

12. Troitzsch U., Ellis D.J., Thompson J., Fitz-Gerald J. Crystal structural changes in titanite along the join (Ti O)-(Al F)// European Journal of Mineralogy, 1999. — Vol. 11. — P. 955–965.
13. Shoemaker B., Shoemaker D. Crystal structure and superstructure of the k phase, $Mn_{77}Fe_4Si_{19}$ // Acta Crystallogr., 1977. — Vol. 33. — P. 743–754.
14. Wood I.G., Vocadlo L., Knight K.S., Dobson D. P., Marshall W.G., Price G. D., Brodholt J. Thermal expansion and crystal structure of cementite, Fe_3C , between 4 and 600 K determined by time-of-flight neutron powder diffraction// Journal of Applied Crystallography, 2004. — Vol. 37. — P. 82–90.
15. Karen P., Fjellvag H., Kjekshus A., Andresen A.F. On the phase relations and structural and magnetic properties of the stable manganese carbides $Mn_{23}C_6$, Mn_5C_2 and Mn_7C_3 // Acta Chemica Scandinavica, 1991. — Vol. 45. — P. 549–557.
16. Spinat P., Fruchart R., Kabbani M., Herpin P. Structure de Mn_5SiC // Bulletin de la Societe Francaise de Mineralogie et de Cristallographie, 1970. — Vol. 93. — P. 171–184.
17. Keller-Besrest F., Collin G. Structural aspects of the alpha transition in stoichiometric FeS: identification of the high-temperature phase// Journal of Solid State Chemistry, 1990. — Vol. 84. — P. 194–210.
18. Jahanshahi S., Sun S., Zhang L. Recent developments in physico-chemical characterization and modeling of ferroalloys slag systems // The Journal of the South African Institute of Mining and Metallurgy, 2004. — No 10. — P. 529–540.
19. Минералогическая энциклопедия / Под ред. К. Фрея. — Л.: Недра, 1985. — 511 с.
20. Державний СанПіН «Вода питна. Гігієнічні вимоги до якості води централізованого господарсько-питного водопостачання».
21. ГОСТ 28-74-82. Вода питьевая.
22. Лазаренко Е.К. Курс минералогии. — К.: Гос. изд-во техн. лит-ры Украины, 1951. — 687 с.
23. Hegmon R.R., Ryan P.F. The polishing resistance of selected slag aggregates // National Slag Assotiation. Rep. No. S37, 2009. — 10 p.
24. Нормы радиационной безопасности Украины (НРБУ-97) и основные санитарные правила работы с радиоактивными веществами и другими источниками ионизированных излучений. — К., 1998. — 159 с.
25. Vagin V.V., Ermakov V.V., Kileso V.V., Nevedomskii V.A. Cast blocks of ferroalloy production slags// All-Union Scientific-Research Institute for Mechanization in Ferrous Metallurgy. Nikopol' Ferroalloy Plant., 1984. — No 8. — P. 29–30.

© Даценко В. В., Грайворонская И.В., Хоботова Э.Б., Баумер В.Н., 2010

Поступила в редакцию 15.06.2009 г.

УДК 661.521.66.065.5:661.185

Посторонко А.И. (Украинская инженерно-педагогическая академия)

ВЛИЯНИЕ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ НА КРИСТАЛЛИЗАЦИЮ ХЛОРИСТОГО АММОНИЯ

Исследованием установлено, что наиболее замедляет рост кристаллов хлористого аммония сульфопон и сульфоуреид. Поэтому в дальнейшем были проведены опыты с этими ПАВ с целью изучения влияния сульфопона и сульфоуреида на слеживаемость хлористого аммония. Показано, что исследованные добавки можно рекомендовать к промышленным испытаниям.

Ключевые слова: хлористый аммоний, поверхностно-активные вещества (ПАВ), насыщенные водные растворы, кристаллизация.

Большинство неорганических солей при длительном хранении склонны к слеживанию из-за гигроскопичности и изменению дисперсного состава

вследствие роста кристаллов. В литературе описаны способы уменьшения слеживаемости солей при обработке их различными поверхностно-активными веществами (ПАВ) [1-4].

При зарождении кристаллов солей в насыщенных водных растворах в присутствии ПАВ происходит их адсорбция на гранях зарождающихся кристаллов, что приводит к уменьшению скорости роста кристаллов. Установлено, что те ПАВ, которые эффективно замедляют рост кристаллов в насыщенных растворах, должны эффективно предотвращать слеживаемость кристаллов.

В производстве кальцинированной соды аммиачным способом образуется фильтровая жидкость, из которой в качестве удобрения получают хлористый аммоний, который сильно слеживается.

В [5] изучено влияние солей диэфиров сульфоянтарной кислоты на кинетику образования кристаллов хлористого аммония в водном насыщенном растворе. Показано, что Na – соль ди (2-этилгексилового) эфира сульфоянтарной кислоты замедляет рост кристаллов хлористого аммония и ее можно рекомендовать для предотвращения слеживаемости NH_4Cl .

В настоящей работе изучено влияние ряда ПАВ на замедление роста кристаллов хлористого аммония при его кристаллизации из фильтровой жидкости содового производства, что позволит расширить ассортимент добавок для уменьшения слеживаемости целевого продукта.

В качестве поверхностно-активных веществ использовали соединения, содержащие сульфогруппу:

1. Сульфопон – продукт конденсации пептидов с хлорангидридами сульфокислот. Основным компонентом сульфопона является соль сульфонилпептидов общей формулы $\text{RSO}_2\text{NHR}'(\text{CONHR}'')_n \text{COONa}$,

где R, R', R'' – алкильные радикалы с числом углеродных атомов 10-19, n = 2-5

Сульфопон смешивается с водой в любом соотношении, исключительно устойчив к солям жесткости воды, легко биологически разрушается в сточных водах.

2. Алкилсульфоуреид общей формулы $\text{RSO}_2\text{NHCONH}_2$, где R – алкил $\text{C}_{10} - \text{C}_{20}$.

3. Сульфоацетаты общей формулы $\text{MeO}_3\text{SCH}_2\text{COOR}$ представляют собой продукт обработки эфира галоидоуксусной кислоты сульфитом натрия.

4. Сульфоэтиламиноацетаты, которые представляют собой продукты конденсации эфиров галоидоуксусной кислоты с таурином или метилтаурином общей формулы $\text{MO}_3\text{SCH}_2\text{NXCH}_2\text{COOR}$, где R – углеводородный радикал $\text{C}_{13} - \text{C}_{18}$; X – H или CH_3 ; M – Na, K или NH_4 .

5. Паста на основе алкилмоносульфоната натрия общей формулы $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{SO}_3\text{Na}$, где n = 12-17

6. Динатриевая соль α – сульфокарбоновой кислоты.

При проведении исследований в работе использовали ПАВ с концентрацией 0,001-0,05 масс.%. Растворы насыщались при 27⁰С. Опыты проводили по методике [6].

Исходя из общих представлений о механизме роста кристаллов, можно ожидать, что ПАВ будут влиять на скорость этого процесса, создавая дополнительное сопротивление диффузионному переносу вещества к растущей грани кристалла или изменяя работу образования двумерных зародышей на грани кристалла. Эти изменения могут быть не одинаковыми для граней с различными индексами, что в конечном счете проявится в изменении облика кристалла.

Скорость роста грани кристалла определялась путем микрофотографирования через определенные промежутки времени растущего кристалла, неподвижно закрепленного в термостатированном сосуде, заполненном растворами с определенной степенью переохлаждения. Перемешивание раствора в сосуде строго стабилизировалось. Раствор для выращивания кристалла приготавливался отдельно сразу для всей серии опытов, что гарантировало его идентичность во всех опытах. Приготовленный раствор перед экспериментом подвергался предварительной обработке при точном воспроизведении ее условий: температуры и длительности перегрева. Во всех опытах использовались кристаллы одного приготовления, имеющие близкие размеры. Относительная ошибка измерения скорости роста кристалла составляла $\pm 3\%$.

Результаты исследований представлены в таблицах 1–3.

Таблица 1. Влияние содержания ПАВ на качество кристаллов хлористого аммония

Наименование ПАВ	Содержание ПАВ в растворе, масс. %%	Средний размер кристалла, мкм
Сульфопон	0,001	280
	0,005	350
	0,010	410
	0,020	318
	0,050	320
Сульфоуреид	0,001	310
	0,005	380
	0,010	420
	0,020	340
	0,050	280
Сульфозетиламино-ацетаты	0,001	280
	0,009	310
	0,010	260
	0,020	290
	0,050	220
Паста на основе алкилмоносульфоната натрия	0,001	350
	0,005	380
	0,010	410
	0,020	320
	0,050	280

Из таблицы 1 следует, что наилучшие результаты показали сульфопон, паста на основе алкилмоносульфоната натрия и сульфоуреид. Концентрация ПАВ от 0,001 до 0,01 масс.% позволяет получать кристаллы хлористого аммония размером от 280 до 420 мкм.

Большую роль на скорость роста кристаллов хлористого аммония оказывает температура. В присутствии ПАВ при всех температурах скорость образования кристаллов хлористого аммония уменьшается и тем в большей степени, чем выше содержание ПАВ.

Степень устойчивости пересыщенного раствора хлористого аммония в присутствии ПАВ оценивали величиной периода индукции, т.е. длительностью отрезка времени от внесения ПАВ в пересыщенный раствор до появления кристаллов NH_4Cl . Введение ПАВ повышает устойчивость пересыщенных растворов хлористого аммония. Величины индукционного периода от переохлаждения при этом смещаются в область более высоких переохлаждений. Данные исследования показывают, что при наименьшей

концентрации ПАВ индукционный период наибольший при применении сульфопона. Чуть меньший индукционный период при исследовании сульфоуреида.

Концентрация раствора в процессе роста кристалла принималась постоянной ввиду малости ее изменения, вызванного выделением части растворенной соли. Скорость роста кристаллов определялась в интервале переохлаждений раствора от 0°С до переохлаждения, соответствующего пределу устойчивости раствора при данной длительности опыта.

Исследованиями установлено, что сульфопон, сульфоуреид, паста на основе алкилмоносульфоната натрия повышают устойчивость пересыщенных растворов хлористого аммония. Чуть хуже показали влияние на устойчивость сульфозетиламиноацетаты и динатриевая соль α-сульфокарбоновой кислоты.

Так как исследованные ПАВ оказывают влияние на устойчивость пересыщенных растворов хлористого аммония, то возникла необходимость провести исследование влияние их на слеживаемость NH₄Cl (табл. 2,3). Результаты исследований показали, что сульфопон, сульфоуреид и пасту на основе алкилмоносульфоната натрия можно использовать для уменьшения слеживаемости хлористого аммония.

Таблица 2. Зависимость слеживаемости NH₄Cl от концентрации вводимого ПАВ: $t = 27^{\circ}\text{C}$; $p = 0,3 \text{ кг/см}^2$

Наименование ПАВ	Концентрация добавки ПАВ, % масс.						
	0,0	0,001	0,002	0,005	0,01	0,02	0,05
	Разрушающее усилие σ , кг/см ²						
Сульфопон	6,7	4,40	4,18	4,02	3,90	3,76	3,25
Сульфоуреид	6,8	4,20	4,18	4,10	3,98	3,66	3,52
Сульфозетиламиноацетаты	6,8	4,68	4,60	5,52	4,40	4,01	3,80
Сульфоацетаты	6,7	4,30	4,10	4,08	3,96	3,84	3,77
Паста на основе алкенмоносульфоната натрия	6,6	4,50	4,30	4,12	3,96	3,78	3,68
Динатриевая соль α-сульфокарбоновой кислоты	6,8	4,60	4,40	4,33	4,18	3,84	3,66

Таблица 3. Зависимость слеживаемости NH₄Cl от способа ввода добавки ПАВ в количестве 0,01 масс.%; $t = 27^{\circ}\text{C}$; $p = 0,3 \text{ кг/см}^2$

Наименование ПАВ	Способ ввода ПАВ	
	Опудривание	В насыщенный раствор
	Разрушающее усилие σ , кг/см ²	
Сульфопон	3,90	2,02
Сульфоуреид	3,98	2,08
Сульфозетиламиноацетаты	4,40	2,12
Сульфоацетаты	3,96	2,18
Паста на основе алкенмоносульфоната натрия	3,96	2,16
Динатриевая соль α-сульфокарбоновой кислоты	4,18	2,18

Таким образом, исследованные ПАВ можно рекомендовать в качестве добавок для уменьшения слеживаемости NH₄Cl.

Литература

1. Руденко С.В., Авербах К.О., Смирнов О.К., Леви С.М. // Коллоидный журнал, 1968. — Вып. 30. — 414 с.
2. Авербах К.О., Акимов В.К., Смирнов О.К., Гольдин Г.С., Шор Г.С. // Ж. прикл. химия, , 1968. — № 10. — С. 2307.

3. Посторонко А.И. Исследование слеживаемости поташа в присутствии поверхностно-активных веществ // Наукові праці ДонНТУ. Серія «Хімія і хімічна технологія», 2007. — Вип. 119. — С. 158–162.

4. Блинова Н.П., Матусевич Л.Н., Постников В.А., Влияние поверхностно-активных примесей на устойчивость пересыщенных растворов и размер получаемых кристаллов // Журнал прикл. химия, 1972. — № 2. С. 169–175.

5. Гольдин Г.С., Авербах К.О., Безбородов Б.В. Исследование влияния поверхностно-активных веществ на процесс образования новой твердой фазы в водном насыщенном растворе хлористого аммония // Коллоидный журнал, 1070. — № 5. С. 684–687.

6. Панов В.И., Новиков А.Н., Присяжнюк В.А. Скорость роста и растворения кристаллов в присутствии ПАВ // Промышленная кристаллизация, 1969. — Т. XX. — С. 93–11.

© Посторонко А.И., 2010

Поступила в редакцию 21.05.2008 г.

УДК 621.794.42:546.56

Хоботова Э.Б., Егорова Л.М., *Ларин В.И., *Юрченко О.И., *Титова Н.П., *Добриян М.А. (Харьковский национальный автомобильно-дорожный университет, *Харьковский национальный университет им. В.Н. Каразина)

ПРИНЦИПЫ ВЫБОРА СОСТАВОВ ТРАВИЛЬНЫХ РАСТВОРОВ ДЛЯ α -ЛАТУНИ

Разработаны принципы подбора составов травильных растворов для α -латуни, обладающих заданными свойствами. Правильность выбора количественных критериев процесса травления рассмотрена на примере травильных растворов с компонентами $FeCl_3$ и NH_4Cl .

Ключевые слова: латунь, травление, состав раствора, скорость травления, селективность растворения.

Размерное травление α -латуней находит широкое применение в ряде отраслей промышленности. Химическое растворение (травление) латуней имеет ряд преимуществ перед электрохимическим. Оно менее энергоемко и менее агрессивно, протекает на уровне меньших скоростей процесса. При травлении легче контролировать скорость и равномерность процесса за счет варьирования состава раствора. Однако закономерности травления латуней практически не изучены. В литературе встречаются отдельные публикации, посвященные данным вопросам [1–5]. Вместе с тем подобные исследования могут быть полезны как для развития теоретических представлений об избирательной коррозии сплавов, так и для решения вопросов, возникающих при практическом использовании травильных растворов. Корректировка концентраций компонентов растворов известного состава и создание новых травильных растворов могут быть направлены на повышение эффективности процесса растворения медно-цинковых сплавов, либо на усиление у травильных растворов определенных свойств [6]. Основными требованиями, предъявляемыми к травильным растворам, являются: наличие высокой скорости травления, точность формирования изображения, большая емкость по компонентам сплавов, простота регенерации и невысокая стоимость.

Для углубления знаний по химическому растворению латуней можно использовать результаты работ по их электрохимическому растворению,