

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Heberer T. Occurrence, Fate and removal of Pharmaceutical Residues in the Aquatic Environment: a Review of Recent Research Data // *Toxicology Letters*. — 2002. — V. 131. — P. 5–17.
2. Saravia F., Frimmel F.H. Ultrafiltration and adsorption on activated carbon for pharmaceuticals removal // *Proc. of 10th Aachen Membrane Colloquium*. — March 16–17 2005. — Aachen, 2005. P. 315–320.
3. Cho J., Amy G., Pellegrino J. Membrane Filtration of Natural Organic Matter: Factors and Mechanisms Affecting Rejection and Flux Decline with Charged Ultrafiltration (UF) Membrane // *Journal of Membrane Science*. — 2000. — V. 164. — P. 89–110.
4. Campos C., Schimmoller L., Marinas B.J., Snoeyink V.L., Baudin I., Laine J.-M. Adding PAC to remove DOC // *Journal of American Water Works Association*. — 2000. — V. 92. — P. 69–83.
5. Первов А.Г., Козлова Ю.В., Андрианов А.П., Мотовилова Н.Б. Разработка технологии очистки поверхностных вод с помощью нанофильтрационных мембран // *Мембраны*. — 2006. — № 1 (29). — С. 20–33.
6. Первов А.Г., Андрианов А.П., Ефремов Р.В., Козлова Ю.В. Новые тенденции в разработке современных нанофильтрационных систем для подготовки питьевой воды высокого качества: обзор // *Мембраны*. — 2005. — № 1 (25). — С. 18–34.
7. Дубяга В.П., Бесфамильный И.Б. Нанотехнологии и мембраны (обзор) // *Мембраны*. — 2005. — № 3 (27). — С. 11–16.
8. Шиненкова Н.А., Поворов А.А., Ерохина Л.В., Наследникова А.Ф., Дубяга В.П., Дзюбенко В.Г., Шишова И.И., Солодихин Н.И., Lipp P., Witte M. Применение микро-ультрафильтрации для очистки вод поверхностных источников // *Мембраны*. — 2005. — № 4 (28). — С. 21–25.
9. <http://www.pacificro.com/>
10. <http://www.norit-ac.com/>
11. Adham S.S., Snoeyink V.L., Clark M.M., Bersillon J.-L. Predicting and Verifying Organics Removal by PAC in an Ultrafiltration System // *Journal of American Water Works Association*. — 1991. — V. 83. — P. 81–91.
12. Gorenflo A., Eker S., Frimmel F.H. Surface and pore fouling of flat sheet nanofiltration and ultrafiltration membranes by NOM // *Proc. of the Intern. Conf. on Membrane Technology for Wastewater Reclamation and Reuse*. — Tel Aviv, Israel, 2001. — P. 145–154.

Поступила 27.10.2006 г.

УДК 621.039.342+661.1+543.51

ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАГРЯЗНЕНИЙ, ВНОСИМЫХ РЕЗИНОВЫМИ УПЛОТНИТЕЛЯМИ, В ОЧИЩАЕМЫЙ НА ГАЗОВЫХ ЦЕНТРИФУГАХ АРСИН

А.А. Зайков, С.М. Зырянов, Ю.А. Кулинич, И.И. Пульников, Г.М. Скорынин, В.А. Власов*

ФГУП ПО «Электрохимический завод», г. Зеленогорск Красноярского края

*Томский политехнический университет

В процессе изучения возможности применения газовых центрифуг для глубокой очистки арсина от примесей в очищаемом продукте была обнаружена сера. Оценка количественного содержания серы в чистом арсине дала величину $\sim 10^{-4}$ мас. %. Установлено, что источниками появления серы являются резиновые уплотнители, входящие в комплектацию газовых центрифуг, изготовленные из резины на основе бутадиен-нитрильных каучуков с применением серной вулканизации. При использовании резиновых уплотнителей из резины, изготовленной на основе фторкаучуков, не подвергавшейся серной вулканизации, можно обеспечить содержания серы в чистом продукте менее 10^{-5} мас. %.

Одной из проблем глубокой очистки веществ на газовых центрифугах, как и большинства других методов получения высокочистых веществ, является загрязнение очищаемого вещества примесями, поступающими из конструкционных материалов технологического оборудования. В процессе изучения возможности применения газовых центрифуг для глубокой очистки арсина (AsH_3) [1] были установлены источники появления в очищаемом веществе фреона и толуола, содержание которых в чистом продукте может достигать $\sim 10^{-4}$ %. Данная работа является продолжением исследований [1]. В ней мы более подробно исследуем влияние на процесс очистки арсина резиновых уплотнителей, входящих в комплектацию газовых центрифуг.

Очистка арсина проводилась на очистительной установке, состоящей из двух каскадов газовых центрифуг: «верхнего» и «нижнего». На «верхнем» каскаде происходила очистка арсина от «тяжелых»

примесей (молекулярный вес больший, чем молекулярный вес арсина), на «нижнем» — от «легких» (молекулярный вес меньший, чем молекулярный вес арсина). Установка была укомплектована газовыми центрифугами, специально разработанными для получения высокочистых веществ и имеющими отдельную трассу для откачки продуктов газовой выделения конструкционных материалов — системе откачки зароторного пространства.

Оперативный контроль содержания примесей в арсине осуществлялся с помощью масс-спектрометра МИ-1201В, для чего систематически проводилась запись масс-спектров потоков питания установки (П), тяжелой и легкой фракций «верхнего» каскада (T_1 , L_1), тяжелой и легкой фракций «нижнего» каскада (T_2 , L_2).

Анализ «легкой» части масс-спектров (компоненты с молекулярным весом меньшим молекулярного веса арсина) потоков П и T_2 очистительной

установки (рис. 1) позволил установить в них следующие различия: во-первых, наличие в спектре потока П ионного пика с $M=31$ а.е.м., который был идентифицирован как соответствующий фосфину (PH_3), присутствующему в исходном арсине; во-вторых, наличие двойного ионного пика на $M=32$ а.е.м. в спектре потока T_2 . По дефекту массы ионный пик со стороны «легких» масс на $M=32$ а.е.м в спектре потока T_2 был идентифицирован как соответствующий изотопу серы ^{32}S . Оценка количественного содержания серы в чистом арсине дала величину $\sim 10^{-4}$ мас. %. Других соединений серы на уровне чувствительности масс-спектрометра ($10^{-4} \dots 10^{-5}$ %) в очищенном продукте в диапазоне молекулярных масс от 10 до 200 а.е.м. обнаружено не было.

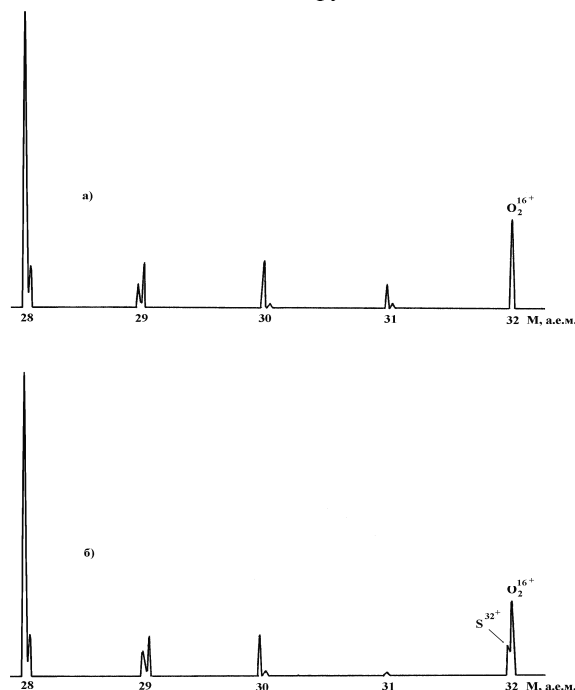


Рис. 1. Масс-спектры потоков очистительной установки: а) П, б) T_2

Таким образом, из масс-спектров, рис. 1, видно, что в процессе очистки арсин освобождается от примесей, имеющих в питании (PH_3), но в тоже время происходит его загрязнение серой.

Сера является лимитирующим элементом для арсина, используемого в твердотельной микроэлектронике. Ее содержание в чистом продукте не должно превышать 10^{-5} мас. %. Следовательно, необходимо было определить источник выделения серы и найти способ снижения ее содержания в чистом арсине хотя бы на порядок.

Наиболее вероятными источниками загрязнения арсина серой являются резинотехнические изделия, используемые в газовых центрифугах в качестве уплотнителей. Из всех конструктивных материалов именно они содержат в своем составе наибольшее количество серы.

Для проверки данного предположения было исследовано, в условиях близких к условиям в очистительной

установке, взаимодействие с арсином образцов двух типов резиновых уплотнителей: изготовленных на основе бутадиен-нитрильных каучуков (резина ИРП-9024) и изготовленных на основе фторкаучуков (резина ИРП-1345). В комплектацию газовых центрифуг очистительной установки входили резиновые уплотнители, изготовленные из резины на основе бутадиен-нитрильных каучуков. Уплотнители, изготовленные на основе фторкаучуков, в основном, используются в газовых центрифугах, предназначенных для работы с химически активными соединениями. В качестве образцов резины использовали стандартные прокладки из газовых центрифуг. Перед началом опытов образцы взвешивали и помещали в герметичную емкость, которую вакуумировали и заполняли арсином. Образцы выдерживали в среде арсина в течение суток, затем через определенные промежутки времени записывали масс-спектры. После извлечения из емкости образцы резины повторно взвешивали.

Результаты взвешивания образцов резины до и после взаимодействия с арсином приведены в табл. 1 и 2.

Таблица 1. Результаты взвешивания образцов из резины ИРП-9024 до и после взаимодействия с арсином в течение 5 сут.

№ п/п	Вес образцов, мг		Изменение веса, ΔG , мг	$\frac{\Delta G}{G_1} \cdot 100$, %
	До опыта, G_1	После опыта, G_2		
1	406,7	407,4	0,7	0,17
2	534,8	535,5	0,8	0,15
3	1345,1	1346,2	1,1	0,08
4	1817,0	1818,3	1,3	0,07
5	5736,4	5738,8	2,4	0,04

Таблица 2. Результаты взвешивания образцов из резины ИРП-1345 до и после взаимодействия с арсином в течение 9 сут.

№ п/п	Вес образцов, мг		Изменение веса, ΔG , мг	$\frac{\Delta G}{G_1} \cdot 100$, %
	До опыта, G_1	После опыта, G_2		
1	2992,2	2992,0	0	0
2	2876,6	2876,4	0,2	0,007
3	3039,0	3038,6	0,1	0,002
4	2912,8	2912,8	0	0

Из табл. 1 видно, что ожидаемого снижения веса образцов из резины ИРП-9024 после взаимодействия с арсином не произошло, напротив, их вес, за счет сорбции арсина на поверхности, увеличился на 0,04...0,17 %. Вес образцов из резины ИРП-1345 после взаимодействия с арсином (табл. 2) практически не изменился.

На рис. 2 приведена зависимость концентрации серы в арсине от времени контакта с образцами из различных типов резины.

Полученные результаты (рис. 2) наглядно свидетельствуют, что резиновые уплотнители очистительной установки (ИРП-9024), действительно, являются основными источниками загрязнения ар-

сина серой: уже через сутки после заполнения емкости с образцами арсином концентрация серы в арсине составила $2,1 \cdot 10^{-4}$ мас. % и, в дальнейшем, увеличивалась, достигнув через 5 сут. $\sim 10^{-3}$ мас. %. Для резины ИРП-1345 концентрация серы в арсине росла только в первые 48 ч, после чего вышла на порог «насыщения» и практически не изменялась с течением времени.

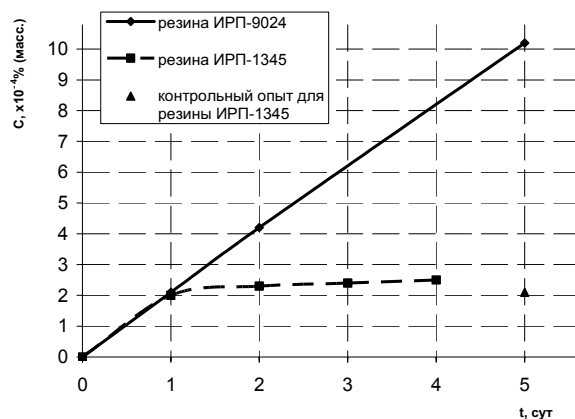


Рис. 2. Зависимость концентрации серы в арсине от времени контакта с образцами резины

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Зайков А.А., Зырянов С.М., Пульников И.И., Скорынин Г.М., Власов В.А. Определение содержания газообразных примесей в высокочистом арсине при его очистке на газовых центрифугах // Известия Томского политехнического университета. — 2006. — Т. 309. — № 3. — С. 81–85.

С резиной ИРП-1345 был проведен дополнительный опыт. Емкость с образцами резины была откачена до давления менее 10 Па, затем снова заполнена арсином. После выдержки в течение 5 сут. была определена концентрация серы в арсине. Ее величина составила $2,1 \cdot 10^{-4}$ мас. %. Таким образом, очевидно, что из исследуемых образцов резины образцы из резины ИРП-1345 значительно меньше загрязняют арсин серой. Все это очень хорошо согласуется с тем фактом, что резина на основе бутадиен-нитрильных каучуков, в отличие от резины на основе фторкаучуков, с целью придания ей необходимых эксплуатационных свойств, при изготовлении проходит серную вулканизацию (нагрев с элементарной серой при температуре 140...160 °С) [2, 3]. Это существенно повышает в ней содержание серы.

Таким образом, установлено, что в процессе очистки арсина на газовых центрифугах резиновые уплотнители могут загрязнять очищаемый продукт серой. Чтобы обеспечить содержание серы в высокочистом арсине менее 10^{-5} мас. % необходимо исключить использование в конструкции газовых центрифуг деталей, изготовленных из резины, подвергающейся серной вулканизации. Одним из вариантов полноценной замены могут быть уплотнители, изготовленные на основе фторкаучуков.

2. Догадкин Б.А., Донцов А.А., Шершнева В.А. Химия эластомеров. — М.: Химия, 1981. — 376 с.
3. Гофман В. Вулканизация и вулканизующие агенты. — М.: Химия, 1968. — 464 с.

Поступила 18.07.2006 г.

УДК 622.648.24

ТЕХНОЛОГИЯ КОМПЛЕКСНОЙ ПЕРЕРАБОТКИ ШЛАМОВЫХ ВОД ПРЕДПРИЯТИЙ УГОЛЬНОЙ ОТРАСЛИ

Г.А. Солодов, Е.В. Жбырь, А.В. Папин, А.В. Неведров

Кузбасский государственный технический университет, г. Кемерово

E-mail: sna.httt@kuzstu.ru

Показана возможность комплексной переработки шламовых вод угледобывающих и углеперерабатывающих предприятий с получением товарной продукции: энергетического концентрата, водоугольного топлива, магнитной фракции, технической воды. Предложена принципиальная технологическая схема переработки шламовых вод, представляющая единый технологический комплекс.

Развитая угледобывающая и углеперерабатывающая промышленность имеет большое значение для экономики России. Большие запасы угля в России позволяют ориентировать долговременную перспективу развития электроэнергетики на широком использовании угля как базового стратегического топлива, обеспечивающего потребность страны в топливе на сотни лет. С развитием угольной энергетики в определенной мере связана энергетическая безопасность и социальная стабиль-

ность России. Огромные масштабы добычи и переработки угля вызывают острую необходимость разработки мероприятий и создания новых процессов безотходной технологии, при которой все составные части полезного ископаемого разделяются на конечные товарные продукты, используемые в народном хозяйстве.

Угольная промышленность оказывает отрицательное воздействие на недра, воздушный и водный бассейны, землю и почву. Существенным не-