Работа представлена на научную конференцию с международным участием «Секция молодых ученых, студентов и специалистов», Тунис, 12-19 июня 2005 г. Поступила в редакцию 28.04.2005 г.

Химические науки

УГЛЕРОДНЫЕ АДСОРБЕНТЫ ИЗ ОТХОДОВ ПЕРЕРАБОТКИ ДРЕВЕСИНЫ ДЛЯ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД

Еремина А.О., Головина В.В.,
Угай М.Ю., Рудковский А.В.
Институт химии и химической технологии СО РАН
Красноярск

Получение дешевых углеродных адсорбентов с достаточно высокими адсорбционными свойствами представляет очень важную задачу. Исходным сырьем для получения таких новых материалов могут быть многотоннажные отходы лесозаготовки и переработки разнообразного древесного сырья.

В настоящей работе получены углеродные адсорбенты из отходов лесозаготовки березовой и осиновой древесины. Отходы лесозаготовки (вершинник, сучья, ветки) карбонизовали на установке УВП-5Б с получением древесного угля-сырца. Древесный уголь-сырец подвергали парогазовой активации на лабораторной установке в реакторе кипящего слоя при температуре 850^{0}С, концентрации пара 36% об., кислорода – 5,3% об., продолжительности активации 30 мин. Из суммарного твердого продукта активации выделяли углеродные адсорбенты: зерненый (класс крупности более 1 мм) и порошкообразный (класс крупности менее 1 мм).

Углеродные адсорбенты имели следующие характеристики: влажность 6-7 мас.%; зольность 0,4-0,7 мас.%; насыпная плотность 215-225 г/дм^3; суммарный объем пор по воде 1,49-1,56 г/см^3; адсорбционная емкость по йоду 68-70%.

Проведены испытания вышеуказанных углеродных адсорбентов в процессах адсорбции из водных растворов фенола (20-1000 мг/л); анионных (волгонат, углепен ПО-12, нейтрализованный черный контакт НЧК 100-500 мг/л) и катионного (катамин АБ 100-500 мг/л) поверхностно-активных веществ; летучих алифатических кислот (муравьиная и уксусная 6,5-100 ммоль/л). Для достижения степени очистки 85-95% при одноступенчатой схеме расход углеродных адсорбентов не превышает 10-20 кг/м^3.

Приведены изотермы вышеуказанных органических соединений на углеродных адсорбентах. Показано, что изотермы могут быть отнесены ко II типу по классификации БЭТ. Это свидетельствует о том, что углеродные адсорбенты наряду с микропорами содержат значительное количество мезо- и макропор.

В лабораторных условиях на проточной установке проведена адсорбционная очистка на зерненных углеродных адсорбентах сточных вод некоторых предприятий: химического комбината, механизированной прачечной, предприятия по химической чистке и крашению одежды. Концентрации загрязняющих веществ в очищенных водах выше установленных нормативов для сброса в открытые водоемы, но вполне соответствуют нормативам для сброса сточных вод указанных предприятий в систему городской канализации для последующей доочистки.

Углеродные адсорбенты отличаются низкой механической прочностью: прочность на истирание не превышает 55-58%. Из-за нецелесообразности регенерации отработанные адсорбенты рекомендовано сжигать на энергетических установках в качестве облагороженного твердого топлива

Показано, что полученные углеродные адсорбенты могут достаточно эффективно применяться для очистки сточных вод от широкого ряда органических примесей на предприятиях химической, нефтехимической, углеперерабатывающей и других отраслей промышленности.

Работа представлена на научную конференцию с международным участием «Технологии 2005», г. Анталия (Турция), 22-29 мая 2005 г. Поступила в редакцию 11.04.05 г.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ДРЕВЕСНЫХ ОПИЛОК В КАЧЕСТВЕ ВОССТАНОВИТЕЛЯ В ОКИСЛИТЕЛЬНО - - ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫХ ПРОЦЕССАХ

Орлин Н.А.
Владимирский Государственный Университет

В монографии Роговина З.А. «Химия целлюлозы» целая глава посвящена процессу окисления целлюлозы. Автор высказывает предположение, что различные окислители по-своему действуют на целлюлозу. В связи с этим возможны разные схемы процесса окисления. Легче окислению подвергается углерод в боковой цепи молекулы, который содержит так называемую первичную гидроксо-группу. Для окисления углеродов, находящихся в цикле молекулы, содержащих вторичные ОН-группы, требуются более сильные окислители.

Перед нами стояла задача не продолжение исследований реакций окисления целлюлозы как таковых, а использование целлюлозы в качестве восстановителя в различных окислительно - восстановительных процессах: и не самой целлюлозы, а древесины, вернее древесных опилок, содержащих целлюлозу.

В различных процессах химической технологии, кроме выхода основного продукта, получаются отходы (иногда даже в больших количествах), содержащие ионы в высокой степени окисления и обладающие исключительной агрессивностью. Такими являются, например, жидкие гальванические отходы с дихромат-ионами. Для перевода хрома в менее агрессивное трехвалентное состояние требуются соответствующие восстановители. Желательно применять

восстановители, не вносящие в систему дополнительных соединений.

Использование целлюлозы делает такие процессы простыми и доступными. Особенно если брать в качестве источника целлюлозы древесину, древесные опилки. Наиболее подходящими для этих целей являются опилки осины или сосны. Осина содержит 41,8 % целлюлозы, а сосна – 39,6 % целлюлозы.

В наших исследованиях в качестве восстановителя для перевода иона $Cr_2O_7^{2-}$ в трехвалентное состояние использовались опилки сосны. Расчет ЭДС окислительно-восстановительной реакции подтвердил возможность такого процесса. Реакция восстановления иона $Cr_2O_7^{2-}$ до Cr^{3+} протекает в кислой среде. Однако в данном случае дополнительное подкисление не требуется, так как жидкие хромосодержащие гальванические отходы имеют кислую среду (pH<1).

Восстановление хрома с использованием в качестве восстановителя сосновых опилок протекает мягко; в течение нескольких часов весь объем темно-бурого раствора электролита постепенно приобретает зеленую окраску, характерную для иона Cr^{3+}. Процесс ускоряется при постоянном перемешивании и нагреве. После фильтрации опилки не теряют своего агрегатного состояния.

Далее из раствора $Cr_2(SO_4)_3$ получен зеленый пигмент Cr_2O_3 и на его основе масляная краска.

Исследование восстановительных свойств целлюлозы, содержащихся в опилках древесины, продолжаются: идет выяснение кинетики и механизма процесса.

КИНЕТИКА ТВЕРДОФАЗНЫХ РЕАКЦИЙ ОБРАЗОВАНИЯ ФЕРРИТА-ХРОМИТА ЦИНКА

Таланов В.М., Шабельская Н.П.
Новочеркасский политехнический институт, Новочеркасск

Твердофазные реакции протекают при синтезе многих материалов. Примером подобного процесса может быть реакция: $AO+B_2O_3= =AB_2O_4$ (где A – Zn^{2+}, B – Cr^{3+} и/или Fe^{3+}). Механизм твердофазных реакций сложен и характеризуется большим набором промежуточных стадий. Данная работа посвящена изучению кинетики образования сложных твердых растворов со структурой шпинели из оксидов.

Твердые растворы состава $ZnFe_{2-x}Cr_xO_4$ были синтезированы по керамической технологии из соответствующих оксидов при температурах 800, 840, 860 и 900 °С. Исходные оксиды имели размер зерна не более 0,1 мм. Полноту синтеза контролировали с помощью рентгеновского анализа. Все синтезированные образцы имели структуру кубической шпинели.

При расчете коэффициента диффузии D исходили из предположения, что процесс диффузии катионов протекает также, как и при диффузии в полубесконечную среду и использовали формулу $x^2 = 4D\tau$, здесь x – толщина слоя образовавшегося продукта, см; D – коэффициент диффузии, см^2/с; τ – время, с.

Для изученной реакции рассчитано значение температурного коэффициента скорости реакции γ по формуле $\frac{D_2}{D_1} = g^{\frac{\Delta T}{10}}$. Для всех составов оно изменяется в пределах γ=1,108-1,116. Сделано заключение, что кинетика синтеза шпинелей $ZnFe_{2-x}Cr_xO_4$ протекает в диффузионной области при нестационарной диффузии; повышение температуры процесса на 10 градусов приводит к увеличению скорости реакции приблизительно на 10 %.

МУЛЬТИКРИТИЧЕСКИЕ И МНОГОФАЗНЫЕ ТОЧКИ НА ФАЗОВЫХ ДИАГРАММАХ ШПИНЕЛЬНЫХ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ

Таланов В.М., Шабельская Н.П.
Новочеркасский политехнический институт, Новочеркасск

В сложных оксидных системах со структурой шпинели, содержащих ян-теллеровские катионы, происходят фазовые переходы второго рода и так называемые превращения первого рода, «близкие» ко второму. Эти превращения сопровождаются спонтанным появлением у вещества качественно новых свойств, отсутствующих в исходной фазе. Кроме того, на фазовых диаграммах твердых растворов шпинелей имеются мультикритические точки, в окрестности которых кристаллы проявляют аномальные физико-химические свойства.

Системы состава $Ni_{1-x}Cu_xFe_{2y}Cr_{2(1-y)}O_4$ $(x+y)\leq 1$ и $Cu_xNi_yFe_{1-x-y}Cr_2O_4$ были синтезированы по керамической технологии с применением в качестве минерализатора хлорида калия. С помощью рентгенофазового анализа при комнатной температуре для них было установлено существование нескольких морфотропных (включающих две фазы) областей и многофазных точек. Для первой системы такими точками являлись: «тройные» – x=0,14; y=0,06 – в равновесии находятся кубическая $Fd3m$ (K), тетрагональная $I4_1/amd$, $c/a<1$ (T_1) и ромбическая $Fddd$ (R) фазы; x=0,05; y=0,05 – в равновесии K, тетрагональная $I4_1/amd$, $c/a>1$ (T_2) и R фазы; мультикритическая – x=0,10; y=0,03 – в равновесии K, T_1, T_2 и R фазы. Для второй системы обнаружены: «тройные» – x=0,10; y=0,79 – в равновесии K, T_1 и R фазы, x=0,05, y=0,87 – в равновесии K, T_2 и R фазы; мультикритическая – x=0,10; y=0,84 – в равновесии K, T_1, T_2 и R фазы.

Наличие на фазовых диаграммах мультикритических и многофазных точек, а также низкосимметричных фаз позволяет считать исследованные системы перспективными материалами для различных приложений.

МЕХАНИЗМ ТОПОХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ ОБРАЗОВАНИЯ ФЕРРИТОВ-ХРОМИТОВ ПЕРЕХОДНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

Таланов В.М., Шабельская Н.П.
Новочеркасский политехнический институт, Новочеркасск

Топохимические реакции протекают в ходе образования многих технически важных материалов. В