкостная хроматография как микрометод для изучения межмолекулярных взаимодействий в растворах .....	8
1.1.2. Применение корреляционных зависимостей для оценки слабых химических взаимодействий .....	24
1.1.3. Исследование структурных особенностей растворов неэлектролитов методом вискозиметрии .....	34
1.2. Совершенствование процесса жидкостной экстракции на основе применения соэкстрагентов .....	43
1.2.1. Применение соэкстрагентов для интенсификации экстракции аренов из катализатор риформинга .....	45
1.2.2. Применение соэкстрагентов при селективной очистке масляных дистиллятов нефти фенолом и N-метилпирролидоном .....	49
Литература .....	59
<b>Раздел 2. Применение реагентов в процессе флотационного обогащения сильвинитовых руд .....</b>	<b>71</b>
2.1. Применение малых добавок органических веществ для интенсификации сильвиновой флотации .....	73
2.2. Совершенствование реагентных режимов флотационного обесшламливания сильвинитовых руд .....	88
Литература .....	91
<b>Раздел 3. Влияние модифицирующих добавок на адсорбционно-структурные свойства углеродных волокнистых материалов .....</b>	<b>96</b>
3.1. Активированные углеродные волокнистые материалы и перспективные промышленные адсорбенты .....	96
3.2. Структура углеродного волокна .....	98
3.3. Адсорбционные свойства углеродных волокнистых материалов .....	103

3.4. Особенности адсорбции органических веществ из водных растворов на углеродных адсорбентах .....	110
3.5. Использование АУВМ для очистки водных растворов капролактама .....	115
3.5.1. Характеристика примесей, присутствующих в капролактаме .....	115
3.5.2. Методы очистки капролактама .....	117
3.5.3. Исследование очистки капролактама на АУВМ .....	118
3.6. Совершенствование технологии получения аспарагиновой кислоты .....	147
3.7. Получение высокоочищенного глицерина .....	153
3.8. Очистка инъекционных растворов .....	155
Литература .....	160

Научное издание

**Грушова** Евгения Ивановна, **Юсевич** Андрей Иосифович

**ПРИМЕНЕНИЕ ДОБАВОК ХИМИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ  
ДЛЯ ИНТЕНСИФИКАЦИИ ПРОЦЕССОВ ЭКСТРАКЦИИ,  
ФЛОТАЦИИ, АДСОРБЦИИ**

Редактор *Ю. В. Кравцова*  
Компьютерная верстка *О. Ю. Шантарович*

Подписано в печать 08.11.2006. Формат 60×84<sup>1</sup>/<sub>16</sub>.  
Бумага офсетная. Гарнитура Таймс. Печать офсетная.  
Усл. печ. л. 10,7. Уч.-изд. л. 11,0.  
Тираж 100 экз. Заказ

Учреждение образования  
«Белорусский государственный технологический университет».  
220050. Минск, Свердлова, 13а.  
ЛИ № 02330/0133255 от 30.04.2004.

Отпечатано в лаборатории полиграфии учреждения образования  
«Белорусский государственный технологический университет».  
220050. Минск, Свердлова, 13.  
ЛП № 02330/0056739 от 22.01.2004.



















































