

МИНИСТЕРСТВО ВЫСШЕГО И СРЕДНЕГО СПЕЦИАЛЬНОГО
ОБРАЗОВАНИЯ РЕСПУБЛИКИ УЗБЕКИСТАН

ТАШКЕНТСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ АБУ РАЙХАНА БЕРУНИ



А.А. КАДЫРОВ, Н.А. КАДЫРОВ

ПОВЕРХНОСТНО – АКТИВНЫЕ ВЕЩЕСТВА

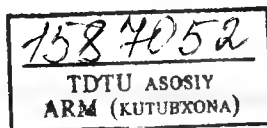
(ПОЛУЧЕНИЕ, СВОЙСТВА, ПРИМЕНЕНИЕ)

Ташкент - 2015

МИНИСТЕРСТВО ВЫСШЕГО И СРЕДНЕГО СПЕЦИАЛЬНОГО
ОБРАЗОВАНИЯ РЕСПУБЛИКИ УЗБЕКИСТАН
ТАШКЕНТСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ
ИМЕНИ АБУ РАЙХАНА БЕРУНИ

А.А. КАДЫРОВ, Н.А. КАДЫРОВ

**ПОВЕРХНОСТНО – АКТИВНЫЕ ВЕЩЕСТВА
(ПОЛУЧЕНИЕ, СВОЙСТВА, ПРИМЕНЕНИЕ)**



Ташкент 2015

Кадыров А.А., Кадыров Н.А.

Поверхностно-активные вещества

(получение, свойства, применение).- Т, ТашГТУ, 2015г.-116 с.

В монографии представлено современное состояние проблемы получения и применения поверхностно-активных веществ (ПАВ), а также технология их получения на основе местного недефицитного сырья: вторичных материалов химических заводов и масложировых комбинатов республики (ССкубовый остаток процесса дистилляции жирных кислот хлопковых соеисток и отработанный катализатор гидрогенизации ацетилен Шуртанского газохимического комплекса)

Приводятся рецептура, состав и условия синтеза ПАВ

(температура, концентрация, соотношение исходных компонентов, время реакции), а также основные их коллоидно-химические свойства (поверхностная активность, электропроводность, мицеллообразование, адсорбция, пенообразование, трибология)

Монография рассчитана на широкий круг читателей: специалистов химической промышленности, а также геологии, горного дела, нефтяной и газовой промышленности, а также для старших научных сотрудников-соискателей, магистрантов и студентов обучающихся по данному направлению.

Рекомендовано к изданию решением Совета Ташкентского государственного технического университета - ТГТУ имени Абу Райхана Беруни

Под редакцией к.т.н., доцента Сафаева М.М.

Рецензенты: д.х.н. проф. Исмаилов И.И.

д.х.н. проф. Максумова А.С.

©Ташкентский государственный технический университет, 2015

©©Кадыров А.А., Кадыров Н.А.

ПРЕДИСЛОВИЕ

В настоящее время низкомолекулярные и высокомолекулярные поверхностно- активные вещества (ПАВ) находят широкое применение в различных отраслях экономики республики Узбекистан. Одним из главных потребителей полимерных химических реагентов и ПАВ является нефтегазовая-это буровые и добывающие предприятия национальной холдинговой компании Узбекнефтегаз, и горнодобывающей промышленности, в частности гидрометаллургические заводы Навоийского ГМК и Алмалыкского ГМК.

Актуальным является синтез водорастворимых ПАВ, разработка физико-химических основ их применения при добыче, бурении глубоких скважин на нефть и газа также при извлечении благородных и драгоценных металлов из рудного сырья.

С установлением независимости Республики Узбекистан ведется планомерная работа по расширению ассортимента и объемов выпуска эффективных низко- и высокомолекулярных ПАВ различного состава и строения. Особенно эта работа активизировалась после принятия Кабинетом Министров республики программы локализации материально-технических ресурсов и импортозамещения.

Одним из существенных недостатков технологического процесса извлечения благородных и драгоценных металлов из рудного сырья является использование дефицитных и дорогостоящих импортных химических реагентов и в том числе ПАВ.

Перед наукой стоит задача по усовершенствованию имеющихся низко- и высокомолекулярных ПАВ расширения их ассортимента с целью обеспечения повышения эффективности флотационного процесса, обеспечения увеличения процента извлечения благородных металлов, в частности золота. Для этого необходим поиск новых сырьевых источников среди местного органического сырья и разработка новых технологических приемов их производства.

Существенный вклад в разработку и исследование ПАВ внесли российский академик Ребиндер П.А. и его ученики , а также узбекские ученые- академик Ахмедов К.С., проф.Хамраев С.С. и др.

Исследования Ребиндера П.А. в области адсорбции из растворов ПАВ, явления смачивания и моющего действия, стабилизации дисперсных систем закрепили связь коллоидной химии с молекулярной физикой , физикой твердого тела и механикой материалов. Вместе с тем они послужили научной основой совершенствования ряда технологических

процессов: флотационного обогащения руд, бурения горных пород, тонкого измельчения, интенсификации добычи и переработки нефти, получения устойчивых дисперсных систем (эмульсий, пен, суспензий, мицеллярных растворов).

Наряду с изучением поверхностных явлений на жидких границах Ребиндер П.А. уделял большое внимание роли этих явлений в процессах протекающих на твердых телах и, в частности показал, что в случае хемосорбции, гидрофильные группы монослоя адсорбированных молекул ПАВ направлены к поверхности гидрофильных частиц и гидрофобизируют их своими неполярными радикалами, что понижает устойчивость.

Понятия об избирательном смачивании и коэффициенте фильности явились ценными характеристиками смачивания для объяснения природы действия реагентов – собирателей во флотации, эффективное действие которых связано с их хемосорбцией на флотируемых частицах. Эти исследования явились основой для использования малых добавок ПАВ при добыче нефти для вытеснения углеводорода из пласта при законтурном заводнении.

Крупнейшее теоретическое и практическое значение имеет открытый П.А.Ребиндером эффект адсорбционного понижения прочности твердых тел. Исследования ученого а также его коллег и сотрудников Г.И.Фукса, А.Б.Таубмана, В.Н.Измайловой, Е.Д.Щукина, Н.Н.Серб-Сербиной положило начало новым представлениям о влиянии окружающей среды на прочность твердых тел. Эти работы открыли новые пути управления механическими свойствами материалов.. В результате была создана новая пограничная область науки : физико-химическая механика, которая ставит своей задачей управление механическими (реологическими) свойствами дисперсных систем, процессами их деформации и разрушения.

Ахмедов К..С со своими учениками Хамраевым С.С.,Аминовым С.Н., Ариповым Э.А., Агзамходжаевым А.А., Ахмедовым У.К., Сатаевым И.К. и др. создал новое научное направление получение водорастворимых полиэлектролитов, низко- и высокомолекулярных ПАВ и изучение их физико-химических свойств . Были разработаны научные основы направленного синтеза указанных веществ, которые осуществляются с использованием реакций сополимеризации, сополиконденсации, полимераналогичных превращений, хлорметилирования, сульфирования, окислительного фосфохлорирования и других, на основе мономеров, полимеров, газоконденсата, а также вторичных продуктов гидролизного и масложирового производства.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение.....	6
Глава 1. Современное состояние проблемы получения и применения поверхностно-активных веществ.....	8
1.1 Основные классы поверхностно-активных веществ.....	9
1.2 Получение поверхностно-активных веществ.....	13
1.3 Синтез ПАВ с использованием вторичного органического сырья...	16
1.4 Применение ПАВ полученных из местного сырья.....	19
Глава 2. Физико-химический анализ масложировых и химических отходов.....	24
2.1 Проведение физико-химического анализа масложировых отходов.....	24
2.2 Проведение физико-химического анализа отработанного катализатора гидрогенизации ацетилена.....	30
Глава 3. Разработка оптимальных условий получения ПАВ из кубового остатка дистиллированных жирных кислот (КО ДЖК) и аминоспирта...	33
3.1 Исследование коллоидно-химических свойств растворов ПАВ на основе КО ДЖК и аминоспирта.....	34
Глава 4. Получение и исследование коллоидно-химических свойств ПАВ на основе кубового остатка дистиллированных жирных кислот и отработанного катализатора Шуртанского ГХК.....	47
4.1 Разработка оптимальных условий получения ПАВ.....	50
4.2 Получение промышленных партий ПАВ на опытной установке.....	53
4.3 Коллоидно-химические исследования опытных партий анионного поверхностно-активного вещества.....	77
4.3.1 Исследование поверхностной активности.....	77
4.3.2 Исследование процесса пенообразования.....	85
4.3.3 Исследование процесса адсорбции.....	90
Глава 5. Исследование технологических свойств.....	96
Глава 6. Исследование токсикологических свойств.....	102
Заключение.....	108
Литература.....	109

ВВЕДЕНИЕ

Поверхностно-активные вещества в виде вспенивателей, смазывающих добавок, моющих паст и чистящих средств, эмульгаторов и деэмульгаторов нашли широкое применение в быту и различных областях промышленности.

В главе 1 монографии на основе анализа научной литературы по исследованиям и разработкам зарубежных и местных ученых в области синтеза и применения поверхностно-активных веществ (ПАВ) описывается современное состояние проблемы.

Приведены результаты научных исследований узбекских ученых химиков-коллоидников во главе с академиком АН РУз К.С.Ахмедовым по получению низко- и высокомолекулярных поверхностно-активных веществ из основного и вторичного органического сырья, а также определены области их применения и внедрения в различных отраслях экономики (труды института Общей и неорганической химии АН РУз).

Авторами согласно программы локализации материально-технических ресурсов, принятой правительством республики, разработаны технологии с подбором новых источников сырья (вторичные продукты органического производства) для получения распространенных в промышленности ПАВ, различного класса.

В главе 2 приводятся результаты лабораторных исследований по изучению состава кубовых остатков процесса дистилляции жирных кислот хлопковых соапстоков (КО ДЖК) а также отработанного катализатора гидрогенизации ацетилена Шуртанского газохимического комплекса (ГХК).

В главе 3 приводятся результаты синтеза ПАВ в лабораторных условиях с подбором оптимальных соотношений и концентрации исходных компонентов, а также температуры, времени начала и окончания реакции синтеза ПАВ с использованием вторичных продуктов (кубовые

отходы дистиллированных жирных кислот хлопковых соапстоков масложиркомбинатов республики и аминспирта).

В главе 4 приводится технология получения ПАВ в опытно-промышленном масштабе, а также результаты исследования коллоидно-химических (поверхностная активность, критическая концентрация мицеллообразования -ККМ, электропроводность, адсорбционные, пенообразующие) свойств синтезированного анионного ПАВ из КО ДЖК и отработанного катализатора Шуртанского ГХК.

В главах 5 и 6 описываются технологические- смазывающие и токсикологические свойства полученного образца анионного поверхностно-активного вещества

Впервые определены преимущества нового анионного ПАВ, на основе вторичных материалов, проведено сравнение его с аналогами, полученными из химически чистого сырья – натриевых солей предельных и непредельных жирных кислот по поверхностной активности, адсорбционным свойствам, а также по способности к пенообразованию. Разработанные ПАВ рекомендованы для применения в горно-металлургической и нефтегазовой отраслях промышленности РУз.

Основной целью данной работы было- разработка технологии получения ПАВ на основе местного сырья и обеспечение импортозамещения химреагентов покупаемых за валюту, что согласуется с соответствующим постановлением Кабмина республики.

Авторы благодарны коллегам из кафедры «Технология переработки нефти и газа» ТашГТУ имени Абу Райхана Бериуни доценту, Сафаеву. М.М. доценту Эшмухамедову М.А. оказавшим помощь в создании этой монографии и давших ценные советы и рекомендации.

Повышению качества монографии способствовали рецензенты д.х.н., проф. Исмаилов И.И. и д.х.н., проф. Максумова А.С., которым авторы также выражают свою благодарность.

ГЛАВА 1. СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ ПРОБЛЕМЫ ПОЛУЧЕНИЯ И ПРИМЕНЕНИЯ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ

При рассмотрении разнообразных явлений в природе и технике современная коллоидная химия акцентирует внимание на единой форме состояния изучаемых систем - дисперсном, обуславливающем общность свойств различного типа дисперсий и единства причинных связей, свидетельствующих о ведущей роли поверхностных (S уд.) явлений и межфазных взаимодействий (σ) на поверхности раздела, где сосредоточена значительная доля свободной энергии ($G_s = \sigma \times S$), определяющая термодинамическое состояние дисперсных систем.

По П. А. Ребиндеру[1-3] основа единства рассмотрения дисперсных систем и поверхностных явлений и определяет современную коллоидную химию как физико-химию дисперсных систем и поверхностных явлений. Для регулирования поверхностных явлений и состояний дисперсных систем широко используются поверхностно-активные вещества (ПАВ). Уникальный характер этих веществ, определяющий их эффективное применение, связан с тем, что они обладают взаимосвязанными тремя группами свойств:

- поверхностной активностью;
- способностью к образованию поверхностных адсорбционных слоев со специфической структурой,
- особыми объемными свойствами, определяющими истинную молекулярную или коллоидальную (мицеллярную) растворимость ПАВ.

Согласно [1] поверхностно-активными называют вещества, способные адсорбироваться на поверхности раздела фаз и понижать межфазную свободную поверхностную энергию (поверхностное натяжение). Однако такое формальное определение позволяет отнести к ПАВ жидкости и жидкие растворы, например воду. Поэтому данное

определение сопровождается уточнениями с двух позиций - с позиции физикохимии поверхностных явлений и с позиции химической природы [4].

С первой позиции молекулы ПАВ должны быть активнее, чем молекулы растворителя к свойствам поверхности.

С химической позиции, молекулы ПАВ дифильны и состоят из двух частей - полярной (гидрофильной) и неполярной (гидрофобной)

1.1. Основные классы поверхностно-активных веществ

В зависимости от химической природы и строения ПАВ подразделяются на пять классов: анионоактивные, катионоактивные, неионогенные, амфотерные и полимерные [5-6].

Анионными ПАВ называют вещества, содержащие в молекуле гидрофобную часть и одну или несколько полярных групп и диссоциирующие в водном растворе с образованием отрицательно заряженных длинноцепочечных ионов, определяющих их поверхностную активность. К ним относятся большинство традиционных ПАВ, в том числе и жировое мыло. Гидрофобная часть обычно представлена предельными, непредельными, алифатическими и алкилароматическими цепями. Гидрофильность молекулы обусловлена наличием функциональных групп $-\text{COO}^-$ (H, Me), $-\text{OSO}_3^-$ (H, Me), $-\text{SO}_3^-$ (H, Me). Разнообразие свойств различных анионных ПАВ объясняется пространственным строением гидрофобной части и наличием промежуточных функциональных групп. Катион в анионных ПАВ может быть не только водородом или металлом, но и органическим основанием. Часто для этих целей применяют ди- и триэтаноламины.

Анионные ПАВ можно разделить на шесть основных групп:

- производные карбоновых кислот – мыла;
- первичные и вторичные алкилсульфаты, алкилфенилэтилсульфаты, алкилциклогексилэтилсульфаты и т.д.;

- алкил - и алкиларилсульфонаты, сульфонаты сложных эфиров моно- и дикарбоновых кислот, олефинсульфонаты;

-сульфоэтоксилаты спиртов, карбоксиэтоксилаты спиртов, сульфоэтоксилаты карбоновых кислот, сульфоэтоксилаты алкилфенилэтиловых спиртов, диметаллические соли сульфоянтарной кислоты, соли сульфатов неперелых кислот.

- азотсодержащие ПАВ. Они характеризуются тем, что атом водорода при азоте в амидной форме имеет нейтральную реакцию. К ним относятся: амидосульфонаты, амиды сульфокарбоновых кислот, амидосульфаты, амидокарбоксилаты, вещества с карбоксильной и сульфогруппой. Вместо амидной группы во многих этих веществах может быть также сульфаниламидная группа.

- соединение с другими гидрофобными и гидрофильными группами: соли перфторированных карбоновых кислот, перфторированных сульфоацетатов, моно- и диалкилфосфатов и фосфонатов.

Катионными ПАВ называют такие вещества, которые диссоциируют в водных растворах с образованием поверхностно-активного катиона (гидрофобная цепь). В роли аниона чаще всего выступают галогены, но могут быть анионы серной и фосфорной кислот [7].

К катионным ПАВ в основном относят азотсодержащие соединения, но в последние годы получили практическое развитие катионные ПАВ, не содержащие азота: соединения сульфония, сульфоксония и фосфония.

Азотсодержащие катионные ПАВ можно разделить на шесть основных групп:

- Соли аминов. Моно- и бичетвертичные аммониевые основания с алкильными цепями алифатической структуры.

- Моно- и бичетвертичные аммониевые основания со смешанными алкильными цепями алифатической и ароматической структур

- Четвертичные аммониевые основания с различными функциональными

группами в гидрофобной цепи.

- Моно- и бичетвертичные аммониевые основания с атомом азота в гетероциклическом кольце. Эта группа соединений объединяет катионные ПАВ, имеющие промышленное значение.

Полимерные катионные ПАВ. Наибольшее распространение получил поливинилпиридиния галогенид. Катионные ПАВ приобрели промышленное значение с момента, когда были открыты их бактерицидные свойства. В настоящее время их применяют еще и как антистатики (мягчители) текстиля, предохранители от коррозии, пеногасители, флотореагенты, присадки и т.д.

Исходным сырьем для синтеза катионных ПАВ являются первичные, вторичные и третичные амины. В этих соединениях катион состоит из углеводородных радикалов, обладающих гидрофобными свойствами. Это сильно отражается на свойствах водных растворов, так как существенно изменяются свойства растворителя. При этом изменение поверхностных свойств растворителя при добавлении катионоактивных ПАВ определяется стремлением гидрофобных радикалов катиона концентрироваться на поверхности раздела фаз, а носители заряда - в растворителе [8].

Третья группа - неионогенные ПАВ; в отличие от ионогенных не диссоциируют в водных растворах. Растворимость в воде неионогенных ПАВ основана на наличии в молекуле полярных групп с относительно слабыми гидрофильными свойствами [9]. Среди неионогенных ПАВ широкое применение нашли продукты оксипропилирования жирных кислот, аминов, спиртов, аминов, а также простые и сложные эфиры многоатомных спиртов [10].

Заряд молекул амфотерных веществ, представляющих четвертую группу ПАВ, в целом в значительной степени зависит от pH среды. В нейтральной среде амфотерные соединения ведут себя как неионогенные вещества, в кислых средах обнаруживают катионоактивные свойства, а в щелочах - анионоактивные. Представителем этого класса являются

высшие алкиламинокислоты и др. Пятую группу представляют высокомолекулярные (полимерные) ПАВ, в которых чередуются гидрофильные и гидрофобные группы, распределенные по всей длине полимерной цепи [11-12].

Поверхностно-активные полимеры серии ПИКФ получены Ахмедовым У.К. с сотрудниками поликонденсацией формальдегида с динилглицином в щелочной среде (ПИКФ-1), с β -ариламинопропионовой кислотой (ПИКФ-3), с диэтиловым эфиром N-фенилкарбоксиметиласпоргиновой кислоты (ПИКФ-6) и др. [13-14]

Амфотерные ПАВ, сочетающие поверхностно-активные свойства с полиэлектролитной и полимерной природой получены методами полимераналогичных превращений (серия «К»), методами конденсации (серия «ПАА») и др., описанными в работах Ахмедова К.С. [15-17].

По мнению Хамраева С.С. с сотрудниками [18-19] научные основы рационального использования этих низко- и высокомолекулярных ПАВ для регулирования свойств дисперсных систем должны основываться на основе их функционального состава, структурно-кинетического состояния растворов ПАВ, а также природы поверхности твердой фазы и структуры двойного электрического слоя.

Следует отметить, что усложнение молекулы и повышение молекулярного веса обычно не сопровождается повышением поверхностной активности. Достижение равновесия при их адсорбции в поверхностных слоях протекает длительное время в течение нескольких часов и даже суток. Как правило, сложные полимерные ПАВ разрабатываются для повышения их растворимости, расширения функций и улучшения коллоидно-химических свойств, что наряду с поверхностной активностью определяет эффективность практического применения полимерных ПАВ в производстве.

1.2. Получение поверхностно-активных веществ

Анализ литературных данных показывает, что такие низкомолекулярные ПАВ, как жирные кислоты, обладают по сравнению с полимерными ПАВ, значительно большей поверхностной активностью[20-23]. Вследствие этого, основную часть анионоактивных и катионоактивных ПАВ, нашедших широкое применение в различных отраслях промышленности, синтезируют на основе синтетических жирных кислот и высших спиртов. Высшие жирные кислоты и спирты являются основной сырьевой базой для синтеза анионных и катионных ПАВ [24-29].

Авторами [30-31] разработана технология получения аминов и их производных на основе природных и синтетических жирных кислот. На основе соапсточных жирных кислот хлопкового масла путем обработки содержащихся в них аминов и последующего селективного гидрирования нитрилов получены амины с ненасыщенными углеводородным радикалом, которые были переданы НИИХТЦ, где они были прооксигетилированы и успешно испытаны в качестве модификаторов волокна.

В работе Тиллаева С.К. и др. [32-34] показана возможность получения этаноламидов кислот из дистиллированных жирных кислот хлопкового соапстока и на их основе синтезированы биологически мягкие средства -динатриевые соли моноэфиров сульфоянтарной кислоты, которые могут быть использованы для получения пастообразных шампуней и синтетических моющих средств.

Авторами [33] получены и исследованы свойства продуктов сульфирования жирных кислот хлопкового соапстока. Изучена возможность получения эффективных ПАВ из солей сульфокарбоновых кислот путем сульфирования дистиллированных жирных кислот хлопкового соапстока. Полученные вещества обладают высокой смачивающей способностью, термо- и химической устойчивостью против гидролиза и могут быть использованы в составе ПАВ при флотации руд.

Авторами синтезированы [32] различные эфиры алкилфосфоновых кислот, являющимися поверхностно-активными веществами. Получены триэтаноламиновые соли алкилфосфоновых кислот и изучены их поверхностное натяжение, ККМ, и пенообразующая способность их водных растворов. При этом исследовано влияние различных факторов (температура, соотношение реагентов, катализаторов) на этерификацию триэтаноламина высшими кислотами. Получены и исследованы термические и поверхностно-активные свойства моноэфиров и индивидуальных синтетических кислот и триэтаноламина.

Запатентован [35] способ получения натриевых солей сульфированных моноглицеридов жирных кислот. Для получения ПАВ формулы $R-COOCH-SO Na$, смесь 0,5-5 ч алкил- или алкилнил-карбоновой кислоты с одной частью 2,3 - эпоксипропилсульфоната в 0,5 ч органического растворителя и 5 ч воды перемешивали при 50-200°C в течение 0,3 - 10 часов в присутствии 0,1 ч гидроксида натрия.

Авторами предложен [36] способ получения поверхностно-активных продуктов конденсации диэтаноламина с карбоновыми кислотами. Для получения водорастворимых диэтаноламидов карбоновых кислот смесь алифатических C-C монокарбоновых кислот и диэтаноламина нагревают в атмосфере инертного газа.

Авторами [37] получены ПАВ путем взаимодействия малеинового ангидрида с гидроксилсодержащим соединением при нагревании с последующим сульфированием солью сернистой кислоты, в качестве гидроксилсодержащего соединения используют непредельные спирты или алкилоламиды на основе кислот из soapстоков растительных масел. Сульфирование проводят при 60-80 С и получают динатриевые соли.

Панаева С.А. с авторами [38-39] синтезировала тринатриевые соли моноэфиров дисульфоянтарной кислоты. Найдены оптимальные условия получения сульфомалеинового ангидрида, моно- и диэфиров сульфомалеиновой кислоты, тринатриевых солей моноэфиров и

динатриевых солей дизэфиров дисульфоянтарной кислоты, обеспечивающих выход солевых продуктов на 93-98%.

Определены условия получения цисформы динатриевых солей моноэфиров сульфоянтарной кислоты. При присоединении бисульфита натрия в щелочной среде по двойной связи моноэфиров малеиновой кислоты сульфогруппа присоединяется в альфа-положении по отношению к группе - COONa с образованием динатриевой соли моноэфира сульфоянтарной кислоты [40].

Авторами [23] изучена реакция взаимодействия моноэтаноламина ДЖК хлопковых λ -соапстоков (ДЖК ХС) и малеинового ангидрида, показана возможность получения этаноламидов кислот из ДЖК ХС и на их основе синтезированы биологические мягкие средства - динатриевые соли моноэфиров сульфоянтарной кислоты, которые могут быть использованы для получения пастообразных шампуней и моющих средств.

Тютюнников Б.Н. с соавторами [41] получил алифатические амины гидрированием нитрилов на катализаторе при температуре 80-230 С давлением 20-100 атм. С целью увеличения выхода конечного продукта применялся никель-алюминиевый катализатор, модифицированный добавкой титана.

В работах [42-45] гидрогенизацию нитрилов осуществляют при температуре 50-170 С, давлении $P = 10-30$ атм в среде жидкого аммиака, воды и катализатора. Получению аминов гидрированием нитрилов в присутствии рения посвящены ряд работ.

Общими недостатками указанных методов получения аминов являются многостадийность процесса, высокая температура, давление, в некоторых случаях использование дорогостоящего катализатора. Все это мешает широкому внедрению их в промышленности.

1.3. Синтез ПАВ с использованием вторичного органического сырья

Наряду с применением «чистых» химических препаратов для синтеза ПАВ и высокомолекулярных (ВМ) ПАВ авторами проведены исследования по возможности использования многотоннажных отходов химической и перерабатывающей, в частности масложировой, промышленности: госсиполовая смола в химической промышленности – отработанный катализатор гидрогенизации ацетилена Шуртанского газохимического комплекса (ШГХК).

Госсиполовая смола (гудрон) является кубовым остатком процесса дистилляции жирных кислот хлопковых соапстоков.

На основе КО ДЖК предложена технология получения литейного крепителя СКТ-10, где госсиполовая смола (эмпирическое название КО ДЖК) смешивается с уайт-спиритом в соотношении 70:30 при температуре 90-110 °С. Полученная темнокоричневая маслянистая жидкость используется как связующее для песчаных литейных форм на металлургических заводах.

При омылении КО ДЖК каустической содой, с последующим смешением с мылонафтом 50:50 получается ПАВ, используемый в качестве флотореагента при флотации фосфитных руд.

Разработана технология получения пластика на основе КО ДЖК, которая используется в защитных оболочках кабельных изделий, что позволяет снизить общее содержание свинцовых стабилизаторов. Значительный интерес представляют технологии получения ионообменных материалов на основе КО ДЖК. Молекула госсипола в КО ДЖК содержит нафталиновое ядро, что придает ему высокую термическую, химическую и радиационную устойчивость. Фенольные, гидроксильные и альдегидные группы в структуре госсипола обуславливают их большую реакционную способность и комплексообразующие свойства. На основе КО ДЖК синтезированы

сульфо- и фосфорнокислотные иониты путем конденсации КО ДЖК с альдегидами в кислой среде [24].

Получены гудроны чернохлопкового масла и технического жира при следующих соотношениях компонентов: 40-60 мас % полиэтилена, 40-60 мас.% - гудронов минеральных и растительных масел и предложены в качестве ингибитора коррозии для композиции на основе ПЭ, предназначенного для антикоррозийной защиты металлических изделий от агрессивных сред [30].

Предложена смазочно-охлаждающая жидкость (СОЖ) для холодной обработки металлов на плоскошлифовальном станке в составе которой до 15 мас.частей эмульгатора полиоксиэтилированного алкилфенола (ОП-4), 10 мас.частей КО ДЖК, до 15 мас.частей натриевой соли непредельных карбоновых кислот (ОП-4Э), до 100 мас.частей минерального масла (трансформаторного). СОЖ обеспечивает необходимую чистоту обработки металлов (не образуется «прижог»), повышает удельную производительность.

Госсиполовая смола предложена в качестве частичной замены дефицитного нефтяного битума в составе асфальто-битумной смеси, применяемой при строительстве автомобильных дорог [30].

Показана целесообразность использования эмульсии, состоящей из: 50% КО ДЖК, 0,7% гидроокиси натрия, 0,5% ПАВ (оксиэтилцеллюлоза), 48,8% воды в качестве вяжущего для закрепления подвижных песков, защиты почв от ветровой эрозии.

Смесь гудронов (СГ), получаемых при перегонке (дистилляции) жирных кислот масел растительного происхождения предложена в качестве добавки к буровым растворам для улучшения их смазочной способности. СГ рекомендуется при бурении на воде, на обычных и утяжеленных глинистых растворах[24]/

Разработан и предложен смазочный материал для опор шарошечных долот и забойных двигателей, применяемых при бурении глубоких

скважин. Основной смазки является смола (КО ДЖК), а в качестве загустителя использован этиленпропиленовый каучук [46-50].

При взаимодействии КО ДЖК с ди- и триэтаноламинами в лабораторных условиях синтезирован и исследован ПАВ, который рекомендован в качестве эффективного интенсификатора помола цемента [51].

Разработан способ и технология получения, моющих ПАВ и глинисто-эмульсионных растворов из побочного продукта получения хлопкового масла - соапстока. Изучены основные коллоидно-химические свойства глинисто-эмульсионных растворов (солеустойчивость, стабильность, совместимость с водорастворимыми полиэлектролитами, структурно-механические показатели, задачи их регулирования) [52-53].

Другим многотоннажным отходом, ежегодно накапливаемым на химических заводах является отработанный катализатор гидрогенизации ацетилена, который содержит в своем составе оксид амфотерного металла.

Имеются примеры использования отходов промышленности в качестве добавок и присадок к пенообразующим композициям. Разработаны способы применения фосфогипсовых и гипсокарбонатных отходов химических заводов для получения гидрофобизированных растворов [54-56], щелочных отходов очистки дистиллятов переработки нефти - для улучшения свойств флотореагентов, отходов производств капролактама для регулирования свойств растворов, применяемых при обогащении руд.

Разработаны способы и технологии получения ВМ ПАВ на основе отходов нитрилакриловой кислоты (НАК) и акрилонитрила с целью получения водорастворимого реагента стабилизатора буровых растворов. Процесс получения состоит из стадии полимеризации и последующего омыления щелочью в водно-органической среде [57,58]. Синтезированные полимеры носят эмпирические названия: унифлок, КО-1, КО-2, КО-3.

1.4. Применение ПАВ, полученных из местного сырья

ПАВ широко применяются в нефтегазовой промышленности и горном деле, в частности при флотационном процессе обогащения благородных, цветных и драгоценных металлов

Флотация как процесс обогащения позволяет отделить частицы одних минералов от других за счёт селективного прилипания их к поверхности раздела двух фаз, жидкой и газообразной.

В промышленности широко применяется пенная флотация - процесс, основанный на прикреплении менее гидрофильных частиц к пузырькам воздуха, пропускаемого снизу через смесь минеральных частиц с водой, и выносе этих частиц на поверхность пульпы, где образуется пена. Более гидрофильные частицы при этом остаются взвешенными в пульпе.

Разновидность пенной флотации - пенная сепарация, при которой пульпа подается на поверхность пены. Струя пульпы частично пробивает в месте подачи слой пены, однако воздух, проходящий снизу вверх, селективно удерживает и уносит в пену менее гидрофильные частицы, а более гидрофильные, не удерживаясь в пенном и подпенных слоях, падают вниз [59-60]. Находит применение и пленочная флотация, при которой менее гидрофильные частицы, попадая на поверхность потока пульпы, остаются на ней, образуя пленку, а более гидрофильные тонут.

В настоящее время редко используются процессы масляной флотации и флотации твердой стенкой. В первом случае менее гидрофильные частицы прилипают к каплям масла и всплывают вверх, а более гидрофильные остаются взвешенными в пульпе, во втором - менее гидрофильные частицы прилипают к гидрофобной твердой движущейся поверхности, которая выносит их из пульпы.

Флотационный процесс используется также для извлечения тонкодисперсных гидрофобных осадков, находящихся в растворе или образующихся при взаимодействии ионов раствора с добавляемыми реагентами. Наиболее распространена пенная флотация, имеющая

решающее значение для обогащения руд цветных и черных, металлов, многих видов неметаллического сырья и других полезных ископаемых.

Пенная флотация осуществляется в флотационных машинах, в которых пульпа перемешивается с необходимыми реагентами, причем через пульпу пропускаются воздушные пузырьки. С помощью пузырьков и происходит разделение минеральных частиц. Флотационные машины бывают различных типов в зависимости от способов перемешивания пульпы, засасывания и диспергирования воздуха [61-63].

Назначение флотационных реагентов. Большинство минералов в естественном виде хорошо смачивается водой и не обладает способностью к флотации. Вследствие этого главными реагентами, обеспечивающими флотацию минералов, являются реагенты, гидрофобизирующие поверхность минерала. Основное назначение этих реагентов - сорбироваться на поверхности минеральных частиц и снижать их смачиваемость. Эти реагенты называются собирателями. Однако, как правило, действие собирателей недостаточно селективно. Поэтому применяют реагенты, которые регулируют действие собирателей, усиливая его или - ослабляя. Реагенты, усиливающие действие собирателей, называются активаторами, а ослабляющие это действие - подавителями (депрессорами) [64-66].

В ряде случаев собиратель способен гидрофобизировать поверхность минерала лишь после предварительного воздействия активатора. Действие депрессоров противоположно действию собирателя и заключается в предотвращении гидрофобизации или даже в повышении смачиваемости минералов.

Многие специалисты объединяют активаторы и депрессоры в группу флотореагентов под общим названием модификаторы флотации.

Для того, чтобы замедлить разрушение комплексов минеральная частица пузырёк воздуха, когда они достигают поверхности пульпы,

применяют стабилизаторы пузырьков воздуха пенообразователи, сорбируемые основном на границе газ жидкость.

Роль пенообразователя заключается-также в создании условий для тонкой диспергации вводимого воздуха и предохранения пузырьков от коалесценции в объёме пульпы. По мнению ряда исследователей, пенообразователи увеличивают прочность контакта комплекса частица/пузырёк воздуха. Кроме того, важная особенность пенообразователей существенное снижение скорости подъема пузырьков в жидкости, установленная в НПО «Механобр» С-Петербург, Россия[64].

Значительная часть реагентов собирателей совмещает свойства собирателей и пенообразователей. Это в некоторых случаях не исключает подачу в процесс отдельного пенообразователя.

Выделяют группу реагентов регуляторов рН среды, как правило, регуляторы среды могут быть также активаторами или депрессорами флотации.

При флотации применяют реагенты, которые способствуют слипанию или диспергации частиц. Слипание частиц в зависимости от применяемых реагентов называют флокуляцией, или коагуляцией, а реагенты, вызывающие слипание, флокулянтами или коагулянтами. Реагенты, препятствующие слипанию частиц, называют-диспергаторами. Собиратели обладают флокулирующим действием. Активаторы и депрессоры могут обладать флокулирующим или коагулирующим действием, а также могут быть и диспергаторами частиц .

При обогащении руд, ПАВ служат в качестве эмульгаторов, вспенивателей, пеногасителей, смачивающих агентов, моющих средств, смазок и собирателей. Флотация является процессом, в котором взаимодействуют самые разные поверхности и адсорбция, ПАВ при этом имеет многоцелевое значение. При извлечении драгоценных и благородных металлов из руд большую роль играют физико-химические факторы взаимодействия дисперсионной среды и фазы[67-68].

Влияние изменений свободной поверхностной энергии на разрушение горных пород и, следовательно на их диспергацию широко исследовано, но результаты этих исследований еще не нашли применения в практике [69].

Молекулы воды адсорбируются на поверхности трещин, повышают поверхностное натяжение и облегчают процесс разрушения. Добавки ПАВ еще больше способствуют измельчению рудного материала.

Проведенные исследования позволяют заключить, что молекулы жидкости (ПАВ), адсорбируясь на поверхности трещин, снижают твердость руд (эффект адсорбционного понижения твердости горных пород- эффект академика Ребиндера). За рубежом ПАВ широко используются в горном деле для аэрации различных жидкостей [70-71].

В Ташкентском химико-технологическом институте проводились исследования по изысканию специальных реагентов для приготовления прямых и инвертных буровых эмульсий, а также препаратов применяемых как флотореагенты при обогащении руд [72-73].

Важным этапом настоящего обзора является изучение влияния добавок ПАВ на свойства суспензионных растворов. Многообразие условий проведения работ, используемые типы ПАВ и их концентрации определили различные результаты исследований в данном направлении. В целом же можно отметить улучшение структурно-механических свойств растворов при добавках ПАВ, повышение термостойкости, проявление синергизма с другими электролитами и стабилизаторами. [74-78]

Добавка анионоактивного сульфанола улучшает фильтрационные и структурно-механические свойства дисперсных растворов. Неионогенные ПАВ ОП-7, ОП-10, УФЭ-8 (Q, 1-05% добавка) вызывают коагуляцию суспензий. Однако предварительная обработка раствора полимерами предотвращает ухудшение его качества при воздействии этих ПАВ. При этом важно знать, совместимы ли ПАВ в данных условиях с реагентами-стабилизаторами.

Метод переориентации молекул неионогенных ПАВ положен авторами в основу объяснения коагулирующего и стабилизирующего действия этих веществ на суспензию минеральных частиц при изменении концентрации.

Анионоактивные поверхностно-активные вещества влияют на состав обменных катионов, что позволяет регулировать устойчивость суспензионных растворов. Обзор литературы [79-80] по разработанным технологиям на основе отходов масложировых и химических заводов показывает:

- что в настоящее время отсутствуют разработки высокоэффективных технологий получения анионоактивных ПАВ в гранулированном и пастообразном видах с целью получения на их основе высокоэффективных пенообразующих композиций;

- нет целенаправленного синтеза ПАВ, обладающих одновременно гидрофобизирующими, стабилизирующими, эмульгирующими, адсорбирующими, пенообразующими свойствами, а также обладающих свойствами совместимости с водорастворимыми полимерными реагентами, для решения проблем обогащения руд;

- нет технологии получения ПАВ, которые содержали бы в своем составе вторичные продукты и отходы производства ;

- существующие технологии обогащения руд флотацией предполагают использование дорогостоящих дефицитных ПАВ (Т-90, Т-92). Кроме того существующие ПАВ —это в основном жидкие продукты, т.е.они не транспортабельны и не универсальны по своим свойствам.

ГЛАВА 2. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ МАСЛОЖИРОВЫХ И ХИМИЧЕСКИХ ОТХОДОВ

2.1. Проведение физико-химического анализа масложировых отходов

В процессе производства хлопкового масла, в цехе дистилляции жирных кислот хлопковых соапстоков накапливается кубовый остаток (КО ДЖК). Этот кубовый остаток иначе называемый - госсиполовая смола, вырабатывается в количестве 5-10 тн в сутки только на одном среднем масложиркомбинате республики. Он находит ограниченное применение и накапливается в специальных хранилищах нарушая экологическую обстановку региона и республики в целом. Данный кубовый остаток вырабатывается на следующих масложиркомбинатах (МЖК) Узбекистана: Андижанском ; Ферганском ; Янгиюльском; Гулистанском ; Каттакурганском ; Бухарском ; Каршинском ; Ургенчском .

Кубовый остаток процесса дистилляции жирных кислот хлопковых соапстоков (КО ДЖК) представляет собой темнокоричневую липкую вязкую массу с плотностью 0,92-0,94 г/см³, отличающуюся нерастворимостью в воде.

Следует отметить, что кубовый остаток меняет свою вязкость в зависимости от температуры окружающей среды. Ниже приводится состав и основные физико-химические свойства КО ДЖК (таблица 2.1,таблица 2.2).

Физико-химические свойства и состав КО ДЖК

Показатель	Первый вид	Второй вид
Внешний вид	Однородная масса	Вязкотекучая
Цвет	От темно-коричневого	До черного
Кислотное число, мг КОН	70-100	50-70
Содержание золы, %	1,0	1,2
Содержание влаги и летучих веществ, %	4,0	4,0
Растворимость в ацетоне, %	80	70
Удельная масса, г/см ³	0,98-0,99	
Число омыления, мг КОН	От 80 до 130	
Примерный состав госсиполовой смолы, %		
Жирные и оксигирные кислоты	52	52
Продукты превращения	36	36
Азотсодержащие соединения	12	12

Как показывают результаты изучения состава КО ДЖК, в нем содержатся от 52 до 60% карбоновых жирных кислот, которые являются ценным сырьем для получения поверхностно активных веществ (ПАВ).

КО ДЖК (как показывает исследование его состава) может служить сырьем для получения различных ПАВ.

Методы синтеза ПАВ в большинстве случаев основаны на последовательном проведении общеизвестных реакций органической химии (таблица 2.3).

Таблица 2.2

Физико-химические свойства КО ДЖК, выработанного на различных масложиркомбинатах

Масложир-комбинат	Растворимость в ацетоне, %	Зольность, %	К.ч. (мг КОН на 1г. смолы)	Молекулярная масса по к.ч.
Янгиюльский	68,98	2,46	56,11	1000,0
Андижанский	79,17	0,12	84,27	665,8
Ургенчский	70,51	0,58	94,26	595,3
Каттакурганский	71,00	2,94	70,14	799,9
Шымкентский	75,20	0,70	93,51	600,0

Наиболее распространенные анионные ПАВ получают на основе карбоновых кислот, они содержат в молекуле гидрофобную часть и одну или несколько полярных групп.

Диссоциирующие в одном растворе анионные ПАВ образуют отрицательно заряженные длинноцепочечные органические ионы, которые определяют их поверхностную активность.

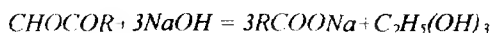
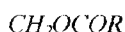
Для сравнения в таблице 2.3 приводятся основные характеристики ныне производимых промышленностью анионных и неионогенных поверхностно-активных веществ.

Гидрофобная часть обычно представлена предельными и непредельными алифатическими и алкилароматическими цепями.

Разнообразие свойств синтезируемых поверхностно-активных веществ объясняется пространственным строением гидрофобной части и наличием промежуточных функциональных групп.

Катион в анионных ПАВ может быть не только водородом или металлом, но и органическим основанием. Натриевые соли карбоновых кислот (мыла) являются типичными представителями анионных ПАВ.

Суммарная реакция омыления нейтральных жиров содержащихся в кубовом остатке ДЖК выражается следующим уравнением:



Объектом исследования для получения ПАВ был принят кубовый остаток процесса дистилляции жирных кислот хлопковых соапстоков -КО ДЖК (эмпирическое название которого –госсиполовая смола) Каттакурганского масложиркомбината (Самаркандская область).

С целью определения его пригодности для получения анионного ПАВ были проведены физико-химические исследования его компонентного состава. Характеристики отдельных фракций кубового остатка дистиллированных жирных кислот приведены в таблице 2. 4 :

Таблица 2.3

Характеристика поверхностно-активных веществ

Наименование ПАВ	Класс	Химическая характеристика	Структурная формула	Номер ГОСТа (ВТУ)	Внешний вид ПАВ
1	2	3	4	5	6
Сульфанол НП-1	Анионно-активн	Смеси солей алкилбензолсульфокислот с алкильными остатками, содержащими в основном 11-12 атомов углерода	Где равно 11-12	ВТУ КУХ 15-62	Паста (порошок) от светло-желтого до светло-коричневого цвета
Сульфанол	Анионно-активн	Смеси солей алкилбензолсульфокислот с алкильными остатками, содержащими 12-18 атомов углерода	Тоже равно 12-18	МРТУ 6-01-110-67	Водный раствор, представляющий густую жидкость светло-желтого цвета
ОП-7	Неионогенное	Продукт реакции 7 молей окиси этилена и смеси моно- и диалкилфенол с алкильными остатками, содержащими 8-10 атомов углерода	Где - алкильн остаток, содерж в основном 8-10 атомов углерода или в среднем 6-7	ГОСТ 8433-57	Маслообразная жидкость или паста от светло-желтого до светло-коричневого цвета
ОП-10	Неионогенное	Тоже, но в отличие от ОП-7 содержит 10 молей окиси этилена вместо 7	Тоже, но в среднем равно 10-12	ГОСТ 8433-57	Маслообразная жидкость или паста от светло-желтого до светло-коричневого цвета
Превосцелл	Неионогенное	Продукт присоединения окиси этилена	-		Желто-коричневая жидкость
Превосцелл	Неионогенное	Продукт окислительного окисления смесей технических жирных спиртов с длиной цепи углеродных атомов от 10 до 20, степень окислительного окисления 10-12 молекул окиси этилена	-		Вязкая или воскообразная масса от желтого до оливково-коричневого цвета

Физико - химические характеристики фракций КО ДЖК

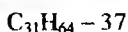
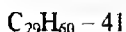
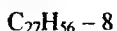
№	Фракции	Выход (в % к весу КО ДЖК)	Тпл, °С	Цвет	Состав фракции
1	Неомыляемая часть	21-22	-	Темно-коричневый	Углеводороды: C ₂₇ , C ₂₉ , C ₃₁ C ₂₈ , C ₃₀ , C ₃₂ спирты и ситостерин
2	Жирно-кислотная часть	52-55	-	Черный	Жирные кислоты C ₁₆ -C ₁₈
3	Фенольная	22-23	180-181	От коричневого до темно-коричневого	Фенолы

Как видно из таблицы 2.4 неомыляемая часть КО ДЖК содержит углеводороды, но их количество невелико (0,75-1,0% к весу фракции КО ДЖК).

Известно, что из различных органов хлопчатника экстракцией различными растворителями выделены высокомолекулярные углеводороды. Однако углеводородный состав продуктов переработки хлопчатника мало изучен и исследован.

В связи с вышеизложенным авторами изучены высокомолекулярные углеводороды, содержащиеся в КО ДЖК.

Состав смесей углеводородов, полученных из КО ДЖК следующий (%):



Важным показателем КО ДЖК является кислотное число, которое характеризуется содержанием остатков предельных и непредельных жирных кислот. В монографии был использован КО ДЖК Каттакурганского МЖК, кислотное число которого колеблется в пределах 60-90 мг/КОН.

2.2. Проведение физико-химического анализа отработанного катализатора гидрогенизации ацетилена

В республике интенсивно развивается промышленное производство полиэтиленовых гранул и товаров на их основе путем переработки местных природных газов.

К числу таких крупных и сложных технологических комплексов относится Шуртанский газохимический комплекс (ШГХК), в котором в периоды строительства, наладки и эксплуатации отмечались сложности в технологическом процессе (цикле).

Прежде всего это касается состава и физико-химических параметров природных газов поставляемых из УДП «Шуртаннефтегаз» и месторождений Шуртан, Южная тандирча и другие.

Соотношение добычи газа по ним различное, что обуславливает соответствующее изменение состава и количества подаваемых смесей газа на Шуртанский ГХК.

Подключение в эксплуатацию газовых месторождений с различным компонентным составом создает значительные трудности по стабилизации состава сырьевого газа и приведению технологических процессов к оптимальным параметрам.

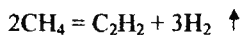
Как известно одной из стадий технологического цикла на Шуртанском ГХК является процесс отделения метана от поступающих смесей природного газа. На основе чистого метана получается ацетилен.

Ацетилен (химическая формула C_2H_2) представляет собой бесцветный газ с запахом эфира (ацетилен полученный из карбида кальция имеет неприятный запах из-за примесей фосфида водорода и сульфида водорода) Ацетилен хорошо растворяется в воде и легко сжижается.

В составе ацетилена по сравнению с метаном и этиленом, углерода больше, поэтому по сравнению с метаном и этиленом он горит ярким пламенем. В специальных горелках ацетилен при смешении с большим количеством воздуха горит ярко без дыма.

Ацетилен при горении, особенно с кислородом, дает высокую температуру (даже выше, чем при горении водорода). Горение смеси ацетилена с кислородом используется при резке металла. Сжиженный и жидкий ацетилен взрывоопасен.

В настоящее время на Шуртанском ГХК ацетилен получают из природного газа, в частности метана. При воздействии высокой температуры, достигающей $1400^{\circ}C$ метан в доли секунды превращается в ацетилен по следующей химической реакции:



Реакция в большой степени эндотермическая. На специальной технологической установке происходит сжигание части метана для получения необходимой температуры реакционной среды при производстве ацетилена.

Точно таким путем, но при некоторой меньшей температуре, можно получить ацетилен из пропана и бутана. Эта реакция отличается сложностью и получением ряда попутных продуктов в частности этилена, углеродной сажи и гомологов ацетилена. Используя методы разделения газов на отдельные составные части, можно получить чистый ацетилен.

Отдельной стадией в технологическом цикле Шуртанского ГХК является процесс гидрогенизации ацетилена с использованием катализатора. Катализатор после использования отделяется из технологической установки и считается вторичным продуктом (отходом) производства.

Авторами проведены исследования физико-химических свойств и элементный анализ отработанного катализатора гидрогенизации ацетилена. Проведенный анализ выявил, что в нем содержатся следующие компоненты:

Оксид алюминия..... свыше 50%

Оксид натрия..... свыше 30%

Оксид железа..... около 6,5%

Оксид кремния около 0,2%

Палладий..... около 0,02%

Как видно из проведенных исследований состава отработанного катализатора, в нем превалирует оксид амфотерного металла - алюминия.

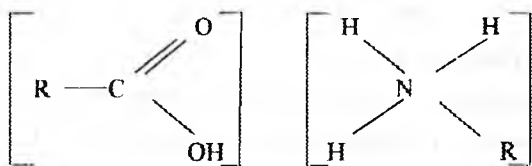
ГЛАВА 3. РАЗРАБОТКА ОПТИМАЛЬНЫХ УСЛОВИЙ ПОЛУЧЕНИЯ ПАВ ИЗ КУБОВОГО ОСТАТКА ДИСТИЛЛИРОВАННЫХ ЖИРНЫХ КИСЛОТ И АМИНОСПИРТА

В качестве основного гидрофобизирующего компонента поверхностно-активных веществ (ПАВ) был выбран кубовый остаток процесса дистилляции жирных кислот хлопковых соапстоков-госсиполовая смола (ГС), модифицированная техническим моноэтаноламином (МЭА). Модифицирование позволяет изменить структуру госсиполовой смолы (ГС) и молекулярность путём введения новых полярных групп.

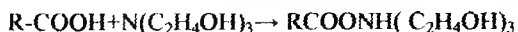
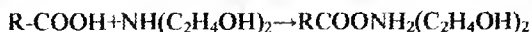
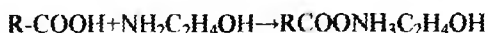
Модифицирование осуществляется в следующих соотношениях: ГС : МЭА равных 2:1, 4:1, 10:1 (масс. доли) Условно названы АГС- 1,-2,-3,

Синтез ПАВ осуществлялся в лабораторных условиях путём нагревания ГС с моноэтаноламином от температуры 50-60⁰С до 150⁰С в течение 1,5-2 часов при перемешивании. Конечный продукт представляет собой вязкую густую массу тёмно-коричневого цвета.

Из обзора литературы [81] (известно, что жирные кислоты (R-COOH)



Следовательно, при реакции жирных кислот с аминоспиртами образуются комплексные соли жирных кислот



Свободные жирные кислоты, которые находятся в составе ГС, взаимодействуют с МЭА и образуют комплексную соль жирной кислоты следующего типа:



Образовавшийся продукт водорастворим, имеет определенный гидрофобно липофильный баланс (ГЛБ) и может быть использован для приготовления и обработки буровых эмульсий, т.к. четвертичные соли активно адсорбируются на межфазных границах.

3.1. Исследование коллоидно-химических свойств растворов ПАВ на основе кубового остатка дистиллированных жирных кислот и аминспирта

Экспериментальный материал, накопленный рядом исследователей, свидетельствует о том, что изменение свойств дисперсных систем в присутствии поверхностно-активных веществ (ПАВ) обусловлено адсорбционным закреплением молекул добавки на поверхности дисперсной фазы. Оно зависит не только от молекулярного состояния добавки в растворе, определяемого гидрофобно-липофильным балансом (ГЛБ) и гидрофобными взаимодействиями углеводородной части молекулы ПАВ в водной среде, но и является функцией концентрации добавки, её физико-химических свойств.

Исходя из изложенного выше, авторами изучены поверхностные и объёмные свойства водных растворов синтезированных ПАВ (ГС с МЭА).

Как известно, поверхностная энергия играет исключительно важное значение в ряде самых разнообразных явлений. Поверхностные явления выражаются в том, что состояние находящихся в поверхностном слое молекул иное по сравнению с молекулами, находящимися в объёме тела.

Молекулы в объёме тела равномерно окружены такими же молекулами и поэтому их силовые поля полностью скомпенсированы.

Молекулы поверхностного слоя взаимодействуют как с молекулами одной фазы, так и с молекулами другой фазы, в результате чего равнодействующая молекулярных сил в поверхностном слое не равна нулю, и направлена внутрь фазы, с которой взаимодействие больше. Таким образом, возникает поверхностное натяжение, стремящееся сократить поверхность раздела фаз.

Поверхностное натяжение можно представить и как энергию переноса молекул из объёма тела на поверхность, как работу образования единицы поверхности, и выразить частной производной энергии Гиббса, по величине межфазной поверхности при P и $T = \text{const}$ (при постоянных числах молей компонентов) [82].

Из выражения частной производной следует, что для индивидуального вещества поверхностное натяжение есть энергия Гиббса, приходящаяся на единицу поверхности.

$$\sigma = \left(\frac{\partial G}{\partial S} \right)_{P, T, n}$$

Внутренняя (полная) энергия поверхностного слоя в расчете на единицу площади связана с поверхностным натяжением уравнением Гиббса-Гельмгольца

$$U_s = \sigma - T \left(\frac{\partial \sigma}{\partial T} \right)_P \quad \text{или}$$

$$U_s = \sigma + g_s,$$

где g_s – скрытая теплота образования единицы поверхности;

T – температура.

Уменьшение σ может происходить в результате самопроизвольного концентрирования в поверхностном слое веществ с меньшим поверхностным натяжением – адсорбцией. Величину адсорбции обычно

выражают двумя способами. Согласно первому способу, её определяют как количество вещества в поверхностном слое Λ , приходящееся на единицу площади поверхности или единицу массы адсорбента (абсолютная величина адсорбции)

$$\Gamma = \frac{V_s(C_s - C_v)}{S}$$

или, что тоже самое:

$$1. \quad \Gamma = \frac{V(C_0 - C_v)}{S}$$

где C_v - равновесная концентрация компонента в объёме,

C_0 - исходная концентрация компонента в объёме,

V - объём фазы.

Величина адсорбции компонентов раствора Γ , и поверхностное натяжение связаны между собой фундаментальным адсорбционным уравнением Гиббса:

$$-dc = \sum_i \Gamma_i d\mu_i$$

где $d\mu_i$ - химический потенциал компонента.

При малых соотношениях равновесной концентрации (C) данное уравнение переходит в следующее равенство:

$$\Gamma = -\frac{C}{RT} \cdot \frac{d\sigma}{dC}$$

В зависимости от знака производной $\frac{d\sigma}{dC}$ растворенные вещества делят на поверхностно-активные ($d\sigma/dC < 0$) и поверхностно-инактивные ($d\sigma/dC > 0$).

Поверхностно-активные вещества характеризуются поверхностным натяжением на границе раздела фаз. Эта величина численно равна

производной $d\sigma/dC$, взятой с обратным знаком, при стремлении концентрации ПАВ к нулю:

$$G = \lim_{C \rightarrow 0} \left(-\frac{\partial \sigma}{\partial C} \right)$$

Поверхностная активность ПАВ графически определяется как тангенс угла наклона σ в виде касательной, проведенной к изотерме поверхностного натяжения в точке её пересечения с осью ординат, взятой со знаком «минус».

Цель исследований – построение изотермы адсорбции $\Gamma = f(C)$ ПАВ на поверхности его водного раствора и установления взаимосвязи между поверхностным и объёмными свойствами водных растворов ПАВ, полученных на основе отходов масложировой промышленности и чистого МЭА. Поверхностные свойства водных растворов ПАВ характеризовали по величине поверхностного натяжения и поверхностного двухмерного давления. Объёмные свойства характеризовали по величине критической концентрации мицеллообразования (ККМ). Для этого измеряли поверхностное натяжение растворов ПАВ, концентрации 0,01; 0,1; и 1,0; 2,5; 5,0; 7,5; 10,0; кг/м³ и строили изотерму $\sigma = f(C)$ (при $t_{\text{const}} = 293\text{K}$). Графическое изображение изотермы приведено на рис. 3.1.

Из рисунка (3.1) видно, что поверхностное натяжение при возрастании концентрации резко падает.

На основании $\sigma = f(C)$ вычислены удельная адсорбция, соответствующая различным значениям концентрации вещества в той фазе из которой происходит поглощение и построены кривые $\Gamma = f(C)$ (рис. 3.2.).

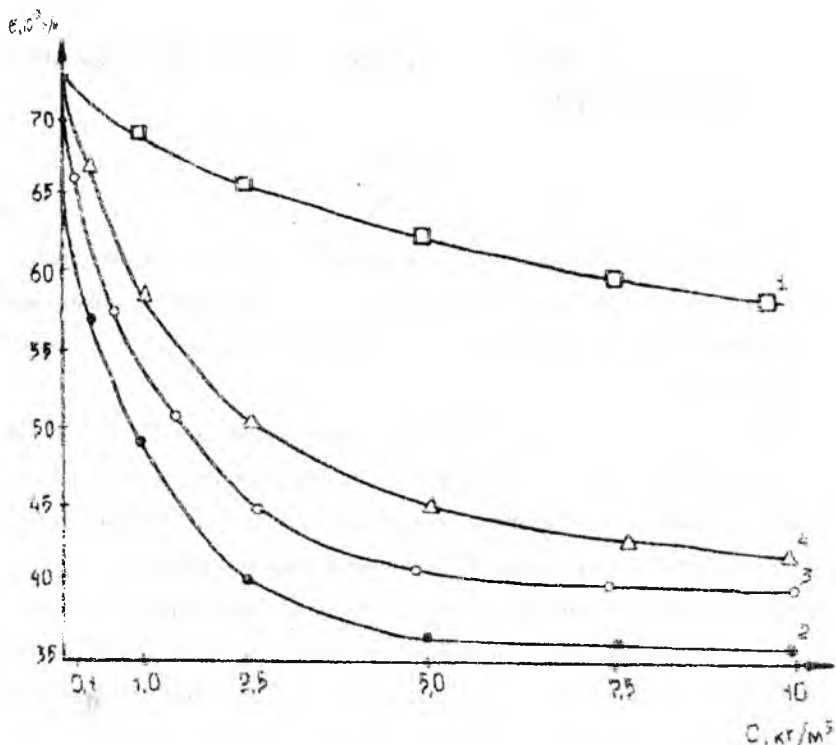


Рис.3.1 Изотермы поверхностного натяжения в зависимости от вида и концентрации водных растворов ПАВ: 1-МЭА, 2-АГС-1, 3-АГС-2, 4-АГС-3

Из рис. 3.2 видно, что изотерма адсорбции $\Gamma = f(C)$ выходит из начала координат и возрастает с увеличением концентрации вначале резко, затем рост замедляется и кривая асимптотически приближается к некоторой прямой, параллельной к оси абсцисс, что соответствует виду изотерм, характерному для типичного низкомолекулярного ПАВ.

Величина концентрации, при которой адсорбция достигает своего значения l_{∞} , а поверхностное натяжение σ - наименьшего, соответствует полному насыщению поверхностного слоя.

Начальная часть кривых при малом значении концентрации соответствует поверхностному слою, незаполненному адсорбированными молекулами.

Как видно из рис. 3.2, эта часть кривых для исследуемых авторами ПАВ почти прямолинейна. При повышении концентрации поверхность все более заполняется адсорбированными молекулами и при достижении определенных концентраций (10 кг/м^3), все места на поверхности будут заняты ими и поверхностное натяжение перестанет измеряться.

Учитывая изложенное выше, адсорбция ПАВ носит мономолекулярный характер, что позволяет рассчитать значение по мономолекулярной теории Ленгмюра.

В теории Ленгмюра [82] предполагается, что на поверхности раздела фаз может адсорбироваться только один слой молекул и поэтому предельное значение удельной адсорбции отвечает образованию на поверхности твердого тела насыщенного монослоя из молекул ПАВ.

Расчет площади и длины адсорбированной молекулы проводился при условии обычной ориентации дифильных макромолекул ПАВ в адсорбционном слое.

Рассчитанные параметры имели следующие значения:

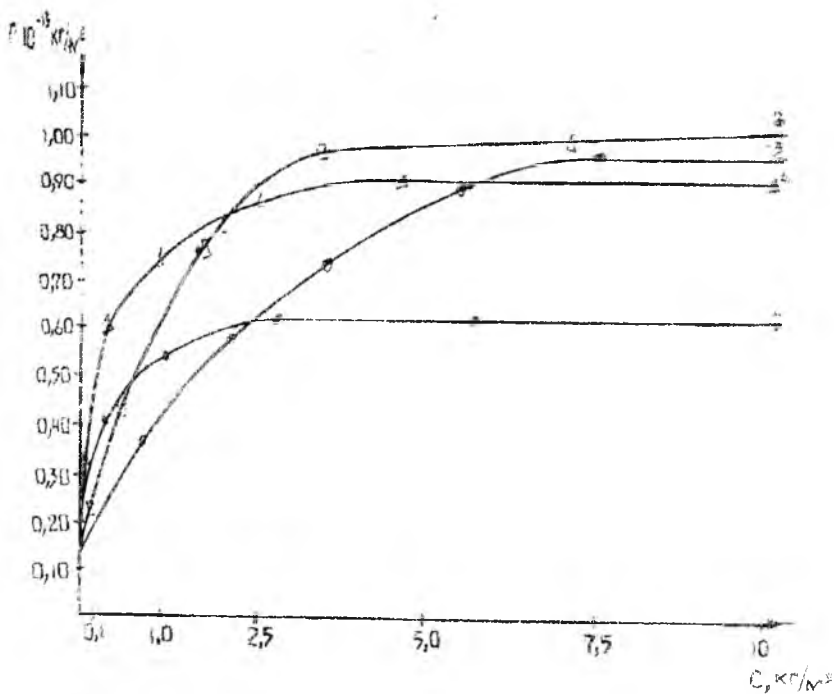


Рис. 3.2 Изотермы удельной адсорбции ПАВ в зависимости от концентрации их водных растворов: 1-МЭА, 2-АГС-1, 3-АГС-2, 4-АГС-3

$$S = \frac{1}{\Gamma_{\infty} \cdot N} = \frac{1}{0,94 \cdot 10^{-13} \cdot 6,02 \cdot 10^{23}} = \frac{1}{5,66 \cdot 10^{10}} = 0,18 \cdot 10^{-10} \text{ м}^2 / \text{кг} \text{ где } S - \text{площадь}$$

поперечного сечения полярной группы,

δ - длина молекулы

$$\delta = \frac{\Gamma_{\infty} \cdot M}{\rho} = \frac{0,94 \cdot 10^{-13} \cdot 550}{1,09} = 47,43 \cdot 10^{-12}$$

Возникновение мицелл в растворе происходит при достижении некоторой концентрации называемой критической концентрацией мицеллообразования (ККМ), которая характеризует объёмные свойства растворов ПАВ.

Изменение структуры раствора при ККМ приводит к резкому излому зависимости его физико-химических свойств от концентрации. Это обстоятельство положено в основу экспериментальных методов определения ККМ и является важной характеристикой ПАВ.

ККМ определяли методом электропроводимости (рис.3.3). Связь между поверхностными и объёмными свойствами ПАВ устанавливали по уравнению

$$g = \frac{\delta_g - \delta_{\text{ККМ}}}{C_{\text{ККМ}}}$$

Расчёты величины поверхностной активности показали, что при соотношении ГС:МЭА равном 70:30, поверхностная активность ПАВ возрастает более чем в 10 раз по сравнению с чистым техническим МЭА (табл. 3.1).

Увеличение концентрации МЭА в синтезированных авторами ПАВ снижает поверхностную активность их водных растворов (рис. 3.4).

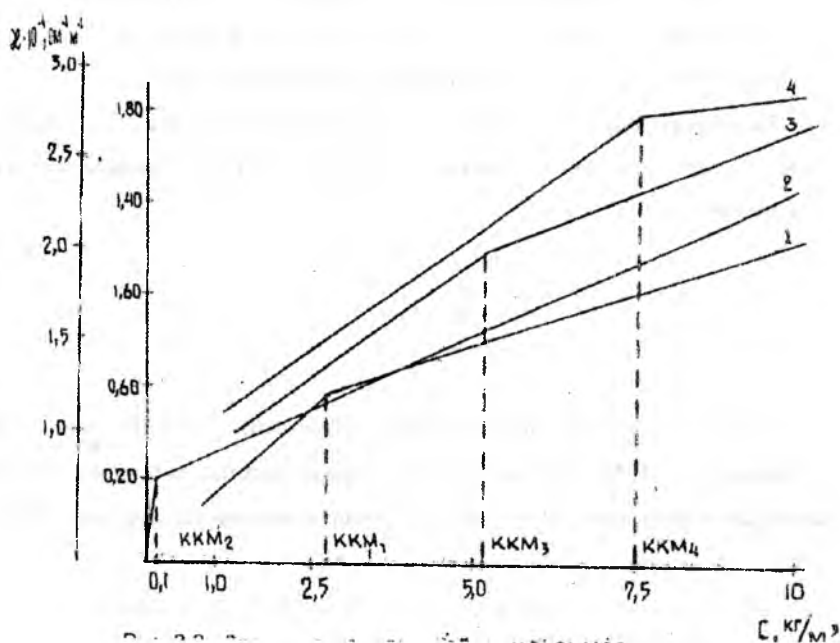


Рис 3.3 Зависимость удельной электропроводности от вида и концентрации водных растворов ПАВ: 1-МЭА, 2-АГС-1, 3-АГС-2, 4-АГС-3

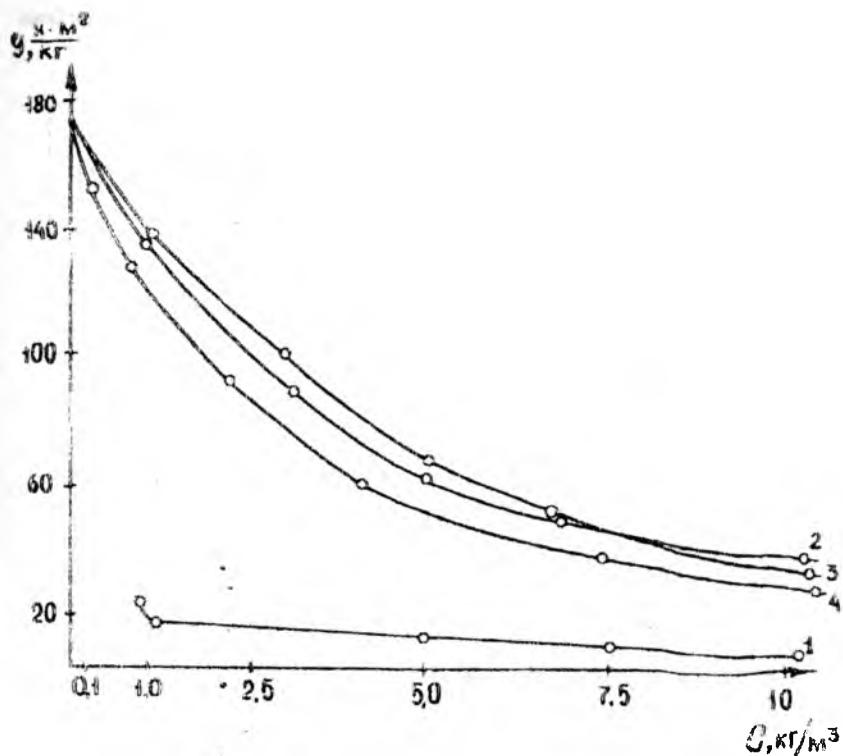


Рис. 3.4 Изотермы поверхностной активности в зависимости от вида концентрации моноэтаноламина в ПАВ (при 298 К): 1-МЭА, 2-АГС-1, 3-АГС-2, 4-АГС-3

Таблица 3.1

Изменение поверхностной активности ПАВ в зависимости от его состава

№№: п/п.	Весовое соотношение		Условное название	Поверхностная активность, нм ² /кг
	КО ДЖК	МЭА		
1.	70	30	АГС-1	109,00
2.	60	40	АГС-2	60,64
3.	50	50	АГС-3	39,44
4.	0	100	МЭА	13,24

Двухмерное давление адсорбированных слоев исследуемых ПАВ коррелирует с поверхностной активностью (рис. 3.5) – чем выше активность, тем больше максимальная величина двухмерного давления.

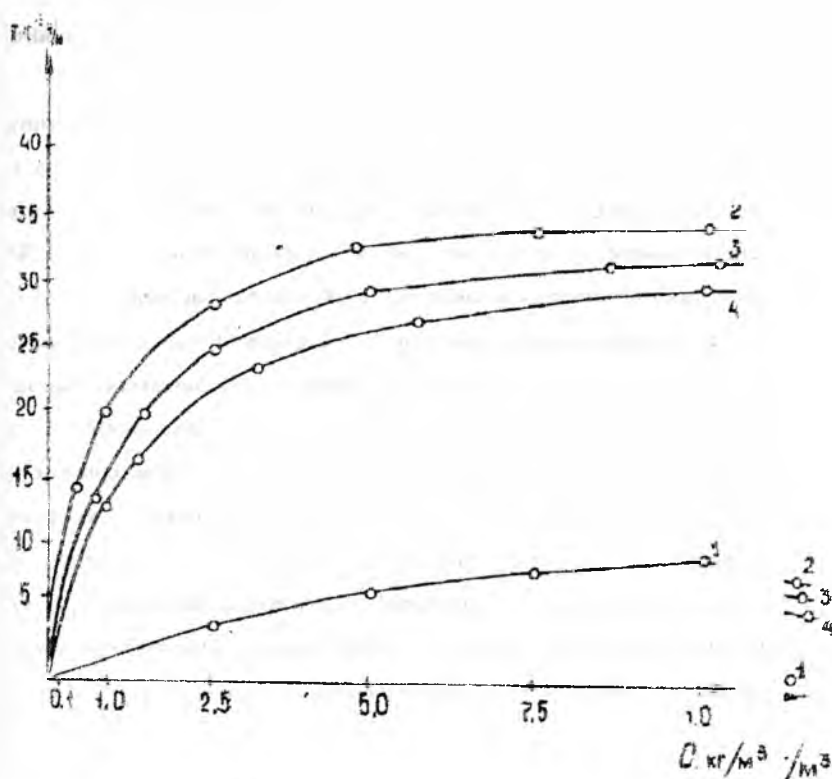


Рис 3.5 Изотермы поверхностного (двухмерного) давления в зависимости от вида и концентрации водных растворов ПАВ: 1-МЭА, 2-АГС-1, 3-АГС-2, 4-АГС-3

Таким образом, полученные результаты позволяют сделать вывод, что с увеличением количества МЭА в составе новых ПАВ работа адсорбции уменьшается и соответственно уменьшается их поверхностная активность.

При оптимальном соотношении исходных реагентов поверхностная активность увеличивается более чем в 10 раз по сравнению с чистым МЭА. Образование мицелл в растворе АГС-1 начинается при концентрации 0,1 кг/м³ после достижения предельного насыщения адсорбционного слоя ($\Gamma = 0,94 \times 10^{-13}$ кг/м²).

Согласно литературных данных, мицеллы ПАВ можно рассматривать как коллоидные образования, а мицеллярные растворы – термодинамически устойчивые коллоидные растворы, в которых устанавливается равновесие между адсорбционными слоями ПАВ на поверхности раствора и мицеллами ПАВ в объеме раствора.

В динамическом равновесии с адсорбционными слоями находятся одиночные молекулы ПАВ, способные обмениваться местами с молекулами ПАВ и на поверхности раствора и в объеме мицелл.

Измерение таких термодинамических характеристик, как поверхностное натяжение, двухмерное давление, поверхностная активность, адсорбция и ККМ, позволяют заключить, что с термодинамических позиций самопроизвольный процесс мицеллообразования связан с энтропийными изменениями вследствие нарушения «айсберговых» структур воды.

ГЛАВА 4. ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ КОЛЛОИДНО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПАВ НА ОСНОВЕ КУБОВОГО ОСТАТКА ДИСТИЛЛИРОВАННЫХ ЖИРНЫХ КИСЛОТ И ОТРАБОТАННОГО КАТАЛИЗАТОРА ШУРТАНСКОГО ГАЗОХИМКОМПЛЕКСА

Поверхностно-активные вещества в виде пенообразователей и собирателей нашли особенно широкое применение в горном деле при флотационном обогащении руд.

Флотационный процесс в отличие от других обогатительных процессов, основанных на сравнительно простых явлениях, представляет сложный комплекс физико-химических и гидродинамических явлений.

Как известно, при флотации комплексных руд содержащих два или несколько полезных компонентов, которые должны быть выделены в отдельные концентраты, можно последовательно выделять в концентрат отдельно каждый компонент (селективная флотация).

Можно также совместно выделять все полезные минералы в один концентрат (коллективная флотация).

Флотация включает в себя следующие стадии

- изменение поверхности минеральных частиц воздействием флотационных реагентов, что создает условия для прикрепления частиц определенных минералов к пузырькам воздуха и наоборот, предотвращает прикрепление других минеральных частиц,

- образование в пульпе пузырьков воздуха в результате механического дробления воздуха и выделения его из раствора с прикрепленными минеральными частицами;

- всплывание этих пузырьков и образование на поверхности пульпы слоя минерализованной пены, которая затем отделяется от непенного продукта (пульпы).

Эффективность флотационного обогащения руд во многом зависит от применяемых флотореагентов: собирателей и вспенивателей, которые являются поверхностно-активными веществами, адсорбирующимися на границе раздела минерал-вода и вода-воздух.

В свою очередь, эффективность действия флотационных реагентов зависит от различных факторов, в частности повышения дисперсности растворов собирателей, применения регуляторов pH среды. Эффективность собирательного действия реагентов зависит от характера их взаимодействия с минералом и формой нахождения в пульпе.

Ионная, молекулярная, коллоидно-молекулярная или эмульсионная формы нахождения органического реагента в пульпе не только определяют его химическую активность и эффективность использования, как собирателя и пенообразователя, но и влияет на закрепление реагента после его адсорбции на поверхности минеральных частиц.

Формы нахождения реагента могут регулироваться физико-химическими методами (поверхностно- активные добавки), химическими (изменение pH среды, окислительно-восстановительного потенциала пульпы и т.п.), механическими (ультразвуковое воздействие, интенсивность перемешивания пульпы с реагентами и др.).

Наиболее известными собирателями и вспенивателями применяемыми на АГМК и НГМК являются бутиловый ксантогенат калия (БКК) и реагент Т-92, которые закупаются за свободно конвертируемую валюту (СКВ) из за рубежа.

Поэтому актуальным является проблема поиска и разработки поверхностно-активных веществ (ПАВ) на основе местного недефицитного сырья, которые обладают свойствами собирателей и вспенивателей.

К ПАВ, которые являются добавками в пульпу флотационного процесса, предъявляются следующие требования:

- хорошая водорастворимость;
- гидрофобизирующее действие;
- наличие пенообразующих свойств.

Влияние ПАВ на свойства минеральных частиц пульпы зависит от типа руды, её минералогического свойства, концентрации в растворе, применяемой технической воды. Основную роль при этом играют тип и концентрация ПАВ.

Добавка анионоактивного сульфанола улучшает пенообразующие свойства пульпы минеральных частиц. Однако предварительная обработка раствора полимерами предотвращает ухудшение его качества при воздействии этих ПАВ.

При этом важно знать, совместимы ли ПАВ в данных условиях с реагентами-стабилизаторами.

Увеличение содержания неионогенных ПАВ приводит к изменению её свойств.

Одним из главных недостатков ныне применяемых ПАВ является их дефицитность и дороговизна. Для обеспечения высокоэффективного процесса разрушения горных пород бурением необходимы различные ПАВ на основе местного сырья и композиции поликомпонентных ПАВ, при этом необходимо отметить, что:

- избыток ПАВ, находящихся в состоянии физической адсорбции должен быть представлен неионогенными ПАВ, обладающими пенообразующими свойствами, но не способными к хемосорбции;

- неионогенные ПАВ не усилят блокаду потенциального слоя поверхности, если будут содержать, лишь коротко-цепочные углеводородные радикалы;

- ослабление блокады поверхности, создаваемой основным гидрофобизирующим компонентом ПАВ, может быть осуществлено путём введения в комплексную добавку катионоактивного ПАВ с полярными группами, характеризующимся высоким дипольными моментами.

Таким образом, поликомпонентная гидрофобизирующая поверхностно-активная добавка должна содержать: основной компонент, необходимый для блокады потенциального слоя поверхности в количестве, соответствующим хемосорбционной ёмкости дислокации на данной поверхности, раствор и ионогенное или катионоактивное ПАВ.

Известно, что для улучшения смачивания эффективны ПАВ, повышающие энергетическую неоднородность поверхности и придающие гидрофобно-липофильный характер последним.

Выбор для этой цели ионогенных и неионогенных ПАВ основан на высокой энергии Н- связи молекул первых с H_2O и высоком лиофобном балансе молекул вторых.

4.1 Разработка оптимальных условий получения поверхностно-активных веществ

Методы синтеза поверхностно-активных веществ (ПАВ) в большинстве случаев основаны на последовательном проведении общеизвестных реакций органической химии.

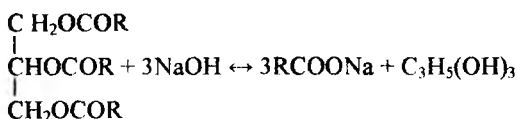
Наиболее распространенные анионные ПАВ получают на основе карбоновых кислот – мыла. Анионные ПАВ содержат в молекуле гидрофобную часть и одну или несколько полярных групп. Диссоциирующие в растворе анионные ПАВ образуют отрицательно заряженные длинноцепочечные органические ионы, которые определяют их поверхностную активность.

К анионным ПАВ относится и жировое мыло. Гидрофобная часть обычно представлена предельными и непредельными алифатическими и алкилароматическими цепями. Разнообразие их свойств объясняется пространственным строением гидрофобной части и наличием промежуточных функциональных групп.

Катион в анионных ПАВ может быть не только водородом или металлом, но и органическим основанием.

Натриевые соли карбоновых кислот (мыла) являются типичными представителями анионных ПАВ. Чаще всего для получения натриевых солей карбоновых кислот применяют следующие растительные масла: арахисовое, касторовое, льняное, подсолнечное, соевое и хлопковое, а также твёрдые жиры: кокосовое, пальмовое и др.

Суммарная реакция омыления нейтральных жиров выражается уравнением:



Авторами с целью замены дорогостоящих и дефицитных жиров, а также карбоновых кислот, предложено в качестве объекта исследования кубовый остаток процесса дистилляции жирных кислот хлопковых soapstocks (КО ДЖК).

КО ДЖК представляет собой чёрную, густую, вязкую и липкую массу с плотностью 0,9-0,91 г/см³, влажностью не выше 0,3%.

В составе КО ДЖК содержатся до 60% высокомолекулярных полимеризованных жирных кислот, а также гидрофобные продукты, получаемые при пирогенетическом разложении soapstocka (жиры, фосфатиды, каротиноиды, госсипол), в процессе его вакуумной разгонки. КО ДЖК растворяется в органических растворителях: бензине, дизельном топливе, нефти и спиртах.

Химический состав КО ДЖК приведен в табл. N1.

В лабораторных условиях были получены анионные ПАВ на основе КО ДЖК и гидрооксида натрия. Процесс омыления осуществлялся следующим образом:

в трехгорлую стеклянную колбу, ёмкостью 0,5л наливают 200г. КО ДЖК. Колба снабжена мешалкой, капельной воронкой и термометром.

Колбу с КО ДЖК нагревают до температуры 85-90⁰С. Одновременно готовят водные растворы натрия различных концентраций (10,15,20,25,30%) При медленном перемешивании к нагретой КО ДЖК добавляется раствор гидроксида натрия.

Введение гидроксида натрия осуществляется небольшими порциями через капельную воронку. Количество вводимого раствора составляло 100-200 мл.

Процесс омыления предельных жирных карбоновых кислот гидрооксидом натрия идет довольно интенсивно с выбросом отработанных газов. В процессе омыления получается мылообразный продукт тёмно-коричневого цвета, который при охлаждении самопроизвольно застывает.

Отличительной особенностью продукта является его хорошая водорастворимость как в холодной, так и горячей воде.

При растворении в воде отдельные кусочки омыленной КО ДЖК первоначально слегка набухают, затем постепенно растворяются. При механическом перемешивании процесс растворения ускоряется.

Готовый продукт – омыленный КО ДЖК необходимо в горячем состоянии перелить в другую посуду, где он затвердевает.

Отверждение КО ДЖК происходит при комнатной температуре. При необходимости ПАВ можно залить в специальные прямоугольные формы для проведения дальнейших физико-химических исследований.

В процессе приготовления ПАВ производился подбор соотношения между основными компонентами участвующими в реакции:

- КО ДЖК: омыляющая смесь;
- омыляющая смесь: отработанный катализатор;
- КО ДЖК: техническая вода;
- КО ДЖК: наполнитель .

4.2 Получение промышленных партий ПАВ на опытной установке

Собранная авторами технологическое оборудование - пилотная установка рассчитана на производство поверхностно – активных веществ имеющих одинаковую консистенцию и щелочность кислотность) реакционной среды.

При сборке пилотной установки для опытного и промышленного производства использовали известное технологическое оборудование и руководствовались последними достижениями инженерной мысли в области процессов и аппаратов химического производства.

Основными критериями при подборе оборудования явились:

- а) простота и надежность;
- б) малая энергоемкость;
- в) выбор материала, исходя из агрессивности реакционной среды;
- г) совмещение нескольких операций в одном аппарате;
- д) компактность расположения – минимальный размер занимаемой площади;
- е) выбор энергоносителя с большим к.п.д. при малой стоимости единицы энергоносителя (электроэнергия, газ, промышленный пар).

Технологическая линия пилотной установки состоит из основного и вспомогательного оборудования , которое включает нагнетательные емкости, резервуары, и т. п.

К основному технологическому оборудованию относится реактор с рубашкой. перемешивающим устройством, а также контрольно-измерительными приборами. В реакторе котором осуществляется технологический процесс (физико-химический), в результате чего получают новый ПАВ.

Важнейшими факторами, которыми руководствовались авторы при выборе основного реактора синтеза ПАВ , явились агрегатное состояние

веществ, участвующих в процессе, их химические свойства, температура, давление, тепловой эффект.

При монтаже оборудования установки получения ПАВ авторы руководствовались следующими основными критериями: унификация, интенсификация, повышение надежности, эргономика, укрупнение.

Унификация. Оборудование для проведения современных химико-технологических процессов чрезвычайно разнообразно, однако для одних и тех же целей в различных отраслях химической промышленности могут быть применены аналогичные (сходные) по конструкции аппараты и машины. Это дало возможность унифицировать не только отдельные сборочные единицы и детали, но и ряд аппаратов и машин.

Введение унификации химического оборудования облегчило проектирование, изготовление и эксплуатацию аппаратов и машин и повысило эффективность их использования.

В настоящее время типоразмерные и параметрические ряды всех важнейших видов машин и оборудования химических производств регламентированы ГОСТами, что позволило резко сократить количество типоразмеров оборудования и одновременно увеличить серийность его выпуска.

ГОСТами установлены ряды давлений, емкостей, диаметров сосудов и аппаратов : типы и размеры сосудов и аппаратов стальных сварных, чугунных аппаратов, чугунных эмалированных, медных, стальных высокого давления.

На ряд конструкций машинного и немашинного оборудования, применяемого во многих химических производствах, разработаны государственные и отраслевые стандарты и нормы.

Нормализована аппаратура с защитными покрытиями: эмалированная и емкостная гуммированная; из неметаллических материалов (фаолита, винипласта, угле- графита); емкостная из цветных металлов.

В последние годы пересмотрена устаревшая и создана новая нормативно-техническая документация на высокопроизводительные машины и аппараты для химических производств, проводится дальнейшая унификация оборудования, его деталей и сборочных единиц с целью повышения их качества, надежности и заводской готовности.

Интенсификация. Увеличение масштабов химических производств требует резкого повышения интенсивности и эффективности производственного оборудования.

В большинстве случаев это достигается путем интенсификации технологических процессов за счет применения более высоких давлений и повышенных температур увеличения скоростей, реализации более активных катализаторов и их рационального использования, улучшения гидравлических режимов в аппаратах и т. п. В настоящее время есть оборудование, работающее при давлениях до 600 МПа и рабочей температуре до 1500° С.

В последнее время для интенсификации химико-технологических процессов разработаны аппараты и машины, действие которых основано на новых физических принципах - использовании низкотемпературной плазмы, мембран с избирательной способностью; созданы оборудование с применением ультразвуковых воздействий, аппаратура с использованием радиации, электрических и магнитных полей, использования солнечной и возобновляемой энергии.

В связи с созданием для химических производств укрупненных аппаратов повышенной единичной мощности особо важное значение приобретают вопросы интенсификации теплообмена. Отвод или подвод теплоты в значительном количестве, обеспечение и поддержание равномерного температурного поля во всех зонах реакционного пространства, наличие высоковязких реакционных сред и т. п. зависят от конструкции аппаратов, в частности от их теплообменных и перемешивающих устройств.

В последние годы за рубежом появились сообщения о работах ряда фирм над созданием конструкций аппаратов с различными вращающимися теплообменными устройствами, выполняющими одновременно и роль мешалок. Это позволяет интенсифицировать процесс теплообмена в результате повышения коэффициента теплоотдачи от реакционной среды к вращающейся теплообменной поверхности и увеличивает поверхности теплообмена в рабочем объеме аппарата [83-84].

Повышение надежности. Надежность - одно из необходимых условий бесперебойной и длительной работы аппаратов и машин; Прочность, жесткость, устойчивость, долговечность (срок службы) и герметичность определяют механическую надежность оборудования. В химических установках вопросы надежности тесно связаны со специфическими условиями работы оборудования - широким диапазоном температур и давлений, а также с агрессивностью рабочей среды.

Для современного химического оборудования повышение его надежности и долговечности имеет особое значение, так как его эксплуатация может быть связана с обработкой токсичных, взрыво- и пожароопасных сред и осуществляться под высоким давлением или в глубоком вакууме, при повышенных или низких температурах, больших скоростях.

Герметизация - одно из условий надежной работы химических аппаратов и машин. Особое значение имеет герметичность при работе с токсичными, взрыво- и пожароопасными веществами, так как утечка перерабатываемых жидкостей и газов через уплотнения в окружающую среду может привести к отравлениям, пожару, взрыву. Устранить утечки стало возможным благодаря применению герметической аппаратуры. Такая аппаратура находит все более широкое применение на различных химзаводах. Для проведения процессов с маловязкими, но высокотоксичными или взрывоопасными средами, а также для получения химически

высокочистых продуктов разработаны и изготовлены стальные герметичные реакторы с пульсационным перемешиванием.

Пульсационное (фонтанирующий, кипящий слой) перемешивание обладает важным преимуществом перед широко распространенными механическими мешалками, например якорными, так как позволяет обеспечить полную герметичность реактора при высокой интенсивности перемешивания.

Перемешивание сред в герметичных реакторах осуществляют струями реагентов, истекающими из сопел двух пульсационных камер, неподвижно закрепленных на крышке реактора. Всасывание и выброс реагентов из сопел пульскамер происходит за счет разрежения или избыточного давления, создаваемых генераторами низкочастотных колебаний - роторным двухкамерным пульсатором.

При монтаже пилотной установки для повышения надежности оборудования были использованы современные конструктивные элементы химических аппаратов и машин, новые конструкции уплотнений, компенсаторов, систем смазки, подогрева, охлаждения, загрузки продукта, дозирования, контроля и др.

Эргономика. Комплексная механизация и автоматизация, а также интенсификация технологических процессов существенно изменяют условия труда человека.

Это вызвало необходимость учитывать при проектировании, назначение оборудования и возможности человека, который будет обслуживать это оборудование, т.е. требования эргономики. Основные элементы эргономики - гигиенические, физиологические и эстетические требования к конструкции технологического оборудования. Качество аппаратов, машин, механизмов должно оцениваться не только их эффективностью; проектируемое оборудование не должно быть источником неблагоприятных гигиенических условий труда.

При обслуживании оборудования и управлении следует исключать выполнение операций в неудобной рабочей позе, применение слишком большого количества операций, слишком больших усилий, слишком резких движений суставов и др.

Внешний же вид, пропорции, окраска оборудования должны оказывать приятное эмоциональное воздействие на человека. Основные выводы и рекомендации по подбору оборудования и монтажу технологического оборудования производства ПАВ сводятся к следующему:

- монтируемое оборудование должно быть универсальным;
- при механических расчетах необходимо учитывать совместно действующие нагрузки и производить расчет на прочность аппарата при его эксплуатации в самых неблагоприятных условиях;
- тип аппарата нужно определять по химическому и агрегатному состоянию веществ, участвующих в процессах приготовления ПАВ(рН среды, температура, давление, тепловой эффект);
- необходима унификация оборудования;
- нужно использовать в аппаратах (с целью интенсификации химико-технологических процессов) прогрессивные методы перемешивания, нагрева , транспорта и др.;
- на открытых площадках лучше применять цельносваренные конструкции с минимальным количеством разъемов частей аппарата;
- время, затрачиваемое на производство ПАВ должно быть оптимальным по расходу электроэнергии, пара и воды, а также органических теплоносителей;
- материалы для изготовления химических аппаратов и машин нужно выбирать в соответствии со спецификой их эксплуатации и ГОСТа.

Введение в описание технологического процесса

Получение опытно-промышленной партии низкомолекулярного анионактивного поверхностно –активного вещества «НА» ПАВ из кубового остатка дистиллированных жирных кислот (КО ДЖК) хлопковых мыльных стоков, каустической соды и отработанного катализатора гидрогенизации ацетилена Шуртанского ГХК осуществлено на основании результатов синтеза « НА» ПАВ на лабораторной установке.

Удельный расход основного сырья , материалов определен на основании полученных результатов синтеза в лабораторных условиях и практических данных обработки технологического режима при приготовлении поверхностно-активного вещества.

При выпуске опытно-промышленных партий ПАВ на пилотной установке авторы руководствовались основными положениями разработанного технологического регламента, а именно.

- Характеристика изготавливаемой продукции
- Химическая схема производства
- Технологическая схема производства
- Спецификация основного технологического оборудования
- Характеристика сырья, материалов, полупродуктов
- Описание технологического процесса
- Материальный баланс на 1 тонну ПАВ
- Переработка и обезвреживание отходов производства
- Контроль производства и управление технологическим процессом
- Основные правила техники безопасности технологического процесса получения «НА» ПАВ
- Перечень наиболее опасных мест производства
- Перечень производственных инструкций

Характеристика изготавливаемой продукции

Низкомолекулярный анионный «НА» ПАВ – реагент применяемый в качестве пенообразователя и собирателя при флотационном обогащении рудного сырья (содержащего цветные и благородные металлы) синтезируется гидролизом КО ДЖК (госсиполовая смола) продуктом реакции взаимодействия гидроокиси натрия и отработанного катализатора гидрогенизации ацетилен Шуртанского газохимкомплекса.

По качественным показателям низкомолекулярный анионный – «НА» ПАВ должен соответствовать требованиям указанным в таблице 4.1 согласно разработанного временного технического условия.

Таблица 4.1

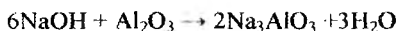
Наименование показателей	Характеристика и нормы
Внешний вид	Гранулы темно-коричневого цвета
Растворимость в воде	Водорастворим
pH 1% раствора, не менее	8-9
Массовая доля жирных кислот, в % не менее	15
Плотность 10% вод. раствора, г/см ³	1,01-1,03
Условная вязкость 10% вод. раствора по СПВ-5, сек, не менее	18
Водоотдача 10% вод. раствора по прибору ВМ-6, в см ³ /30мин, не более	10

«НА»ПАВ упаковывается в ПЭ мешки и транспортируется в железно-дорожных вагонах или автомашинами. Предприятие-изготовитель гарантирует соответствие качества ПАВ требованиям техусловий и сопровождает каждую партию продукции документом

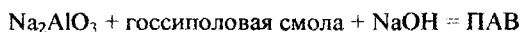
установленной формы, удостоверяющим его качество.

Химическая схема производства

Процесс приготовления «НА» ПАВ осуществляется в несколько стадий. Первоначально готовится омыляющая смесь, которая является продуктом реакции гидроокиси натрия с отходом (отработанный катализатор гидрогенизации ацетилена) Шуртанского газохимического комплекса (содержащего более 50% окиси алюминия)



Далее госсиполовая смола взаимодействует с омыляющей смесью и остатками гидроокиси натрия (омыляющая смесь состоит из продукта реакции алюмината натрия).



Ввиду сложности отображения структурных формул компонентов реакции, приводится только общая схема. Конечный продукт реакции гидролиза представляет собой гранулированное темно-коричневое вещество, которое хорошо растворяется в воде и обладает поверхностно-активными свойствами. 10% ный водный раствор разработанного ПАВ способен к пенообразованию с образованием устойчивой пены

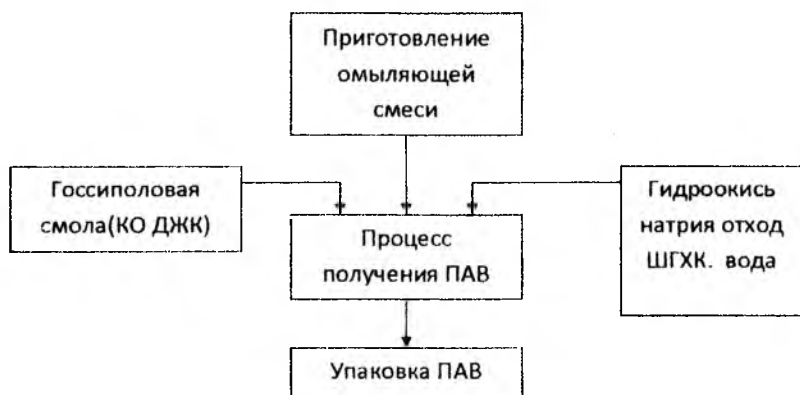


Рис.4.1. Химическая схема производства

Таблица 4.2

Спецификация основного технологического оборудования

Наименование	Кол- во ед	Материал раб части	Техническая характеристика	Регистрацион. Номер
Мерник для госсиполовой смолы	1	НСТ	Объем 4,68 м ³ Ø=1,98 м р=1,7м	2
Емкость для госсиполовой смолы	1	НСТ	Объем 40 м ³ Ø=4,2 м р=3 м	3
Емкость для раствора омыляющей смеси	1	НСТ	Объем 10 м ³ Ø=2,2 м р=3,16 м	4
Мерник для готовой омыляющей смеси	1	НСТ	Объем 4,68 м ³ Ø=1,98 м р=1,7 м	5
Двухшнековый смеситель	1	НСТ	I=5000 мм Ф=1500 мм Q=60 об/мин P=2 т/час	6
Скребковый транспортёр	1	Сталь резина	I=1500 мм а=400 мм	7
Центробежный насос для омыляющей смеси	1	НСТ	Q=11-22 м ³ /час H=17-21 м.в.ст.	8
Шестеренчатый насос для госсиполовой смолы	1	СТ-3	Q=18 м ³ /час H=27 м.в.ст. чис.об.=210 об/мин	9
Емкость для приготовления	1	НСТ	Объем 4 м ³ р=2 м	10

щелочи			$l=1 \text{ м}$ $a=2 \text{ м}$	
Цистерна для концентрированной щелочи	1	НСТ	Объем 5 м^3 $\Phi=2 \text{ м}$ $l=2,8 \text{ м}$	14
Центробежный насос для щелочи	1	НСТ	$Q=22 \text{ м}^3/\text{час}$ $H=21 \text{ м в ст.}$	11

Таблица 4.3

Характеристика сырья, материалов, полупродуктов

Наименование сырья, материалов	Обозначение действующего стандарта	Сорт или артикул	Показатели обязательные для проверки	Примечание
Госсиполовая смола	ОСТ 18-114-73	-	1. Внешний вид и цвет 2. Кислотное число в мг КОН (60-80)	
Гидроокись натрия	ГОСТ 2263-79	-	Плотность раствора 1,28-1,306 г/см ³	
Оработанный катализатор гидрогенизации ацетилена отход Шуртанского ГХК	ТУ 48-36/25-08-87	-	Содержание окиси алюминия более 50%	
Мешки полиэтиленовые для химических продуктов	ГОСТ 17811-78			

Описание технологического процесса

Госсиполовая смола (кубовый остаток процесса дистилляции жирных карбоновых кислот хлопкового соапстока) с масложиркомбината привозится в 200л бочках на автомаш инах . Затем эта госсиполовая смола из металлической бочки или цистерны сливается самотеком в специальную емкость для гудрона (поз. 1). Емкость для госсиполовой смолы снабжена змеевиком , по которому циркулирует острый или глухой пар с парового котла (парогенератора) для обогрева и поддержания необходимой для технологического процесса температуры (в пределах 60-70° С) внутри емкости . Шестеренчатым насосом (поз. 8), который предназначен для перекачки вязких и густых маслообразных продуктов, госсиполовая смола подается в напорный мерник (поз. 2), который также снабжен паровым змеевиком для обогрева . Жидкая каустическая сода (гидроокись натрия) поступает в железнодорожных цистернах, из которых перекачивается в специальные емкости для щелочи (поз. 7).

При отсутствии поставки жидкой каустической соды готовится раствор щелочи из твердой кристаллической (гранулированной) гидроокиси натрия в отдельной емкости, который затем насосом перекачивается в емкость для приготовления омыляющей смеси (поз. 4).

В специальной емкости из нержавеющей стали (поз. 4) готовится омыляющая смесь.

Концентрация каустической соды (как готовой жидкой, так и приготовленной из твердой, гранулированной гидроокиси натрия) предварительно доводится до расчетной величины.

В раствор каустической соды подается порошок кообразный отработанный катализатор Шурганского газохимического комплекса (ГХК), в определенном соотношении от раствора каустической соды.

Подача порош кообразного отхода Шуртанского ГХК осуществляется через верхний люк емкости (поз. 4). Дроблять порошок отработанного катализатора необходимо малыми порциями во избежании бурного вспенивания реакционной массы

Приготовленная таким образом омыляющая смесь из емкости (4) центробежным насосом (поз. 5) перекачивается в напорный мерник готовой омыляющей смеси (поз. 6).

Одновременно в реактор смеситель (поз. 3) из напорного мерника (поз. 2) самотеком сливается нагретая до температуры 80-90град С госсиполовая смола (КО ДЖ К) со скоростью 800кг/час.

Сливание госсиполовой смолы происходит равномерно при включенной мешалке смесителя. С началом слива- закачки госсиполовой смолы осуществляется одновременное разбрызгивание поступающей из напорного мерника (поз. 6) приготовленной омыляющей смеси в количестве 400 кг/час. Разбрызгивание омыляющей смеси осуществляется над лопастями одновального смесителя (поз. 3). В смесителе в течении 20-30 мин. происходит интенсивное перемешивание реакционной массы в процессе реакции омыления.

Готовность синтезированного ПАВ определяют визуально по его гомогенности и степени растворения в воде, а также в специализированной лаборатории, по основным физико-химическим параметрам

Полученный продукт – ПАВ «НА», из смесителя высыпается на площадку для остывания (твердения из пластичного состояния) и естественной сушки на открытой площади. Далее осуществляется расфасовка ПАВ в полиэтиленовые мешки

«НА» ПАВ упаковывается в полиэтиленовые мешки весом не более 50кг и транспортируется в железнодорожных вагонах, полувагонах и автомашинах.

Предприятие-изготовитель гарантирует соответствие качества вырабатываемого реагента «НА» ПАВ требованиям технических условий и сопровождает каждую партию продукции документом установленной формы, удостоверяющим его качество.

В документе указывается:

- наименование организации, в систему которой входит предприятие-изготовитель;
- наименование предприятия-изготовителя и его местонахождение;
- наименование продукции;
- качественные показатели;
- номер технических условий;
- номер партии и дата отгрузки;
- масса нетто;
- токсичность;
- меры безопасности при транспортировке.

В конце указывается гарантийный срок хранения готового продукта (в месяцах).

т

Таблица 4.4.

Нормы расхода сырья материалов на производство 1 тонны «НА»ПАВ

Наименование сырья и материалов № НТД	Единица измерения	Нормы расхода
1. Госсиполовая смола ОСТ 18-114-73	кг	530,9
2. Техническая вода ТУ-59-98-76	л	286,1
3. Каустическая сода (гидроокись натрия)-щелочной агент используемый для омыления госсиполовой смолы, ГОСТ 2263-79	кг	117,5
4. Отработанный катализатор гидрогенизации ацетилена Шуртанского ГХК ТУ-48-36/25-08-87	кг	65,5
5. Мешки полиэтиленовые для химических продуктов ГОСТ 17811-78	шт.	30

Таблица 4.5

Материальный баланс на 1 тонну «НА» ПАВ

Наименование операции технологической схемы	Поступило на обработку		Получено после обработки			
	Наименование сырья, растворов, солей, воды и т.п.	Расход сухих веществ, кг	Расход раствора, кг	Наименование продуктов, полученных из т.д. и их растворов	Расход сухих веществ, кг	Расход раствора, кг
1	2	3	4	5	6	7
Приготовление омыляющей смеси	1. Гидроксид натрия	117,5	-	Омыляющая смесь	-	469,1
	2. Отход Шуртан ГХК	65,5	286,1			
	3 Вода	-	-			
Приготовление «НА» ПАВ	1. Госсиполовая смола	530,9	469,1	«НА» ПАВ	1000	-
	2. Омыляющая смесь	-				

Примечание:

Переработка и обезвреживание отходов производства

Производство безотходное, вредных выбросов и сточных вод при получении реагента - НЕТ.

Таблица 4.6

Контроль производства и управление технологическим процессом
Перечень важнейших контрольных точек производства

Наименование стадий, измерения параметров или отбора проб	Наименование объекта контроля	Контролируемый параметр	Регламентируе- мый норматив (размерность)	Методы и средства контроля	Ответственный за контроль
1	2	3	4	5	6
1. Закачка гидроокиси натрия	Гидроокись натрия	Массовая доля NaOH для РХ-1 для ТХ для кр каустика (отход)	45,5% 96,0% 75,0%	Титриметрический каждую партию	ОТК
2. Закачка госсиниловой смолы	Госсиниловая смола	Содержание жир. Кислот	50-90 мг КОН	Титриметрический каждую партию	Лаборант ОТК
3. Подача отхода ШТХ	Порошкообразный отработанный катализатор гидрогенизации ацетилен	Содержание Al_2O_3	Не менее 50%	Аналитический	ОТК
4. Подача наполнителя		Внешний вид	Сыпучесть	Визуально	ОТК

5. Приготовление разбавленного раствора щелочи (пос. 10)	Гидроксид натрия	Плотность	Не менее 1,28 г/см ³	Ареометром визуально	Аппаратчик, лаборант
6. Приготовление разбавленного раствора щелочи (пос. 4) с отходом Шуртанского ГХК	1. Гидроксид натрия 2. Отход	1. Плотность 2. Замер объема и количество NaOH количество отхода	1.28-1,3 г/см ³ не более 7 м ³ 4,2% от ж.-в. раст-ра щелочи	Рейкой и расчетом Взвешиванием	Аппаратчик, лаборант Аппаратчик, лаборант
7. Процесс омыления госуполовой смолы смесителем	1. Омыляющая смесь 2. Госиспользуемая смола	Кол-во подачи в час Кол-во подачи в час Кол-во подачи в час	400 кг/ч 800 кг/ч 800 кг/ч	По мернику визуально Визуально По мернику	Аппаратчик омыления Аппаратчик омыления
8. Готовый продукт «НА» ПАВ	«НА» ПАВ	1. Внешний вид 2 pH 3 Все показатели согласно ТУ	Алгометры разл. размеров не влияющие друг к другу Не менее 8	Визуально По индикаторной бумаге	Аппаратчик омыления Лаборант ОТК

До начала работы каждый рабочий опытной установки должен подготовить свое рабочее место, правильно и удобно расположить необходимый материал, инструмент и вспомогательные приспособления, проверить безопасность хранения обтирочных материалов. После этого следует очистить оборудования от пыли и грязи, проверить наличие смазки на всех трущихся частях оборудования.

Все оборудование должно быть в исправном состоянии и отрегулировано. Пуск оборудования разрешается только после проверки его исправности. Сначала оборудование пускают вхолостую. Перед этим нужно обязательно с машины удалить все посторонние предметы (инструменты, болты, гайки).

Не разрешается производить на ходу ремонт, смазку и чистку.

Не разрешается загромождать проходы и рабочие места, материалами и посторонними предметами.

Рабочие места и проходы должны быть хорошо освещены

Нельзя садиться и опираться на ограждения и на агрегаты, не только во время хода, но и во время остановок.

При эксплуатации электрооборудования должна быть обеспечена полная изоляция сети. Все механизмы, электродвигатели и пусковые устройства должны быть заземлены.

Пусковые устройства должны быть закрыты, а электродвигатели покрывают кожухами.

Электрические устройства разрешается ремонтировать только дежурным электромонтерам или специально уполномоченным на это лицам.

Включение и выключение электроприборов следует проводить рукой, не касаясь металлических частей оборудования. Запрещается

ремонтировать электроустройство, не выключив напряжение, на пусковых устройствах. Напряжение переносных ламп не должно быть выше 36 В, а особенно в сырых местах не выше 12 В.

Нельзя нагружать подъемные механизмы выше предельной грузоподъемности, пуск подъемных механизмов разрешается только после проверки исправности тормоза и подачи сигнала.

Запрещается оставлять подъемные механизмы с подвешенным грузом. При подъеме груза надо смотреть, чтобы под ним не было людей.

Запрещается перемещение людей на подъемных и транспортирующих устройствах.

К работе на подъемных механизмах допускаются только лица прошедшие специальное обучение и сдавшие экзамен.

Оборудование, которое может вызывать ожоги, должно быть изолировано.

При работе в закрытых емкостях и реакторах следует применять переносные лампы на электрошнурах с исправной изоляцией (напряжение не выше 36 В).

Электропогрузчики должны быть оборудованы звуковой сигнализацией. Тормозные приспособления должны быть в исправном состоянии: их необходимо ежемесячно проверять.

Электропогрузчики должны быть снабжены отражательным зеркалом, позволяющим просматривать пространство за спиной водителя.

Хождение по цехам и заводской территории разрешается только по установленным пешеходным маршрутам. Запрещается хождение по заводским железнодорожным путям, по дорогам с большим движением автотранспорта.

Запрещается сидеть под штабелями кирпича, материалов и др.

Площадка цеха должна содержаться в чистоте и в течение рабочего дня периодически очищается от мусора, бракованной продукции и т.п.

Во избежание правил и несчастных случаев к работе должны допускаться только лица, прошедшие инструктаж на рабочем месте.

При переводе с одной работы на другую обязательно необходимо проводить инструктаж.

На всех рабочих местах в цехе должны быть повешены таблицы, плакаты, инструкции по технике безопасности.

В цехе у механизмов не должны находиться лица, не имеющие отношения к работе на данном рабочем месте.

Специальные требования при работе со щелочью

а) Все фланцевые соединения трубопроводов не должны пропускать щелочь.

б) Места слива должны быть ограждены.

в) Во всех случаях работы со щелочью необходимо применять защитные средства: сапоги резиновые, перчатки резиновые, передник резиновый, очки защитные, костюм из грубой хлопчато-бумажной ткани;

г) Вблизи от места работы со щелочью должны быть специальные раковины с подводом воды и набором нейтрализующих веществ. Рабочую одежду и инструмент, находившиеся в употреблении, по окончании работы со щелочью требуется отмыть во избежание возможных ожогов.

Меры по предупреждению появления источников загорания

а) Курение в производственных помещениях цеха омыления госсиполовой смолы не допускается. Для этой цели надо пользоваться специально отведенными местами, оборудованными урной с водой;

б) Хранение спецодежды, промасленных обтирочных материалов в производственных помещениях, а также сушка тряпок, спецодежды и других предметов на аппаратах и трубопроводах запрещается;

в) Неисправности электропроводки, которые могут вызвать искрение, короткое замыкание, нагревание электропроводки – должны

немедленно устраняться. Работы по ремонту электросети, электрооборудования и смену электроламп надлежит выполнять только электромонтерам, после снятия напряжения;

г) отогревание застывших линий с реагентом (КО ДЖК) следует производить паром.

Выключение установки производства «НА» ПАВ

Установка должна быть остановлена, если:

- прекращена подача электроэнергии;
- произошло короткое замыкание проводов в пусковых приборах, в распределительных шкафах электродвигателя;
- в цех прекращена подача пара;
- разлита госсиполовая смола;
- наступило аварийное состояние цеха.

Аварийное состояние цеха и противопожарное мероприятие

а) Аварийное состояние в цехе может наступить:

- при очаговом воспламенении, обрабатываемых или применяемых веществ;
- при загорании электропроводки и т.п.;
- при утечке каустической соды, госсиполовой смолы.

б) Для ликвидации аварийного состояния необходимо:

- обесточить привод аппарата, и с помощью вентилях, кранов или задвижек отключить поврежденный аппарат или участок трубопровода,
- принять меры к устранению течи из аппарата или трубопровода и убрать разлитое вещество путем засыпки места разлива песком с последующим немедленным удалением последнего за пределы цеха.

в) Для ликвидации загорания в цехе необходимо:

- включить систему пожаротушения и подать сигнал пожарной тревоги, обесточить все силовые установки, в том числе и вентиляционные;

- подать химическую пену в места загорания, а также применить подручные средства огнетушения – огнетушители;

- водоциркуляцию не прекращать;

Для снижения температуры аппаратов и защиты соседних помещений от огня необходимо применять воду.

Таблица 4.7

Перечень наиболее опасных мест производства

Наименование мест особой опасности (помещений, оборудования, установок, трубопроводов и т.п.)	Что опасно	Важнейшие меры предосторожности
Приготовление 25-28% раствора щелочи	Выделение большого количества тепла	Растворять NaOH в воде равномерно порциями

При производстве ПАВ на опытно-промышленной установке необходимо иметь следующий перечень производственных инструкций:

Перечень должностных инструкций по цеху производства «НА» ПАВ.

1. Должностная инструкция для начальника установки.
2. Должностная инструкция для инженера-технолога цеха.
3. Должностная инструкция для лаборанта цеха.
4. Должностная инструкция для аппаратчика по производству ПАВ

Перечень инструкций по технике безопасности (Т/Б).

1. Т/Б для аппаратчиков получения бурового реагента ПАВ.
2. Т/Б для упаковщика.
3. Т/Б для электросварщика.
4. Т/Б для слесарей-ремонтников.
5. Т/Б для лаборанта.

4.3. Коллоидно-химические исследования опытной партии анионного поверхностно-активного вещества

4.3.1 Исследование поверхностной -активности

Все поверхностно-активные вещества в соответствии с их состоянием в водных растворах делятся на две большие группы.

С непрерывным, хотя и достаточно резким переходом между ними: полукolloидные поверхностно-активные вещества, обладающие моющими средствами (МПАВ) – обычные мыла или мылоподобные синтетические вещества, анионные, катионные или неионогенные и поверхностно- активные вещества, образующие в воде истинные растворы молекулярные или ионные.

Таковы, например, спирты, растворимые жирные кислоты и амины. Поверхностно активные вещества этих двух групп различаются величиной гидрофильно-липофильного баланса (ГЛБ), МПАВ – это полноценные поверхностно-активные вещества, которые обладают достаточно высокой поверхностной активностью, т.е. моющими. Поверхностно-активные вещества могут быть только высокие гомологи, имеющие значительную длину углеводородного радикала (цепи).

Вместе с тем, необходимо, чтобы полярность гидрофильной части молекулы или иона поверхностно-активные вещества была ярко выражена. Именно она определяет растворимость поверхностно-активные вещества в воде.

В процессе гидролиза КО ДЖК водным раствором гидроксида натрия были получены поверхностно-активные вещества в виде щелочных солей жирных кислот средней молекулярной массы 582-700.

Синтезированные поверхностно-активные вещества являются хорошей основой для получения прямых эмульсий типа масло-вода.

При изучении основных физико-химических свойств полученных поверхностно-активных веществ первоначально был установлен анионно-активный характер омыленной КО ДЖК как пастообразной, так и

гранулированной и порошкообразной. Определение производили по общепринятой методике с помощью метиленового голубого.

Водные растворы синтезированных поверхностно-активных веществ на основе КО ДЖК характеризуются щелочной реакцией.

С ростом концентрации, значения рН водных растворов поверхностно-активные вещества возрастают.

Как видно из рисунка 4.3 изотерма поверхностного натяжения, полученных из (КО ДЖК) поверхностно-активных веществ приближается к изотерме анионоактивного поверхностно активного вещества – сульфанола, с которым производилось сравнение.

При малых концентрациях поверхностно-активного вещества поверхностное натяжение высокое, с ростом концентрации оно снижается, и начиная с определенной концентрации остается неизменным.

Указанная выше концентрация, при которой осуществлялся переход гомогенного раствора с молекулярной степенью дисперсности к гетерогенной системе, частицы которой представляют агрегаты (мицеллы), как известно, называются критической концентрацией мисцеллообразования (ККМ).

Обычно критическая концентрация мисцеллообразования определяется как концентрация, при которой возникает большое число мицелл, находящихся в термодинамическом равновесии с молекулами.

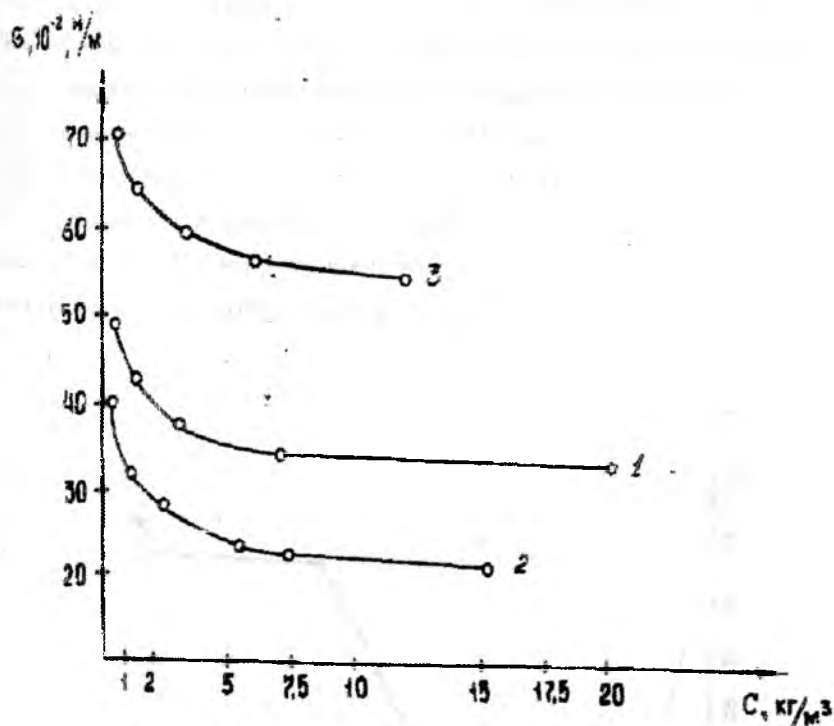


Рисунок 4.3. Изотермы поверхностного натяжения в зависимости от концентрации водных растворов ПАВ на основе КО ДЖК (1), сульфанола (2), сульфит-дрожевой барды (3) – СДБ

Резкий переход свойств ПАВ обусловлен кооперативностью процесса самоассоциации, когда агрегаты молекул делаются значительно устойчивее других образований в растворе, например молекул. Мицеллы могут рассматриваться как мономолекулярные слои, замкнутые сами по себе, находящиеся в динамическом равновесии с адсорбционными слоями на поверхности раствора и одиночными растворенными молекулами ПАВ в объеме системы.

Как показывает обзор литературы, не существует единственного экспериментального значения ККМ, т.е. различные экспериментальные методы не дают точно совпадающих значений. ККМ для водных растворов синтезированных авторами ПАВ соответственно изотерме поверхностного натяжения равна 10 кг/м^3 . Изменение структуры водных растворов ПАВ наблюдалось также и по изменению зависимости удельной σ и эквивалентной λ электропроводности от концентрации (Рис. 4.4). Из рис. 4.4 видно, что точка излома по данной характеристике также находится на кривой концентрации ККМ.

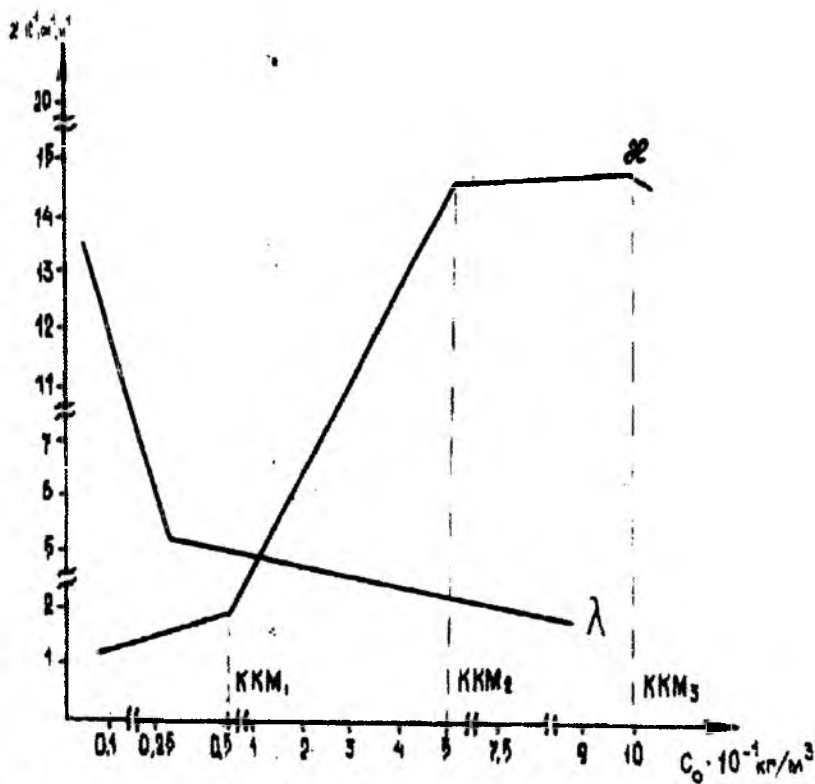


Рис. 4.4. Определение ККМ водных растворов ПАВ из КО ДЖК по изменению удельной и эквивалентной электропроводности раствора

На кривой зависимости удельной электропроводности от концентрации ПАВ отчетливо видны точки излома при низких и высоких концентрациях $ККМ_1$, $ККМ_2$, $ККМ_3$ (Рис. 4.4).

Точка $ККМ_1$ соответствует началу мицеллообразования, а $ККМ_2$ и $ККМ_3$ - завершению процесса. Следовательно, состояние водных растворов синтезированных ПАВ можно разделить на предмицеллярное (ниже $ККМ_1$) и мицеллярное (с 10 кг/м^3), с определённым числом агрегации, между которыми существует равновесие. Кроме того, наличие различных $ККМ$ может свидетельствовать о наличии различных форм мицелл в растворе – от сферических эллипсоидальных, до пластинчатых.

Важным коллоидно-химическим свойством ПАВ является эмульгирующая способность. Для определения эмульгирующей способности образцов готовили прямые 20% -ные эмульсии КО ДЖК – бензол, при этом концентрация ПАВ изменялась в пределах от 0,1 до 10 кг/м^3 . Устойчивость этих эмульсий находили по времени выделения половины углеводородной фазы, после интенсивного встряхивания в течение 30 секунд. Как видно из рис. 4.5, приготовленная эмульсия обладает высокой устойчивостью. Данные по изучению устойчивости эмульсий позволяют сделать вывод о том, что КО ДЖК является эффективным эмульгатором, способным стабилизировать эмульсии типа масло в воде (м/в).

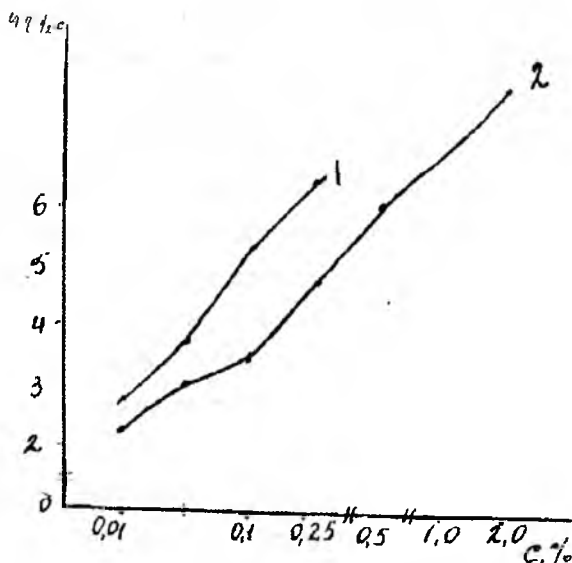


Рис. 4.5 Зависимость времени полураспада эмульсий водный раствор ПАВ-1 из КО ДЖК – бензол (1), водный раствор ПАВ-2 из КО ДЖК – бензол (2) от концентрации ПАВ

На основе проведенных исследований выявлен класс ПАВ, к которому относится синтезированный эмульгатор.

Исследованием электрохимических и поверхностно-активных свойств водных растворов омыленного КО ДЖК установлена критическая концентрация мицеллообразования, свидетельствующая об эффективности синтезированного реагента ПАВ. Дешевое исходное сырьё (КО ДЖК – отход производства хлопкового масла) позволяет рекомендовать омыленный КО ДЖК в качестве заменителя дорогостоящих и дефицитных ПАВ. Рекомендую синтезированный ПАВ в процесс обогащения руд, авторы тем самым способствуют расширению ассортимента существующих ПАВ.

Авторами были проведены исследования поверхностно-активных свойств водных растворов омыленного гидрооксидом натрия КО ДЖК на границе вода-воздух.

Как видно из результатов исследования, приведенных на рис 4 6 для индивидуального ПАВ КО ДЖК поверхностное натяжение сначала снижается, затем остается постоянным при дальнейшем увеличении концентрации. Это связано с тем, что концентрация молекулярно или ионорастворенного ПАВ в насыщенном адсорбционном слое остается далее постоянной, а весь избыток вводимого в раствор вещества идет на увеличение числа мицелл – частиц, образующейся новой коллоидной фазы, находящихся в равновесии с истинным раствором.

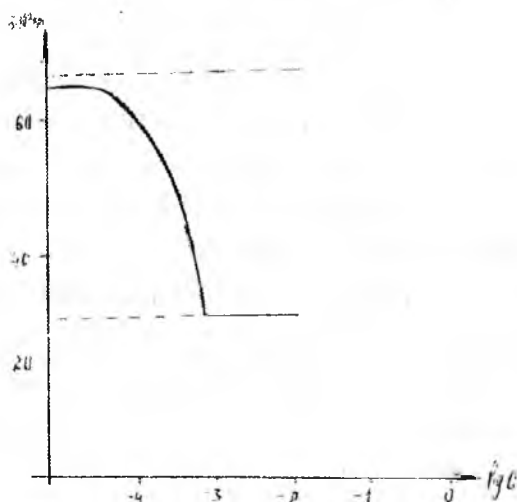


Рис. 4.6. Изотерма $\sigma/\lg C$ водных растворов ПАВ из КО ДЖК на границе раствор – воздух

В достаточно общем и практически наиболее важном случае водного раствора анионного ПАВ КО ДЖК на границе с любыми фазами – воздухом (паром), маслом (неполярной углеводородной жидкостью) или твердым телом молекулы или ионы ПАВ всегда ориентируются соответственно своему составу – ассиметрично расположенной полярной

группы и углеводородного остатка (алкильного или алкил - арильного радикала).

Носителем поверхностной активности на границе с неполярной – газом или маслом служит гидрофобная (неполярная) часть молекулы КО ДЖК, выталкиваемая из водной среды; гидрофильная же (полярная) группа определяет обратную тенденцию – растворимость в воде. Уже при очень малых концентрациях ПАВ в водном растворе на поверхности воды образуется мономолекулярный адсорбционный слой с горизонтальной ориентацией (полярные группы остаются в воде, углеводородные цепи лежат на поверхности).

По мере насыщения адсорбционного слоя молекулы ПАВ все в большей степени ориентируются углеводородными цепями нормально к поверхности (нормальная ориентация). Эти адсорбционные слои находятся в равновесии с мицеллами. В склонности ПАВ к образованию мицелл в растворе существенную роль играет способность полярных групп экранировать углеводородное ядро от контакта с водой. Такими группами с сильной гидратируемостью и экранирующей способностью являются: COO^- , OSO_3^- , NH^+ и др. В исследуемых авторами ПАВ присутствие таких групп обуславливает мицеллообразующие свойства.

В области концентрации выше ККМ мицеллы анионоактивного ПАВ всегда ассиметричны, хотя и сохраняют в определённой степени сфероидальную форму. Они равномерно покрыты с поверхности гидратированными полярными группами. Это означает, что мицеллы вполне стабилизированы. Их межфазные натяжения – удельная свободная поверхностная энергия на границе с окружающей дисперсной средой очень мала. По теории академика П.А. Ребиндера, она не превышает некоторой критической величины $\sigma_{\text{крит.}}$:

$$\sigma_{\text{мицел.}} \leq \sigma_{\text{крит.}}$$

Поэтому мицеллы не могут взаимодействовать друг с другом, образуя анизометрические цепочки или пространственные сетки. Это легко

обнаруживается реологическими исследованиями. вязкость таких коллоидных систем в широком интервале не слишком больших градиентов скорости остается постоянной (ньютоновской)

4.3.2. Исследование процесса пенообразования

Авторами были исследованы водные раствора ПАВ на основе КО ДЖК на предмет их пенообразования.

Обзор литературы по данному вопросу показывает, что натриевые соли жирных карбоновых кислот склонны к пенообразованию, так как жирные кислоты, содержащиеся в КО ДЖК, в результате химической реакции гидролиза с гидрооксидом натрия также переведены в омыленное состояние, то синтезированные ПАВ также должны быть склонны к пенообразованию. Выяснению влияния строения молекул различных ПАВ на пенообразующую способность растворов посвящено значительное количество работ.

У растворов натриевых солей жирных кислот нормального строения пенообразующая способность повышается с увеличением длины цепи углеводородного радикала. Наибольшей пенообразующей способностью в ряду солей насыщенных жирных кислот обладают водные растворы солей миристиновой кислоты с концентрацией 0,5 г/л. Растворы натриевой соли каприновой кислоты не пенятся при концентрации до 1,7 г/л, а растворы солей лауриновой кислоты при этой концентрации дают небольшой объем пены. Растворы стеарата натрия пенятся еще хуже. Наибольшую пенообразующую способность в ряду солей насыщенных жирных кислот имеют растворы олеата натрия. Пенообразующая способность линолеата значительно меньше, а растворы лицинолеата натрия вспениваются еще слабее.

Возрастание пенообразующей способности ПАВ на основе КО ДЖК также зависит от длины цепи жирной кислоты, содержащейся в ней.

Как показали исследования, по характеру образования пены синтезированное авторами ПАВ по пенообразующей способности близки к олеатам натрия. Для характеристики пенообразования синтезированных авторами ПАВ, были выделены по следующим основным свойствам:

- пенообразующая способность растворов (вспениваемость); это количества пены, выражаемое объемом пены (в мг) и высотой ее столба (мм), которая образуется из постоянного объема раствора при соблюдении определенных условий в течение определенного времени;

- кратность пены; она представляет собой отношение объема пены $Y_{\text{п}}$ к объему раствора $Y_{\text{ж}}$, пошедшего на ее образование;

где, $Y_{\text{г}}$ – объем газа в пене.

- стабильность (устойчивость) пены, т.е. время существования (жизни) элемента пены (отдельного пузырька, пленки) или определенного ее объема;

- дисперсность пены, которая может быть задана средним размером пузырька, распределением пузырьков по размерам или поверхностью раздела раствор – газ в единице объема пены.

Изучение пенообразования синтезированных авторами ПАВ показало, что рост пенообразующей способности полученных ПАВ связан с увеличением длины цепи углеводородного радикала жирных кислот, содержащихся в них, и зависит от поверхностной активности.

Поверхностная активность в свою очередь, увеличивается с удлинением алкильной цепи вследствие роста сил притяжения между гидрофобными частями молекул.

Однако, удлинение цепи свыше 14 атомов углерода вызывает преобладающее агрегирование молекул внутри раствора, препятствуя выходу их на поверхность раздела, что способствует увеличению поверхностного натяжения и уменьшению пенообразующей способности.

Наличие разветвления в углеводородной цепи приводит к повышению пенообразующей способности, но чрезмерная разветвленность ухудшает вспениваемость растворов.

Также было замечено, что пенообразующая способность ПАВ в определенной степени зависит от вида катиона. Так, если омылять КОДЖК попеременно гидрооксидом натрия и калия, то пенообразующая способность ПАВ, содержащих ионы калия выше, чем у ПАВ, полученных с применением натриевой щелочи. Эти результаты совпадают с результатами других авторов, которые проводили исследования с чистыми карбоновыми кислотами. Устойчивость пен объясняется наличием адсорбционных слоев ПАВ на поверхности пленок, обеспечивающих «отверждение» поверхностей по механизму эффекта Гиббса – Марангони, когда утончение пленки и приближение ее к разрыву сопровождается увеличением поверхностного натяжения, препятствующего разрыву пленки в каналах Гиббса – Плато. С увеличением концентрации ПАВ вспениваемость растворов сначала увеличивается до максимального значения, затем остается практически постоянной вплоть до предела растворимости данного ПАВ, или понижается. Подобная зависимость характерна для всех веществ, применяемых в моющих композициях.

Обычно изменение пенообразующей способности с ростом концентрации ПАВ связывают с мицеллообразованием, поскольку при достижении ККМ наблюдается максимальный объем пены.

Известно, что в области ККМ происходит завершение формирования адсорбционного слоя, который приобретает максимальную механическую прочность. При дальнейшем увеличении концентрации ПАВ в растворе (выше значения ККМ) скорость диффузии молекул в поверхностном слое уменьшается, чем и объясняется, по-видимому, некоторое снижение пенообразующей способности с ростом концентрации.

Пенообразование должно быть оптимальным, так как избыточное пенообразование не всегда желательно в технологическом процессе.

Для устранения пенообразования ПАВ на основе КО ДЖК можно применить механические, термические и физико – химические методы. Особый интерес вызывает физико - химический способ пеногашения.

По предложенному авторами способу дегазация растворов, содержащих ПАВ, осуществляется с применением активных пеногасителей: суспензии, порошкообразной резины и полиэтилена в дизельном топливе, кальциевых солей, нафтенных кислот, спиртовых масел, НЧК, альфанола-79, смеси синтетических высших жирных спиртов и др.

Наиболее эффективным пеногасителем является полиметилсилоксан (ПМС). ПМС – жидкости относятся к кремний-органическим полимерным соединениям и обладают рядом ценных свойств. Он термостоек, может применяться при рабочей температуре от 70 до 100⁰С, практически нелетуч, безвреден.

Следует отметить, что все перечисленные пеногасители не являются универсальными. Выбор эффективного пеногасителя производится в основном опытным путем.

Авторами исследовались антивспенивающие действия некоторых соединений. Были изучены пеногасящие свойства полиметилсилоксановой жидкости (ПМСЖ - 1000А), сивушных масел, суспензии резиновых крошек в дизельном топливе и парафина.

Опыты проводились на собранной авторами лабораторной установке (Рис. 4.7). Основным элементом прибора является стеклянный цилиндр (поз.1) с двумя верхними и нижними выкидами. Верхние выкиды служат для слива излишков пены, нижние - для промывки. Внутри цилиндра находится трубка (поз.2), через которую в цилиндр подается воздух из газового баллона (поз.3). В нижней части цилиндра имеются отверстия для заливки испытываемой жидкости.

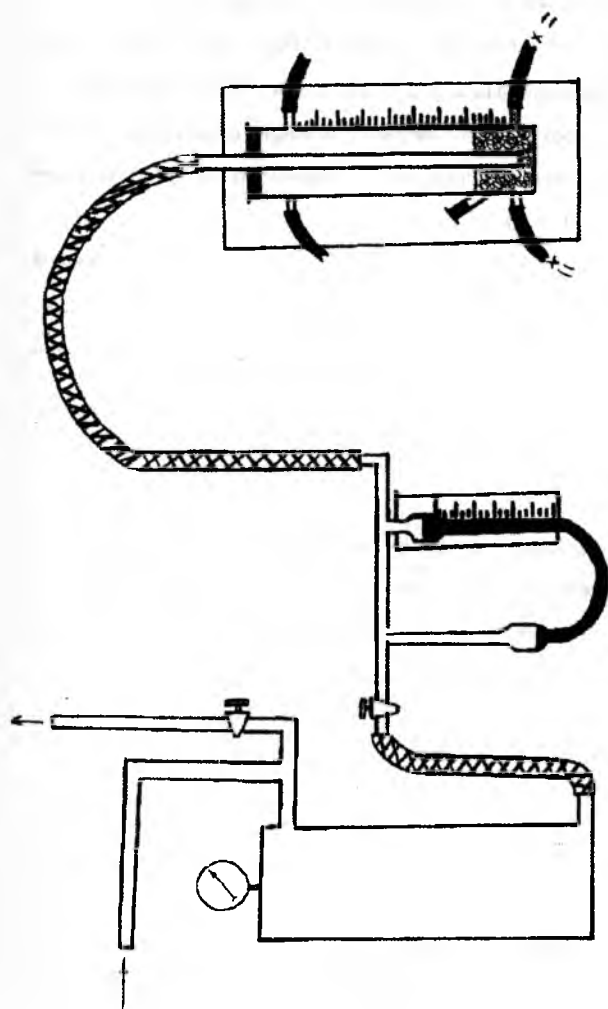


Рис 4.7. Установка для определения антиспенивающего действия пеногасителей

Опыты проводились следующим образом в цилиндр заливается 100 мл испытываемого раствора и через него в течение 10 мин пропускается воздух под давлением и фиксируется высота столба пены. Первоначально было исследовано изменение высоты столба пены 10% водного раствора КО ДЖК во времени, установлено, что интенсивность пенообразования с течением времени увеличивается (табл 4.8)

Таблица 4.8

Время (мин)	1	2	3	5	8	10
Высота столба пены (см)	15	22	37	50	60	перелив

Далее была определена зависимость высоты столба пены от концентрации ПАВ, приготовленной омыленной госсиполовой смолы. Из данных таблицы 4.9 видно, что уже при концентрации 5% высота столба пены равнялась 58 см (предел измерения прибора).

Таблица 4.9

ПАВ	1	3	5	10
Высота пены (см)	15	29	58	перелив

4.3.3 Исследование процесса адсорбции

Адсорбция представляет собой изменение концентрации вещества в поверхностном слое, на границе раздела фаз, отнесенная к единице площади поверхности.

Проблема поверхностных явлений ПАВ включает такие вопросы, как адгезия полимеров к твердым поверхностям, структура и свойства монослоя,

структурно-механические свойства граничных слоев ПАВ, находящихся в контакте с твердыми телами.

Однако все эти вопросы связаны с явлением адсорбции полимеров и ПАВ на твердых поверхностях. Адсорбция их на поверхности твердого тела определяется особенностью структуры граничного слоя, характером упаковки макромолекул в граничных слоях, а отсюда – молекулярной подвижностью цепей, их релаксационными и другими свойствами.

С термодинамической точки зрения адсорбция является самопроизвольным процессом выравнивания химических потенциалов веществ в объеме системы и на поверхности.

В межфазном (поверхностном) слое этот процесс происходит вследствие стремления к минимуму поверхностной энергии системы.

Для описания состава этих поверхностных слоев Гиббс в 1878 году впервые ввел понятие об удельной величине «Г», имеющей смысл избыточной концентрации, названной «адсорбцией» и связанной с удельной избыточной поверхностной энергией.

На основании термодинамических расчетов Гиббс предсказал замечательный результат адсорбции, подтвержденный позже и экспериментальным путем.

При этом доказано, что концентрации (как термодинамические величины интенсивности) адсорбирующегося вещества (например, ПАВ) не выравниваются, как в обычных самопроизвольных процессах, а наоборот расходятся в процессе адсорбции и при равновесии в поверхностном слое, вещества оказывается больше, чем в объеме.

При этом Гиббс не учитывал ни толщину поверхностного слоя, ни структуру поверхности раздела. В развитие теории адсорбции в 1915 году Ленгмюр предложил мономолекулярный механизм адсорбции ПАВ со строгой ориентацией дифильных молекул на границе раздела фаз ($\rightarrow$), эти представления до сих пор широко используются исследователями.

Авторами была изучена адсорбция опытной партии омыленной КО ДЖК (различной модификации) на кварце по изменению поверхностного натяжения до и после адсорбции. Результаты исследований приведены в табл. 4.10, а также рис. 4.8

Таблица 4.10

Зависимость адсорбции КО ДЖК - на кварце от концентрации «НА» ПАВ

Концентр ация ПАВ, С 10 ⁻⁴ кг/л	Поверхностное натяжение				Равновесная концентрация С 10 ⁻⁴ , кг/л	Адсорбция, Г 10 ⁻² , кг/кг
	До адсорбции		После адсорбции			
	Кол-во капель	МДж/м 2	Кол-во капель	МДж/м 2		
Вода	43	-	47,5	-	-	-
0,25	64,5	47,58	64,0	53,39	0,1	0,15
0,5	73,5	42,08	63,5	53,39	0,1	0,40
1,0	76,5	40,43	75,0	44,37	0,25	0,75
2,0	79,7	38,81	81,0	42,18	0,5	1,5
5,0	81,0	38,19	82,0	41,67	0,6	4,40
7,5	83,0	37,26	85,0	40,20	1,2	6,3
10,0	85,3	36,26	87,0	39,27	1,7	8,3
15,0	91,0	33,99	94,0	36,35	10,1	4,9

17,5	91,3	33,88	97,0	35,22	14,2	3,3
20,0	91,0	33,99	92,0	36,94	16,7	3,3

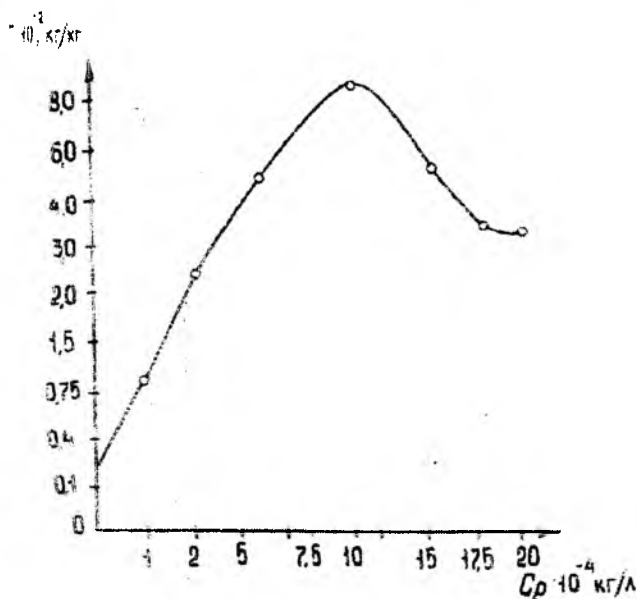


Рис. 4.8 Адсорбция «НА» ПАВ на кварце

Как видно из результатов исследований, приведенных в таблица 4.10 и на рис. 4.8, адсорбция КО ДЖК на кварце характеризуется неуклонным подъемом вплоть до достижения 10%-ной концентрации реагента, после чего кривая резко «падает» до $3,3 \times 10^{-2} \text{ кг/кг}$ при 17,5%-ной концентрации ПАВ и дальше система остается без изменений.

Такая изотерма адсорбции соответствует мономолекулярной изотерме адсорбции Ленгмюра, когда растворенное вещество адсорбируется не на всей поверхности твердого адсорбента, а лишь на её активных центрах. При

малых концентрациях (0,10% и 0,25%) на кварце адсорбируются ионы молекул, начиная с 0,5%-ной концентрации (область образования критической концентрации мицеллообразования) – адсорбируются мицеллы ПАВ.

Известно, что при адсорбции ПАВ с карбоксильными группами на силикагелях образуются водородные связи. Не исключается возможность взаимодействия кислотно-основного типа с частичным образованием поверхностно - активных соединений по механизму ионного обмена и электростатического притяжения ионов ПАВ. Интересно, что анионактивные ПАВ, т.е. отрицательно заряженные поверхностно-активные вещества адсорбируются на отрицательно заряженном кварце.

Авторы объясняют это явление различием между плотностями зарядов макромолекул ПАВ (носителей высоких отрицательных зарядов) и частиц кварца (носителей низких отрицательных зарядов). В данном случае возможно закрепление ПАВ за счет взаимодействия полярных (COO^-) групп молекул с катионами в кристаллической решетке минералов, при этом образуются поверхностные соединения типа нерастворимых солей. Падение адсорбции с увеличением концентрации ПАВ согласно Мителла и Фриса обуславливается разрушением поверхностных мицелл, адсорбированных на частицах минерала, при их столкновении с мицеллами, находящимися в объёмной фазе. Кроме того, падение адсорбции или отрицательная адсорбция свидетельствует об увеличении концентрации ПАВ в растворе (за счет мицеллообразования) по сравнению с поверхностным слоем.

Авторами были проведены исследования по определению поверхностного натяжения водных растворов анионного ПАВ на основе КО ДЖК в сравнении с сульфолом и ОП-10. Проведенные исследования показали, что водный раствор ПАВ из «НА» ПАВ уже при концентрации 0,1% снижает поверхностное натяжение в 2 раза (по отношению к воде). По

способности снижать поверхностное натяжение «НА» ПАВ превосходит ОП-10 и близок по полученным результатам к сульфанолю (таблица 4.11).

Таблица 4.11

Поверхностное натяжение водных растворов ПАВ

Концентрация %	Величина поверхностного натяжения водных растворов		
	«НА» ПАВ	Сульфанолю	ОП-10
0,01	60,7	61,2	50,9
0,05	42,1	42,6	41,6
0,10	38,0	38,6	41,0
0,25	36,2	36,9	36,1
0,5	35,9	36,2	35,6
1,0	34,8	35,1	35,5

Проведенные авторами исследования по изучению коллоидно-химических свойств ПАВ позволяют сделать вывод, что полученные, при гидролизе КО ДЖК гидроокисью натрия (в присутствии отработанного катализатора Шуртанского газохимического комплекса), препараты являются поверхностно-активными веществами полукolloидного типа.

Указанные выше разработанные авторами поверхностно-активные вещества способны к образованию истинных молекулярных растворов при низкой концентрации и коллоидных, термодинамически устойчивых мицеллярных растворов – при высоких концентрациях.

ГЛАВА 5. ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ

5.1. Влияния ПАВ на трение бурильного инструмента о горную породу

Изучение КО ДЖК показывает, что он содержит в своём составе свободные жирные кислоты в виде лактанов, соединения азота и фосфора. Как известно, эти соединения обладают высокими противоизносными, противозадирными, антиокислительными и антикоррозийными свойствами. Нерастворимость КО ДЖК в воде повышает её ценность как основы смазок для шарошечных алмазных долот, бурильного инструмента, работающих в среде промывочных жидкостей на водной основе.

Для определения эффективности «НА» ПАВ на основе КО ДЖК выбраны наиболее распространённые дисперсные системы буровых долотных смазок: масло индустриальное МС-20; вапор, цилиндровое-52 и нигрол.

Их основные физико-химические характеристики показывают, что по сравнению с указанными маслами «НА» ПАВ обладает наиболее высоким молекулярным весом, а также имеет достаточно высокую предельную температуру, при которой она используется.

При изучении триботехнических свойств смазочных материалов оценивались противоизносные и противозадирные свойства их по схеме «скольжения» на машине трения американской фирмы «Бароид».

Исследование заключалось в определении коэффициента трения и скорости изнашивания долотной стали 16ХНМЗА в среде изучаемых смазочных материалов при различных удельных нагрузках.

Определение зависимости скорости изнашивания стали от удельной нагрузки показало, что синтезированное ПАВ обладает более высокими противоизносными свойствами, чем масло цилиндровое-52, вапор, МС-20 и нигрол. Это может быть следствием как наличия в её составе полярных

групп, так и соединений, предрасположенных к химическому модифицированию, трибополимеризации.

Выполненные исследования также показали, что по антифрикционным свойствам масла и «НА» ПАВ на основе КО ДЖК существенно не отличаются. В табл. 5.1 приведены величины коэффициентов трения для изучаемых смазочных материалов.

Коэффициент трения ($K_{тр}$) теоретически определяется отношением силы трения к нагрузке W ($K_{тр} = F/W$), однако на практике эта зависимость отсутствует. После детального изучения микроскопической природы поверхностей и контактов между ними методом дифракции медленных электронов и автоэмиссионными методами оказалось, что даже очень гладкие на вид поверхности на молекулярном уровне являются неровными, имеют дефекты, ступеньки, сколы и даже борозды, оставляемые при скольжении одной поверхности по другой [48,49]. Неровности достигают высоты в сотни и тысячи ангстрем. Вследствие этого даже самые гладкие поверхности соприкасаются только по отдельным участкам, и при самых ничтожных нагрузках в этих точках развивается давление, достаточное для деформации, приводящей к появлению множества новых точек контакта, что сопровождается увеличением температуры и давления. По данным радиоавтографа, в местах контакта наблюдается сильное схватывание или сварка соприкасающихся поверхностей. Причём, в местах соединений адгезия очень сильна, что было показано в работах Б.В.Дерягина [55]. При действии смазки на трущихся поверхностях образуются адсорбционные мономолекулярные смазочные плёнки, ослабляющие силу взаимодействия трущихся частей. В результате наблюдается снижение коэффициента трения.

Аналогичная картина наблюдается и в исследуемых авторами системах с добавлением «НА» ПАВ и превоцелла. Оценивая в целом возможности использования «НА» ПАВ в качестве дисперсионной среды долотных смазок, следует иметь в виду вопросы совместимости её с

другими обязательными компонентами смазок, регулирующих их реологию, а также удерживаемость в опорах долот бурильного инструмента, улучшающих показатели триботехнических свойств и др. Научно-практический интерес представляет оценка возможности использования «НА» ПАВ в качестве смазочной добавки к буровым растворам

Таблица 5.1.

Сравнительная зависимость коэффициента трения от удельной нагрузки в среде различных смазочных материалов

Смазочный материал	Значение коэффициента трения при удельной нагрузке, МПа		
	20	60	95
Нигрол	0,97	0,068	0,054
Цилиндровое-52	0,089	0,058	0,048
Вапор	0,087	0,055	0,044
МС-20	0,085	0,053	0,045
«НА» ПАВ	0,07	0,051	0,055

Исследование влияния поверхностно-активных жидких сред на процесс бурения и трения бурильного инструмента, а также долота о породу имеет большое значение при определении сущности физико-химических явлений на контакте долота с породой забоя скважины. Для того, чтобы при проведении исследований в совокупном процессе трение - разрушение

породы преобладало трение, был взят образец твёрдой кварц- карбонатной породы.

Определение коэффициента трения при смачивании поверхности кварц-карбонатной породы 0,05, 0,1 и 0,3%-ными растворами превоцелла WOF-100, разработанного «НА» ПАВ и композиции превоцелла + «НА» ПАВ (при соотношении 1:1) исследованы при различных значениях нагрузки на образец. Полученные данные показывают, что превоцелл уменьшает коэффициент трения долот о породу в среднем в 1,2-12,7 раз, а «НА» ПАВ в 1,3-1,5 раз, композиция превоцелла и «НА» ПАВ – 1,4-1,6 раза по сравнению с водной средой.

В действии композиции на коэффициент трения получен определённый синергизм в области малых концентраций (0,05-0,1%), что хорошо согласуется с данными измерения поверхностного натяжения.

Проведенные исследования влияния растворов ПАВ на трение долота о горную породу выявили, что:

- растворы ПАВ значительно понижают коэффициент трения (Ктр);
- Ктр долота по горным породам зависит от твёрдости пород, с увеличением твёрдости Ктр, возрастает по линейному закону;
- измерение Ктр в различных средах при различных нагрузках выявили уменьшение Ктр при увеличении нагрузки. Для установления закономерности диапазон изменения нагрузок явно недостаточен. Концентрация растворов «НА» ПАВ при этом не изменится:

- влияние типа щёлочи на противоизносные характеристики растворов со смазывающими добавками;
- влияние щёлочей в диапазоне до критических концентраций;
- влияние качественного состава смазочных добавок на их стойкость по отношению к щёлочи.

В применяемых обычно буровых растворах наиболее распространены два типа щёлочи – гидроксид натрия и кальция, которые,

вступая в реакцию с жировыми продуктами или жиросодержащими отходами, могут образовывать соответственно их натриевые и кальциевые мыла.

Известно, что указанные вещества качественно различаются между собой по степени растворимости в водной среде. Так, в отличие от натриевых мыл (ПАВ), в зависимости от концентрации истинно или коллоидно-растворяющихся в водной среде, кальциевые мыла малорастворимые и характеризуются консистенцией более высокой, чем у исходных жировых продуктов. ПАВ типа натриевых мыл являются эффективными эмульгаторами углеводородной фазы в водных средах. С другой стороны, в соответствии с известными представлениями, натриевые мыла способствуют снижению поверхностной энергии твёрдых тел, а при определённых критических концентрациях этих веществ в водной среде происходит коллоидное растворение (солюбилизация) углеводородной фазы.

В целях определения влияния различных смазочных добавок (олеиновая кислота, СМАД-1, «НА» ПАВ) на противоизносные характеристики пульп горных пород были проведены серии испытаний. Щёлочность раствора фиксировали показателем концентрации водородных ионов (рН).

Как показывают результаты испытаний, изменение щёлочности в флотационном растворе в присутствии различных смазочных добавок может существенно снижаться или повышаться.

Так, в флотационном растворе с добавкой СМАД-1, смесь окисленного петролатума с нефтью в соотношении от 1:1 до 1:3, (где окислённый петролатум – это продукт окисления парафинов и церезинов, извлечённых из нефти) при рН равном 8,5 а также в растворе с добавкой «НА» ПАВ при рН, равном 9,6, отмечается увеличение предельного

давления разрушения смазочной плёнки при низкой и практически неизменной интенсивности изнашивания на приборе «Бароид».

С повышением pH раствора смазочная способность их резко ухудшается. Как следует из приведённых результатов, для различных смазочных добавок характерны разные степени стойкости при повышении щёлочности глинистых растворов.

Наиболее высокая стойкость к щелочи отмечается в растворах с добавкой «НА» ПАВ, однако при pH равном 10,5 эффективность их также резко ухудшается.

В соответствии с известными представлениями повышение смазочной способности глинистых растворов с добавкой типа СМАД-1 и «НА» ПАВ при относительно небольшой щелочности раствора может быть объяснено повышением их эмульгированности в растворах, а также пластифицирующей способностью в результате эффекта действия анионного ПАВ (натриевые мыла).

Таким образом, резкое ухудшение противозносных характеристик раствора со смазочными добавками при повышенном содержании в них щелочи объясняется коллоидным растворением и отделением их от трущихся поверхностей вследствие повышенной концентрации в растворах натриевых мыл.

ГЛАВА 6. ИССЛЕДОВАНИЕ ТОКСИКОЛОГИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ

Вторичные материалы и отходы производства масло-экстракционных заводов и масло-жировых комбинатов широко используются в ряде отраслей тяжелой и лёгкой промышленности.

В представленных материалах приведены результаты токсиколого-гигиенических исследований флотационного пенообразователя - реагента «НА» ПАВ, разработанного на основе кубового остатка дистилляции хлопкового соапстока в Учебно - научно - техническом комплексе «Инновационные технологии» ТашГТУ имени Абу Райхана Беруни.

- Название вещества: флотационный реагент «НА» ПАВ
- Область применения: при обогащении золотосодержащего рудного материала методом флотации в виде 10-50% водного раствора.
- Физико-химические свойства:
- Внешний вид – от мазеобразного до твердого;
- Цвет – темно-коричневый;
- Запах - хозяйственного мыла;
- Удельная масса - $1,01 \text{ г/м}^3$;
- Растворимость в воде – полная;
- Содержание жирных кислот в % - 25;
- Содержание свободной едкой щелочи в %, не менее - 0,3.

Способ получения основан на омылении кубового остатка жирных кислот хлопковых соапстоков водным раствором щёлочи с добавлением кальцинированной соды при температуре 70-80° С.

Исследования проводились согласно МУ «Иш жойи хавосида зарарли моддаларни тиббий стандартларини асослаш учун олиб бориладиган санитар текширишлар» 1998, о степени токсичности судили согласно ГОСТа 12.1.007-76 "Вредные вещества "Классификация и общие требования безопасности".

а) В условиях лабораторного эксперимента изучалась токсичность вещества при однократном внутрижелудочном введении лабораторным животным б/мышам, б/крысам, кроликам.

Были испытаны дозы от 1000 до 11000 мг/кг веса животных. Гибели животных не отмечено.

Средне-смертельные дозы не установлены в связи с отсутствием гибели животных при введении максимально вводимых доз.

Картина острого отравления при энтеральном воздействии характеризовалась кратковременным возбуждением, двигательной активностью с переходом к угнетению, животные становились вялыми, шерсть взъерошена, отказывались от пищи. При воздействии малых доз признаков интоксикации не наблюдалось.

Видовая и половая чувствительность к действию препарата не выражена.

б) Порог острого действия при однократном внутрижелудочном воздействии был установлен по наиболее чувствительному показателю СПП / Сумационно-пороговый показатель/ и равен 1200 мг/кг.

в) Изучение воздействия препарата при местно-раздражающем и кожно-резорбтивном действии на кожу и слизистые глаз проводилось согласно "Методических указаний по оценке воздействия вредных химических соединений на кожные покровы и обоснование предельно-допустимых уровней загрязнения кожи" /1980/. Эксперимент был проведен в 3 этапа.

На 1 этапе реагент «НА» ПАВ наносили однократно на участок, освобожденный от волосяного покрова и погружением хвостов животных б/крыс в исследуемый раствор. Время экспозиции 4 часа, время наблюдения после однократной аппликации - 2 недели.

При однократном нанесении вещества на неповрежденную кожу б/крыс и кроликов по степени выраженности раздражающих свойств - препарат не обладает раздражающим действием (Табл.6.1).

Оценка выраженности местного действия.

Вид действия	Баллы
Эритема кожи хвоста белых крыс после 4-х часовой экспозиции.	0
Отёк хвоста	0
Эритема кожи уха кроликов	0
Отек уха кролика	0
Эритема кожи б/крыс спины	0
Отёк кожи б/крыс	0
Максимальная сумма баллов	0
Класс раздражающего действия на кожу	0

На II этапе исследование кожно-резорбтивного действия были проведены опыты на б/крысах. Эксперимент проводился в течение 4-х недель (20 аппликаций). Учет реакции велся по гибели животных и развитию клинических признаков интоксикации.

Исследования показали отсутствие смертельного исхода, клинических признаков интоксикации и статистически достоверных изменений интегральных показателей (СНИП), морфологического состава крови, активности фермента каталаза.

На III этапе – исследования воздействия «НА» ПАВ на слизистые поверхности глаз.

При однократном нанесении вещества в нативном виде в конъюнктивальный мешок глаза кролика была выявлена небольшая гиперемия, блефароспазм, слезотечение, наблюдение в течении 3-4 часов.

6.1 Определение токсичности «НА» ПАВ при многократном внутрижелудочном и ингаляционном воздействии, а также выявление сенсibiliзирующего эффекта.

Оценка кумулятивного эффекта изучаемого вещества проводилась по методу субхронической токсичности (Лим А. с соавт., 1961) в течение 28 дней. Исходная доза вещества 1/10 от максимально-вводимой дозы в остром опыте, с последующим увеличением каждые 5 дней в 1,5 раза.

В качестве показателей, отражающих функциональное состояние организма экспериментальных животных, использовались: выживаемость животных в течение эксперимента, общее состояние и поведение, СНИП, морфологический состав крови, содержание Н-краски и активность фермента каталазы.

Анализ полученных данных даёт основание считать, что в ходе эксперимента гибели животных не наблюдалось, но имелись достоверные изменения некоторых показателей: динамика массы тела, СНИП, изменение содержания сульфгидрильных групп, изменение активности фермента каталазы. Все эти изменения носили обратимый характер.

Проведенные исследования позволили сделать заключение, что «НА» ПАВ обладает слабо выраженной функциональной кумуляцией.

Исследования по определению сенсibiliзирующего эффекта реагента «НА» ПАВ проводились согласно методических указаний "Санитарно-гигиенические исследования на животных при изучении аллергенности химических веществ". Первичную оценку проводили путем однократной внутрикожной сенсibilизации морских свинок.

Тестирование, проведенное после однократного введения 0,02 мл водного раствора исследуемого вещества, выявило достоверные изменения со

стороны клеточных реакций крови реакции специфического лизиса лейкоцитов – РСЛЛ, специфической агломерации лейкоцитов (РСАЛ).

Также проведен эксперимент по выявлению сенсибилизации при поступлении аллергена через кожу.

Визуальный осмотр кожи выявил некоторые признаки раздражения и воспалительной реакции. Результаты полученные в проведенных экспериментах позволили сделать вывод, что «НА» ПАВ обладает слабой сенсибилизацией.

При этом гибели мышей не наблюдалось, следовательно из препарата не выделяются в воздух вещества, в концентрациях, могущих вызвать гибель животных, кроме того, проведена динамическая затравка на опытных животных.

Для эксперимента препарат высушивался, размалывался и распылялся в ингаляционной камере.

При максимально-достижимой концентрации до 300 мг/м^3 гибели животных не было, признаки отравления отсутствовали. Порог острого ингаляционного воздействия установлен на уровне 480 мг/м^3 по наиболее чувствительны показателям (СНИП, SH-групп крови).

Основные меры профилактики

Система мероприятий по охране работающих включает в себя проведение предварительных медицинских осмотров в соответствии с приказом № 300 от 06.06.2000г.

Противопоказаниями к работе в условиях контакта с «НА» ПАВ являются: аллергические заболевания, хронический бронхит, хронические субатрофические изменения верхних дыхательных путей с склонностью к атрофии Озена- гиперпластический ларингит.

Периодические медицинские осмотры необходимо проводить один раз в 24 месяца. Все производственные помещения должны быть оборудованы

общеобменной приточно-вытяжной вентиляцией. Все работающие должны быть обеспечены специальной одеждой и средствами индивидуальной защиты.

В случае, если вещество попадет в глаза, необходимо промыть их сильной струей чистой водопроводной воды.

Таким образом на основе проведенных исследований можно сделать вывод, что флотационный реагент «НА» ПАВ на основе кубового остатка дистиллированных жирных кислот хлопковых мылстоков, предназначенный в качестве пенообразователя при обогащении золотосодержащих руд Зарафшанского золоторудного региона, по параметрам острой токсичности при внутрижелудочном и ингаляционном поступлении относится к малоопасным веществам (1У класс) согласно ГОСТ 12.1.007-76.

Местно-раздражающее и кожно-резорбтивное действие препарата не выявлено, оно лишь только вызывает слабое раздражение слизистой поверхности глаз.

Препарат обладает слабой функциональной кумуляцией и является слабым аллергеном. При ингаляции максимально достижимых концентраций реагента «НА» ПАВ гибели животных не установлено.

Порог острого внутрижелудочного воздействия -1200 мг/кг веса животного.

Расчетная рекомендуемая ПДК для воздуха рабочей зоны - 20 мг/м³.

На основании проведенных исследований делается вывод, что реагент «НА» ПАВ относится к химическим веществам IV класса опасности по ГОСТ 12.007-86

Заключение

1. Авторами показана принципиальная возможность использования кубовых остатков процесса дистилляции жирных кислот хлопковых соапстоков (отход масложиркомбината) и отработанного катализатора гидрогенизации ацетилена (отход ШГХК) для синтеза поверхностно активного вещества.

2. При проведении синтеза ПАВ на лабораторной установке подобраны оптимальные соотношения исходных компонентов (КО ДЖК и отработанный катализатор), их концентрация, температура, время начала и конца реакции.

3. Исследование поверхностно активные, адсорбционные и пенообразующие свойства синтезированного ПАВ. Выявлена зависимость поверхностного натяжения от концентрации ПАВ. Установлено, что растворимость нового ПАВ в воде зависит от кислотного числа КО ДЖК.

4. Установлено, что пенообразующая способность синтезированного ПАВ, стабильность, устойчивость и время жизни пены зависит от длины цепи углеводородного радикала КО ДЖК.

5. Предварительное исследование нового ПАВ НА в ЦЗЛ Алмалыкского ГМК показало, что он может успешно заменить (на 50%) импортный (покупаемый за валюту) пенообразователь Т-92, который используется при флотации руд цветных, благородных и драгоценных металлов на обогатительных фабриках.

Литература

1. Ребиндер П.А. Поверхностные явления в дисперсных системах. Физико химическая механика. Изб. труды.-М., Наука,-1979.с.384.
2. Ребиндер П.А., Шрейнер Л.А., Жигач К.Ф. В кн.: Понижители твердости в бурении. Изд-во АН,-М.,-1964.с.29.
3. Ребиндер П.А., Елифанов Г.И. Влияние поверхностно-активной среды на граничное трение и износ. Сб. Развитие теории трения и изнашивания. Изд-во АН,-М.,-1957.с.51-56.
4. Словарь по ПАВ, термины и определения. Изд-во Нац. Комитета по ПАВ.- М.,1984.,с 5-10.
5. Гершенович А.Н., Стефанович А.И. Получение и применение катионных поверхностно-активных веществ на основе алкилбензолов // Химическая промышленность.-1984.,с. 16-19.
6. Абрамзон А.А., Зайченко Л.П., Файнгольд С.И., Поверхностно-активные вещества. Изд-во «Химия», - Л., 1988., с. 200.
7. Шварц А., Перри Дж., Берч Дж. Поверхностно-активные вещества и моющие средства.-М., 1960., с. 123-130.
8. Фукс Г.И. В кн. Физико-химические основы применения поверхностно-активных веществ. Изд-во «Фан», - Т, 1977., 315 с.
9. Аронова Н.Н. Взаимосвязь поверхностных и объемных свойств растворов неионогенных ПАВ на основе жирных кислот и полиэтиленгликолей. Автореф. дисс. к.т.н.-Т., 1984., с.18.
10. Резников И.Г. Получение неионогенных и анионных поверхностно-активных веществ на основе оксиэтилированных вторичных спиртов // Сб. статей по производству синтетических моющих средств.-Шебекино.1993. Вып. VII, с. 238-245.
11. Фролов Ю.Г. Лабораторные работы и задачи по коллоидной химии – М.,» Химия», 1986., с. 11-51.

12. Ребиндер П.А. В кн. Физико-химия моющего действия ПАВ - М.,»Пищепромиздат», 1965., с.54.

13. Ахмедов У.К. Поверхностно-активные полиариламиноокислоты и полиалкилакрилаты: синтез, свойства, применение. Автореферат диссертации д.х.н.,-Т., 1988., с. 45.

14. А.с.№ 529179 . Способ получения ПАВ Ахмедов У.К. и др. Оpubл. Б.И., 1984., № 8

15. Ахмедов К.С. Низко и высокомолекулярные полифункциональные поверхностно-активные вещества для регулирования свойств дисперсных систем // Сб. «Физико-химические основы применения поверхностно-активных веществ», Фан-Т.,1977. с. 21-33.

16. Ахмедов К.С. Новые водорастворимые полиэлектролиты, поверхностно-активные вещества и их значение в регулировании коллоидно-химических свойств дисперсных систем.// Узб.хим.ж.,-Т.,1972, №6.

17. Аминов С.Н., Ахмедов К.С. Поверхностно-активные вещества.- Т.Изд-во»Узбекистон»,1972ю, 96 с.

18. Хамраев С.С. Коллоидно-химические основы применения ПАВ для регулирования свойств дисперсий природных материалов. Дисс. док. хим. наук.- Т, 1981., с. 456.

19. Хамраев С.С. Влияние природы поверхностно-активных веществ на устойчивость и структурообразование в суспензиях порошков минералов. Сб. «Физико-химические основы применения поверхностно-активных веществ», -Т, «Фан», 1977., с. 257-260.

20. Руководство по технологии получения и переработки растительных масел и жиров. Т.5- Л.: ВНИИЖ, 1981,с. 286.

21. Руководство по технологии получения и переработки растительных масел и жиров. Т.5- Л.: ВНИИЖ, 1980, с. 320.

22. Руководство по технологии получения и переработки растительных масел и жиров. Т.5- Л.: ВНИИЖ, 1979, с. 395.
23. Кадыров А.А., Ахмедов К.С. Поверхностно-активные вещества из масложировых отходов, получение, свойства, применение.//ДАН РУз, 1999., №3. с.29-30.
24. Кадыров А.А. Совершенствование рецептуры бурового раствора на основе масложирового гудрона (СГ) и водорастворимых полиэлектролитов для проводки скважин в осложненных условиях Кызылкумской ГРЭ. Рукописный отчет ТашПИ им. А.Р.Беруни Тема 111/88.-Т., 1990.,190с.
25. Мусаев К.М. , Кадыров А.А. Технологический регламент на производство реагента ОВГС для промысловых растворов.-Т.,УзНИТИ 1975., с. 34.
26. Мирзаев А.М., Кадыров А.А., Ишбеков И.Д. Технология получения гранулированного ПАВ. Сб. науч. Трудов «УзНИПинефтегаз»,» Фан»,-Т., 2000.,с.87.
27. Кадыров А.А., Ишбеков И.Д. ,Миркомиллов Т.М. Технология получения и применения ПАВ из отходов промышленности. Материалы Международного экологического симпозиума «Перспективные и информационные технологии и проблемы управления рисками на пороге нового тысячелетия»- С-Петербург, 2000., с. 45.
28. Кадыров А.А., Ишбеков И.Д., Ахмедов К.С. Технология получения эмульсионно-полимерных растворов из отходов производства. Тезисы докладов НПК ТХТИ, -Т.,2000.,с. 42.
29. Кадыров А.А.,Шарипов Х.Т.,Махмудов А.С.Разработка технологии получения и применения ПАВ из госсиполовой смолы//Вестник Всероссийского НИИ жиров,- СПб, N2, 2010.,с.46.
30. Фатхуллаев Э., Джалилов А.Т., Минскер К.С. , Марьин. А.П., Комплексное использование вторичных продуктов переработки

хлопчатника при получении полимерных материалов. Изд-во «Фан», -Т. 1988., с. 85.

31. Аминов С.Н. Роль гидрофобных взаимодействий в регулировании коллоидно-химических свойств растворов ПАВ в присутствии гидротропных соединений. Сб. тезисов докладов выездной сессии научного совета по коллоидной химии и физико химической механике при АН Т.,1989.,с.58.

32. Аминова Р.И., Садирходжаев М., Тиллаев С.К. Концентрационная зависимость краевых углов смачивания водных растворов фосфатированных алкилоламов жирных кислот хлопкового соапстока .Тез.док. VIII-й Всесоюз. конф. по коллоидной химии и физико-химической механике.- Ташкент – 1983., Т 3 с. 53-56.

33. Тиллаев С.К.,Аминова Р.И.,Зайнутдинов С.А.,Ахмедов К.С.Синтез и исследование свойств поверхностно-активных солей моноэфиров сульфоянтарной и фталевой кислот на основе ДЖК хлопкового соапстока. // Узб.хим.журнал, 1975. с.52-54

34. Гетманский И.К. Синтез триэтаноламиновых солей жирных высших кислот// Масложировая промышленность., 1987. №4.с. 69-72.

35. А.с. Способ получения натриевых солей сульфированных моноглицеридов жирных кислот. Чехословакия.- №195794.- М.,РЖХ. 1980.с.141.

36. Пат. США № 1212782. поверхностно- активные продукты конденсации диэтаноламина.-М.-РЖХ.-1981.с.47.

37. А.с. №2314782. Способ получения ПАВ / Резников И.Г.РЖХ. М.- 1980.-№20.,С.101.

38. Гаева Г.М., Панаева С.А. Синтез и свойства ПАВ // Тр. VII Междунар.конф. по ПАВ.-М.,1976.с.566-567.

39. Панасева С.А., Тембер Г.А. Синтез поверхностно- активных диэфиров дисульфатоянтарной кислоты// ЖПХ.,-1976.ХІХХ Вып.4. с. 844-847.
40. А.с. №177290. Способ получения смешанных анионных моющих средств на основе сульфатов алкиламидов жирных высших кислот.М.-РЖХ 1980.№1/111.с.87.
41. А.с. N237159 Способ получения алифатических аминов Тютюников Б.Н.,Зеленая Ш.А., Басов А.С., Москвин В.Д. и др.,-М., 1969. БИ №6.
42. Айходжаева Н.К. Разработка технологии получения новых водорастворимых ПАВ на основе ароматических соединений. Афтореф. дисс. к.т.н.-Т.,1998.с.25.
43. Науменко П.В., Жарский А.М. Производство моющих средств в Англии // Масложирова промышленность.-М.,1987.№3. с.42-45.
44. Якушин М.И., Блинова М.В., Базылова Р.В. Гидрирование нитрилов C17-C20 в первичные амины на никель-хромовом катализаторе // Хим.пром.-М.,1988.№4.с.265-268.
45. Тютюников Б.Н., Зеленая Ш.А., Басов А.С. Восстановление алифатических нитрилов в присутствии промотированных никелевых катализаторов //Хим. пром.-М.,1971.№6.с.415-420.
46. Замышляева А.М. и др. Использование КО ДЖК в качестве связующего при изготовлении стержней в литейном производстве.//Труды ВНИИЖ ,вып. 22.- Л., 1963,с. 181.
47. Замышляева А.М., Слозина Г.С. и др. О составе госсиполовых смол, получаемых при дистилляции жирных кислот из хлопковых соапстоков. Тр.ВНИИЖ. Вып. 24.- Л.: 1963,с. 282.
48. Матякубов М.Ю. Новая смазочная добавка на основе госсиполовой смолы // Узб. Нефть ва газ журнали. 1997.№ 4. с. 28.

49. Матякубов М.Ю. Влияние различных смазок на износ долотой стали и разрушение горной породы.//Узб. Нефть ва газ журнали. 1997.№ 4. с. 19.
50. Матякубов М.Ю. Долотные смазки из госсиполовой смолы. Обзорная информ. Нефтегазовая промышленность. - М.,1990, 45 с.
51. Гельчинова С.Р. Интенсификация процесса помола в производстве цемента с помощью ПАВ на основе госсиполовой смолы. Автореф. дисс. работы к.т.н. –Ташкент, 1999. с. 25.
52. Сейткасымова Г.Ж. Разработка технологии получения моющих ПАВ на основе ДЖК ХС и мирабилита с добавкой полимера К-4. Автореф. дисс. работы к.т.н. – Чимкент, 2009. с. 25.
53. Тулешова К.Т. Разработка способа и технологии получения глинисто эмульсионных растворов из отходов масложировой промышленности. Автореф. дисс. работы к.т.н. – Чимкент, 2009. с. 21.
54. Равич Б.М., Окладников В.П., Менковский М.А. Комплексное использование сырья и отходов. -М.»Химия», 1988. с.45.
55. Дерягин Б.В. Вопросы износа и трения в физико-химической механике. , -М.»Химия», 198., с.48.
56. Кадыров А.А., Каландаров П.И., Нурмамедов А. Технология комплексной утилизации отходов масложировых и химических заводов Республики Узбекистан. Материалы 3-его Международного конгресса по управлению отходами» ВэйстТэк-2003». -Москва. 2003. с.240.
57. Ахмедов К.С., Сатаев И.К. Водорастворимые полиэлектролиты для бурения. -Ташкент, Изд-во «ФАН», 1982.с.45 .
58. Кадыров А.А. Разработка технологии получения и применения сухих акриловых полиэлектролитов для регулирования свойств дисперсных систем. Автореферат дисс.к.т.н.,- Ташкент. 1985.с.28.
59. Александрова Т.А. Сравнительные исследования пен и высококонцентрированных эмульсий. Автореф. дисс. д.т.н.,-М., 1969.48 с.

Тихомиров В.К. Пены. М., "Химия", 1975, с.51-80. Кисбанов О.Б. Справочник технолога по обогащению руд. -М, Изд-во «Недра», 1984. 470 с.

62 Глембицкий В.А., Классен В.И. Флотационные методы обогащения руд.-М., «Недра», 1988. 286 с.

63. Зеленев В.И. Методы исследования золотосодержащих руд.- Москва, «Недра», 1973. 204 с.

64. Кадыров А.А., Махмудов А.М., Шералиева О.А. Изучение коллоидно-химических свойств анионных поверхностно-активных веществ. // Горный вестник Узбекистана., 2011, №2, с.48.

65 Попов Е.Л., Ахмедов Х. Применение полимеров для повышения эффективности действия собирателей при флотации руд. // Геология и минеральные ресурсы, №2, 2014, с.48.

66 Тюрникова В.И. Повышение эффективности действия собирателей при флотации руд.-М. Изд-во «Недра», 1981, 152 с.

67 Когарлицкая И.В. Изучение и разработка нового метода улучшения коллекторской способности реагентов-собирателей на примере системы ксантогенат – кальциевая соль лигносульфоновых кислот. Автореферат дисс. к.т.н.-Т., 1979, 28с.

68 Данилова Е.В., Отроженкова Л.А. Применение полиакриламида при флотации сульфидных медномolibденовых руд // Обогащение руд,- М., 1991. №6, с.10-12.

69 Ахмедов Х., Попов Е.Л. Результаты промышленных испытаний реагента СД-1 на руде Ангренского ЗИФ. // Горный вестник РУз, 2007, №4, с.79-82.

70 Ребиндер П.А. Адсорбционное понижение твердости горных пород. Физико-химическая механика. Изб. труды.-М. «Наука», 1979, с.384.

71 Шрейнер Л.А. Ребиндер П.А. Поверхностно-активные вещества в бурении. Изд-во АН,- М. 1974, с.28.

72 Кадыров Н.А., Шербакова Л.Н. Изучение коллоидно-химических свойств поверхностно-активных веществ на основе госсиполовой смолы. // Вестник всероссийского НИИ жиров, -С.Пб, 2012, N1 с.25.

73,Кадыров Н.А. Агзамходжаев А.А.,Пазылов М.М.Поиск путей расширения ассортимента ПАВ применяемых при флотационном обогащении руд.Сб. трудов НТК «Диверсификация сырьевой базы промышленности республики Узбекистан»-Т. 2012, с.165.

74 ..Грей.Р., Дарли Г. В кн. Состав и свойства буровых агентов.- М., «Недра», 1988.с. 248-300.

75 Климашкин И.И.. Юнусходжаева М.Ю., Кадыров А.А. Ингибирующие промывочные жидкости при бурении скважин. Обзор ВНИИОЭИГ сер. бурение: №1-М., 1985. с. 32-38.

76 Кадыров А.А., Ишбеков И.Д. гидрофобный эмульсионный раствор. Сб. трудов НПК «Проблемы развития химии и технологии органических соединений в Узбекистане».- Ташкент, 1988, с.167.

77 Ишбеков И.Д. Безглинистая буровая жидкость на основе ПАВ и акрилового полимера.// Истедод.-Т.,1999.№3. с.22.

78 Мирзаев А.М.,Кадыров А.А.Изучение смазывающих свойств анионного ПАВ на основе местных материалов .Сб научных трудов ТашХТИ, «Фан», 2007,с.48.

79 Кадыров А.А. Инновационные технологии переработки промышленных отходов Узбекистана. Материалы международной научно практической конференции «Индустриальное развитие Казахстана» -Атырау, 2012. с.88.

80 Ахмедов К.С.,Кадыров А.А. Применение эмульсионных растворов на основе реагента ОГСЛ при бурении глубоких скважин // Узбекистон нефть ва газ журнали, 1999, N1, с.28-29.

81.Кадыров А.А. Разработка технологии получения ПАВ на основе отходов масложировой и гидролизной промышленности для применения при бурении глубоких скважин.Дисс. д.т.н.,- Ташкент, 2000, 356 с.

82 Воюцкий В.А. Курс коллоидной химии,-М., «Химия»,1978, 534с.

83Плановский А.Н., Рамм В.М., Каган С.З. Процессы и аппараты химической технологии – М.,«Химия»,1988. с. 596.

84Павлов К.Ф., Романков П.Г., Носков А.А. Примеры и задачи по курсу процессов и аппаратов химической технологии. – Л., «Химия», 1980.с.254.

*Абдусамик Абдувасикович Кадыров,
доктор технических наук
Нодир Абдусамикович Кадыров,
Старший научный сотрудник-соискатель*

**ПОВЕРХНОСТНО - АКТИВНЫЕ ВЕЩЕСТВА
(ПОЛУЧЕНИЕ, СВОЙСТВА, ПРИМЕНЕНИЕ)**

*Редактор: А.С.Григорьянц
Технический редактор: Б.Ш.Касимов*

Подписано к печати 25.11.2015 г. Формат 60х84 1/16.
Объем 7 п.л. Тираж 50 экз. Заказ № 513.

Отпечатано в типографии ТГТУ. г.Ташкент,
ул.Талабалар 54.