

Документ подписан простой электронной подписью
Информация о владельце:
ФИО: Локтионова Оксана Геннадьевна
Должность: проректор по учебной работе
Дата подписания: 31.12.2020 13:36:44
Уникальный программный ключ:
0b817ca911e6668abb13a5d426d39e5f1c11eabbf73e943df4a4851fda56d089

1

МИНОБРНАУКИ РОССИИ
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Юго-Западный государственный университет»
(ЮЗГУ)

Кафедра фундаментальной химии и химической технологии



УТВЕРЖДАЮ

Проректор по учебной работе

О.Г. Локтионова

2016 г.

НИР СТУДЕНТОВ. Часть 1. ПЛАНИРОВАНИЕ, ПОДГОТОВКА, ПРОВЕДЕНИЕ ОПЫТОВ И ПЕРЕРАБОТКА РЕАКЦИОННЫХ СМЕСЕЙ ПРИ ИЗУЧЕНИИ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОГО РАЗРУШЕНИЯ МЕТАЛЛОВ И СПЛАВОВ В ПРИСУТСТВИИ СОДЕРЖАЩИХ ОКИСЛИТЕЛИ ОБЪЕМНЫХ ФАЗ

Методические указания к выполнению НИР при подготовке бакалавров и магистров направлений 18.03.01 и 18.04.01 - Химическая технология

Курск 2016

УДК 630.30; 001.89

Составители: А.М. Иванов, С.Д. Пожидаева

Рецензент

Доктор химических наук, профессор *Л.М. Миронович*

НИР студентов. Часть 1. Планирование, подготовка, проведение опытов и переработка реакционных смесей при изучении низкотемпературного разрушения металлов и сплавов в присутствии содержащих окислители объемных фаз: Методические указания к выполнению НИР при подготовке бакалавров и магистров направлений 18.03.01 и 18.04.01 - Химическая технология/ Юго-Зап. Гос. Ун-т; сост.: А.М. Иванов, С.Д. Пожидаева. Курск, 2016. 36 с. : ил. 2 табл.2. Библиогр.: с.36.

Приведены методические указания к выполнению НИР, НИРС. Содержат рекомендации к проведению данных видов работ на кафедре ФХиХТ.

Методические указания соответствуют требованиям программы по НИР для бакалавров направления 18.03.01 - Химическая технология и магистров направления 18.04.01 - Химическая технология

Текст печатается в авторской редакции

Подписано в печать

Формат 60x84 1/16.

Усл. печ. л. **2.1** Уч.-изл.

Тираж 50 экз. Заказ.

Бес-

платно.

Юго-Западный государственный университет.

305040, г. Курск, ул. 50 лет Октября, 94.

Содержание

| | стр |
|---|-----|
| Введение | 3 |
| 1. Планирование эксперимента и его объема | 5 |
| 2 Подготовка эксперимента | 9 |
| 2.1 Материальная база | 10 |
| 2.2 Наличие, корректировка и (или) создание методического обеспечения отдельных видов работ | 10 |
| 2.3 Предварительная подготовка исполнителя к выполнению выданного задания | 11 |
| 3 Проведение эксперимента | 12 |
| 3.1 Поисковый и балансовый эксперимент в исполнении | 14 |
| 3.2. Проведение эксперимента в кинетическом (макрокинетическом) варианте | 15 |
| 4 Определение момента прекращения проведения химического процесса | 18 |
| 5 Выгрузка реакционной смеси из реактора и ее отделение от инородной твердой фазы | 21 |
| 6 Переработка реакционных смесей | 25 |
| Библиографический список | 36 |

ВВЕДЕНИЕ

НИРС имеет важное значение в подготовке специалистов с высшим образованием. И дело не только в том, что она дает представление о специфических особенностях деятельности человека в области получения новых значений и знакомит студента с методами и приемами решения тех или иных конкретных задач, например, получения макрокинетических закономерностей и их количественных характеристик ряда самопрекращающихся процессов, не способных глубоко протекать в традиционно используемых условиях, за исключением механохимических вариантов; выявления лимитирующих стадий таких брутто-процессов, путей управления ими, деталей механизма процесса в целом и его основных промежуточных и побочных стадий и т.д., тем самым давая возможность сопоставить и согласовать с изученными положениями в дисциплинах подготовки специалиста конкретного профиля и на конкретной практике понять, что изученное нужно как в плане знаний, так и навыков и умений в их использовании на практике.

НИРС знакомит студентов и с методами и приемами получения практически значимых результатов. Например, в нашем случае с разработкой доступных и относительно простых способов получения карбоксилатов, фенолятов и алкоголятов различных металлов, имеющих широкие области использования в химической практике (от катализаторов ряда химических процессов, различных добавок целевого назначения до материалов для нанотехнологий и т.д.).

Но главное – НИРС следует рассматривать как объект, причем многоплановый, многоуровневый с большим диапазоном варьирования сложности и комплексности для принятия конкретных решений и проверки, насколько принятые решения адекватны и приводят ли они к получению ожидаемого результата. Это именно то, что побуждает интерес не только к этому виду человеческой деятельности, но и желание понять, что же он делает, что получит, зачем это нужно, а следовательно и поиск ответов на возникающие вопросы, и побуждение к интенсификации и осмысленности самостоятельной работы.

НИРС как и любая иная НИР начинается с осмысления поставленной (сформулированной) цели, формулировки задачи (задач) для ее достижения и оценки объема работы, который предстоит выполнить в рамках отведенных сроков и времени на реализацию. В этом объеме значима роль необходимого для выполнения эксперимента, проводимого в виде последовательности ряда опытов с анализом результатов как каждого проведенного, так и всей серии, а в дальнейшем и всего объема в целом. Этапу проведения эксперимента предшествует:

- 1) планирование эксперимента;
- 2) подготовка в целом и каждого опыта в частности;
- 3) определение целесообразного момента прекращения проводимого процесса;
- 4) далее продумывается и составляется пооперационная схема каждого опыта и переработки реакционной смеси, и только после этого приступают
- 5) к проведению эксперимента (в том числе и в кинетическом или макрокинетическом варианте);
- 6) к выгрузке реакционной смеси (в данном случае из бисерной мельницы), ее отделению от бисера и последующей переработке;
- 7) к хранению реакционной смеси и ее использованию по

назначению.

Рассмотрим каждый из обозначенных этапов более подробно и прежде всего с точки зрения его роли в получении надежных и хорошо воспроизводимых результатов.

1 ПЛАНИРОВАНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТА И ЕГО ОБЪЕМА

Во многих экспериментах рассматриваются два или большее число регулируемых переменных факторов. Такие эксперименты называются двухфакторными, трехфакторными и т.д. Во всех этих экспериментах могут также иметь место одна, две или большее число внешних переменных.

В таких многофакторных экспериментах часто возможен выбор плана одного из двух типов: классического или факторного. *Классический план* применяется абсолютно во всех областях. *Факторный план* часто бывает короче. При данной продолжительности эксперимента он всегда точнее. Тем не менее находит гораздо менее широкое применение.

Если задана зависимая переменная R, которая является функцией нескольких независимых переменных X, Y, Z и т.д., то основной классический план состоит в том, что все независимые переменные, кроме одной, полагают постоянными, а эта одна переменная изменяется во всем интервале значений, при этом выбор интервалов между значениями переменной производится по одному из рассмотренных правил, а учет влияния внешних переменных производится, как показано далее.

Если между независимыми переменными существует простое математическое соотношение, то можно определить зависимость R от изменяемой переменной (например, X). Затем все переменные, кроме следующей (например, Y), полагаются постоянными, а изменяя Y, находят зависимость R от Y и т.д.

По существу классический многофакторный эксперимент представляет собой просто последовательность однофакторных экспериментов. Он позволяет довольно легко и надежно найти такие простые функции, как:

$$R = AY^n + BX^m$$

$$R = AY^n \cdot X^m$$

$$R = A \cdot Y \cdot B^{CX} \text{ и т.д.}$$

План двухфазного ограниченного эксперимента, в котором каждый фактор берется на пяти уровнях, схематически можно

представить в следующем виде:

| | | Уровни переменной Y | | | | |
|---------------------|-----|---------------------|---|---|---|---|
| | | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
| | | | | | | |
| | 5 ! | | | # | | |
| | ! | | | | | |
| | 4 ! | | | # | | |
| | ! | | | | | |
| Уровни переменной X | 3 ! | # | # | # | # | # |
| | ! | | | | | |
| | 2 ! | | | # | | |
| | ! | | | | | |
| | 1 ! | | | # | | |

обозначает комбинацию условий, при которых должен проводиться эксперимент.

В случае более сложных функций, например таких, как:

$$R = A \cdot X \cdot \sin BY/X$$

$$R = A + B \cdot X^m Y^n + C \cdot X^d Y^q$$

$$R = A \cdot X^{by} \quad \text{и т.д.}$$

маловероятно, что с помощью ограниченного плана, когда обе переменные X и Y поочередно берутся на одном уровне, удастся определить эти зависимости. Возможно, придется рассмотреть несколько уровней переменных X и Y, например:

| | | Уровни переменной Y | | | | |
|---------------------|-----|---------------------|---|---|---|---|
| | | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
| | | | | | | |
| | 5 ! | # | # | # | # | # |
| | ! | | | | | |
| | 4 ! | # | | # | | # |
| | ! | | | | | |
| Уровни переменной X | 3 ! | # | # | # | # | # |
| | ! | | | | | |
| | 2 ! | # | | # | | # |
| | ! | | | | | |
| | 1 ! | # | # | # | # | # |

или, возможно, вообще заполнить весь квадрат и провести эксперимент для всех 25 комбинаций условий.

Если планируется классический эксперимент, - частичный

или полный, то он не обязательно должен быть сбалансированным. Это означает, что можно выбрать десять уровней переменной X и только три уровня переменной Y , если считается, что зависимость R от X является более важной или более сложной.

Факторные планы в виде греко-латинского квадрата можно применять в случае однофакторного эксперимента с несколькими факторами, если соблюдаются определенные ограничения и предосторожности. Рассмотрим последние.

Наиболее серьезное ограничение на применение факторных экспериментов в инженерной работе состоит в том, что использование их не вызывает затруднений только в случае рабочих формул двух типов. Кроме того необходимо знать, к какому классу относится рассматриваемая формула, до начала обработки данных.

К первому классу относятся формулы, в которых зависимая переменная (результат R) является суммой функций от независимых переменных, т.е. типа

$$R = f_1(x) + f_2(y) + f_3(z), \quad (1)$$

где f_1 , f_2 и f_3 являются функциями любой степени сложности. В инженерной практике и физике формулы такого класса невзаимодействующих соотношений встречаются редко.

Общее соотношение второго класса, допускающее применение факторных экспериментов, встречается гораздо чаще и представляет собой произведение отдельных функций независимых переменных:

$$R = f_1(x) \cdot f_2(y) \cdot f_3(z) \quad (2)$$

Этот вариант можно рассматривать как частный случай соотношений первого класса, так как путем логарифмирования функции (2) можно преобразовать к выражению типа (1)

$$\ln R = \ln f_1(x) + \ln f_2(y) + \ln f_3(z) \quad (3)$$

Выражение (2) является одним из наиболее важных общих соотношений в научных исследованиях. Такого типа выражения

$$R = k X^a \cdot Y^b \cdot Z^c \quad (4)$$

широко применяются в методе анализа размерностей. Частными вариантами его являются множество различных формул, например таких как

$$R = k X^a \cdot Y^b \cdot e^{cz} \quad \text{или}$$

$$R = (k/X) A^Y \cdot \sin B \cdot Z \quad \text{и т.д.}$$

но не функции типа

$$R = A \cdot X^a + Y^b \cdot Z^c \quad \text{или}$$

$$R = A X^a e^{BY/Z} \quad \text{и т.д.}$$

Рассмотрим порядок проведения факторного эксперимента, когда известно, что функция относится к классу, определенному соотношением (2). При этом рассмотрим такой сбалансированный эксперимент, в котором переменные X , Y и Z берутся на трех уровнях и латинский квадрат имеет вид:

| | | | |
|-------|-------|-------|-------|
| | Y_1 | Y_2 | Y_3 |
| X_3 | Z_1 | Z_2 | Z_3 |
| X_2 | Z_2 | Z_3 | Z_1 |
| X_1 | Z_3 | Z_1 | Z_2 |

Допустим, что нам известно (из теории, по интуиции, из прошлого опыта работы и т.д.), что формула (2) является общим соотношением, описывающим влияние переменных X , Y , и Z на R . Запишем три логарифмических уравнения для строки, содержащей X_1

$$(\ln R)_a = \ln f_1(X_1) + \ln f_2(Y_1) + \ln f_3(Z_3) \quad (5a)$$

$$(\ln R)_b = \ln f_1(X_1) + \ln f_2(Y_2) + \ln f_3(Z_1) \quad (5б)$$

$$(\ln R)_c = \ln f_1(X_1) + \ln f_2(Y_3) + \ln f_3(Z_2) \quad (5в)$$

Суммируя эти три уравнения, получим:

$$\sum \ln R_{X_1} = 3 \ln f_1(X_1) + \ln[f_2(Y_1) \cdot f_2(Y_2) \cdot f_2(Y_3)] + \ln[f_3(Z_3) \cdot f_3(Z_2) \cdot f_3(Z_1)]$$

Эту же процедуру можно повторить для средней строки, содержащей X_2

В результате получим:

$$\sum \ln R_{X_2} = 3 \ln f_1(X_2) + \ln[f_2(Y_1) \cdot f_2(Y_2) \cdot f_2(Y_3)] + \ln[f_3(Z_2) \cdot f_3(Z_3) \cdot f_3(Z_1)]$$

Аналогичное выражение находим и для верхней строки, содержащей X_3 .

Полученные уравнения можно записать в следующем виде:

$$\ln f_1(X_1) = \frac{\sum \ln R_{X_1}}{n} - \text{const} \quad (6a)$$

$$\ln f_1(X_2) = \frac{\sum \ln R_{X_2}}{n} - \text{const} \quad (6б)$$

$$\ln f_1(X_3) = \frac{\sum \ln R_{X_3}}{n} - \text{const} \quad (6в)$$

Для квадрата 3×3 $n = 3$. Для квадратов более высокого порядка n равно числу уровней.

Проведенная выше операция свидетельствует о том, что если логарифмы результатов усредняются по какому-либо одному уровню переменных X , Y или Z , то влияние изменяемых факторов (в рассматриваемом случае Y и Z) остается неизменным при переходе от одного уровня X к другому. Таким образом, все изменения усредненного логарифма результата полностью обусловлены влияни-

ем лишь одной переменной X .

Легко показать, что такой же результат будет получен, когда усреднение производится по трем уровням Y , а затем по трем уровням переменной Z . Если добавить еще одну переменную, например, W , то получается греко-латинский квадрат и это же правило следует применять для нахождения влияния переменной W на результат R .

Если до начала эксперимента известно, что рабочая формула имеет вид суммы и определяется соотношением (1), то влияние переменных X , Y и Z на результат R находится путем усреднения соответствующих значений R , а не $\ln R$.

Если неизвестно, к какому классу относится функция и подходит ли она вообще, то рекомендуется факторный эксперимент не проводить, а применять стандартный классический метод.

2 ПОДГОТОВКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Этот этап проводится заблаговременно, дополняется, видоизменяется и совершенствуется по ходу выполнения комплексных исследований. Он предполагает:

- знание четко сформулированных цели и задач, а также плана эксперимента на определенный период времени.
- подготовку и совершенствование материальной базы;
- наличие, корректировку или создание требуемого для выполнения конкретного задания методического обеспечения и совершенствование последнего по ходу;
- наличие методических разработок и средств для достаточного с точки зрения макрокинетического ведения химического процесса текущего контроля за ходом его протекания; при отсутствии создаются и совершенствуются по ходу работы;
- предварительная подготовка исполнителя для выполнения выданного задания при наличии убежденности, что предполагаемая работа посильна для него.

2.1 Материальная база

Материальная база включает:

- в должной степени оборудованное рабочее место: в выбранном случае это бисерная мельница с определенными характеристиками и защитой на период различных нештатных ситуаций и случайностей; это запасной корпус реактора (если он стеклянный); оснащение: для контроля за температурой, для отбора проб, подвода и (или)

отвода тепла, выполнения аналитического контроля; узел отделения реакционной смеси от стеклянного бисера, узел для фильтрования, емкости для хранения компонентов реакционной смеси, необходимое оснащение для выбранной(ых) схемы(м) переработки реакционных смесей и т.д.

- наличие минимального количества обязательных мест общего пользования, в частности: мойки с подводом горячей и холодной воды, а также с канализацией; вытяжного шкафа, сушильного шкафа для посуды и сушильных шкафов для химических веществ, титровальной горки, физико-химических приборов для аналитического контроля, узла вакуум-фильтрования и т.д.;

- возможность использовать места общего пользования иных лабораторий для выполнения специфических разовых работ;

- стационарные установки лабораторных практикумов, позволяющие выполнять отдельные разовые операции; в частности, градуировку приборов для измерения расхода газа, различные перегонки, экстракции, определение растворимостей веществ и т.д.

- наличие требуемого ассортимента и количества реагентов и растворителей для проведения процесса, аналитического контроля за ходом его протекания и т.д.

2.2 Наличие, корректировка и (или) создание методического обеспечения отдельных видов работ

Предполагается :

- создание пооперационной схемы проведения опыта;

- описание лабораторной установки, конструкции реактора и иных важных узлов, а также методики проведения эксперимента на такой установке с указанием возможных нештатных ситуаций и действий в этих случаях;

- подробное описание реактора и его обязательных элементов, включая геометрию, размеры, степень заполнения загрузкой и т.д., а также рекомендации в случае вынужденной (разбился например) или преднамеренной замены на другой;

- подробное описание проведения отдельных операций, например, техники отбора проб реакционной смеси на текущий контроль, эпизодических замеров определенных параметров и т.д.;

- описание методик методов аналитического контроля, рекомендуемых для конкретного варианта проведения процесса (если их много и они стандартные, то ссылки на отдельные методички и

(или) на первоисточники);

- характеристика действий в момент прекращения процесса и рекомендации по их последовательности;

- методики выгрузки реакционной смеси из реактора, разделения ее по фазовому признаку, выделения продукта из конкретной фазы или фаз и последующей переработки оставшихся композиций.

В лаборатории должны быть все необходимые приборы для обеспечения минимально необходимого контроля хода протекания процесса. Это в обязательном порядке аналитические весы, рН-метры и (или) иономеры, приборы для спектрального анализа, приборы специального назначения и т.д. Естественно должна присутствовать и быть доступной титровальная горка с соответствующим набором титрантов и их запасов. Все это в подавляющем большинстве случаев сосредоточено в местах общего пользования. Тем не менее, кое-что, а именно практически постоянно используемое, может находиться и в индивидуальном распоряжении. Здесь важно, прежде всего, то, чтобы исполнитель четко знал, где все перечисленное расположено и имел четкие представления, когда по времени у него может быть доступ к соответствующему оборудованию и при каких условиях он может воспользоваться тем или иным прибором и т.д.

2.3 Предварительная подготовка исполнителя к выполнению выданного задания

Исполнителями рассматриваемых работ являются аспиранты и студенты в рамках ВКР, курсовых и дипломных работ. Наиболее подготовленными из них являются аспиранты, особенно второго и третьего года обучения. Наименее – только начинающие научную работу студенты младших курсов. Их то и нужно учить и готовить к эксперименту в самой большой степени. Да и эксперимент для них нужно подбирать посильный, т.е. на первых порах наиболее простой. Сначала это отдельные операции, затем комплексные операции, далее определенная последовательность как единый метод затем подключение к работающему студенту-старшекурснику или аспиранту и только после этого выход на самостоятельный эксперимент. Сначала простой с постепенным усложнением и разнообразием. При этом параллельно решаются и другие вопросы. В частности, хочет ли тот или иной студент заниматься НИР или нет принципиально; умеет ли самостоятельно преодолевать трудности, или же

ему нужна помощь, причем какая; что можно такому студенту поручить, насколько он добросовестен, честолюбив и ответственен и т.д. И только при наличии такой полученной руководителем или другими наставниками информации можно для такого студента формулировать единую тему, цель и задачи, доводить их до студента с одновременной первичной информацией зачем и кому это нужно, что можно получить и какие усилия нужно затратить.

3 ПРОВЕДЕНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТА

Любое исследование ведется в виде серии опытов с определенной последовательностью их в каждой серии. При этом на каждый опыт должно быть соответствующее задание, которое доводится до исполнителя или формируется им самим заблаговременно. В соответствии с этим заданием ведется просмотр учебной, справочной и рекомендованной литературы на предмет ознакомления с физическими и химическими свойствами исходных реагентов, растворителя(ей) жидкой фазы, получаемых продуктов, добавок и других компонентов системы, их токсикологией, пожаро-, взрывоопасными характеристиками и т.д. После чего выбирается, создается или корректируется пооперационная схема опыта и рассчитывается загрузка (покомпонентно) для каждого конкретного опыта или всей серии опытов (таблица 1*). Результаты расчета сразу же заносятся в журнал наблюдений. (* - более подробно эти вопросы рассмотрены в части II методических указаний)

Таблица 1 – Одна из рекомендованных простейших форм записи задания на проведение опыта

Опыт №..... Дата проведения: Начало..... окончание

| Загрузка по заданию, г; тип реактора, перемешивания и т.д. | Загружено на ...г реакционной смеси | | | | Чистота компонентов исходной РС |
|--|-------------------------------------|--------------|------|---------|--------------------------------------|
| | Природа компонента | Количество в | | | |
| | | г | моль | моль/кг | |
| | Компонент 1 | | | | ХЧ (ГОСТ...) |
| | Компонент 2 | ... | ... | ... | ЧДА (ГОСТ...) |
| | ... | ... | ... | ... | |
| | Растворитель | ... | ... | ... | ГОСТ или перегнанный |
| | Стимулирующая добавка | | | | ХЧ или ЧДА; получен по методикам [] |
| | Прочие добавки | ... | ... | ... | |
| | | ... | ... | ... | |

Варьируемый параметр по заданию.....

Основания для прекращения опыта.....

Нет никаких оснований считать, что выбранный опыт в соответствии с пооперационной схемой и загрузкой таблицы 1 будет удачным и хотя бы частично приведет к ожидаемым результатам. Следовательно вначале должен быть определенный поиск, позволяющий должным образом скорректировать пооперационную схему, загрузку, реактор и условия проведения на ожидаемый результат с определением, возможен ли он вообще в такой системе. Следовательно эксперимент следует начинать с поиска, не ожидая полной подготовки к его проведению по всем перечисленным выше пунктам. Особенно в части текущего контроля, которая наиболее сложная и требует много времени. Поэтому, прежде чем заниматься ею подробно, желательно убедиться в надежности получения ожидаемого результата выбранным способом. Это приводит к целесообразности начинать поиск как только можно что-то надежно контролировать как следствие протекания процесса. В обозначенном случае это потеря массы металла за счет разрушения в течение определенного времени. Определяя ее по разности начальной и по истечении выбранного времени разрушения, можно судить, протекает ли процесс и насколько быстро и легко в выбранных условиях.

Когда эта разность велика, ответ однозначен и утвердительный. Когда же невелика, возникают сомнения. Развеять последние можно, приняв во внимание, что на отработанном металле будут находиться поверхностные отложения. Их нужно разрушить (а для этого знать как) и определить истинную разность масс, т.е. количество израсходованного металла, после чего и сделать соответствующий вывод. К сожалению удалять отложения продуктов полностью удается далеко не всегда, особенно в тех случаях, когда они находятся в глубоких порах. В таких случаях на обоснование утвердительного ответа нужны индивидуальные подходы, которые здесь рассматривать нет смысла.

При получении положительного ответа, что исследуемый процесс идет, балансовый вариант проведения по конкретно заданному времени можно продолжить и решать многие вопросы интенсификации и управления процессом. Но не следует на этом останавливаться. Нужно вводить методы текущего контроля: сначала по одному компоненту, затем по другому, далее по третьему и т.д. Параллельно растут опыт и мастерство исполнителя. Как следствие можно переходить к наиболее информативному и наиболее слож-

ному выполнению кинетического эксперимента, о чем подробно будет сказано ниже.

3.1 Поисковый и балансовый эксперимент в исполнении

Итак, с чего же начинается конкретный эксперимент? Естественно с просмотра планового задания и составления рекомендуемой выше таблицы на каждый выбранный из плана опыт, где указываются параметры по заданию, а также результаты расчетов на загрузку. Далее производится тщательный осмотр рабочего места на предмет наличия всего необходимого для работы. Убедившись в наличии последнего, надлежащей чистоты и комплектности, приступают в соответствии с пооперационной схемой к покомпонентной загрузке исходной реакционной смеси. Порядок один: задание-расчет-взвешивание-ввод в реактор-запись в таблице. Рекомендуется не загружать память, оставляя запись на потом. Желательно не делать и всякие шпаргалочные записи: они имеют тенденцию теряться, причем в самый неподходящий момент, что ведет к потере информации и существенному снижению ее надежности, вплоть до полной непригодности.

Загрузка проведена и все необходимые записи сделаны. Далее проводится операция, которая отождествляется с началом эксперимента. Обычно она определяется (оговаривается) заблаговременно. В части обозначенного в заглавии процесса это включение перемешивания в бисерной мельнице или ввод металла или другого компонента спустя какое-то время от начала перемешивания в реакторе. Замечается время проведения данной операции и сразу делается отметка в соответствующем месте таблицы наблюдений на данный опыт.

Далее наступает время поддержания заданных режимных характеристик проведения процесса (температуры в зоне реакции, расхода воздуха на барботаж и т.д.). Численные значения этих характеристик, допустимые отклонения и приемы поддержания каждой из них определяются (проговариваются) вначале.

Процесс прекращают по истечении заданного времени. Способ прекращения может быть разным (выключение механического перемешивания, прекращение барботажа воздуха и т.д.) и оговаривается вначале. Если процесс прекращен из-за нештатной ситуации (исчезла электроэнергия в лаборатории и т.д.), записывается реаль-

ная длительность процесса и выполняются все предусмотренные далее операции по разгрузке реактора и работе с реакционной смесью. Здесь нужно иметь в виду, что длительность процесса может быть целевым варьируемым параметром для получения кинетической кривой методом «каждая точка – отдельный опыт». И здесь данные досрочно прекращенного из-за нештатной ситуации опыта пригодятся.

3.2 Проведение эксперимента в кинетическом (макрокинетическом) варианте

Для этого типа эксперимента характерен текущий контроль за изменением состава компонентов реакционной смеси во времени. Возможен текущий контроль и за другими характеристиками реакционной смеси (температурой, вязкостью, накоплением (исчезновением) твердой фазы и т.д.). Ряд этих характеристик удастся контролировать непрерывно с помощью соответствующих датчиков и фиксирующих приборов с записью (например, температуры), для других нужен отбор проб реакционной смеси и их последующий анализ вне зоны протекания химического процесса. Для последнего очень важен вопрос выбора техники и времени отбора проб реакционной смеси, вернее распределение времени между отборами проб на текущий контроль. Ибо удачное распределение - это повышенная достоверность полученной кинетической кривой и облегчение решения ряда других важных вопросов обработки результатов.

Когда же рационально отбирать пробы? Здесь первостепенное значение имеет опыт проводящего эксперимент, в какой-то степени аналогии с ранее использованными режимами, естественно интуиция и в какой-то степени просто везение. Напомним, что кинетическая кривая должна быть охарактеризована минимум 5-7 точками, которые должны быть более-менее равномерно распределены по этой кривой. Желательно, чтобы участки наиболее сильных изменений содержания того или иного компонента во времени были бы охарактеризованы дополнительными точками, что, к сожалению, даже опытному исполнителю удастся выполнить далеко не всегда, по крайней мере с первого раза.

В рассматриваемом вопросе можно порекомендовать следующий прием. Кинетическая кривая накопления того или иного компонента строится сразу же по мере получения значений отдельных то-

чек. Это дает возможность по полученным ранее и нанесенным на график нескольким точкам прогнозировать дальнейший ход кинетической кривой. Конечно, далеко не всякий прогноз в точности оправдывается. Но это гораздо лучше, чем просто гадать и рассчитывать при этом только на удачу.

При проведении эксперимента важно обращать внимание на всякие мелочи, как-то: изменение цвета реакционной смеси во времени; характер изменения температуры во времени как в отсутствие принудительного охлаждения (т.е. при естественном охлаждении) так и при используемом принудительном охлаждении; различные фазообразования по ходу; различные варианты локализации фаз; места избирательной локализации фаз и т.д. Важно своевременно увязывать все эти измерения и наблюдения с ходом получаемой кинетической кривой. Например, быстрый рост температуры реакционной смеси, если он коррелирует с быстрым расходом реагента или же с быстрым накоплением продукта, довольно серьезный аргумент в пользу наличия сильно экзотермических стадий в рассматриваемой системе. Или отложения йодида свинца желтого цвета на вале механической мешалки и других элементах реактора позволяет констатировать, что циклическая стадия йод-йодид-йод в такой системе может быть ослабленной такой локализацией либо перестать функционировать совсем. И таких примеров можно приводить много. Важно их своевременно замечать и находить правдоподобное объяснение. В остальном будет помогать статистика и накапливаемый опыт.

Как уже отмечалось, кинетический (макрокинетический) эксперимент всегда предполагает контроль за ходом своего протекания. Последний же чаще всего требует отбора проб на анализ, либо комплекс анализов. Отбор проб в каждом конкретном случае имеет свою технологию. В отдельных случаях, например, при отборе проб идеального раствора, она крайне проста вплоть до примитивной. В других, наоборот, очень сложна (особенно когда речь идет о многокомпонентных гетерогенных системах) и для своей реализации требует соответствующей теоретической и практической подготовки исполнителя, а то и соответствующей научной разработки.

Здесь же нужно вкратце остановиться на работе с отобранными пробами. Во-первых, их нельзя оставлять, тем более на длительное время, и нужно сразу же перерабатывать в конкретные пробы на вы-

бренные для текущего контроля анализа. Даже если нет специальных оговорок, это нужно делать быстро. Нужно иметь в виду, что реакционная смесь – не простая модельная система. В ней и в отобранной пробе может продолжаться процесс, различные варианты фазообразования и т.д., что гораздо легче избежать, чем учитывать в виде поправок. Во-вторых, чаще всего отбирают пробы несколько нагретой реакционной смеси, которая при охлаждении может превратиться в нетекучую пасту и т.д. Поэтому нужно как можно быстрее отобранную пробу перевести в реакционную смесь выполняемого анализа и запустить сам анализ, после чего можно какое-то время и подождать. В-третьих, самым непродуктивным и к тому же малонадежным, а часто и просто вредным, оказывается принцип: сначала отберу все пробы, а потом сразу их проанализирую. Анализировать в таком случае часто приходится не отобранные пробы, а что-то весьма иное. При этом практически полностью теряется одно очень важное преимущество кинетического эксперимента: наблюдать за ходом процесса и вовремя принимать определенные решения. Поэтому, поступая так, говорить, что проводится кинетический эксперимент – это просто врать себе и окружающим. Хотя на практике случаются разные ситуации и решения в них могут быть также различными.

Очень важно получаемые данные текущего контроля сразу же фиксировать и выполнять с ними соответствующие расчеты. Рекомендуется табличная форма записи, где каждому параметру отводится четко определенное место. В этом случае испытателю приходится записывать лишь получаемые или выбираемые (например, время отборы пробы) числа. Все остальное указано в шапке таблицы. Исключение наблюдениям визуального осмотра, где придется указывать цвет, наличие (исчезновение) твердой фазы и т.д. Пример такой формы приведен в таблице 2.

Таблица 2 – Форма записи результатов текущего контроля * за одним компонентом реакционной смеси

| Анализ на | | | | | По дополнительным сведениям | |
|-------------------------------|-------------------------------|---------------------|---|-----------------|---------------------------------------|---|
| По результатам анализа | | | | | | |
| Время отбора пробы (по часам) | Время от начала процесса, мин | Отобранная проба, г | измеряемый при проведении анализа параметр (расшифровать) | X_i , моль/кг | Измеренная температура в зоне реакции | Наблюдения визуального осмотра с указанием времени, когда они сделаны** |
| * | | | | | | |

* - если делается синхронно или же в разное время анализы на несколько компонентов, данная табличка повторяется столько раз, сколько разных анализов

** - оно может не совпадать с указанным в первых двух столбцах.

Записывать результаты в иной форме не рекомендуется. С ними гораздо труднее работать, поскольку нужную характеристику придется отыскивать (у нее в отличие от таблицы нет четкого места). А любой поиск – это затраты, причем не только времени. Вести же записи на шпаргалках не допускается совсем. Это относится и к несвоевременным записям. При выполнении сказанного не придется что-то судорожно вспоминать, в чем-то сомневаться, колебаться в принятии решения. При наличии готовой формы это выполнять гораздо проще, чем при ее отсутствии.

Кстати, аккуратно и своевременно заполненная рекомендуемая форма экономит много времени в работе с материалами в дальнейшем. Это предопределено тем, что, как уже отмечалось, каждая информация находится на своем индивидуальном месте и ее легко найти в любое время: сегодня, завтра, через неделю, месяц и т.д.

В предлагаемой форме есть места, требующие проведения некоторых расчетов. Последние также рекомендуется выполнять своевременно. Например, определив по методике содержание реагента №1, можно и желательно сразу же рассчитать его содержание в молях или моль/кг и сравнить с заданием, которое обычно дается в этих единицах. Так можно прогнозировать время последующего отбора пробы, легко обнаружить и устранить случайную ошибку, что весьма важно и экономит много времени.

4 ОПРЕДЕЛЕНИЕ МОМЕНТА ПРЕКРАЩЕНИЯ ПРОВЕДЕНИЯ ХИМИЧЕСКОГО ПРОЦЕССА

Это один из важнейших вопросов, по которому обязательно приходится исполнителю принимать конкретное решение. Здесь нужно всегда иметь в виду два возможных варианта:

1 – решение на прекращение принимается сознательно ведущим эксперимент;

2 – прекращение происходит в рамках нештатных ситуаций (выключили электроэнергию и остановилось механическое перемешивание; исчезла охлаждающая обратный холодильник-конденсатор да и сам реакционный аппарат вода, исполнитель обязан срочно заняться другим делом (уйти на занятия по расписанию,

а процесс затягивается) и т.д.).

Во втором случае приходится всегда решать вопрос: прекращенный по указанным причинам процесс впоследствии стоит возобновить и продолжить, либо полученную в момент прекращения процесса в рамках нештатных ситуаций реакционную смесь соответствующим образом переработать, получив дополнительную, не планируемую по заданию информацию, которая может оказаться исключительно ценной. Исключением является вариант разрушения реактора и потери основной массы реакционной смеси. Прерванный таким образом процесс возобновить невозможно. Нужно принять решение, стоит ли его обязательно повторить с самого начала, либо в этом не то чтобы острой, но даже никакой необходимости нет.

Однако вернемся к основаниям, по которым решение на прекращение проводимого процесса принималось осознанно, причем не связанным с субъективными факторами типа: «надоело работать – пора сходить в кино» и т.д. Такими основаниями являются:

1 – израсходовался один из реагентов, а именно взятый в недостатке реагент, основной процесс самопрекратился, а дальнейшее его продолжение – это пустая трата времени, а часто и не только;

2 – продукт получен в достаточном количестве;

3 – произошли неблагоприятные изменения в фазовом состоянии реакционной смеси, в связи с чем дальнейшее проведение процесса стало затрудненным, невозможным или нецелесообразным;

4 – поставленная задача выполнена, ответ получен, хотя опыт мог бы быть продолжен и дать дополнительную информацию;

5 – другие, реже встречающиеся, часто весьма индивидуальные основания.

Следует дополнительно подчеркнуть, что в макрокинетическом эксперименте сориентироваться в отношении момента прекращения процесса гораздо проще, нежели в любом эксперименте другого типа. Но чтобы это стало возможным и действительно приносило пользу, нужно не лениться начать построение кинетической(их) кривой(их) и вести ее (их) достройку сразу же по мере получения результатов текущего аналитического контроля. Следовательно, наряду с рекомендуемой формой записи результатов эксперимента нужно иметь под рукой миллиметровую бумагу и карандаш для поэтапного построения кинетической(их) кривой (их).

Параллельное с наблюдением и текущим контролем за ходом протекания процесса построение кинетической(их) кривой(ых) позволяет наиболее просто сориентироваться в определении момента прекращения процесса. Здесь могут быть два ориентира:

1 –реагент в недостатке практически полностью израсходован, т.е. процесс фактически самопрекратился по этой причине и

2 – поставленная перед опытом задача выполнена, искомый ответ получен и дальнейшее протекание процесса с точки зрения поставленной задачи не имеет прямого смысла.

В первом случае опыт нужно прекратить однозначно. А вот во втором его можно и продолжить, и получить дополнительную, не предусмотренную заданием информацию. Но для реализации этого нужно отследить и вычленить эту дополнительную информацию, что совсем не просто. Умению это делать нужно учиться, причем прежде всего на собственном опыте.

Когда расходуется реагент в недостатке целевой процесс естественно самопрекратится. Если это вовремя не заметить, то опыт будет продолжаться еще какое-то время. Такое продолжение, как уже отмечалось, может оказаться пустой тратой времени. Но не только, и не всегда. В отдельных случаях такое продолжение может быть весьма полезным (например, сформируется твердая фаза продукта, которую отделить от остальной реакционной смеси окажется гораздо легче). В других, наоборот, чрезвычайно вредным (когда продукт расходуется по сопутствующим направлениям с потерей в выходе и чистоте и т.д.). Именно так бывает чаще всего в случае быстрых химических процессов или же очень быстрых.

В случае медленных и очень медленных процессов опасность прозевать момент практически полного израсходования реагента в недостатке чаще всего отсутствует. Здесь есть другие подвохи, которые можно проиллюстрировать на примере кинетической кривой приводимого ниже рисунка 1.

Речь идет о принятии решения на досрочное прекращение весьма длительного по меркам обычных представлений опыта. Если процесс остановить во время $\tau \leq \tau_1$, складывается четкое представление, что данный химический процесс слишком медленный или не идет совсем. При выборе $\tau_{ост} = \tau_2$ становится ясным, что процесс может развиваться весьма быстро, но что-то этому мешает вначале (возможно нежелательные примеси, может быть это просто

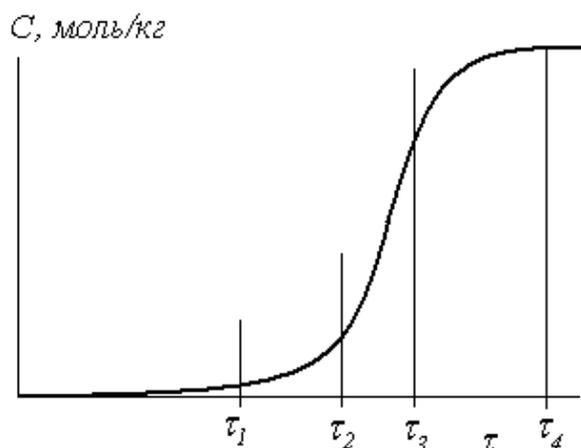


Рисунок 1 – Пример полученной на практике кинетической кривой,

длительный индукционный период цепного или автокаталитического варианта и т.д.). При $\tau_{\text{ост}} = \tau_3$ становится ясным, что кинетическая кривая прошла точку перегиба и объяснение нужно искать, прежде всего, этому варианту, причем после определения численного значения степени превращения реагента в недостатке, отвечающей точке перегиба на приведенной кинетической кривой. Но, в конечном счете, выиграет тот экспериментатор, который остановит процесс во время $\tau_{\text{ост}} \geq \tau_4$, поскольку он в одном опыте получит наиболее полную информацию о процессе. Причем если принять, что все исследователи в конечном счете получают одинаковый в качественном и количественном отношении объем информации о проводимом процессе, то затраты времени четвертого окажутся минимальными. Наоборот, самый «нетерпеливый» первый затратит времени на достижение оговоренного конечного результата больше всех остальных, причем в разы, а не исключено в 10-ки раз.

Сказанное выше не исчерпывает возможные варианты решений обозначенного в заглавии подраздела вопроса. Оно лишь свидетельствует о том, что рассматриваемый момент очень важен, а подходы в его решении характеризуют уровень квалификации проводящего эксперимент.

5 ВЫГРУЗКА РЕАКЦИОННОЙ СМЕСИ ИЗ РЕАКТОРА И ЕЕ ОТДЕЛЕНИЕ ОТ ИНОРОДНОЙ ТВЕРДОЙ ФАЗЫ

1. К выгрузке реакционной смеси нужно всегда готовиться заблаговременно. Что это значит? Во-первых, нужно наблюдать за ходом проводимого процесса не только по результатам проводимого текущего контроля, но и по ряду мелочей, включая и результаты визуального осмотра, что происходит в реакторе особенно, если он

стеклянный. Поэтому корпус стеклянного реактора должен быть освобожден от всяких бумажных наклеек и прочих загрязнений, мешающих видеть, что в нем происходит. Если он погружен в защитный стакан, то последний должен быть прозрачным. А при погружении в жидкостную баню, то не на полную высоту. В частности, весьма важно заметить, есть ли отложения продукта вместе с захваченной реакционной смесью на стенках реактора в пределах и выше зоны действия мешалки. Это может помочь в понимании многих вопросов, в том числе и ряда несоответствий кинетического и балансового выходов продуктов, мнимое расходование конечного продукта и многое другое.

Во-вторых, нужно обращать внимание на отбор проб: легко или трудно он происходит, как выдавливается проба из пробоотборника, какова ее консистенция, насколько меняется консистенция при охлаждении и запоздалом выдавливании из пробоотборника и т.д. Все это не пустые мелочи, а поставщики важной информации для принятия решения по проведению выгрузки реакционной смеси.

Не исключено, что есть смысл после отбора пробы пробоотборник должным образом отмывать от остатков реакционной смеси. Для этого можно взять емкость с растворителем, в частности, растворителем жидкой фазы для процесса, и в период между отборами проб провести несколько раз отбор пробы растворителя и быстро освободить пробоотборник от остатков реакционной смеси (РС). Как это происходит это тоже важная и требующая учета информация.

Требует внимания фиксация температуры по ходу процесса, хотя бы эпизодическая и весьма приблизительная. На ее основе делается вывод о возможном перепаде температур при выгрузке и к чему такой перепад может привести.

На основе обозначенных наблюдений должен быть сделан вывод: как выгружать РС. Здесь можно указать на следующие часто встречающиеся на практике варианты:

1. Реакционная смесь – подвижная суспензия с невысокой адгезией к стеклу и материалу пробоотборника; температура повышенная, но при охлаждении РС не превращается в пасту. В таком случае при прекращении процесса быстро снять реактор и без какого-либо промедления перенести РС с бисером в воронку с сеткой для отделения бисера. Бисер с сетки снять, вернуть в реактор (предварительно зафиксировав, есть ли на нем поверхностные от-

ложения, сплошные или пятнами, либо нет), добавить определенное количество растворителя, включить на 5 мин перемешивание, отмыть бисер, поверхность реактора (обратить внимание, были ли на ней отложения), мешалки, ее вала и т.д. После чего снова провести отделение бисера. Промывной растворитель можно объединить с отделенной ранее реакционной смесью, после чего взвесить. Зная массу введенного на промывку растворителя, легко определяется масса выгруженной реакционной смеси.

2. Реакционная смесь довольно густая, но больших подозрений на повышенную адгезию к стеклу и материалу пробоотборника нет. В таком случае в момент прекращения процесса без остановки перемешивания вводят 10-20 г растворителя жидкой фазы и продолжают перемешивание еще 5 мин. После этого проводят отделение бисера и промывку его, мешалки, вала и реактора как описано в варианте 1. Отделенную смесь РС, дополнительного и промывного растворителя взвешивают и находят массу РС.

Здесь остается не совсем ясным вопрос, нужен ли предварительный подогрев растворителя перед вводом в реактор или же нет. Ответ находится для каждой системы индивидуально в процессе пробного эксперимента и закрепляется в дальнейшем.

3. Конечная реакционная смесь слишком густая, к тому же есть подозрения на повышенную поверхностную адгезию к стеклу и материалу пробоотборника.

Здесь единый подход рекомендовать нельзя. Варианты для опробования:

3.1. Вводится значимо большее количество растворителя жидкой фазы в сравнении с вариантом (2) (до 40-50% от исходной загрузки) без подогрева до температуры РС в момент прекращения процесса с последующей работой по варианту 1.

3.2. То же, что и 3.1, но растворитель вводится подогретым до обозначенной температуры.

3.3. Вариант 3.1 или 3.2, но растворитель вводится для необходимого разжижения дважды.

3.4. Промывка бисера, стенок реактора, мешалки и ее вала проводятся иным, в отношении используемого в процессе растворителем. При этом промывной растворитель с первоначальной реакционной смесью и с дополнительным растворителем для разжижения не смешивается и собирается в специальную емкость.

4. Твердая фаза реакционной смеси в какой-то степени концентрируется вверху на стенках реактора и не смывается при вводе дополнительного растворителя.

Постараться сбросить локализованную твердую фазу со стенок шпателем в реактор и подвергнуть перемешиванию. В отсутствие желаемого результата удалять шпателем механически в специальную емкость. Остальное по одному из описанных выше вариантов. В целом в такой ситуации нужна специальная разработка.

5. РС – клееподобная масса. Ввод иного растворителя перед выгрузкой с целью разрушения клееподобной массы (делается предварительный подбор растворителя на пробах отобранной механически РС). Затем один из описанных выше вариантов. Здесь серьезная работа, требующая довольно большого времени, внимания, плюс интуиция и везение.

Все, что делается по одному из описанных выше вариантов сразу же вносится в таблицу, которая должна отражать следующие сведения.

.....
Выгрузка реакционной смеси (время выгрузки, причина задержки и т.д.).....

Ввод дополнительного растворителя: (какого) в количестве (указывается), подогретого до температуры (указывается); в какой момент времени (указывается).....

Отмывка бисера и элементов реактора от остатков реакционной смеси (растворитель (какой, сколько), перемешивание в течение....мин, отделение реакционной смеси от бисера (время и другая информация) и т.д.).....

Реакционная смесь:

с дополнительным растворителем: масса (г), количества растворенных веществ в моль/кг;

без дополнительного растворителя: масса (г); количества растворенных веществ в моль/кг;

промывной растворитель: массаг;

Содержание компонентов после проведения разделения фаз и других операций (результаты анализа и т.д.).....;

Что и как оставлено на хранение (маркировка, когда и т.д.).....

Заготовки формы этой части таблицы можно (целесообразно) сразу готовить на всю предусмотренную варьируемым параметром серию опытов (пять как минимум, а возможно и большее число. Естественно, без заполнения даты проведения). Составляется заблаговременно с пустыми местами, требующими заполнения по-

сле проведения соответствующей операции. Это дисциплинирует исполнителя и экономит много времени при заполнении. Никаких откладываний в заполнении не должно быть.

Более подробно рекомендации по составлению таких таблиц приведены в части 2 методических указаний.

6 ПЕРЕРАБОТКА РЕАКЦИОННЫХ СМЕСЕЙ

Это многоцелевая задача, которая требует хорошей предварительной подготовки исполнителя. В частности, одной из задач переработки РС является выделение целевого продукта. Второй задачей может быть составление материального баланса опыта на момент его прекращения. Третьей задачей в данном перечислении, но совсем не обязательно третьей по важности, может быть определение необходимой степени разделения для обязательной утилизации компонентов имеющейся в распоряжении реакционной смеси. Далее может быть интерес в выделении побочных и промежуточных продуктов. И многое другое, в том числе и довольно индивидуальное в каждом конкретном случае.

Прежде чем перерабатывать реакционную смесь (РС), нужно уяснить, что она из себя представляет. Применительно к обозначенному процессу это может быть:

- гетерофазная система с довольно легко или умеренно легко отстаиваемой твердой фазой; при хранении такая смесь расслаивается: вверху осветленная (прозрачная) бесцветная или окрашенная жидкость, а внизу довольно компактная твердая фаза; иногда происходит перекристаллизация с ростом различных по размерам и форме кристаллов;

- гетерофазная система с довольно плохо осаждаемой твердой фазой даже при умеренно длительном хранении;

- коллоидный либо близкий по параметрам к нему раствор;

- близкий к истинному раствор, т.е. практически полностью гомофазная система;

- паста и близкие к ней состояния;

- вязкая неньютоновская жидкость;

- клееподобная масса.

Если система гетерофазная (в данном случае жидкость-раздробленное твердое тело), то начинать работу всегда нужно с разделения фаз. В этих целях могут быть использованы простое от-

стаивание, фильтрование (лучше вакуум-фильтрование) или центрифугирование. При этом нужно помнить, что отделять друг от друга фазы всегда много проще, чем выделять продукт из раствора, тем более вязкого или со специфическими свойствами. Поэтому, если реакционная смесь представляет собой суспензию плохо растворимого продукта – это наиболее простой и желаемый вариант с точки зрения выделения продукта. Последнее следует из того, что отстаивание, фильтрование и центрифугирование по технике исполнения намного проще любой из известных перегонки и (или) экстракцией. К тому же эти приемы более доступны, проще по оборудованию, легче реализуемы и часто требуют много меньше времени и значительно более низкой квалификации исполнителя.

Один из вариантов пооперационной схемы разделения реакционной смеси в виде суспензии продукта в жидкой фазе системы приведен ниже (рисунок 2). В нем плохо растворимым продуктом является карбоксилат марганца. Аналогичный вариант отработан и для суспензии карбоксилатов железа как целевых продуктов.



Рисунок 2- Вариант пооперационной схемы разделения реакционной смеси в виде суспензии продукта в жидкой фазе системы

Работа в случае второго варианта начинается с отделения твердой фазы и последующего анализа разделенных фаз. Остановимся на нем более подробно.

Органическую жидкую фазу (фильтрат) анализируют на содержание в ней кислоты, растворенных солей железа (II) и железа

(III), включая и йодиды (специальный анализ с H_2O_2 или MnO_2 в качестве окислителей), йода, других веществ (при необходимости). В дальнейшем возможно окажется целесообразным некоторое концентрирование жидкой фазы. Последнее может сопровождаться фазообразованием, с последующим отделением таких фаз и анализом их состава. Параллельно необходимо выполнить определение (по крайней мере, оценку) растворимостей солей и других характеристик фазы. Нужно установить и причину окрашивания таких фаз. Жидкую фазу на разных этапах ее переработки (до обработки и после концентрирования частичного или полного) рекомендуется (целесообразно) возвращать в основной процесс и отслеживать к чему это приводит.

Если в жидкой фазе содержится много кислоты, то работа с такой жидкой фазой также начинается с анализа на содержание кислот, солей железа (II) и (III), отдельно йодида железа (II) и молекулярного йода, прочих компонентов. После того, как анализы будут проделаны и составлен материальный баланс, следует проводить работы по:

- оценке растворимостей солей в зависимости от концентрации кислоты;
- частичному и полному разделению через постепенное концентрирование
- возврату в целом и по выделенным составляющим в базовый процесс и отслеживанию, к чему это приводит качественно и количественно;
- другим спецобработкам со своей дополнительной целью. Например, для создания реакционных смесей для изучения взаимодействия солей железа (III) с железом и другими восстановителями в определенных условиях.

Отделенная твердая фаза также должна быть надежно проанализирована на содержание солей железа (II) и (III), йодидов железа, йода и прочих компонентов (это можно делать и до, и после высушивания при обязательном знании массы фазы и отобранной пробы). Далее высушенную твердую фазу следует оценить на стабильность к воздействию кислорода воздуха при высушивании и хранении (соотношение солей железа (II) и (III) как результат контроля во времени) и использовать:

- для исследований растворимостей в разных средах, включая

кинетику растворения для отдельных вариантов;

- на исследование кинетики различных реакций с участием содержащихся в твердой фазе солей и т.д.

В случае коллоидных и близких к ним растворов, последние нужно подвергнуть таким операциям, чтобы из них образовалась гетерофазные системы с легко отделяемыми друг от друга фазами. Как это сделать – в каждом конкретном случае решается в индивидуальном порядке.

Так же приходится поступать и в тех случаях, когда имеем дело с истинными растворами: их начинают концентрировать путем отгонки части растворителя. В итоге по одному или нескольким наиболее плохо растворимым компонентам их содержание начинает превышать растворимости в диапазоне температур вблизи комнатной. По достижении такого состояния отгонку растворителя прекращают, оставшейся сконцентрированной реакционной смеси (или попросту «кубу») дают возможность медленно остыть и сформировать твердую фазу. Последнюю отделяют, например, фильтрованием, а фильтрат подвергают дальнейшему концентрированию путем отгонки растворителя. Далее новому «кубу» дают возможность медленно остыть, сформировать твердую фазу, которую снова отделяют. И так повторяют до тех пор, пока отгонять станет практически нечего.

В отдельных случаях, в частности, когда речь об утилизации растворителя не идет и когда есть необходимые условия для предотвращения излишней загазованности рабочих мест, либо когда растворителем является вода, прибегают к концентрированию путем естественного испарения растворителя при комнатной и близких к ней температурах. Такое испарение можно существенно ускорить, если создать движения воздуха в месте, где оно проводится.

В целом работа с растворами продукта и работа с фильтраатами после отделения суспендированной твердой фазы имеет много общих операций и последовательностей операций, что нужно всегда иметь в виду.

Довольно часто реакционная смесь оказывается в виде пасты, которая может быть результатом передозировки исходных реагентов, либо предопределена иными причинами, либо комплексами причин. Прежде чем искать причины превращения реакционной смеси в пасту, нужно попробовать поработать с ней и хоть частично разделить. На первом этапе можно рекомендовать следующую

последовательность (на примере паст с карбоксилатами железа).

1. Отделить какую-то часть пасты (желательно взвесить и все последующие операции выполнять, контролируя вес), либо, если её мало, использовать всю реакционную смесь прямо в реакторе до выгрузки.

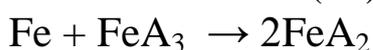
2. Обработать отобранную часть пасты подогретым (горячим) базовым растворителем (лучше непосредственно в бисерной мельнице) и посмотреть, выделится ли компактная твердая фаза в результате указанной обработки.

Могут реализоваться преимущественно следующие варианты:

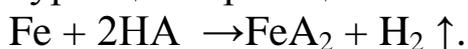
1. Остаточная твердая фаза выделится, но по внешним признакам небольшая, легко осаждается и к тому же весьма неоднородная. Её желательно быстро отфильтровать (лучше провести горячее фильтрование). Фильтрат оставить на медленное остывание, предварительно определив содержание солей железа (II) и (III) в нем. Заметить, будет ли происходить и как будет происходить кристаллизация твердой фазы (в отдельных местах, по всему объему), а также как долго твердая фаза будет задерживаться в объеме (как быстро будет оседать на дно). Все подробно записывать. По ходу отбирать пробы осветленной фазы и определять в ней содержание солей железа (II) и (III). По этим данным следует затем построить кинетическую кривую кристаллизации и оценить растворимость соли (солей). Все это может длиться примерно неделю.

Далее выделившуюся твердую(ые) фазу(ы) и полученный раствор перерабатывать как описано выше.

Но можно поступить и так. Отделенный раствор, либо исходную суспензию или же отфильтрованную перекристаллизованную твердую фазу, но уже в виде раствора в новом растворителе (все они должны содержать карбоксилаты Fe^{3+}) можно ввести в контакт с Fe-порошком и карбоновой кислотой при разных температурах и разных вариантах перемешивания и изучить кинетику окисления железа солью железа (III)



в конкуренции с реакцией



При этом A^- должен быть анионом исходной соли железа (III): например бензоат железа (III)- бензойная кислота- м-ксилол и т.д. Такой вариант вполне можно рассматривать и как утилизацию

части первоначальной РС.

Растворяя перекристаллизованную, отфильтрованную и высушенную соль в чистом растворителе и оценивая ее растворимость, вполне можно получить представление о влиянии кислоты на растворимость соли в выбранном растворителе. Последнее часто очень важно для понимания закономерностей базового окислительно-восстановительного процесса.

2. Остаточная после обработки растворителем твердая фаза по внешним признакам и массе достаточно велика, что соответствует случаю, когда растворимость соли в выбранном растворителе для жидкой фазы мала. Тогда, хорошо перемешав разбавленную растворителем реакционную смесь (либо ее часть) и добившись, чтобы суспензия была довольно подвижной, ее фильтруют. Этим приемом можно очистить карбоксилат твердой фазы от основной части кислоты, которая в большинстве случаев остается в растворе. Далее осадок следует высушить и(или) перекристаллизовать и использовать для установления состава, оценки стойкости при хранении, оценок растворимостей в разных средах, стабильности к обработке водой, способности образовывать суспензии для ввода в контакт с Fe и ряда других целей.

В этих исследованиях целесообразно выяснить, где и в каком виде находится используемая добавка и продукты ее превращения, т.е. йод-йодид. Это очень важно для понимания и интерпретации полученных данных, а также совершенствования методики проведения базового процесса. Последнее невозможно и без обоснования оптимального соотношения растворитель: кислота, если не будет сведений, хотя бы оценочных, о растворимостях как кислоты, так и солей железа (II) и (III) в используемом растворителе.

При работе с вязкими неньютоновскими жидкостями (растворами карбоксилатов) прежде всего предпринимаются попытки осадить часть карбоксилата и удалить путем фильтрования. Возможен дробный вариант. В целом такие системы встречаются довольно редко и техника работы с ними отработана еще крайне недостаточно.

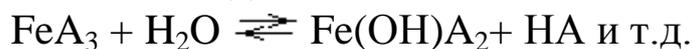
Реакционная смесь в виде клееподобной массы обычно содержит плененный бисер, а также непрореагировавший металл, оксид металла и т.д. Такие смеси нужно прежде всего разрушить. Один из возможных приемов – добавить подходящий для таких целей растворитель. Его нужно найти экспериментально. Для этого в пробирках

отобранные пробы клееподобной массы обрабатывают разными растворителями. Находят такой(ие), когда выделяется легко фильтруемая (осаждающаяся) твердая фаза. Далее поступают следующим образом.

1. Обрабатывают в режиме последовательного ввода фиксируемых количеств реакционной массы выбранным растворителем с целью разрушить клееподобную массу и перевести ее в раствор (маловероятно) или раствор-суспензию (более вероятно) с последующим удалением сначала плененного в массе бисера и частиц непрореагировавшего металла и далее фильтрованием твердой фазы солей. Полученный раствор (фильтрат) анализируют на содержание кислоты, солей железа (II) и солей железа (III), йодида железа, молекулярного йода и т.д. Осадок же после определения массы и содержания в нем солей железа (II) и (III) сушат (естественно по частям) в разных условиях (на воздухе, в сушильном шкафу и т.д., что нужно проверить и подобрать лучший вариант). Иногда его используют еще до сушки в качестве реагента для проведения реакций с железом (III) в качестве окислителя или железом (II) в качестве восстановителя.

При необходимости твердую соль отправляют на очистку путем перекристаллизации с последующим складированием или использованием по назначению в различных целях. В частности, для оценки растворимости в разных растворителях (растворах) или использования в качестве катализаторов в лабораторных практикумах по кинетике сложных химических реакций и макрокинетике химических процессов и т.д.

2. В отдельных случаях оценивают изменения свойств реакционной массы в зависимости от длительности ее хранения на воздухе. При указанном хранении за счет паров воды в воздухе может протекать взаимодействие типа



с образованием основной(ых) соли(ей), которая(ые) по примеру основного ацетата железа (III) может(гут) оказаться гораздо менее растворимой(ыми), чем средняя соль, а сам процесс ее(их) накопления привести к разрушению клееподобной массы.

3. Иногда ведут обработку клееподобной массы подогретой водой и водными растворами, которая может сопровождаться вымыванием солей с последующим выпадением твердой фазы и убылью содержания соли в растворе. Если последнее отследить, то

можно получить кинетическую картину процесса и сделать соответствующие выводы, что также представляет интерес и важно в плане получения ценной информации.

4. Разрушить клееподобную массу иногда удается, подвергая ее нагреванию и (или) охлаждению с последующим набором операций по отделению плененного бисера и разделению получаемых при такой обработке фаз.

В целом в данной области очень много нерешенных вопросов и индивидуальных ситуаций. К тому же при использовании в базовом процессе разных металлов отмеченное многообразие существенно увеличится.

Нет никакого смысла останавливаться на всяких индивидуальных ситуациях и мелочах. А вот сделать определенные рекомендации можно и нужно. В частности:

1. Нужно понять, что выполнение работ по разделению РС всегда преследует многоплановую цель с выделением в каждой конкретной ситуации более первостепенных и менее. Основную массу плановых и второстепенных целей нужно стараться продумать и сформулировать до начала работы по разделению. Тем не менее корректировка и постановка дополнительных целей по ходу работы возможна и такое приветствуется при условии, что она не отменяет поставленные вначале основные цели.

2. В плане сформулированных целей (например, отделить бисер, отделить твердую фазу суспензии; оценить, что растворилось во взятом растворителе, в каком количестве и соотношении; оценить сколько растворителя удерживается твердой фазой суспензии при ее фильтровании и удаляется при высушивании; получить твердую фазу в количестве для определенного числа опытов на взаимодействие с определенным реагентом т.д., определить маршрут (схему) действий и потребность в количестве начальной реакционной смеси на разделение) обязательно составляется пооперационная схема процесса, где тщательно продумывается, на каком этапе должна быть реализована поставленная цель или несколько целей. Когда совместить реализацию всех целей в одной пооперационной схеме не удастся, создается ряд пооперационных схем с распределением целей между ними. Естественно, эти схемы в чем-то совпадают, а в чем-то довольно разные, что вполне можно рассматривать как проведение отдельных серий индивидуальных экспериментов.

3. Все работы по разделению реакционных смесей нужно (желательно) вести на строгом количественном уровне, причем лучше в кинетическом варианте, чтобы на любом этапе существовала возможность составить материальный баланс проведенной операции. На взвешивание и проведение анализов требуется определенное, иногда довольно значимое время. Но оно в десятки раз меньше, чем, если сначала попробовать на глазок, а затем каждую цель достигать самостоятельным экспериментом. Это нужно понять, как и то, что случайной удачи по заказу не бывает.

4. Как отмечалось выше, даже при очень хорошей предварительной подготовке обычно достигнуть все поставленные цели сразу и в полном объеме не удастся. Но если достигнуто хоть что-то из запланированного, это уже хорошо. А если расшифровать причины и попутно взять то, что не планировалось, а само текло в руки, можно остаться довольным в полной мере. К тому же можно подумать, что изменить при повторе и т.д. Такова данная «кухня» в применении кинетического подхода к ней.

5. Следует научиться ничего не оставлять в памяти на потом! Нужно все своевременно тщательно записывать, причем как можно более рационально, лучше в четкой системе и по возможности сразу же просчитывать. Такие просчеты позволяют выявить мелочные неувязки и своевременно их устранить. Они же позволяют гораздо проще принять обоснованное решение на проведение тех или иных операций, или же их прекращения и другие действия.

При этом нужно помнить, что сделанные первоначально выводы должны быть статистически подтверждены. Единичный результат всегда во многом субъективен и может легко ставиться под сомнение. И отстаивать такой результат очень сложно. Статистическое подтверждение во многом снимает обозначенные сомнения и придает уверенность в отстаивании своего мнения.

Выше уже отмечалось, что одной из часто встречающихся целей переработки реакционных смесей является выделение целевого продукта. Плохая растворимость этого продукта и его преимущественное накопление в суспендированном состоянии существенно облегчает его выделение путем фильтрования и центрифугирования. Но это не значит, что поставленная задача выполнена. Проведен лишь первый самый простой этап отделения твердой фазы от жидкой, причем не полного, поскольку твердая фаза смо-

чена жидкой и к тому же в отдельных случаях склонна к захвату жидкой фазы или отдельных ее компонентов, что полезно оценить количественно. Чтобы уменьшить последние, отделенную твердую фазу промывают растворителем жидкой фазы, либо иным растворителем, в котором растворимы жидкая фаза и ее компоненты. Но в любом растворителе пусть и плохо, но все же в какой-то степени растворим и целевой продукт. Следовательно указанные промывки неизбежно приводят к каким-то потерям целевого продукта. Причем, чем больше таких промывок, тем больше потери. Приходится делать определенный выбор числа промывок с допустимой величиной потерь продукта, для чего нужно знать растворимость продукта в используемых для промывок растворителях и полученных после промывок растворах. Ясно, что оценочные сведения о растворимости должны быть либо найдены в литературе, либо получены опытным путем предварительно.

Отмывка осадка продукта от захваченной им реакционной смеси достаточную степень чистоты в общем случае не обеспечивает. В твердой фазе продукта есть примеси твердых частиц разрушенной пластмассовой мешалки, примеси углерода, содержащегося в сплавах железа, в частности, в чугунах и т.д. Поэтому осадок продукта после промывки растворителем подвергают перекристаллизации, где обозначенные выше твердые примеси удаляют при горячем фильтровании.

Эффективность перекристаллизации существенно зависит от правильного выбора растворителя для ее проведения. Для этого нужно отказаться от слепого выбора растворителя и предварительно оценить динамику температурного хода растворимости в ряде предполагаемых для использования растворителей.

Итак, выбор растворителя для перекристаллизации сделан, проведена сама перекристаллизация в полном объеме, получен кристаллический целевой продукт, который отделен от жидкой фазы и должным путем высушен. Естественно, выполнить написанное гораздо сложнее, чем просто прочитать и пересказать. Каждая операция требует определенных навыков и опыта. Только при наличии последних техника ее исполнителя будет на уровне, а сама операция займет минимум времени. Все это достигается при многократном исполнении, причем творческом, а не на простом механическом уровне.

Получив высушенный продукт, предстоит доказать, что это именно тот продукт, который ожидалось получить. Первичным шагом в данном направлении является определение эквивалентной массы. Далее можно снять различные физические характеристики, используя разнообразные физико-химические, в частности, спектральные и другие методы. Их количество зависит от степени изученности получаемого продукта и наличия его характеристик в литературе и справочниках. Чем больше таких сведений, тем легче определиться со структурой и формулой полученного продукта, тем меньше методов и усилий потребуется для этих целей. И наоборот.

Естественно устанавливать структуру продукта каждого проведенного в кинетическом исполнении опыта нет смысла. Во-первых, это долго и требует много усилий. Во-вторых, в этом нет никакой необходимости. Достаточно проделать такое установление один или несколько раз, а в остальном положиться на результаты контроля за его накоплением по ходу процесса. Причем для такого установления следует брать не просто продукт первого попавшегося опыта, а того опыта, где его выход максимален, а еще лучше приближается к количественному, что довольно просто отследить в кинетическом эксперименте.

А вот разделять реакционные смеси целесообразно гораздо чаще. Во-первых, с целью количественной характеристики статей материального баланса и сравнения с полученными на основе кинетических данных. Во-вторых, это помогает найти рациональные пути использования или утилизации остальных компонентов реакционной смеси.

Выше рассмотрен весь цикл действий при выполнении НИР при изучении низкотемпературного разрушения металлов и сплавов в присутствии содержащих окислители объемных фаз. Объем их довольно значим и может быть выполнен полностью только хорошо подготовленным опытным исполнителем. Студенту при его обучении может быть предложен только упрощенный и ограниченный по дополнительно возникающим в процессе целям вариант, и то далеко не каждому. Для многих нужны дополнительные ограничения поля деятельности, в частности только постановкой опыта в усеченном балансовом варианте, либо кинетического с текущим контролем одного-двух компонентов, либо разделением конкретной реакционной смеси и т.д., полностью исключив планиро-

вание, подготовку, определение момента прекращения процесса и т.д. Далее можно идти на усложнение и наращивание массива действий, при этом со строгим учетом совершенствования и набора навыков, желания и интереса студента. В целом такой подход оправдывает себя, если у студента есть желание учиться и проявляется интерес к этому виду деятельности.

Библиографический список

1. Иванов А.М., Пожидаева С.Д. Использование бисерной мельницы для предотвращения и преодоления самопрекращения окислительно-восстановительных и иных процессов с участием оксидов переходных металлов и практические решения на базе такого подхода// Курск: КурскГТУ. 2008. – 316 с.

2. Пожидаева С.Д. Карбоксилаты металлов: использование и способы получения// Юго-Зап. гос. ун-т. Курск, 2012. -186 с.

3. Пожидаева С.Д., Иванов А.М. Жидкие фазы в реакциях металлов с кислыми реагентами и окислителями Deutschland/Германия: изд. LAP LAMBERT Academic Publishing, Saarbrücken. 2012. -353 с.