

ческой приемлемости и экономичности стадии отделения оксидов железа от раствора сульфата аммония.

6. Технология образования тонкодисперсных оксидов – гидроксидов железа позволит заменить бетонит, который вводится в качестве водопоглощающей добавки к железорудному концентрату на стадии агломерации, тем самым улучшится экологическое состояние регионов, где расположены химические предприятия по производству диоксида титана.

#### Литература

1. Карпович Э.А., Зареченный В.Г. Вовлечение в производство удобрений кислого железного купороса// Труды научно-технической конференции “Экология и здоровье человека. Охрана водного и воздушного бассейнов. Утилизация отходов”. Т.2.-Щелкино.- 2001.- С.396-398.
2. Ганз С.Н. Исследование процесса конверсии сульфата железа в сульфат аммония и нерастворимые соли железа // Вопросы химии и химия технологии, –Х.: Изд-во Харьковский государственный университет. - 1973. - Вып. 3. –57 с.
3. Технологический регламент производства контактной серной кислоты из сульфатов железа и серы в СКЦ-6, №62-1, ПАТ «Сумыхимпром», 1986

### Выделение бутанола из водных растворов

Гарибян Ц.С.

Университет машиностроения  
8-906-728-28-73, [tsovinar1980@mail.ru](mailto:tsovinar1980@mail.ru)

*Аннотация.* Рассмотрена проблема извлечения бутанола из водных растворов. Предложен метод ультразвуковой трансформации поверхностного слоя жидкости в аэрозоль, позволяющий повысить эффективность процесса разделения, а также проведена оценка данных лабораторных измерений концентрации компонентов в исходной среде и в конденсате.

*Ключевые слова:* биотопливо, культуральная жидкость, ультразвуковое распыление, рефрактометрический метод, ПАВ, поверхностное натяжение

Стремление получить жидкое автомобильное топливо из растительного сырья постоянно увеличивается с уменьшением запасов нефти на Земле и усложнением условий ее добычи. Постепенно увеличивается потребление биотоплива, произведенного из растительного сырья. Чаще всего, в качестве добавки к автомобильным бензинам используют биоэтанол – этиловый спирт, полученный брожением сахаросодержащего сырья. Несмотря на относительно высокую цену, добавка в бензин всего 10% биоэтанола практически вдвое снижает токсичность выхлопа, что весьма важно сегодня при огромном количестве автомобильного транспорта. Однако существенная часть биоэтанола производится из пищевого сырья, что недопустимо при дефиците пищевых ресурсов для постоянно возрастающего населения Земли. Кроме того, этанол имеет ряд недостатков, усложняющих его использование в качестве автомобильного биогорючего.

Бутанол гораздо перспективнее этанола, поскольку его теплотворная способность на 30% выше, чем у этанола, температура кипения его равна 118 °С, поэтому при равных условиях бутанол испаряется в 6 раз медленнее этанола. Способность сорбировать воду в любых количествах, в том числе и из атмосферы, вынуждает транспортировать этанол в специальных цистернах, тогда как бутанол можно перекачивать даже по трубопроводам. Бутанолом можно полностью заменять бензин, тогда как замена трех четвертей бензина этанолом требует существенных изменений в конструкции двигателя [1].

Биобутанол начали производить промышленным способом в самом начале прошлого века и до последнего времени получали из сахаросодержащего пищевого сырья, сбражива-

нием бактериями *Clostridium acetobutylicum*. Эти бактерии, выделяют в качестве жидких метаболитов бутанол, а также некоторое количество ацетона и этанола (в соотношении примерно 6:3:1, соответственно) [2].

В России разработана технология получения бутанола из древесного сырья, целлюлоза которого представляет собой полимер глюкозы, используемой в процессе получения бутанола как основное питательное вещество для синтезирующих органические растворители микроорганизмов.

Независимо от того, из какого сырья получен бутанол, существует проблема выделения его из культуральной жидкости.

Бутанол, как и этанол, обладает бактерицидным действием, но если этанол-продуцирующие организмы выживают и продолжают функционировать в среде, содержащей ~ 5% этанола, то бутанол-продуцирующие организмы гибнут уже при ~ 2% бутанола. Извлечь этанол из культуральной среды относительно просто обычной перегонкой, поскольку температура кипения этанола (78,3 °С) ниже кипения воды, в результате чего первым отгоняется этанол. Температура кипения бутанола 118 °С, и при перегонке прежде отгоняется вода, а бутанол остается в остатке. Поскольку перегонка через паровую фазу требует больших временных и энергетических затрат, такой способ выделения бутанола из культуральной жидкости резко удорожает его себестоимость. Известны и другие способы выделения летучих метаболитов, в частности, спиртов из гетерогенной биотехнологической среды: разделение на мембранах [3, 4], сепарация с помощью сорбентов [5], вымораживание [6]. Однако все они характеризуются высокой энергоемкостью, либо необходимостью относительно частой замены или восстановления исходных свойств функциональных элементов.

Существует, однако, метод концентрирования из водных растворов, веществ обладающих поверхностной активностью [7]. Разделение достигается формированием аэрозолей из поверхностного слоя водного раствора, обогащенного поверхностно активной компонентой за счет известного эффекта поверхностной сорбции [8].

Обогащенные выделяемым веществом аэрозоли достаточно просто сформировать с помощью ультразвуковых генераторов аэрозолей, конструкция которых позволяет фокусировать ультразвук у поверхности раздела фаз жидкость – газ. Размеры капель аэрозоля определяются частотой ультразвука и коэффициентом поверхностного натяжения жидкости и, как правило, лежат в пределах от 1 до 50 микрометров [9]. Температура разделяемых компонентов при этом практически не меняется, а сами компоненты не испытывают превращений за счет сонохимических реакций [10].

Перспективность метода аэрозольного разделения очевидна, однако требует дополнительного изучения для его интенсификации с целью адаптации к промышленным условиям.

Цель данной работы заключалась в разработке метода выделения бутилового спирта из модельных водных растворов ультразвуковой трансформацией раствора в аэрозоль, и последующей конденсацией его в жидкость.

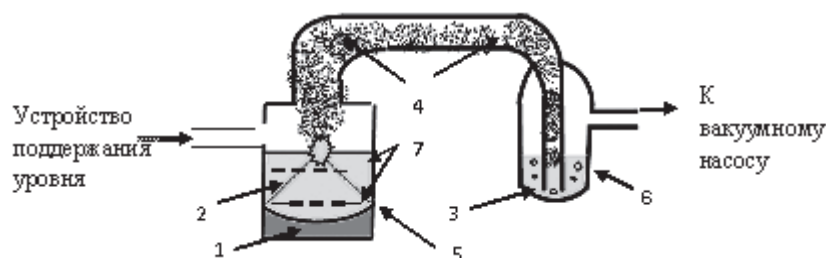
Эффективность процесса разделения оценивали, сравнивая содержание бутанола в исходном растворе и в конденсате.

Исследования проводились на модельных водных растворах бутанола (н-бутиловый спирт) с использованием стандартного ультразвукового генератора аэрозолей «Альбеда», распыляющего жидкость сфокусированным из глубины жидкости к ее поверхности ультразвуком появления кавитации и трансформации жидкости в аэрозоль.

Такой способ распыления жидкостей обеспечивает монодисперсность аэрозоля, образованного поверхностным слоем жидкости, высокую плотность аэрозоля и однородность размеров аэрозольных частиц в пределах 2 – 6 мкм.

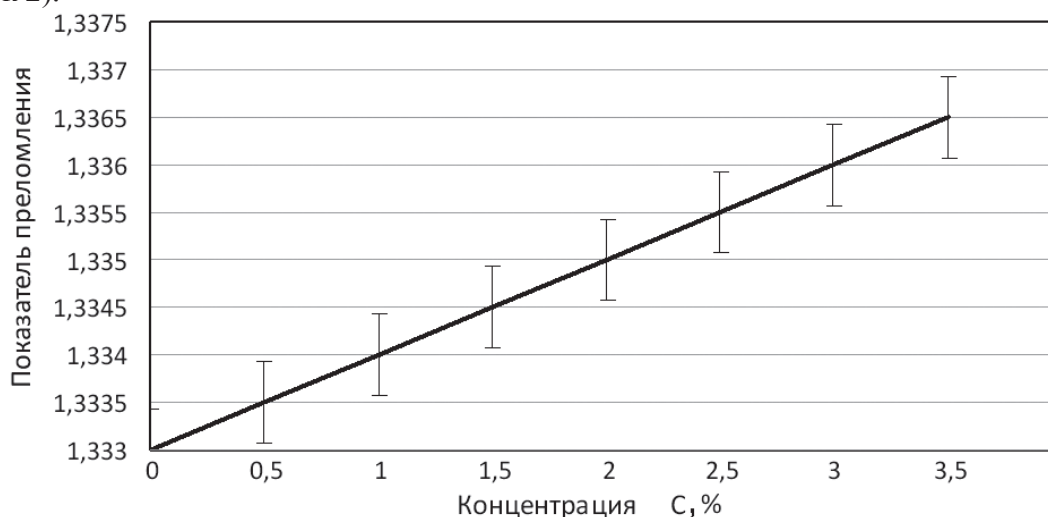
Оценку изменений концентрации бутанола в водных средах при их трансформации в аэрозоли проводили методом конденсирования, с последующим сравнением концентраций компонентов в исходной среде и в конденсате [7], принципиальная схема изображена на ри-

сунке 1.



**Рисунок 1. Принципиальная схема установки для выделения поверхностно-активной компоненты из жидкой гетерогенной среды: 1 – фокусирующий излучатель ультразвука; 2 – гетерогенная среда; 3 – сконденсированный аэрозоль; 4 – аэрозоль; 5 – генератор аэрозоля; 6 – гидрозатвор; 7 – кольцевые электроды; \* – фокальная область**

Для измерения концентрации бутанола в водных растворах использовали градуировочные кривые, построенные по показателям преломления растворов с известной концентрацией растворенного вещества, полученных с помощью стандартного рефрактометра ИРФ-454Б (рисунок 2).

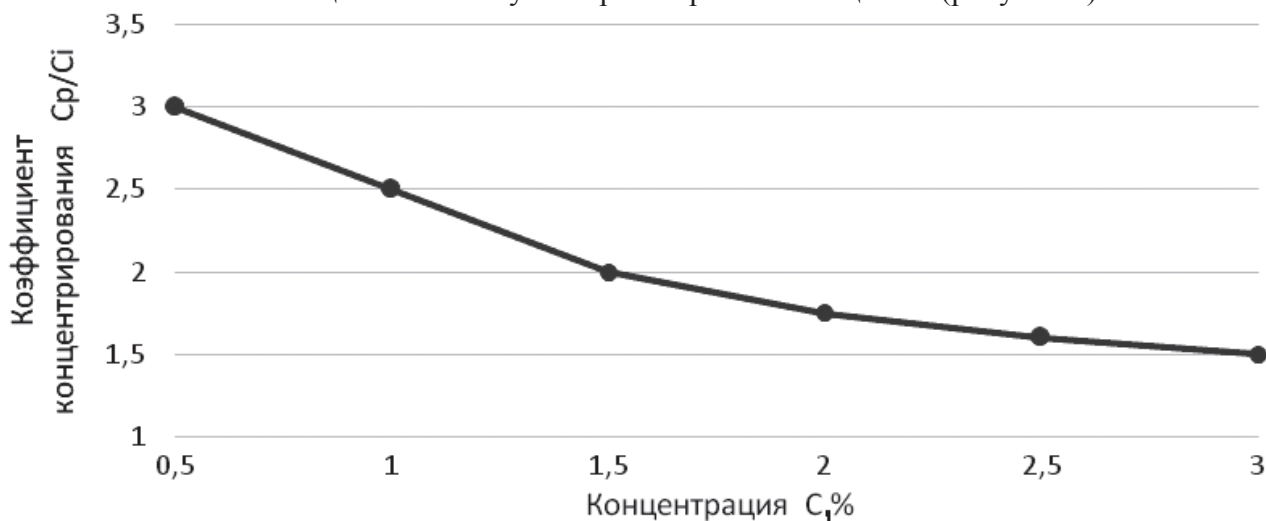


**Рисунок 2. Градуировочная кривая для определения концентрации бутанола в водном растворе по коэффициенту преломления**

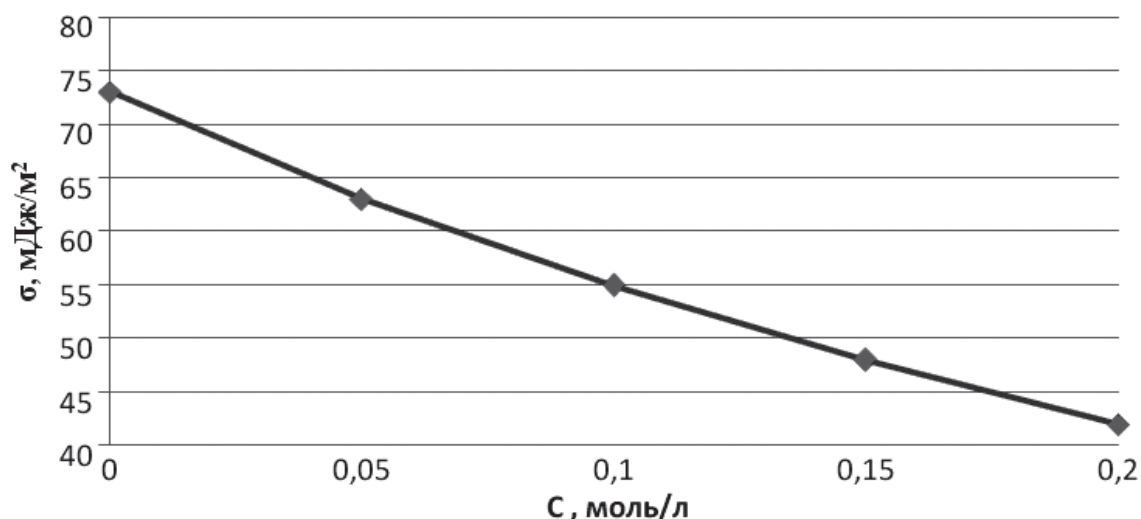
Для исследований использовали модельные образцы раствора бутанола различной концентрации (0,5% – 3%) в воде, трансформировали полученные образцы в аэрозоль, конденсировали аэрозоль в аппарате с жидкостным затвором и оценивали содержание бутанола в исходном растворе и в конденсате рефрактометрическим методом. Сравнивая концентрацию бутанола в исходном растворе ( $C_i$ ) и полученном из него сконденсированном аэрозоле ( $C_p$ ), оценивали эффективность процесса разделения.

Как следует из приведенной зависимости, чем выше концентрация раствора бутанола в воде, тем ниже коэффициент концентрирования, и в пределах исследованных концентраций растворов бутанола в воде, меняется от 3 (при 0,5% бутанола в воде) до 1,5, (при 3,0% бутанола в воде). Такой характер зависимости не противоречит представлению о поверхностной сорбции, при которой разность концентраций поверхностно активного вещества у поверхности и в объеме, тем больше, чем ниже концентрация этого вещества в объеме. Аналогичный характер имеет и зависимость поверхностного натяжения раствора бутанола в воде от концентрации [11]. Как известно, поверхностное натяжение с увеличением концентрации поверхностно активных веществ снижается со значения, характерного для чистой воды, до зна-

чения, после которого оно практически перестает меняться, поскольку поверхность оказывается полностью насыщенной молекулами растворенного вещества (рисунок 4).



**Рисунок 3. Зависимость коэффициента концентрирования бутанола от исходной концентрации раствора (температура исходного раствора 20 °С)**



**Рисунок 4. Зависимость поверхностного натяжения растворов бутанола в воде от концентрации ( $t=23 \text{ }^\circ\text{C}$ )**

С увеличением температуры межмолекулярное взаимодействие уменьшается, что обуславливает снижение поверхностного натяжения жидкостей прямо пропорционально росту температуры (вдали от критической температуры). Очевидно, что такая зависимость справедлива только для чистых жидкостей, тогда как для растворов наряду с изменением поверхностного натяжения возможно изменение концентрации растворенного вещества в поверхностном слое, что приведет к вторичным эффектам, способным вызвать повышение поверхностного натяжения [12].

Для определения влияния температуры на процесс аэрозольного разделения, образцы с растворами в пределах концентраций 0,5% – 3% подвергались ультразвуковой аэрозольной трансформации при различных температурах в интервале 10 – 50 °С, полученные значения и скорость образования ретрансформированного в жидкость аэрозоля представлены в таблице 1.

**Скорость образования единицы объема (см<sup>3</sup>/мин) ретрансформированного в жидкость аэрозоля при разных температурах и концентрациях исходных растворов**

t, °C \ C %	0,5	1	1,5	2	2,5	3
10	7	9	8	9	7	7,5
20	5	7	6	6	5,5	5
30	4	5,5	4	4,5	4,5	4
40	3,5	4,5	3	3,5	3	3
50	2,5	3	2	2,5	2	2

Очевидно, что такая зависимость обусловлена снижением давления насыщающих паров, как раствора, так и растворителя, с температурой.

Известно, что в зависимости от температуры, меняется растворимость бутанола в воде (таблица 2) [13], что должно было бы привести к зависимости коэффициента концентрирования от температуры. Однако, судя по полученным нами данным, эти изменения не существенно отражаются на коэффициенте концентрирования, который в пределах погрешности остается неизменным в интервале температур 10 – 50 °С.

Таблица 2

**Растворимость бутанола в воде (масс %) при разных температурах раствора.**

t, °C	0	10	20	30	40	80
C <sub>p</sub> масс %	9,355	8,181	7,236	6,629	6,191	6,455

Исследование изменения коэффициента концентрирования бутанола от температуры показало, что величина этого показателя практически не меняется в интервале температур 10 ÷ 50 °С, что может быть обусловлено взаимно компенсирующим влиянием зависимостей различных физических свойств растворов бутанола от температуры.

Полученные данные свидетельствуют об относительно невысоком коэффициенте аэрозольного концентрирования бутанола в разбавленных водных растворах, однако, перспективность изучения особенностей аэрозольного концентрирования очевидна и обусловлена тем, что метод позволяет из весьма разбавленных растворов, образующихся при биотехнологическом получении бутанола, концентрировать его до значений, при которых дальнейшее концентрирование оказывается возможным другими доступными методами [14]. Очевидно также, что аэрозольный метод энергетически намного более выгоден, чем метод дистилляции, в процессе реализации которого требуется разорвать все межмолекулярные связи. При аэрозольном методе концентрирования энергия затрачивается только на образование микрокапель, содержащих жидкость, при этом связи между молекулами жидкости остаются целыми, что приводит к экономии энергии, пропорциональной кубу линейных размеров микрокапель.

### Литература

- Егоров А.Е., Акопян В.Б. Будущее. Биобутанол – топливо второго поколения //Международная Биоэнергетика. 2009, №1, с 12-17.
- Hongjun Dong, Wenwen Tao, Zongjie Dai, LiejianYang, Fuyu Gong, Yanping Zhang, Yin Li. Biobutanol // Advances in Biochemical Engineering / Biotechnology, 2011,10, p.128.
- Сушкова В.И., Яроцкий С.В. Эффективность методов выделения продуктов ацетонобутиловой ферментации // Химия растительного сырья. 2011. №3. С. 5–14.
- Шапошник В.А. Мембранная электрохимия // Соросовский образовательный журнал. 1999. № 2. С. 71-77.
- ZolotovYu.A., Kuz'min N.M. Preconcentration in Inorganic Analysis. Amsterdam: Elsevier, 1990.

6. Пап Л. Концентрирование вымораживанием. –М.: Легкая и пищевая промышленность, 1982, 96 с.
7. Акопян В.Б., Бамбура М.В., Давидов Е.Р., Ступин А.Ю., Чубатова О.И. Ультразвуковой метод концентрирования поверхностно-активных веществ их водных растворов // Журнал физической химии, 2010, 84, № 3, с. 425–428.
8. Шелудко А. Коллоидная химия / Пер. с болгар.; Под ред. Б.В. Дерягина, Е.Д. Щукина. –М.: Мир, 1984.
9. Ультразвук. Маленькая энциклопедия. Главн. редак. И.П. Голямина. –М.: Советская энциклопедия -1989. 399 с.
10. Акопян В.Б., Ершов Ю.А. Основы взаимодействия ультразвука с биологическими объектами (ультразвук в медицине, ветеринарии и экспериментальной биологии). – М., Изд-во РГТУ им. Н.Э.Баумана, 2005, 300 с.
11. <http://izvestia.asu.ru/2012/3-2/chem/TheNewsOfASU-2012-3-2-chem-06.pdf>
12. Евстратова К.И., Купина Н.А., Малахова Е.Е. Физическая и коллоидная химия. –М: Высшая школа, 1990 г., 487 с.
13. [chemister.ru/Database/properties.php?dbid=1&id=6](http://chemister.ru/Database/properties.php?dbid=1&id=6)
14. Власов М.А., Пожидаев Г. И., Красенков Г.И., Ганиев Ю. Способ и устройство разделения жидкостей на фракции различной плотности. Патент № 237123

### **Расчёт тепловых режимов и прогнозирование работы пресс-форм для литья пластмасс под давлением**

Зюков Е.А.<sup>1</sup>, д.т.н. проф. Булатов М.А.<sup>1</sup>, Дувидзон В.Г.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Университет машиностроения

<sup>2</sup>«ИФ АБ Универсал»,

8 (926) 831-07-13, [EvgeshaPo@mail.ru](mailto:EvgeshaPo@mail.ru)

**Аннотация.** Составлена математическая модель процесса образования осадков в каналах охлаждения литьевых форм, экспериментально определены показатели работы системы охлаждения и разработан программный модуль для расчета коэффициента теплопередачи. Уточнена методика расчета системы охлаждения, введена оценка эффективности охлаждения, позволяющая прогнозировать работоспособность литьевой формы. На примере прессования детали из полипропилена определено время цикла прессования и межремонтного пробега горячеканальной литьевой формы.

**Ключевые слова:** пресс-форма, каналы охлаждения, время охлаждения, время цикла, твердые осадки

#### **Введение**

Система охлаждения литьевой формы предназначена для отвода из рабочей зоны тепла, поступающего с расплавом. Цикл литья полимерного изделия определяется временем его охлаждения. Вследствие образования осадков, старения и коррозии теплопередающих поверхностей каналов охлаждения существующие методы расчета тепловых режимов не позволяют прогнозировать и оперативно управлять процессом литья под давлением.

#### **Оценка работоспособности системы охлаждения литьевой формы**

Эффективно работающая система охлаждения пресс-формы должна за время цикла должна обеспечить отвод тепла  $Q_M$ , которое можно в первом приближении оценить:

$$Q_M = \frac{c_p m (T_H - T_K)}{t_{\text{ц}}}, \quad (1)$$