



Рис. 4. Зависимость степени изменения концентрации ионов кальция от исходной концентрации аммиачного раствора при различных температурах обрабатываемой воды: 1 – при температуре 40 °С; 2 – при температуре 20 °С; 3 – при температуре 30 °С; 4 – линия равновесных концентраций

**Выводы**

1. Установлено, что при добавлении в систему «Н<sub>2</sub>О–Са(НСО<sub>3</sub>)<sub>2</sub>» увеличивается подвижность ионов на 26 %, т.е. интенсифицируется процесс образования кристаллов СаСО<sub>3</sub>.
2. Определены термодинамические параметры процесса кристаллизации карбоната кальция в интервале температур от 15 до 90 °С.
3. Впервые установлены равновесные и рабочие концентрации ионов Са<sup>2+</sup>, которые определяют движущую силу процесса кристаллизации карбоната кальция, что позволяет рассчитать коэффициент массопередачи в дальнейшем;
4. Степень извлечения ионов Са<sup>2+</sup> в твердую фазу составляет 92,11 %.

**Список литературы**

1. Кульский Л.А., Строкач П.П. Технология очистки природных вод. – Киев: Вища школа, 1981. – 812 с.
2. Кузнецов В.В. Физическая и коллоидная химия. – М.: Изд. «Высшая школа», 1964. – 385 с.
3. Безденежных А.А. Инженерные методы составления уравнений скоростей реакций и расчета кинетических констант. – Л.: Химия, 1973. – 256 с.
4. Куликова М.В. Устранение временной жесткости воды аммиачным способом в аппаратах интенсивного перемешивания: автореф. дис. ... канд. техн. наук. – Томск, 2011г. – 19 с.

**НАПРАВЛЕНИЯ УСОВЕРШЕНСТВОВАНИЯ ПРОЦЕССА ПОЛУЧЕНИЯ ХЛОРПАРАФИНА МАРКИ ХП-470**

Мирзаянова Е.В., Зотов Ю.Л.

Волгоградский государственный технический университет, Волгоград, e-mail: mhnt.89@mail.ru

Хлорпарафин марки ХП-470 широко применяется в промышленности в качестве вторичного пластификатора в различных светлых полимерных композициях (кабельные, обувные и другие пластикаты, линолеум, пленки и т.п.) и темных полимерных композициях. Хорошо совмещается с основными пластификаторами на основе фталевой кислоты: дибутилфталатом (ДБФ) и диоктилфталатом (ДОФ), легко вводится в состав ПВХ – композиций, используемых для изготовления «мягких» (кабель, шланг, обувь, пленки, линолеум и др.) и «жестких» (труба, фитинг) изделий. ХП-470 используется также в производстве нитроцеллюлозных лаков, для обработки древесины, производства лакокрасочных материалов и др. [1].

В связи с растущим спросом на полимерные материалы, связанным с расширением ассортимента полимерной продукции, производимой с использованием ХП-470, рассмотрение вопросов совершенствования процесса получения хлорпарафина марки ХП-470 является актуальным.

В ходе структурно-функционального анализа способа получения хлорпарафина марки ХП-470 путем термического хлорирования парафина газообразным

хлором, реализованного в промышленности были выявлены следующие недостатки:

- 1) степень конверсии хлора (96%);
  - 2) большая продолжительность процесса хлорирования позволяет реализовать, главным образом, экстенсивный вариант увеличения мощности производства хлорпарафина марки ХП-470;
  - 3) использование реактора в качестве теплообменного аппарата на стадии подготовки сырья, что снижает его удельную производительность;
  - 4) коррозия рубашки аппарата хлорирования вследствие последовательного пропускания пара и воды оборотной, что обусловлено технологией.
- Сущность выбранного направления совершенствования процесса заключается в установке перед реактором теплообменного аппарата для предварительного нагрева парафина. В этом варианте уменьшается коррозия рубашки основного аппарата. Другим усовершенствованием процесса может стать замена реактора хлорирования производства – аналога на реактор с рубашкой из навитых полутруб. Применение такого типа рубашки реактора обеспечивает более интенсивный теплоотвод, что позволит улучшить теплообмен в процессе хлорирования и приведет к интенсификации процесса. Выбранное направление совершенствования позволит также существенно сократить время синтеза ХП-470 и, значит, повысить удельную производительности реактора.

**Список литературы**

1. Промышленные хлорорганические продукты: справочник / под ред. А.А. Ошина. – М.: Химия, 1978. – 656 с.

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭНТАЛЬПИИ МЕЖМОЛЕКУЛЯРНОЙ СВЯЗИ МЕТОДОМ РЕЛЕЕВСКОЙ СПЕКТРОСКОПИИ**

Персиянова В.С., Персиянова М.А.

Армавирский механико-технологический институт, филиал ФГБОУ ВПО «Кубанский государственный технологический университет», Армавир, e-mail: fox\_small@inbox.ru

Нами было исследовано релеевское рассеяние света в чистом диметилсульфоксиде (ДМСО) и разбавленных растворах ДМСО в воде.

Значение анизотропии тензора поляризуемости молекулы ДМСО, полученное по данным релеевского рассеяния света в разбавленных растворах вода (1) – ДМСО (2), оказалось равным

$$\gamma_2^2 = 3,5 \cdot 10^{-60} \text{ м}^6.$$

На основании теории рассеяния света на анизотропных флуктуациях и данных радиоспектроскопических исследований определены концентрации мономеров C<sub>1</sub> и димеров C<sub>2</sub>, а также константа равновесия реакции образования димеров K<sub>2</sub>.

Концентрацию димеров C<sub>2</sub> = N<sub>2</sub>/N можно вычислить по формуле:

$$C_2 = \frac{\langle \gamma^2 \rangle - \gamma_2^2}{2L'_{qq}}, \tag{1}$$

где  $\langle \gamma^2 \rangle$  – средняя статистическая анизотропия тензора поляризуемости молекул раствора;  $\gamma_2^2$  – анизотропия тензора поляризуемости мономерной молекулы ДМСО; L'\_{qq} – фактор корреляции ориентаций мономерных звеньев

$$2L'_{qq} = -\alpha_1^2 - 2\alpha_1\alpha_2 + 4\alpha_1\alpha_3 + 2\alpha_2^2 - 2\alpha_2\alpha_3 - \alpha_3^2;$$

$\alpha_1 = 10,1 \cdot 10^{-30} \text{ м}^3$  и  $\alpha_2 = \alpha_3 = 8,3 \cdot 10^{-30} \text{ м}^3$  – главные значения тензора поляризуемости молекулы ДМСО.

Концентрация мономеров

$$C_1 = \frac{N_1}{N} = 1 - 2C_2. \quad (2)$$

Зная  $C_1$  и  $C_2$ , можно найти константу равновесия образования димеров при разных температурах

$$K_2 = \frac{N_2}{N_1^2} = \frac{1}{N} \frac{C_2}{C_1^2},$$

откуда

$$NK_2 = \frac{C_2}{C_1^2}. \quad (3)$$

Рассчитанные по формулам (1), (2) и (3) значения  $C_2$ ,  $C_1$  и  $NK_2$  при температурах 293, 313, 333 и 353 К приведены в таблице.

Концентрации, константы равновесия и энтальпия образования разомкнутых димеров в ДМСО

| T, K | $C_1$ | $C_2$ | $NK_2$ | $10^{-3} \Delta H$ , Дж/моль |
|------|-------|-------|--------|------------------------------|
| 293  | 0,08  | 0,46  | 71,87  | 12,6                         |
| 313  | 0,08  | 0,46  | 71,87  |                              |
| 333  | 0,06  | 0,47  | 130,55 |                              |
| 353  | 0,052 | 0,474 | 175,92 |                              |

Полученные данные можно использовать для расчета энтальпии  $\Delta H$  образования связи  $S...O$  между молекулами в димере по формуле

$$\Delta H = RT^2 \left( \frac{\partial \ln NK_2}{\partial T} \right)_p. \quad (4)$$

Уравнение (4) носит название уравнения изобары химической реакции. В это уравнение входит изменение энтальпии  $\Delta H$ , зависящей от температуры. В небольшом интервале температур величина  $\Delta H$  изменяется настолько незначительно, что величину  $\Delta H$  можно считать постоянной. При таком допущении интегрирование уравнения (4) дает

$$\ln NK_2 = \frac{\Delta H}{RT} \cdot \frac{1}{T} + \text{const}. \quad (5)$$

Результаты измерений относительного коэффициента рассеяния  $R^V$  и степень деполяризации  $\Delta V$  света, рассеянного разбавленными растворами  $H_2O$  (1) –  $C_2H_6OS$  (2)

| $x_2$ , м.д. | $10^2 \Delta V$ |       |       |       | $R^V$ |       |       |       |
|--------------|-----------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
|              | 20 °C           | 40 °C | 60 °C | 80 °C | 20 °C | 40 °C | 60 °C | 80 °C |
| 0            | 6,0             | 5,7   | 5,3   | 4,1   | 0,135 | 0,134 | 0,164 | 0,206 |
| 0,027        | 6,7             | 3,8   | 1,9   | 2,0   | 0,955 | 0,724 | 0,575 | 0,551 |
| 0,05         | 0,75            | 0,48  | 0,33  | 0,35  | 4,892 | 4,745 | 4,187 | 3,435 |
| 0,07         | 2,95            | 2,9   | 2,6   | 3,15  | 0,726 | 0,638 | 0,495 | 0,408 |
| 0,087        | 1,28            | 1,28  | 1,48  | 2,07  | 1,995 | 1,709 | 1,412 | 0,993 |
| 1,0          | 8,2             | 7,5   | 7,0   | 6,44  | 0,436 | 0,448 | 0,451 | 0,459 |

С доверительной вероятностью 95 % средняя случайная относительная погрешность измерений коэффициента рассеяния  $R^V$  состава в зависимости от концентрации исследуемого раствора 0,5-1 %, для степени деполяризации  $\Delta V$  – от 2 до 4 %.

Коэффициент рассеяния Релея  $R^V$  в общем случае состоит из трех независимых частей: коэффициента рассеяния света на флуктуациях плотности  $R_{плz}^V$ , коэффициента рассеяния света на флуктуациях концентрации  $R_{кz}^V$  и коэффициента рассеяния света на анизотропных флуктуациях  $R_a^V$ . Таким образом, в случае бинарного раствора коэффициент суммарного рассеяния и степень деполяризации рассеянного света определяется выражениями:

$$R^V = R_{плz}^V + R_a^V + R_{кz}^V; \quad (1)$$

Уравнение (5) позволяет найти величину  $\Delta H$  из наклона кривой зависимости  $\ln NK_2$  от  $T^{-1}$ . Она оказалась равной  $\sim 12,6$  кДж/моль. Рассчитанная величина представлена в последней графе таблицы и хорошо согласуется с оценкой на основе радиоспектроскопических исследований ДМСО, выполненных в работе [1].

#### Список литературы

1. Гербановски К. Канд. диссерт. – М.: МГУ, 1974.

#### ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОПТИЧЕСКОЙ АНИЗОТРОПИИ МОНОМЕРНЫХ МОЛЕКУЛ ДИМЕТИЛСУЛЬФОКСИДА МЕТОДОМ РЕЛЕЕВСКОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

Персиянова В.С., Персиянова М.А.

Армавирский механико-технологический институт, филиал ФГБОУ ВПО «Кубанский государственный технологический университет», Армавир, e-mail: fox\_small@inbox.ru

Объектами исследований послужили жидкий диметилсульфоксид  $C_2H_6OS$  (ДМСО), широко используемый в фармацевтической промышленности, и его водные растворы.

Фотоэлектрическим методом на длине волны  $\lambda = 632,8$  нм нами произведены измерения степени деполяризации  $\Delta V$  и относительного коэффициента рассеяния света  $R^V$  в разбавленных растворах  $H_2O$  (1)– $C_2H_6OS$  (2), содержащих  $x_2 = 0; 0,027; 0,05; 0,074 0,087; 1,0$  мольных долей диметилсульфоксида в воде в температурном интервале 20-80 °C (значок «V» означает, что возбуждающий свет поляризован в вертикальной плоскости). Рассеянный свет наблюдался под углом 90° к направлению падающего излучения.

Экспериментальная установка и методика измерений  $R^V$  и  $\Delta V$  описаны в работе [1]. Результаты измерений относительного коэффициента рассеяния  $R^V$  и степени деполяризации  $\Delta V$  света, рассеянного разбавленными растворами  $H_2O$  (1)– $C_2H_6OS$  (2), представлены в табл. 1.

Таблица 1

Результаты измерений относительного коэффициента рассеяния  $R^V$  и степень деполяризации  $\Delta V$  света, рассеянного разбавленными растворами  $H_2O$  (1) –  $C_2H_6OS$  (2)

| $x_2$ , м.д. | $10^2 \Delta V$ |       |       |       | $R^V$ |       |       |       |
|--------------|-----------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
|              | 20 °C           | 40 °C | 60 °C | 80 °C | 20 °C | 40 °C | 60 °C | 80 °C |
| 0            | 6,0             | 5,7   | 5,3   | 4,1   | 0,135 | 0,134 | 0,164 | 0,206 |
| 0,027        | 6,7             | 3,8   | 1,9   | 2,0   | 0,955 | 0,724 | 0,575 | 0,551 |
| 0,05         | 0,75            | 0,48  | 0,33  | 0,35  | 4,892 | 4,745 | 4,187 | 3,435 |
| 0,07         | 2,95            | 2,9   | 2,6   | 3,15  | 0,726 | 0,638 | 0,495 | 0,408 |
| 0,087        | 1,28            | 1,28  | 1,48  | 2,07  | 1,995 | 1,709 | 1,412 | 0,993 |
| 1,0          | 8,2             | 7,5   | 7,0   | 6,44  | 0,436 | 0,448 | 0,451 | 0,459 |

$$R_{плz}^V = \sum_{i=1}^2 R_{плz i}^V \cdot X_i; \quad (2)$$

$$R_a^V = R_{az}^V + R_{ax}^V; \quad (3)$$

$$\Delta V = \frac{R_{ax}^V}{R_{плx}^V + R_{az}^V + R_{кz}^V}; \quad (4)$$

$$\frac{R_{ax}^V}{R_{az}^V} = \frac{3}{4}; \quad (5)$$

$$R_{кz}^V = R^V - R_{плz}^V - R_a^V. \quad (6)$$

Соотношения (1)–(6) позволяют рассчитать анизотропную  $R_a^V$  составляющую релеевского рассея-