

Таблица 2

Содержание органических веществ в сточной воде после биологической очистки

№ №	Наименование показателя	Ед. изм.	Осветленная сточная вода (традиционная технология)		Сточная вода обработанная нанокатализаторами	
			До биологич. очистки	После биологич. очистки	До биологич. очистки	После биологич. очистки
1 1	ХПК	мгО ₂ / л	178,3	91	407,1	81
2 2	БПК	мгО ₂ / л	105,1	14,1	295,3	4,8
3 3	Взвешенные вещества	мг/л	81,0	17,3	192,4	8,4
4 4	Общее содержание органических веществ	мг/л	417,4	104,5	533,8	54,3

Результаты анализа воды после проведения биологической очистки (10 часов) приведены в таблице 2.

Действие катализаторов в наноструктурированной форме продолжается и на стадии биологической очистки, это приводит к полной ликвидации взвешенных органических веществ в сточной воде, что исключает необходимость утилизации твердых органических отходов.

Снижение себестоимости очистки сточных вод при ведении катализаторов в наноструктурированной форме составляет 0,9 – 1,4 руб/м³. Дополнительные затраты на реализацию технологии составили 0,6 – 1 руб/м³. Экономический эффект равен 0,3 – 0,4 руб/м³. Для города с населением 100 тыс. человек где суточный сброс сточных вод составляет 30000 м³, что соответствует 9000 – 12000 руб/сут.

Применение нанокатализаторов в процессе очистки сточной воды: способствует переводу органических соединений из трудно-окисляемой формы в легко-окисляемую; позволяет достичь соответствия сбрасываемых вод нормативным показателям; решает проблему утилизации твердых органических отходов,

что сокращает расходы по захоронениям отходов на 0,3 – 0,4 руб/м³ в сутки.

Список литературы

1. Жмур Н.С. «Технологические и биохимические процессы очистки сточных вод на сооружениях с аэротенками». – М.: Изд-во «Акварос», 2003. – 512с.
2. Яковлев С.В., Карелин Я.А. «Канализация». – М.: Стройиздат, 1975. – 732с.

**ПОЛУЧЕНИЕ СЛОЖНОГО
ОКСИДА КУПРАТА ИТТРИЯ
И БАРИЯ ТЕРМОЛИЗОМ
КАРБОКСИЛЬНОГО КАТИОНИТА**

Л.А. Пимнева, Е.Л. Нестерова

*ГОУ ВПО Тюменский государственный
архитектурно-строительный
университет
Тюмень, Россия*

Применение сложных оксидных материалов, обладающих высокотемпературными сверхпроводящими свойствами, в микроэлектронике, космической технике, медицине, создание эффективных систем накопления и передачи энергии требует всестороннего изучения совокупности элементарных процессов, реализую-

щихся на различных стадиях синтеза. Основным процессом является кристаллообразование, включающее рост и растворение кристаллов промежуточных фаз, зарождение, рост и спекание кристаллов конечной фазы. Химическое взаимодействие, приводящее к образованию новых фаз, рост кристаллов этих фаз представляют разные стороны твердофазного процесса.

В данной работе изложены экспериментальные результаты исследования процессов кристаллообразования, развивающихся при синтезе $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ по сорбционной технологии. Получение методом ионного обмена с последующим пиролизом новых неорганических материалов – это новое направление в получении ВТСП материалов. В основе лежат процессы сорбции ионов иттрия, бария и меди из азотнокислых растворов карбоксильным катионитом КБ-4п-2 с получением композиции "ионит-сорбированные ионы" и пиролиза насыщенного ионита на воздухе и далее в атмосфере кислорода. На стадии сорбции достигается равномерное распределение ионов индивидуальных металлов или их смесей. На последних стадиях сушки и пиролиза происходит выгорание органической части ионита и взаимодействие ионов с образованием сложного оксида в виде микросфер. Метод легко управляем, подвергается автоматизации и обеспечивает получение активных к спеканию порошков. Микросферы формируются из очень мелких кристаллитов и при формировании материалов обеспечивают плотность близкую к теоретической.

Термолиз карбоксильного катионита КБ-4п-2 изучали дифференциально-термическим и гравиметрическим методами на дериватографе.

Комплексные формы катионита в медной, бариевой и иттриевой формах получали в статических условиях при контакте аммонийной формы катионита КБ-4п-2 с 0,2 М водными растворами нитратов меди и бария и 0,3 М раствора нитрата иттрия. Затем катионит отделяли от раствора, промывали водой и сушили на воздухе до воздушно-сухого состояния. Динамический режим нагревания проводили в атмосфере воздуха, программированный подъем температуры осуществлялся со скоростью 5 град/мин. Запись дифференциальной кривой потери веса (ДТГ) осуществляли на чувствительности 1/10, а кривой тепловыделения (ДТА) - 1/5.

Практически на всех трех термограммах обнаруживается четыре эндотермических эффекта. Так, для катионита в иттриевой форме эндоэффекты проявляются при температурах соответственно 70⁰С, 260⁰С, 360⁰С и 440⁰С. Для ионита в бариевой форме четко выраженный эндоэффект и плечо наблюдается при температурах 80⁰С, 340⁰С, 420⁰С (плечо) и 440⁰С. Для медной формы катионита температуры проявления эндоэффектов следующие: 90⁰С, 230⁰С и 300⁰С. На этой же термограмме (кривые ДТА и ДТГ) четко просматриваются эндоэффекты при 260⁰С (плечо на ДТГ) и 280⁰С. Характерно резкое уменьшение (скачком) массы при температуре третьего эндоэффекта (220⁰С). Следует отметить, что для медной и бариевой форм на кривой *TG* имеется четыре участка потери массы образца при нагревании. В этом, не считая отмеченной выше особенности, их сходство. Для иттриевой формы катионита четыре участка остаются, на переходе от третьего к четвертому, проявляются более плавно, без четкого наличия перегиба.

Таким образом, для всех трех форм катионита в соответствии с данными при нагревании характерно наличие четырех эндоэффектов при одних и тех же температурах, что указывает на одинаковый механизм термической деструкции ионита, независимо от природы сорбируемого элемента.

Результаты экспериментальных данных показывают, что в процессе нагревания наблюдается потеря веса, которая сопровождается различными тепловыми эффектами – эндотермическими (связанные с потерей гигроскопической и кристаллизационной воды) и экзотермическими, которые обусловлены деструкцией комплексов полимера и его окислением. Так, на всех термограммах наблюдается эндотермический эффект в интервале температур 70-100⁰С, соответствующих выделению воды. Потеря веса 10-15% соответствует влажности ионитов.

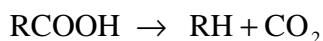
Второй и последующие тепловые эффекты имеют разное объяснение в зависимости от ионов металла. Нагревание бариевой формы до 340⁰С сопровождается монотонной потерей веса без ощутимых тепловых эффектов, что, вероятно, обуславливается декарбонизацией полимера. При нагревании выше 340⁰С скорость потери веса увеличивается и сопровождается значительным тепловым эффектом.

Термограммы медной (II) и иттриевой (III) форм катионита являются более сложными, чем Ва – формы. Это обусловлено присутствием координационно-связанных с ионогенными группами катионита ионов меди и иттрия. При нагревании от 220 до 260 с большой скоростью происходят значительные потери веса. Процесс сопровождается заметным экзотермическим эффектом для ионов меди и эндотермическим – для ионов иттрия. По аналогии с низкомолекулярными ацетатными комплексами можно предположить, что этот процесс связан с отщеплением карбоксильных групп от ионов меди и иттрия с одновременным образованием углекислого газа.

Для всех ионов последующее увеличение температуры приводит к уменьшению веса, вероятной причиной чего, является разрыв С – С связи макромолекулы с частичным окислением продуктов деструкции. Окислительная деструкция полимера происходит при температуре большей, чем 340⁰С.

При анализе термограмм с учетом известных литературных данных можно сделать следующие выводы о процессах, протекающих в катионите при нагревании:

- удаление остаточного количества воды (после высушивания ионита на воздухе) из ионита и декарбонизация по реакции:



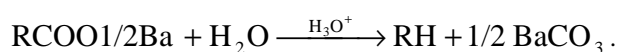
(в катионите протон карбоксильной группы не полностью заменен на катион металла). Равномерное нагревание образцов катионита приводит к нарушению гидратной структуры воды, при этом происходит уплотнение катионита. Температура эндоэффекта удаления воды и

декарбонизация для солевых форм катионитов обычно выше таковой для Н⁺ - формы примерно на 100⁰С. Термоокислительная деструкция катионита зависит от ионной формы. Так удаление последней молекулы воды из фазы катионита в медной форме происходит при 270-

280⁰ С. Сорбированные ионы меди в катионите находятся в виде гидратированных ионов. Разрушение кристаллогидратов происходит при нагревании в несколько стадий, которым соответствуют определенные температуры эндоэффектов. Действительно на термограмме катионита отмечается несколько эндоэффектов, которые характеризуют последовательное удаление молекул воды из катионита. Отщепление последней молекулы воды из катионита в

Ba^{2+} и Y^{3+} - формах происходит в интервале температур 370-400⁰ С. Удаление воды и декарбонизация обычно сопровождается уменьшением массы ионита.

- протекание реакций с участием катализирующего действия протонов для негидролизующихся солевых форм катионита:



Установлено также, что нагревание солевых форм катионитов на воздухе сопровождается выделением в газовую фазу диоксида углерода.

Возможно, что окислительно-восстановительные процессы с выделением CO_2 катализируются ионами меди или элементарной медью, и этим объясняется резкое изменение массы для $RCOO1/2Cu$ - формы катионита. В соответствии с этим второй эндоэффект можно отнести к отщеплению карбоксильной группы.

- термическая деструкция полимерной матрицы катионита. Этому процессу соответствует третий эндоэффект. Участок изменения массы отражен на кривой TG в области температур 350-450⁰С для солевых форм.

Начало необратимой деструкции катионита совпадает с окончанием процесса полной дегидратации смолы, которая сопровождается выделением летучих продуктов, что подтверждается ИК – спектрами. Дальнейшее повышение температуры приводит к значительному изменению всех физико-химических показателей. Наибольшие изменения в катионите протекают при 370⁰ С, происходит разрушение

алифатической части катионита и наблюдается полная перестройка карбоксильной группы. Выше температуры 490⁰ С катионит сгорает без остатка. На ИК спектрах образцов изменения, связанные с деструкцией углеводородного каркаса, также отмечаются при 300⁰ С. Повышение температуры до 350⁰ С приводит к образованию сопряженных ароматических колец и солей карбоновых кислот за счет воздействия кислорода воздуха. Уменьшение интенсивности всех полос поглощения в спектре при 400⁰С служит доказательством, что при высоких температурах углерод разрушенного каркаса восстанавливает карбонат меди до металлического состояния с последующим окислением кислорода воздуха до окиси меди. При 450⁰ С на ИК спектре отсутствуют характерные полосы поглощения.

Термическая диссоциация образующихся в процессе пиролиза карбонатных солей иттрия и бария с образованием соответствующих оксидов. Медь в процессе пиролиза за счет восстановительной атмосферы находится в виде металла, а на заключительных стадиях термообработки в виде оксида. Выделение в

самостоятельную фазу и кристаллизация карбонатов иттрия и бария сопровождается экзоэффектом при соответствующих температурах. На кривой ДТА имеются неярко выраженные экзоэффекты при температурах 380⁰С и 450⁰С – для иттрия и для бария форм 350⁰С, 460⁰С. При этих температурах наблюдается дальнейшее уменьшение массы ионита.

Таким образом, анализ термограмм и ИК спектров указывает на наличие сложных и последовательно протекающих процессов при термолитзе катионита КБ-4п-2с сорбированными ионами иттрия, бария и меди. Конечными продуктами для катионита в иттриевой, бариевой и медной форме являются оксиды Y_2O_3 ,

BaO и CuO .

СИНТЕЗ И РЕАКЦИИ АЦЕТАМИДОВ, СОДЕРЖАЩИХ ФУРФУРИЛИДЕНОВЫЕ И ОКСАЗОЛИДИНОВЫЕ ФРАГМЕНТЫ

М.А. Тлехусеж, Л.Н.Сороцкая,

В.В. Беккер

Кубанский государственный
технологический университет
Краснодар, Россия

Амиды замещенных фурффурилиденуксусных кислот **2** синтезированы нами ранее из 5(4Н)-оксазолонов **1** в результате реакции раскрытия азлактонного цикла под действием различных аминов [1] (схема 1).

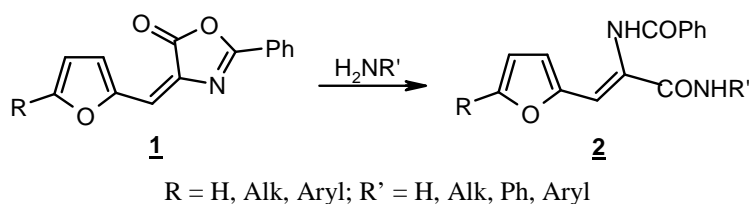


Схема 1

Анилиды **2**, образующиеся при взаимодействии 5(4Н)-оксазолонов **1** с анилином, легко циклизируются в соответствующие имидазолы **3** (схема 2).

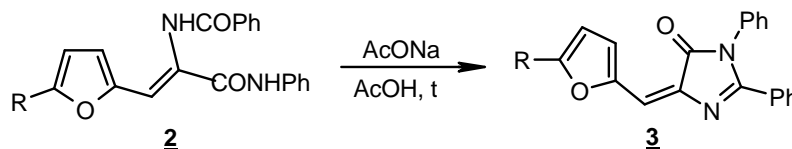


Схема 2

Наличие амидного фрагмента в молекулах синтезированных веществ позволяет осуществить переход к другим классам органических соединений, в частности имидазолам, аминам и амидинам.

Реакция оксазолидинацетамидов **4**, полученных нами ранее [2] с алюмогидридом лития в абсолютном ТГФ, привела к восстановлению амидной группы с образованием соответствующих аминов **5** (схема 3).