

А. М. Килина, Т. А. Андреева, С. А. Поздняков,
О. В. Трухан, Р. М. Хусаинов

ОПТИМИЗАЦИЯ УСЛОВИЙ НАНЕСЕНИЯ ПАВ ПРИ СИНТЕЗЕ ПРОДУКТА

Ключевые слова: инициирующее взрывчатое вещество, поверхностно-активное вещество, адсорбция, критическая концентрация мицеллообразования.

Оптимизированы процесс нанесения ПАВ на продукт, методика контроля ПАВ в продукте флуориметрическим методом на приборе «Флюорат-02».

Key words: initial detonating agent, surface-active agent, adsorption, critical concentration of micelle formation.

The application process surface-active agent on the product and control technique surface-active agent falls into the product fluorimetric method for device "Fluorat-02" were optimized.

1 Введение

Для обеспечения физических характеристик ИВВ (сыпучесть, статика и т.д.), промытый водой продукт после синтеза выдерживается в водном растворе ПАВ с целью адсорбции на его поверхности ПАВ. После этого продукт согласно требованиям технологии обезвоживается спиртом.

Для обработки продукта с одного синтеза готовится раствор сульфонола из расчета 250 г сульфонола на 10 л воды. При подготовке более разбавленных растворов измеренная массовая доля ПАВ на продукте зачастую имеет очень малое значение. Согласно требованиям НД массовая доля ПАВ в продукте должна быть не более 0,4%.

Такая технология применяется на всех родственных предприятиях.

Данная технология нанесения ПАВ на продукт имеет ряд недостатков:

- использование растворов с высокой концентрацией ПАВ, что приводит к не эффективному использованию компонента, загрязнению сточных вод ПАВ и дополнительным затратам;

- вероятность смывания ПАВ с поверхности продукта спиртом при проведении операции обезвоживания что может приводить к неравномерному распределению его на поверхности продукта.

С целью возможности оптимизации процесса нанесения ПАВ на продукт были проведены расчеты минимально необходимого количества ПАВ и опробованы варианты нанесения ПАВ из водно-спиртовых растворов, обеспечивающих сразу две функции- нанесение ПАВ на поверхность продукта и обезвоживание продукта перед сушкой. Была также опробована методика контроля ПАВ в продукте флуориметрическим методом на приборе «Флюорат-02». Проведены сравнительные измерения массовой доли ПАВ по методу согласно ГОСТ 1944-80 и предложенному флуориметрическому методу.

2 Расчет массовой доли ПАВ на поверхности продукта

ПАВ – вещества, способные адсорбироваться на поверхности раздела фаз и понижать вследствие этого их поверхностную энергию. Наиболее

распространены соединения, у которых один конец молекулы является гидрофильным, а другой гидрофобным.

В растворах таких веществ, начиная с некоторой, так называемой критической концентрации мицеллообразования (ККМ), ПАВ существует частично уже не в виде изолированных молекул, а в форме находящихся с ними в равновесии больших агрегатов- мицелл, наличие которых сообщает растворам коллоидные свойства [1].

К таким соединениям относится сульфонол ($RC_6H_5SO_3Na$, где $R=C_nH_{2n+1}$, при $n=10-14$) благодаря наличию в молекуле неполярной арилалкильной части (RC_6H_5 и полярной сульфонатной группы $-SO_3Na$ [2, 3].

В системе «жидкость»-«газ» молекулы ПАВ ориентируются гидрофильной частью в направлении жидкости и гидрофобной к газу, в системе «жидкость»- «твердое тело» гидрофобная часть молекулы ориентируется преимущественно в направлении к твердому телу. Ориентированные адсорбированные слои, образующиеся на поверхности раздела с другими фазами в виде пленок, имеющих толщину $15-20A^0$, способны резко изменять молекулярные свойства поверхности раздела и межфазных молекулярных взаимодействий.

Удельная адсорбция ПАВ на единице поверхности различных адсорбентов в значительной степени зависит от способа расположения на поверхности адсорбированных молекул, то есть от структуры адсорбционного слоя [4]. Теоретически Γ_{\sim} - максимальную удельную адсорбцию ионов сульфонола можно вычислить, если предположить, что плотно «упакованные» на поверхности адсорбированные ионы ориентированы на границе раздела жидкость-адсорбент так, что их гидрофобные углеводородные радикалы лежат на поверхности, а полярные, сильно гидратированные сульфогруппы этих ионов отклонены в объем воды.

Достаточно надежные данные о строении адсорбционного слоя ионногенных ПАВ получены при адсорбции на углеродных сорбентах, сопоставляя экспериментальные величины максимальной удельной адсорбции (Γ_{\sim}) ПАВ и вычисленные теоретически.

Максимальная удельная адсорбция неассоциированных ионов достигается при концентрации,

равной ККМ (для сульфонола -150 мг/л), тогда как при более высоких концентрациях происходит ассоциация этих ионов ПАВ. После достижения ККМ в растворе, когда начинается ассоциация ионов ПАВ, создаются возможности для образования сфероидалных мицелл на поверхности адсорбента и увеличения вследствие этого общего количества адсорбированных ПАВ [3, 9, 10].

Предположив, что для обеспечения заданных характеристик продукта достаточно наличие на поверхности мономолекулярного слоя ПАВ, мы провели расчеты его минимально необходимого количества при нанесении.

Из источника [3] известно, что величина максимальной удельной адсорбции для сульфонола составляет 0,0005 г/м².

Величину площади удельной поверхности продукта (см²/г) вычислили по формуле (1) [5], зная примерно его размер зерна.

$$S_{уд} = \frac{60000}{D \times \rho}, \quad \text{см}^2/\text{г} \quad (1)$$

где D- диаметр частицы, мкм (от 10 до 100 мкм); ρ – плотность вещества, г/см³ (3,095 г/см³ [6, 7]).

$$S_{уд(100\text{мкм})} = 193,86 \text{ см}^2/\text{г} = 0,019386 \text{ м}^2/\text{г}$$

$$S_{уд(10\text{мкм})} = 0,19386 \text{ м}^2/\text{г}$$

Массовую долю сульфонола в продукте в % рассчитали по формуле (2):

$$C = S_{уд} \times \Gamma_{\sim} \times 100\% \quad (2)$$

Содержание сульфонола в продукте при условии распределения сульфонола в виде мономолекулярного слоя по расчетам должно составить от 0,01 до 0,001% . При этом количество ПАВ на продукте одного синтеза около 0,4 г .

3 Экспериментальная часть

3.1 Нанесение ПАВ и анализ результатов по массовой доле ПАВ

Провели обработку кристаллического продукта по трем вариантам приготовленных водных и водно-спиртовых растворов, соблюдая требования технологии в случае применения водного раствора сульфонола, то есть с последующим обезвоживанием. Результаты представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Содержание ПАВ в продукте в зависимости от применяемого раствора, концентрации и методики измерения

№ п/п	Компоненты раствора ПАВ, г (мл)			Содержание ПАВ в растворе, % (г/л)	
	ПАВ	Во-да	Спирт	По на-веске	По сухому остатку
1	2	3	4	5	6
1	2,5	100	0	2,44	0,9 (9,0)
2	1,0	10	80 (100)	1,10	0,44 (4,4)
3	0,5	10	80 (100)	0,55	0,21 (2,1)
№ п/п	Содержание ПАВ в продукте, %				
	Весовой метод		Флуориметрический метод		
1	0,024-0,040		0,009-0,005		
2	0,032-0,047		0,0115		
3	0,028-0,045		0,007		

Отмечено:

- при приготовлении водно-спиртовых растворов концентрацию ПАВ необходимо поддерживать в пределах до 0,55%, так как при увеличении концентрации ПАВ не полностью растворяется и глобулы его частично находятся в осадке;

- определение массовой доли ПАВ в продукте весовым методом в соответствии с требованиями ГОСТ дало сравнимые (близкие) результаты по всем вариантам.

- определение массовой доли ПАВ флуориметрическим методом дало также сравнимые результаты по всем вариантам, но отмечается разброс значений в первом варианте, где нанесение сульфонола проводилось в водном растворе.

Сравнимость полученных результатов является хорошим подтверждением возможности замены действующей технологии на предлагаемую.

-нет сходимости результатов между методами определения ПАВ.

Возможно, это связано с погрешностью используемых методов.

- Полученные результаты по массовой доле ПАВ флуориметрическим методом близки к расчетным значениям и в какой-то степени подтверждает предположение о мономолекулярной структуре адсорбционного слоя сульфонола на поверхности продукта.

3.2 Отработка нового метода определения ПАВ

Весовой метод, изложенный в ГОСТ 1944-80 предполагает определение массовой доли ПАВ в продукте вести по разности масс на воронке до и после отмывки спиртом. Массовая доля ПАВ согласно требованиям НД должна быть не более 0,4%. Многолетний опыт показывает, что эта величина при соблюдении всех требований технологии в основном изменяется в пределах от 0,02 до 0,14 %.

Если провести расчеты погрешностей весового анализа, а также учесть возможность растворения в спирте самого продукта (до 0,005 г в 150 мл), следов маточника, то получается, что точность определения этим методом очень низкая.

Предлагаемый флуориметрический метод позволяет получать более достоверные результаты, так как растворимые примеси не мешают определению, что подтверждается контролем холостой пробы продукта, не содержащего ПАВ.

3.3 Методика проведения измерений массовой концентрации сульфонола флуориметрическим методом

Около 1,000 г продукта взвесить и перенести в мерную колбу вместимостью 100 см³. Залить в колбу около 60 мл спирта и тщательно размешать. Довести уровень до метки спиртом, перемешать и выдержать 10-15 минут. Аликвоту объемом 10 мл перенести в платиновый тигель и выпарить спирт на водяной бане. Залить осадок 3 см³ дистиллированной воды и количественно перенести в делитель-

ную воронку объемом 50 см³. Далее определение вести в точном соответствии с требованиями ПНД Ф 14.1:2:4.158-2000 г на приборе «Флюорат-02» с использованием красителя акридинового желтого [8].

Выводы

1 Опытным путем подтверждено, что при обработке продукта спирто-водным раствором сульфанола без дальнейшей промывки, количество ПАВ на поверхности продукта соизмеримо с количеством, полученным при обработке продукта по технологии, несмотря на то, что концентрация в спирто-водном растворе снижена более, чем в 4 раза. Это дает основание для практического опробования предложенной технологии обработки в цехе.

Совмещение операции обработки продукта (нанесение ПАВ и обезвоживание) позволяет уменьшить трудоемкость процесса.

2 Снижение концентрации ПАВ в растворе позволяет не только снизить расход, но и уменьшить загрязнение сточных вод.

3 Опробованная методика определения ПАВ в продукте флуориметрическим методом на наш взгляд имеет меньше недостатков, чем весовой метод, так как предполагает непосредственное определение ПАВ в присутствии красителя акридинового желтого. В весовом методе возможно завышение ПАВ за счет частичного растворения продукта и других адсорбированных веществ из раствора

Литература

- 1 Химическая энциклопедия, М.1970. т.4.
- 2 Н.А. Лукиных. Очистка сточных вод, содержащих ПАВ. М., 1972.
- 3 А.М. Когановский, Н.А. Клименко Физико-химические методы очистки промышленных вод от ПАВ, Киев, 1974
- 4 Шилова С.В., Десятникова О.А., Третьякова А.Я., Барабанов В.П. Фазовое разделение в водно-спиртовых смесях хитозана и анионного ПАВ // Вестник Казанского технологического университета. 2011, №15, С. 97-101.
- 5 П.А. Коузов Основы анализа дисперсионного состава промышленных пылей и измельченных материалов. Л.
- 6 Л.И.Багал Химия и технология инициирующих взрывчатых веществ, М, 1975.
7. Г. Парфит и К Рочестер. Адсорбция из растворов на поверхностях твердых тел.
- 8 ПНДФ 14.1.:2:4.158-2000 Методика выполнения измерений массовой концентрации анионных поверхностно-активных веществ (АПАВ) в пробах природной, питьевой и сточной воды на анализаторе жидкости «Флюорат-02» . М. 2000 (издание 2009 года)
9. Проскурина В.Е., Мягченков В.А. Селективные взаимодействия между заряженными фрагментами макромолекул анионного и катионного сополимеров акриламида в водно-солевых (NaCl) средах // Вестник Казанского технологического университета. 2007, №6, С. 61-68.
10. Елпашева Н.А., Хлебов Г.А., Фомин С.В. Исследование влияния растворителей на свойства полимерных композиций, Вестник // Вестник Казанского технологического университета. 2008, №6, С. 133-137.

© А. М. Килина - нач. ЦЗЛ ОАО «НМЗ «Искра»; Т. А. Андреева - вед. инженер-технолог ОАО «НМЗ «Искра»; С. А. Поздняков - гл. инж. ОАО «НМЗ «Искра»; О. В. Трухан - вед. инженер-технолог ОАО «НМЗ «Искра»; Р. М. Хусайнов - к.х.н., доцент каф. ОХЗ КНИТУ, r_khusainov@mail.ru.