

TOMSK  
POLYTECHNIC  
UNIVERSITY



ТОМСКИЙ  
ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ  
УНИВЕРСИТЕТ

**ХХТ**

# ХИМИЯ И ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ В XXI ВЕКЕ

МАТЕРИАЛЫ

XVII Международной научно-практической  
конференции студентов и молодых ученых

17–20 мая 2016 г.  
г. Томск

**ФОРМУЛА  
ХОРОШИХ  
ДЕЛ**  
БЛАГОТВОРИТЕЛЬНАЯ  
ПРОГРАММА  
ПАО «СИБУР ХОЛДИНГ»

**1896 ТПУ 2016**

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ  
Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования

**«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ  
ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»**

ИНСТИТУТ ПРИРОДНЫХ РЕСУРСОВ  
ИНСТИТУТ ФИЗИКИ ВЫСОКИХ ТЕХНОЛОГИЙ  
ФИЗИКО-ТЕХНИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ  
ООО «СИБУР»

---

# **ХИМИЯ И ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ В XXI ВЕКЕ**

Материалы

XVII Международной научно-практической конференции  
студентов и молодых ученых имени профессора Л.П. Кулёва,  
посвященной 120-летию Томского политехнического университета

**17–20 мая 2016 г.**

Томск 2016

УДК 54+66(063)  
ББК 24+35л0  
Х46

**Химия и химическая технология в XXI веке** : материалы Х46 XVII Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых имени профессора Л.П. Кулёва, посвященной 120-летию Томского политехнического университета (г. Томск, 17–20 мая 2016 г.) / Томский политехнический университет. – Томск : Изд-во Томского политехнического университета, 2016. – 643 с.

ISBN 978-5-4387-0650-2

В сборнике представлены материалы XVII Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых «Химия и химическая технология в XXI веке» имени профессора Л.П. Кулёва, посвященной 120-летию со дня основания Томского политехнического университета. В докладах обсуждаются проблемы химии и химической технологии современных органических и неорганических материалов. Большое внимание уделено физико-химическим методам анализа и их применению в исследовании лекарственных форм, объектов окружающей среды. Описаны различные ресурсосберегающие и безотходные технологии, моделирующие системы для химических процессов.

**УДК 54+66(063)**  
**ББК 24+35л0**

Оргкомитет  
конференции:

634050, Томск, пр. Ленина, 30, ТПУ, ауд. 135,  
каф. ХТТиХК  
Тел. +7 3822 606337  
e-mail: orgcomННТ@tpu.ru  
www.hht.tpu.ru

ISBN 978-5-4387-0650-2

© ФГАОУ ВО НИ ТПУ, 2016

## СОДЕРЖАНИЕ

<b>ПЛЕНАРНЫЕ ДОКЛАДЫ.....</b>	<b>28</b>
Пористые металл-органические координационные полимеры – новые функциональные материалы .....	28
<i>В.П. Федин</i>	
Phenomenon of polymorphism in nature .....	29
<i>В. Kratochvíl</i>	
<b>СЕКЦИЯ 1 ХИМИЯ И ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ И МАТЕРИАЛОВ.....</b>	<b>30</b>
Сырьевой фактор в современном развитии наукоемких техно-логий силикатных и оксидных материалов широкого спектра назначения.....	30
<i>Т.В. Вакалова</i>	
Сорбция катионов серебра гексацианоферратом железа в различных средах .....	32
<i>А.А. Агатаева, Р.М. Чернякова, Р.А. Кайынбаева, Н.Н. Кожобекова</i>	
Влияние концентрации серебра и нормы гексацианоферрата железа на его сорбционную способность.....	33
<i>А.А. Агатаева, У.Ж. Джусипбеков, Р.А. Кайынбаева, Н.Н. Кожобекова</i>	
Влияние неорганических магнийсодержащих антипиренов на свойства жидкостеклового покрытия.....	34
<i>Ю.Е. Алексеевская, Е.Ю. Лебедева</i>	
Химическое никелирование пластин из алюминия с применением электростимуляции поверхности.....	36
<i>И.А. Алексенко</i>	
Применение гамма-облучения в технологии получения диоксидциркониевой керамики .....	37
<i>О.С. Антонова, С.В. Смирнов, А.А. Занин, М.А. Гольдберг, А.И. Крылов</i>	
Биоактивные покрытия для композиционных имплантатов .....	38
<i>Д. Арсхан, С. Демидова</i>	
Получение высокочистого цитрата висмута с использованием твердого оксогидроксонитрата .....	39
<i>А.А. Артамонова, Е.С. Найдено, А.С. Даминов</i>	
Разработка непрерывной технологии синтеза активных веществ для металлопористых термоэлектронных катодов .....	40
<i>А.О. Безматерных, Ю.Б. Швалев</i>	
Синтез и физико-химические свойства комплексов нитрозорутения пиридинового ряда .....	42
<i>Е.А. Белецкая, М.А. Ильин, Р.Д. Ямалетдинов</i>	
Исследование адсорбции влаги на поверхности пигмента красного FGR.....	43
<i>А.И. Бельков, А.В. Выжанов</i>	
Пористая структура продуктов электрохимического окисления кадмия в растворе ацетата натрия .....	45
<i>А.В. Бикбаева, С.Е. Пугачева, М.В. Попов</i>	
Исследование растворимости образцов пленок оксинитридов титана, используемых в сердечно-сосудистой хирургии .....	46
<i>Е.Л. Бойцова, У.В. Павлюк</i>	
Взаимодействие углеродного наноматериала с солянокислыми растворами благородных металлов при повышенных температурах .....	47
<i>Р.В. Борисов</i>	

Закладочные материалы для Краснокаменского ГОКа на основе золошлаковых материалов.....	48
<i>В.Ю. Боровой</i>	
Составы и свойства полимерной неорганической композиции для получения многослойного стекла .....	49
<i>Я.Е. Буймов</i>	
Изучение кристаллизации на титановых подложках из раствора ротовой жидкости.....	51
<i>М.О. Быструшкин, Е.С. Чиканова</i>	
Влияние окислительной обработки на электрофизические свойства углеродных нанотрубок .....	52
<i>Е.С. Вавилов</i>	
Окислительная модификация ископаемых углей .....	53
<i>Е.П. Василец, Г.К. Кудайберген, О.В. Арнт, А.Р. Рапиков</i>	
Исследование сорбционных свойств таблетированного осадка.....	55
<i>Н.В. Вахрамеева</i>	
Расчёт тепловых эффектов для реакций нитратов металлов с избытком графита .....	56
<i>Н.В. Виноградов</i>	
Переработка содосодержащих отходов, образующихся в процессах нитрования и нитрозирования .....	57
<i>О.Н. Вознюк, П.С. Камбур, И.А. Блинов</i>	
Синтез из водного раствора и свойства ультрадисперсного сплава медь-олово .....	58
<i>М.Г. Галуза</i>	
Использование нетрадиционного сырья в производстве силикатного кирпича .....	60
<i>К.М. Гаппарова</i>	
Радиационно-защитные материалы на основе магнезиального вяжущего.....	61
<i>К.М. Гаппарова, Л.Ш. Атанбаева</i>	
Технология получения и электрофизические свойства сложнооксидных поликристаллических материалов.....	63
<i>Е.В. Глазунова, Б.С. Половинкин</i>	
Керамические пропанты на основе природного и техногенного высокоглиноземистого сырья .....	64
<i>Л.П. Говорова, М.А. Бурыхина, А.А. Заика</i>	
Влияние эволюции фазовых состояний и зародышеобразования на глубину дисперсии диэлектрической проницаемости в системе $Pb(Zr, Ti)O_3$ .....	66
<i>П.Г. Гринь, Ю.И. Юрасов</i>	
Синтез модифицированного ионами меди оксигидроксида алюминия.....	67
<i>Е.Н. Грязнова, С.О. Магомадова</i>	
Исследования влияния суперпластификаторов на технологические свойства глинистого сырья.....	68
<i>Т.Д. Джиеналыев</i>	
Получение высокоэффективного эмиттера электронов методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза.....	69
<i>В.В. Закусилов</i>	
Кинетика нуклеации в водных растворах нитрита калия: влияние перегрева, материала контейнера и минеральных затравок .....	71
<i>К.Е. Зарубина</i>	
Физико-химические основы получения магнийсодержащих комплексных удобрений по bulk-blending технологии .....	72
<i>В.С. Заяц</i>	
Синтез гранулированного карбонатгидроксилапатита в белковой матрице желатина, модифицированного силикат-ионами .....	73
<i>Р.Р. Измайлов</i>	

Биорезорбируемость гранулированного композита КГА-желатин- $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ с варьированием концентрации $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ в модельных растворах .....	74
<i>Р.Р. Измайлов</i>	
Исследование процесса смачивания высокодисперсных порошков железа методом рН-метрии.....	76
<i>К.В. Иконникова, Е.А. Колтунова</i>	
Синтез и спектрально-люминесцентные свойства композиций полиметилметакрилат : $\text{Cd}(\text{Mn}, \text{Pb})\text{S}$ .....	77
<i>А.А. Исаева</i>	
Характеризация продуктов терморазложения алюминия методом РФА .....	78
<i>С.О. Казанцев</i>	
Получение пористой керамики с использованием карбамида в качестве выгорающей добавки.....	80
<i>К.С. Камышная</i>	
Адсорбция анионных и катионных красителей на пилларном монтмориллоните .....	81
<i>Н.С. Карасёв, Н.Л. Овчинников, А.П. Капинос, А.Г. Белозеров, Н.Е. Кочкина</i>	
Влияние легирующих добавок на температуру горения интерметаллидных соединений.....	82
<i>Д.Д. Касаткин, С.С. Чурсин</i>	
Применение железо-оксидных катализаторов с анион-дефицитной структурой в окислительных реакциях .....	83
<i>А.Е. Киселев, А.А. Ильин, А.П. Ильин, А.М. Дунаев, Е.А. Красавина</i>	
Устойчивость ферритов щелочных металлов как основы катализаторов дегидрирования.....	85
<i>А.Е. Киселев, А.А. Ильин, А.П. Ильин, Е.А. Красавина</i>	
Влияние ситаллизации на свойства стеклокерамики для стоматологических покрытий .....	86
<i>В.В. Климова</i>	
Синтез и структура полисурьмяной кислоты, допированной ионами ванадия .....	88
<i>Л.Ю. Коваленко</i>	
Исследование влияния нового двойного соединения на всхожесть и энергию прорастания семян хлопчатника .....	89
<i>Э.Б. Козыбакова, К. Кабылбек, И.Т. Мамбетжанова</i>	
Изменение температурного фронта горения при разбавлении шихты готовым продуктом.....	91
<i>Д.К. Колядко, С.С. Чурсин</i>	
Физико-химические основы создания эффективных сорбентов на основе диоксида титана .....	92
<i>С.В. Корнилов</i>	
Изучение механизма синтеза гидроксипатита кальция с использованием комплексных соединений .....	93
<i>А.С. Крамаренко, М.И. Тычкина</i>	
Модификация пеностекла ильменитовым концентратом .....	94
<i>К.С. Лаврова, К.М. Миргазиева</i>	
Влияние размерного фактора на СВ-синтез никельсодержащих пигментов шпинельного типа .....	96
<i>О.В. Львов, А.Ю. Назарова, Н.Г. Касацкий, Н.И. Радишевская</i>	
Золь-гель синтез и свойства тонкопленочных материалов на основе системы $\text{SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5\text{-CaO-TiO}_2$ .....	97
<i>Е.С. Лютова</i>	
Синтез и свойства пиридиновых комплексов нитрозорутения .....	98
<i>А.Н. Махиня, М.А. Ильин, Р.Д. Ямалетдинов</i>	
Технология очистки подземных вод от гуминовых веществ путем электроимпульсной обработки в слое гранул железа .....	100
<i>К.И. Мачехина, Д.А. Войно, Л.А. Костинова</i>	
Фторидные способы переработки кремнийсодержащего техногенного сырья .....	101
<i>И.С. Медянкина</i>	
Извлечение циркония из сернокислых растворов с получением фторцирконатов щелочных металлов.....	102
<i>И.С. Медянкина</i>	

Пеностекольные материалы полифункционального назначения .....	103
<i>К.М. Миргазиева, К.С. Лаврова</i>	
Ресурсосберегающая технология получения нитрида алюминия в условиях сгорания нанопорошка алюминия в воздухе .....	105
<i>А.В. Мостовщиков, Л.О. Роот</i>	
Химическое прикрепление неорганических огнезащитных композиций к полиэфирным волокнам и нетканым материалам .....	106
<i>А.Н. Назарович</i>	
Определение угла естественного откоса добавок и наполнителей для полимеров .....	107
<i>Н.В. Николаев</i>	
Получение сорбента из отходов производства .....	108
<i>С.Ю. Олчонова</i>	
Исследование процессов твердения жидкостекольных композиций с золой .....	109
<i>П.А. Осмонов, М.Е. Сулейменова</i>	
Обогащение железосодержащих песков .....	111
<i>А.В. Павленко, К.П. Жукович</i>	
Исследование процессов питтинговой коррозии стали 12Х18Н10Т в условиях гальваностатической поляризации .....	112
<i>Е.В. Плешкова, Р.Ф. Тазиева</i>	
Получение гранулированных композиций для производства теплоизоляционных материалов на основе золы углей Кузбасса .....	113
<i>А.П. Полторанина, И.В. Фролова, В.В. Тихонов</i>	
Получение портландцемента из нетрадиционного сырья .....	114
<i>И.И. Полякова</i>	
Закономерности процесса электрохимического окисления на переменном токе металлических никеля и алюминия .....	116
<i>Е.В. Попова, А.М. Устюгов</i>	
Текстурные характеристики продуктов электрохимического окисления меди и кадмия в растворе ацетата натрия .....	117
<i>С.Е. Пугачева, А.В. Бикбаева, М.В. Попов</i>	
Синтез нитрозокомплексов рутения в среде диметилформамида .....	118
<i>Е.Д. Речицкая, М.А. Ильин</i>	
Исследование физико-химических свойств наночастиц серебра .....	119
<i>Н.Д. Сашко, Д.О. Перевезенцева</i>	
Практика извлечения платины из растворов и твердого сырья сложного состава .....	121
<i>А.В. Сиротина</i>	
Шлам станции нейтрализации химического завода – интенсификатор обжига цементного клинкера .....	122
<i>М.К. Ситько, Н.Г. Стародубенко</i>	
Технологические особенности доизвлечения вольфрама из хвостов обогащения .....	123
<i>А.А. Стрельцова, А.Д. Соколова</i>	
Использование техногенных отходов при изготовлении строительных материалов .....	124
<i>М.Е. Сулейменова, П.А. Осмонов</i>	
Получение сесквикарбоната натрия «сухим» способом .....	126
<i>А.И. Сумич, А.А. Денис</i>	
Исследование хвостов обогащения медно-цинковых руд в качестве сырья для получения пеностекла .....	127
<i>А.Ю. Токарева</i>	
Использование золошлаковых материалов для производства магнезиального цемента .....	128
<i>А.В. Томшина</i>	

Живописный эффект патины .....	129
<i>В.С. Топорова</i>	
Коллоидно-химический синтез квантовых точек на основе сульфида свинца .....	130
<i>А.В. Третьяков, Л.В. Шайдаров</i>	
Таблетирование продуктов неравновесного электрохимического окисления меди и алюминия.....	132
<i>Н.В. Усольцева</i>	
Вольтамперометрический анализ на определение ионов платины в минеральном сырье .....	133
<i>Э.М. Устинова, Э.В. Горчаков</i>	
Физико-химические основы получения раствора бикарбоната магния.....	134
<i>П.В. Фатеев</i>	
Влияние добавки золы и шлакового песка на прочность полистиролбетона .....	135
<i>К.Е. Фефелова</i>	
Исследование поверхностных свойств наполнителей для полимерной композиции .....	137
<i>А.Н. Фоменко, Н.В. Николаев</i>	
Исследование количественного влияния добавок диаминостильбена на свойства металлических наночастиц, полученных химическим восстановлением серебра .....	138
<i>Д.А. Хазиева</i>	
Локальная активация и пассивация алюминия в водных растворах электролитов.....	139
<i>Л.Р. Хайруллина</i>	
Биоцементы в системе фосфат кальция – сульфат кальция .....	140
<i>Д.Р. Хайрутдинова, О.С. Антонова, С.В. Смирнов, М.А. Гольдберг</i>	
Технология активации продуктов сжигания рисовой шелухи Вьетнама.....	142
<i>Н.М. Хиеу</i>	
Получение кордиеритсодержащего материала из глиносерпентинитовых шихт.....	143
<i>А.И. Черепанова</i>	
Электрохимическое исследования микробиологической коррозии .....	144
<i>К.Д. Черкашина</i>	
Влияние рН на скорость кристаллизации из прототипа ротовой жидкости человека и жидкой фазы зубного налёта.....	146
<i>Е.С. Чиканова</i>	
Волластонит-кальцийфосфатные покрытия на поверхности титана и сплава Zr-1%Nb, полученные методом микродугового оксидирования.....	147
<i>А.А. Шинжина</i>	
Исследование возможности применения в строительстве золошлаковых материалов Северной теплоэлектростанции .....	148
<i>Р.В. Ширей-Седлецкий, В.В. Ширей-Седлецкая</i>	
Исследование формирования фазового состава нанопорошков ZrO <sub>2</sub> методами рамановской и инфракрасной спектроскопии .....	149
<i>В.О. Шоков, И.В. Солнышков</i>	
Особенности дегидратации полисульфамной кислоты.....	151
<i>Ф.А. Ярошенко, Т.В. Вешкина</i>	
Влияние условий гидротермального синтеза LiFePO <sub>4</sub> на состав и морфологию продукта.....	152
<i>А.Р. Ярчук</i>	
<b>СЕКЦИЯ 2 ХИМИЯ И ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ И МАТЕРИАЛОВ.....</b>	<b>154</b>
Синтез, свойства, реакционная способность и применение N,N'-динитромочевины .....	154
<i>С.Г. Ильясов</i>	

Использование реакции Риттера в синтезе аминов .....	155
<i>О.Е. Ахманова</i>	
Пилотные испытания процесса каталитической дегидратации биоэтанола в этилен на катализаторе на основе оксида алюминия .....	156
<i>С.П. Банзарақцаева</i>	
Однореакторный трехкомпонентный синтез новых биологический активных $\alpha$ -аминофосфонатов .....	157
<i>Г.У. Бегимова</i>	
Синтез и физико-химические свойства комплексов нитрозорутения пиридинового ряда .....	158
<i>Е.А. Белецкая, М.А. Ильин, Р.Д. Ямалетдинов</i>	
Получение сложных эфиров молочной кислоты со спиртами.....	160
<i>Я.С. Боровикова, Ю.Е. Похарукова, Е.А. Ермакова, Ю.Б. Луговская</i>	
Реологические свойства водных растворов фенилаланина .....	161
<i>Е.А. Голева</i>	
Этерификация метакриловой кислоты метиловым эфиром триэтиленгликоля .....	162
<i>Ю.В. Демидова, П.А. Демидов</i>	
Исследование реакций фосфорилирования тетра-N-метилолгликолурила .....	163
<i>А.А. Жортарова, Е.К. Тайшибекова, С.Ю. Паньшина, Е.В. Минаева, Д.Ю. Горбач, Б.К. Макин</i>	
Разработка новых иммуномодуляторов в ряду производных 1-алкоксиалкилпиперидона-4 .....	165
<i>С.С. Жумакова, Т.Г. Бимурзаева, Ж.Н. Кадыр</i>	
Моделирование взаимодействия хлорфенолов с графеном и углеродной нанотрубкой .....	166
<i>Д.А. Заев</i>	
Аллобетулин как основной продукт термической перегруппировки бетулина .....	167
<i>С.С. Калиева, Е.Е. Нурпейис, М.К. Заманова</i>	
Синтез иодгетероциклов через последовательное диазотирование-иодирование аминогетероциклов.....	169
<i>А.Ж. Касанова, А.Н. Санжиев, А.А. Чудинов</i>	
Синтез мультитопных лигандов – производных имидазола и триазола с использованием фениленового линкера .....	170
<i>М.А. Ключенко</i>	
1,2-Азольные производные ферроцена и цимантрена.....	171
<i>И.А. Колесник, А.В. Клецков</i>	
Изучение фотодеградации 5-МОП в этанольном и водно этанольном растворе в присутствии окислителя $H_2O_2$ .....	172
<i>В.С. Краюхина</i>	
Разработка новых местноанестезирующих средств на основе производных 3,7-диазабицикло[3.3.1]нонана .....	174
<i>А.Е. Малмакова, А.Ж. Исмагулова, М.А. Дюсенгалиева</i>	
Синтез и исследование реакционной способности аддуктов присоединения глиоксаля к некоторым азолам .....	175
<i>В.В. Матвеевская</i>	
Синтез и свойства пиридиновых комплексов нитрозорутения .....	176
<i>А.Н. Махиня, Р.Д. Ямалетдинов</i>	
Превращение диацетата бетулина под действием арилиодозокарбоксилатов .....	177
<i>Е.Е. Нурпейис, С.С. Калиева, М.К. Заманова</i>	
Исследование окисления некоторых пиразолсодержащих тиоэфиров.....	179
<i>Н.А. Пирманова</i>	
Катализ иодаренами, расщепление циклокетонов.....	180
<i>В.В. Подрезов, Е.В. Подрезова, М.С. Ларькина</i>	

Использование некоторых иодсодержащих органических соединений в качестве прекурсоров для синтеза радиофармацевтических препаратов .....	181
<i>Е.В. Подрезова, В.В. Подрезов, М.С. Ларькина</i>	
Получение N-карбамоил-N'-бензгидриламино кислот .....	182
<i>Е.А. Поспелова, В.Ю. Куксенюк</i>	
Синтез иодпиридинов из пиридилтрифлатов под действием йодистоводородной кислоты.....	183
<i>М.И. Потапова, А.Н. Санжиев, А.Ж. Касанова</i>	
Синтез новых аза-гетероциклов на основе полифторированных 1,2-диаминаренов .....	184
<i>Д.О. Прима</i>	
Синтез несимметричных дифенилацетиленов и использовании их в клик-реакции .....	185
<i>К. Пудпади, М.А. Морозова</i>	
Влияние омического нагрева на интенсивность экстракции сахарозы из ягодного сырья.....	187
<i>К.А. Рассанова</i>	
Синтез нитрозокомплексов рутения в среде диметилформамида .....	188
<i>Е.Д. Речицкая, М.А. Ильин</i>	
Синтез частично ацелированных гликозидов.....	189
<i>Д.А. Романова</i>	
Изучение реакций некоторых 4-R-амино-1,2-нафтохинонов с нитрозилсерной кислотой и гидроксилламинном.....	190
<i>Т.А. Руковец, Д.С. Талдыкина</i>	
Синтез и исследование реакционной способности арилиодониевых солей в присутствии нано-размерных частиц меди .....	192
<i>В.В. Садовский</i>	
Тиомочевинные и тиосемикарбазидные производные на основе алкалоида анабазин.....	193
<i>Ж.Б. Сатпаева</i>	
1,2-Азольные производные галоидариллов .....	194
<i>Е.А. Семенова, А.В. Клецков</i>	
Электрохимическая модификация поверхности графитовых дисков арендиазоний тозилатами для окисления производных бензилового спирта.....	196
<i>П.В. Сидоренко, Н.С. Сургутская</i>	
О введении азидогруппы в нафто[1,2,3-cd]индол-6(2H)-оны .....	197
<i>Д.А. Тропина, А.С. Кузнецова</i>	
Эффективный синтез арилбороновых кислот из арендиазоний трифлатов .....	198
<i>В.А. Федорова, А.Ж. Касанова</i>	
Влияние термообработки на устойчивость к окислению рапсового масла .....	199
<i>О.И. Хаванская</i>	
Новые подходы к синтезу гетероциклических солей диазония из π-дефицитных аминогетероциклов .....	200
<i>А.А. Чудинов, А.Ж. Касанова, Р.С. Довбня</i>	
Синтез маннозидов фенолов из простых субстратов .....	201
<i>А.Э. Шаршеева, М.О. Нагорная</i>	
Взаимодействие 1,4-диалкиламино-9,10-антрахинонов с нитрозилсерной кислотой .....	202
<i>А.В. Якуненков, Ю.Г. Халявина</i>	
Влияние расхода хладагента в процессе кристаллизации на гранулометрический состав сульфаминовой кислоты .....	203
<i>А.Г. Яценко, Ю.В. Пугачева, Н.В. Пятакова</i>	

### СЕКЦИЯ 3 ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ И ПРИКЛАДНЫЕ АСПЕКТЫ ФИЗИЧЕСКОЙ И АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ.....205

Вклад кафедры физической и аналитической химии в развитие Томского политехнического университета .....	205
<i>Н.А. Колпакова, Г.Б. Слепченко</i>	
Электроокисление наноразмерных бинарных осадков с поверхности графитовых электродов .....	206
<i>Н.А. Колпакова</i>	
Комплексообразование производных гидразинокарботиоилбензамида с ионами $La^{3+}, Y^{3+}, Nd^{3+}, Eu^{3+}$ в водно-органических растворах.....	208
<i>Ф.С. Абдикен, А.С. Уали</i>	
Кинетика устойчивости пен, полученных из водных растворов анионного и неионогенного ПАВ.....	209
<i>Н.Ю. Адамцевич</i>	
Флуориметрический анализ пищевых красителей .....	210
<i>И.С. Аладышев</i>	
Влияние природы трансдьюсера на аналитические характеристики твердоконтактных нитрат-селективных электродов.....	211
<i>А.А. Алексеев, В.С. Шендюков</i>	
Статическая обменная ёмкость сульфоэтилированных полиаминостиролов по гидроксид-ионам .....	213
<i>Л.М. Алифханова, А.В. Пестов</i>	
Индикаторный метод исследования полимерной структуры циркония в растворах.....	214
<i>М.В. Астафурова</i>	
Комплексообразующие свойства N,N-бис(2-гидроксиэтил)таурина.....	215
<i>Е.И. Багазеева, А.В. Пестов</i>	
Определение содержания германия и редкоземельных элементов в лигните и другом минеральном сырье .....	216
<i>Е.С. Балакчина, С.А. Копыткова, О.И. Подкопаев, А.Ф. Шиманский</i>	
Физико-химические закономерности формирования наноструктурных неметаллических неорганических покрытий сложного состава в микроплазменном режиме .....	218
<i>Т.А. Баранова, А.К. Чубенко, В.А. Мамаева</i>	
Автоматизация определения концентрации хлорид-ионов в водных объектах методом ионометрии.....	219
<i>А.Ю. Башарова</i>	
Физико-химические методы определения аскорбиновой кислоты.....	220
<i>М.М. Бирюков</i>	
Исследование гуминовых кислот верховых видов торфа спектроскопическими методами .....	221
<i>К.В. Бочарова, И.П. Слезко, К.А. Братишко, А.Д. Курманов, С.В. Кривошеков</i>	
Автоматизированный экологический контроль нитрат ионов .....	222
<i>К.А. Булыгина, А.А. Рязанцев</i>	
Определение гепарина методом дифференциально-импульсной катодной вольтамперометрии .....	224
<i>Д.А. Вишенкова</i>	
Возможности использования потенциометрического и фотометрических методов для определения содержания нитрат-ионов в водах различного типа .....	225
<i>А.Р. Газизянова</i>	
Исследование электрохимических свойств тиоловых соединений на золотых ансамблевых электродах.....	226
<i>А.С. Гашевская, Е.В. Дорожко</i>	
Кинетика электрохимического обесцвечивания текстильных красителей в сернокислых растворах .....	227
<i>О.А. Глинская</i>	
Неферментативное определение холестерина на модифицированном электроде.....	228
<i>К.В. Дёрина, Е.В. Дорожко</i>	

Определение родия (III) методом инверсионной вольтамперометрии по пику селективного электроокисления висмута из интерметаллического соединения родия с висмутом .....	230
<i>Е.Н. Дьяченко</i>	
Гель-экстракция ацидокомплексов металлов диантипирилалканами в расслаивающихся системах на основе сульфанола и додецилсульфата натрия .....	231
<i>С.А. Заболотных</i>	
Фотодеградация фенола в тонком слое Zn,Al-слоистых двойных гидроксидов .....	232
<i>Э.М. Ишимеева</i>	
Особенности дисперсионного анализа суспензий с разной концентрацией наночастиц .....	233
<i>Е.Е. Карепина</i>	
Поверхностные свойства оксидов и фторидов щелочноземельных металлов и систем на их основе .....	235
<i>М.В. Кельман</i>	
Аналитический контроль синтеза и очистки лактида методом ОФ ВЭЖХ .....	236
<i>Д.С. Крутась, А.Л. Зиновьев, М.К. Заманова</i>	
Исследование концентрационной зависимости антиоксидантной активности перспективных психотропных соединений лития .....	237
<i>А.А. Ланг, Е.В. Плотников, С.Г. Антонова, С.А. Носкова</i>	
Применение метода вольтамперометрии для определения кармуазина в безалкогольных напитках .....	238
<i>О.И. Липских, Е.В. Булычева, Е.В. Дорожко</i>	
К вопросу о возможности вольтамперометрического определения галонала .....	240
<i>О.Л. Мезенцева, Е.В. Михеева, Г.А. Арбит</i>	
Коллоидно-химические свойства препарата ПАВ Rokamid KAD .....	241
<i>М.В. Можелюк</i>	
Использование каталитического сорбента для извлечения ионов $As^{3+}$ из водных сред .....	242
<i>А.Ю. Мосолков, Е.В. Вахрушев, И.В. Мартемьянова</i>	
Флуориметрическое определение ряда пищевых красителей .....	243
<i>А.А. Николаева, Е.В. Булычева</i>	
Применение метода математического моделирования для описания поведения мембраны ионселективного электрода и оптимизация параметров моделирования .....	244
<i>А.Д. Новаковский, Е.А. Здрачек, А.В. Семёнов</i>	
Исследование суммарной антиоксидантной активности композиций на основе органических соединений лития и дигидрокверцетина методом катодной вольтамперометрии .....	246
<i>С.А. Носкова, Е.В. Плотников, Е.В. Петрова, А.А. Ланг</i>	
Возможность вольтамперометрического определения некоторых противомикробных препаратов .....	247
<i>А.Т. Оканов, И.О. Максимчук</i>	
Поверхностный молекулярный импринтинг симазина в присутствии полиакриловой кислоты .....	248
<i>Ю.В. Остроушко, Е.Ю. Бырина, А.С. Попков</i>	
Определение родия методом инверсионной вольтамперометрии по пикам селективного электроокисления свинца из бинарного сплава родий-свинец .....	249
<i>Ю.А. Оськина</i>	
Определение палладия в золоторудном сырье методом инверсионной вольтамперометрии .....	250
<i>С.М. Панова, Ю.А. Оськина</i>	
Квантовохимическое изучение устойчивости монослойных нанопластинок $MoS_2$ и $NbS_2$ .....	251
<i>И.С. Попов</i>	
Квантовохимическое изучение ряда фресноитов $M_2V_3O_8$ .....	253
<i>И.С. Попов</i>	
Анализ неизотермальной кинетики методом условных констант скорости .....	254
<i>А.С. Портнягин</i>	

Спектрально-люминесцентные свойства комплексов дипиррометенов в жидких и замороженных растворах .....	255
<i>А.А. Прокопенко, Ю.В. Аксенова, Д.Е. Башкирцев</i>	
Комплексообразование иона $Nd^{3+}$ с 2-гидроксibenzoилгидразидом в среде вода-этанол .....	257
<i>Л.Б. Садвакасова, Ф.С. Абдикен, А.С. Уали</i>	
Применение спектрофотометрии для определения гепарина в лекарственных препаратах .....	258
<i>В.А. Соколова, Д.А. Вишенкова</i>	
Вольтамперометрическое определение сурьмы, свинца, цинка, меди, дифениламина в смывах с рук после выстрела .....	259
<i>И.А. Сорокин, Н.А. Квашенникова</i>	
Спектрофотометрическое определение дротаверина в лекарственных формах .....	260
<i>А.Д. Стамати</i>	
Изучение процессов взаимодействия красителей с альбумином и полиэлектролитами на поверхности частиц кремнезема .....	262
<i>Н.Г. Таныкова, Е.В. Булатова</i>	
Возможность вольтамперометрического определения различных галогенсодержащих производных барбитуровой кислоты .....	263
<i>Б.С. Темиргали, О.Л. Мезенцева</i>	
Получение наночастиц металлов (Ag, Pd) в водных растворах путем использования электрического переменного тока .....	264
<i>А.С. Уали, А.С. Байлен</i>	
Влияние кислотности среды на сорбцию ионов рутения (III) сшитым сульфоэтилированным хитозаном .....	265
<i>М.К. Усольцева, А.В. Пестов</i>	
Применение метода капиллярного электрофореза в изучении равновесий с участием комплексов золота (III) .....	266
<i>В.Ю. Харламова</i>	
Изучение пенообразования в системе «препарат ПАВ – полиакриловая кислота – вода» .....	267
<i>Т.В. Харлан</i>	
Получение исследование биоконъюгатов на основе наночастиц серебра .....	269
<i>Е.П. Христунова, Е.В. Дорожко</i>	
Спектрофотометрическое и вольтамперометрическое определение холестерина: характеристики методик .....	270
<i>И.В. Чулкова, К.В. Дёрина</i>	
Исследование физико-химических свойств комплексных гетероциклических соединений меди методом вольтамперометрии .....	271
<i>А.А. Шаббаева, Е.В. Дорожко</i>	
Квантово-химические расчеты диметиламиноарглабина .....	273
<i>С.Т. Шамилова, С.М. Адекенов</i>	
Определение показателя цветности алкилбензолсульфо кислоты .....	274
<i>А.В. Шандыбина, Е.В. Дорожко</i>	
Определение истинной поверхности электрода методом инверсионной вольтамперометрии .....	275
<i>А.Б. Шашков, Ю.А. Оськина</i>	
Оценка электрохимических характеристик расплавов $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O - Na_2MoO_4$ , $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O - Na_2WO_4$ .....	277
<i>Р.М. Шляпов, Д. Дастанова</i>	
Термодинамические характеристики связывания ионов Pb (II) с флотореагентом .....	278
<i>Р.М. Шляпов, Н. Курбаналиев, А. Бақытбекова</i>	

Термодинамические параметры равновесий на границе раздела фаз «флотореагент-колчеданно-медно-цинковая руда» .....	279
<i>Р.М. Шляпов, А.С. Уали, Н.М. Курбаналиев, А. Картай</i>	
Определение красителей в жевательных конфетах методом горизонтального агарозного электрофореза .....	280
<i>И.О. Ярыгина, Т.А. Герасимова</i>	
<b>ПОДСЕКЦИЯ СЕКЦИИ 3 ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ И ПРИКЛАДНЫЕ АСПЕКТЫ ФАРМАЦИИ И БИОТЕХНОЛОГИИ .....</b>	<b>282</b>
Перспективы развития биотехнологий в XXI веке .....	282
<i>Е.В. Плотников</i>	
Получение рекомбинантного антимикробного пептида UBI <sub>18-35</sub> для дифференциальной диагностики воспалений .....	284
<i>Д.О. Ащеулова</i>	
Совершенствование технологии дисплея пептидов на поверхности нитчатого бактериофага M13 .....	285
<i>Н.В. Волкова</i>	
Полимеризация молочной и гликолевой кислот в условиях микроволнового облучения .....	286
<i>Т.Ж. Газалиев</i>	
Деградация полициклических ароматических углеводородов в городских почвах с участием композитного биосорбента .....	287
<i>Н.И. Гудовщикова</i>	
Синтез олигомеров молочной кислоты в условиях микроволнового облучения .....	289
<i>А.О. Гусар, Р.Г. Лаврикова</i>	
Синтез олигомеров молочной кислоты, в присутствии п-толуолсульфо кислоты в условиях микроволнового облучения .....	290
<i>И.Р. Долгов</i>	
Изучение противомикробной активности ди(азолил)алканов и их производных .....	292
<i>Н.А. Ивакина</i>	
Микробиотическое сообщество желчи человека при описторхозе .....	293
<i>П.Г. Иванова, В.А. Петров</i>	
Фундаментальные основы формирования вирионов как предпосылки для создания иммунотерапевтических препаратов нового поколения .....	294
<i>И.Р. Имамдинов, А.В. Зыбкина</i>	
Антимикробная активность фенологликозидов .....	295
<i>А.М. Кондранова</i>	
Клиническое исследование биоэквивалентности препаратов иматиниба .....	296
<i>К.А. Леонов</i>	
Выбор оптимального метода пробоподготовки для исследования микробиотического состава методом высокопроизводительного секвенирования .....	298
<i>М.М. Майрамбекова</i>	
Жизнеспособность микроорганизмов рода <i>Pseudomonas sp.</i> на минеральной питательной среде с бутанолом/третбутанолом в качестве источника углерода .....	299
<i>Е.Ю. Макаренко</i>	
Получение каллусной культуры <i>Delfinium Elatum</i> , продуцента фармакологически ценных алкалоидов .....	300
<i>А.А. Манькова</i>	
Биологическая активность культуральной жидкости при выращивании бактерии <i>Pseudomonas aeruginosa</i> .....	301
<i>Е.С. Пальчевская</i>	

Микроволновой синтез сополимеров молочной кислоты и $\epsilon$ -капролактама .....	302
<i>В.А. Попова, Р. Гуляев, Д.К. Джампеисов</i>	
Влияние природы инициатора и мощности облучения на микроволновый синтез полимолочной кислоты.....	304
<i>В.А. Попова, Д.К. Джампеисов</i>	
Изучение производных феназина, полученных от синегнойной палочки .....	305
<i>Т.А. Рабина</i>	
Золь-гель синтез глутатион-чувствительных биоразлагаемых микрокапсул для адресной доставки лекарств в клетки-мишени.....	306
<i>А.С. Тимин, Г.Б. Сухоруков, Д.А. Горин</i>	
Влияние химической модификации пиоцианина на его антимикробную активность.....	307
<i>К.А. Худеева</i>	
Влияние УФ и МВ – облучения на микробиологический синтез ксантана .....	308
<i>Л.И. Худякова</i>	
Исследование возможности создания лекарственных препаратов модулирующего действия на основе растений <i>Agrimonia pilosa</i> и <i>Filipendula</i> .....	310
<i>Е.С. Шелег, Т.И. Бердникова, И.С. Кускова, Е.С. Рабцевич</i>	
Количественное определение клотримазола в лекарственных средствах с помощью ионселективного электрода.....	311
<i>А.В. Юрениа</i>	
<b>СЕКЦИЯ 4 ТЕХНОЛОГИЯ И МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ПОДГОТОВКИ И ПЕРЕРАБОТКИ УГЛЕВОДОРОДНОГО СЫРЬЯ .....</b>	<b>313</b>
Полвека научной школе кафедры химической технологии топлива и химической кибернетики: вклад в развитие Томского политехнического университета.....	313
<i>Э.Д. Иванчина</i>	
Разработка рецептур и компаундирование моторных топлив .....	315
<i>Б.К. Аматова, Л.А. Лисовская, Д.А. Миничева, Т.И. Рязанова, М.Н. Стасенко</i>	
Моделирование кинетики прямого амидирования жирных кислот диэтаноломином .....	316
<i>М.О. Андропов, С.В. Романенко, Р.А. Чуркин, Р.С. Фахрисламова</i>	
Изучение влияния новых полимерных присадок на агрегативную устойчивость нефти .....	317
<i>Д.Э. Асатурян, И.В. Литвинец</i>	
Моделирующая система процесса каталитической депарафинизации средних дистиллятов.....	318
<i>Д.А. Афанасьева, Е.В. Францина</i>	
Изменение структурно-группового состава дизельных фракций в процессе гидроочистки .....	320
<i>К.А. Баклашкина</i>	
Исследование свойств и активности катализаторов в наноструктурированной форме и технологические особенности их применения в процессе атмосферно-вакуумной перегонки нефти .....	321
<i>Н.Н. Балобаева, В.С. Орехов</i>	
Исследование, моделирование и модификация эксплуатационных свойств дизельных топлив .....	322
<i>Ч.А. Батоева</i>	
Основы и принципы математического моделирования процессов переработки углеводородов .....	323
<i>С.С. Баус</i>	
Мониторинг установки гидродепарафинизации дизельных топлив с использованием математической модели .....	325
<i>Н.С. Белинская, Е.В. Францина, Е.К. Бедарева</i>	
Влияние содержания n-парафинов на цетановое число и низкотемпературные характеристики продукта гидродепарафинизации.....	326
<i>Н.С. Белинская, А.С. Луценко, Н.В. Попова</i>	

Зависимость эксплуатационных и физико-химических свойств дизельных топлив от свойств индивидуальных углеводородов.....	327
<i>Н.Е. Белозерцева, Н.С. Белинская, Е.В. Францина</i>	
Материальный баланс синтеза углеводородов из CO и H <sub>2</sub> на электровзрывном железном катализаторе.....	328
<i>Н.П. Бурлуцкий, А.Е. Литвинова</i>	
Прогнозирование замены катализатора на установке риформинга бензинов методом математического моделирования.....	330
<i>М.В. Винидиктова</i>	
Исследование температурной стойкости смазочно-охлаждающихся жидкостей .....	331
<i>Ю.А. Власенко</i>	
Исследование параметрической чувствительности схем многокомпонентной ректификации с интеграцией потоков.....	332
<i>А.В. Вольф, А.Н. Сабиев</i>	
Переработка тяжелых нефтяных остатков в товарное дизельное топливо с использованием матричных структур.....	334
<i>А.В. Выжанов</i>	
Свойства ультрадисперсных железных катализаторов для процесса Фишера-Тропша .....	335
<i>Т.М. Гладченко, Е.В. Попок</i>	
Разработка моделирующей системы календарного планирования выпуска автомобильных бензинов Омского НПЗ.....	336
<i>П.А. Глик, И.М. Долганов, В.А. Чузлов</i>	
Критерий термодинамической эффективности многоколонных схем ректификации .....	337
<i>И.А. Грязнова, А.В. Вольф</i>	
Повышение стабильности и эффективности работы аппаратов установки синтеза алкилбензолсульфокислоты .....	338
<i>И.О. Долганова</i>	
Моделирование процесса каплеобразования при промышленной подготовке нефти .....	340
<i>Е.Г. Ефимова</i>	
Разработка кинетической модели синтеза органических соединений из CO и H <sub>2</sub> .....	341
<i>Е.В. Ефремова, М.М. Григорьева</i>	
Оптимизация процесса отделения сероводорода в стабилизационной колонне на установке каталитической депарафинизации дизельных фракций.....	342
<i>И.В. Зырянова</i>	
Разработка модели реактора трансалкилирования бензола этиленом на цеолитсодержащих катализаторах.....	343
<i>Л.С. Игнатова, С.А. Кошкин</i>	
Моделирование процесса конверсии алканов в барьерном разряде.....	345
<i>М.Е. Калаев, С.С. Семенов, П.Т. Циркунов</i>	
Анализ и разработка математической модели процесса компаундирования автомобильных бензинов .....	346
<i>Н.В. Карелина</i>	
Исследование и модификация методов расчета октанового числа бензина.....	347
<i>А.М. Карпова, И.С. Терновая</i>	
Исследование влияния давления в реакторах на процесс каталитического риформинга бензинов.....	349
<i>М.Д. Кириллова</i>	
Влияние соотношения катализатор : сырье на выход и октановое число бензиновой фракции установки каталитического крекинга .....	350
<i>С.В. Киселёва, Г.Ю. Назарова</i>	
Динамика общего содержания серы в процессе гидроочистки дизельного топлива .....	351
<i>Е.Р. Кислицкая</i>	

Исследование кинетики превращения веществ в процессе гидроочистки дизельного топлива .....	352
<i>В.В. Клименко</i>	
Физико-химические, молекулярные и изотопные параметры нефтей Парабельского района Томской области .....	354
<i>Е.В. Климова</i>	
Термолиз природного битума в присутствии ультрадисперсного порошка молибдена .....	355
<i>Д.С. Корнеев, Н.Н. Свириденко</i>	
Моделирование реактора гидроочистки дизельного топлива .....	356
<i>М.С. Курзаева</i>	
Адсорбция красителя метиленового голубого на торфе .....	358
<i>К. Курмаш</i>	
Исследование процесса каталитического риформинга бензинов методом математического моделирования .....	359
<i>Д.А. Курская</i>	
Повышение эффективности процесса компаундирования товарных бензинов с учетом неаддитивности октановых чисел компонентов .....	360
<i>Я.В. Кусова, О.А. Касьянова</i>	
Исследование каталитической активности ультрадисперсного железного порошка в процессе Фишера-Тропша .....	362
<i>А.Е. Литвинова, Н.П. Бурлуцкий</i>	
Моделирование синтеза органических соединений из оксида углерода и водорода .....	363
<i>А.В. Максимова, Д.В. Зайцев</i>	
Анализ множественности стационарных состояний выхода колонны реакционной ректификации синтеза метил-трет-бутилового эфира .....	364
<i>О.Е. Митянина</i>	
Исследование физико-химических свойств дизельного топлива .....	365
<i>Г. Мягмарсурэн</i>	
Исследование закономерностей фазовых процессов в технологии сепарации углеводородных сред .....	366
<i>Е.В. Николаев</i>	
Исследование процесса каталитической депарафинизации смеси дизельных фракций и атмосферного газойля с применением компьютерной моделирующей системы .....	368
<i>А.С. Новикова, Е.В. Францина</i>	
Применение барьерного разряда для синтеза ценных кислородсодержащих продуктов .....	369
<i>А.Н. Очерedyкo, А.Ю. Рябов</i>	
Поведение сероводорода в процессе очистки углеводородов в барьерном разряде с добавками O <sub>2</sub> и CO <sub>2</sub> .....	370
<i>А.Н. Очерedyкo, А.Ю. Рябов</i>	
Моделирование эксплуатационных свойств дизельного топлива .....	371
<i>М.В. Павлова</i>	
Моделирование работы промышленной установки получения этилбензола .....	373
<i>К.Х. Паппел, Е.С. Хлебникова, Т.В. Фатеева</i>	
Повышение эффективности работы аппаратов технологической установки низкотемпературной сепарации газа с применением имитационной динамической модели .....	374
<i>М.О. Писарев, И.М. Долганов, Е.Н. Сизова</i>	
Исследование процессов образования и разрушения водонефтяных эмульсий .....	375
<i>К.А. Полякова</i>	
Увеличение эффективности процесса компаундирования путем выбора рецептуры для получения различных марок бензинов .....	377
<i>Д.А. Ремезов</i>	

Оптимизация технологического режима установок процесса «Цеоформинг» .....	378
<i>В.В. Романенкова, О.А. Чердниченко</i>	
Изучение влияния низкочастотного акустического воздействия и присадки комплексного действия на кинетику релаксационных процессов в высокопарафинистой нефти .....	379
<i>Н.С. Рыжова</i>	
Влияние температуры на константу скорости превращения сернистых соединений в процессе гидроочистки .....	380
<i>Ш.М. Сабиев</i>	
Экспериментальное моделирование эмульсионных нефтяных дисперсных систем и оценка их устойчивости.....	381
<i>А.В. Ситало, М.М. Галиуллина, Ф.А. Шараф, И.С. Ермилова</i>	
Композиционный состав деэмульгатора многофункционального действия для разрушения устойчивой эмульсии высоковязкой нефти .....	383
<i>А.В. Ситало, Ф.А. Шараф, И.С. Ермилова, М.М. Галиуллина</i>	
Гидроизомеризация бензолсодержащей фракции на установке процесса каталитического риформинга бензинов.....	384
<i>Ю.А. Смольянова, В.А. Чузлов</i>	
Повышение эффективности процесса смешения компонентов высокооктановых бензинов с учетом себестоимости продуктов .....	385
<i>А.А. Солопова</i>	
Моделирование кинетики превращения серосодержащих соединений в процессе гидроочистки на основе промышленных данных установки ЛГ-24/7 .....	386
<i>А.А. Татаурщиков, Н.И. Кривцова</i>	
Изменение относительной активности катализатора дизельного топлива .....	387
<i>И.М. Ткаченко</i>	
Построение математической модели процесса серноокислотного алкилирования изобутана олефинами .....	389
<i>А.С. Ушаков, С.С. Бойченко, А.Е. Нурмаканова</i>	
Сравнительный анализ работы катализаторов дегидрирования в различных сырьевых циклах .....	390
<i>К.О. Фефелова</i>	
Моделирование процесса каплеобразования при промысловой подготовке нефти Приобского месторождения .....	391
<i>Т.В. Филиппова</i>	
Исследование влияния технологических параметров на процесс низкотемпературной сепарации газового конденсата .....	393
<i>Е.В. Фролова</i>	
Расчет показателей работы установки низкотемпературной сепарации газа с использованием имитационной динамической модели .....	394
<i>Р.Ф. Хосоенова, Н.А. Чиркина</i>	
Каталитическая конверсия метана в условиях холодной плазмы .....	395
<i>П.Т. Циркунов, С.С. Семенов, М.Е. Калаев</i>	
Прогнозирование группового состава вакуумного дистиллята на основе экспериментальных данных о физико-химических свойствах .....	396
<i>Т.А. Шафран, Г.Ю. Назарова, К.Б. Шалжанова, М. Алматкызы</i>	
Влияние дибензотиофена на смазывающую способность дизельных топлив .....	398
<i>Г.А. Шевченко</i>	

**СЕКЦИЯ 5 ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ РЕДКИХ ЭЛЕМЕНТОВ .....400**

Каталитическое восстановление урана в технологии производства смешанных оксидов урана и плутония.....	400
<i>Г.А. Апальков, А.Ю. Жабин, С.И. Смирнов, А.С. Дьяченко, А.И. Коробейников</i>	
Исследование поведения фторид-селективного электрода для определения микроконцентраций фторид-ионов.....	401
<i>Я.Е. Баженова, А.В. Дубровин</i>	
Разработка методики приготовления аттестованных смесей радионуклидов ядерных материалов.....	402
<i>А.А. Борболин, Ю.С. Вахрушева, С.В. Гораль, Н.Н. Кузьменко</i>	
Определение кристаллических структур тетрафтороброматов натрия и рубидия.....	404
<i>А.А. Воробьева</i>	
Исследование растворимости диоксида титана в хлоридно-фторидных расплавах.....	405
<i>А.В. Гайворонский</i>	
Совершенствование технологии переработки урансодержащих оборотов.....	406
<i>И.В. Гайдай, А.И. Рудников, Е.В. Борисюк</i>	
Физическое осаждение карбоната натрия в технологическом процессе получения вольфрамсодержащей продукции .....	407
<i>А.Ю. Гартман</i>	
Выбор материала мембраны для электрохимического аппарата-растворителя.....	408
<i>Е.О. Григорьева, И.Г. Ефремов</i>	
Выделение осколочных Rh, Ru, Pd из осадков после осветления продукта кислотного вскрытия волоксирированного ОЯТ.....	409
<i>А.Ю. Жабин, С.И. Смирнов, Г.А. Апальков, Е.В. Апалькова</i>	
Определение загрязнения воздушной среды лаборатории тритием.....	410
<i>А.П. Иль, А.Н. Шатров</i>	
Исследование кинетики деалкилирования дибромидом диметилсвинца.....	411
<i>Д.В. Индык</i>	
Изучение влияния температуры и состава расплава $KF-KCl-K_2TiF_6$ на его плотность.....	412
<i>Е.В. Кинякин</i>	
Окислительная обработка ОЯТ.....	414
<i>И.А. Курский, И.А. Меркулов, В.В. Бондин, И.Н. Сеелев, А.В. Васильев</i>	
Оценка влияния замятия оболочек твэл при волоксирации .....	415
<i>И.А. Курский, И.А. Меркулов, В.В. Бондин, И.Н. Сеелев, А.В. Васильев</i>	
Изучение комплексобразования фторида циркония в растворе фторида аммония.....	416
<i>Е.И. Курченко</i>	
Исследование кинетики реакции гидролиза гидрида лития с целью ее использования для генерации водорода в топливных элементах .....	417
<i>Я.В. Кучукова</i>	
Исследование влияния рутилизирующих добавок вводимых в гидратированный диоксид титана при термообработке .....	418
<i>А.Л. Лаштур</i>	
Исследование влияния хлорида аммония на рН растворов хлоридов лантана и церия.....	419
<i>Т.И. Лемешенко</i>	
Фтороаммонийная технология получения металлического бериллия и его соединений.....	421
<i>М.С. Лесникова, И.В. Петлин</i>	
Исследование взаимодействия хлорида аммония с гидроксидами РЗЭ цериевой группы .....	422
<i>С.В. Литовкин, Н.А. Журавлев</i>	

Изучение поведения литий-селективного электрода при потенциометрическом измерении в водных растворах.....	423
<i>Е.М. Максименков, М.А. Босякова</i>	
Обогащение полиметаллического сырья радиоэлектронного лома методом электромагнитной сепарации .....	424
<i>А.В. Малин, Б.В. Сахневич</i>	
Флотационное дообогащение бериллиевого концентрата .....	426
<i>Л.Н. Малютин</i>	
Особенности дезактивации пирохлоровых концентратов.....	427
<i>Н.А. Пермькова, А.С. Фатов</i>	
Исследование свойств ${}^7\text{LiClO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ и $6\text{LiClO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ .....	428
<i>И.Р. Подойников</i>	
Конверсия $\text{UF}_4$ в $\text{U}_3\text{O}_8$ или $\text{UO}_2$ .....	429
<i>Г.Д. Поленов</i>	
Процесс разделения хрома и лантана из фосфорнокислых растворов при переработке хромитлантановых нагревателей .....	431
<i>А.И. Попов, В.С. Бочков</i>	
Выбор способа вскрытия основных рудных минералов одного из редкоземельных месторождений Казахстана .....	432
<i>Э.А. Саргелова, З.С. Абишева, З.Б. Каршигина</i>	
Определение растворимости фторида стронция в трифториде брома .....	433
<i>Е.А. Семендеева, И.В. Распутин</i>	
Определение оптимальной концентрации азотной кислоты при переработке электронного лома.....	435
<i>Е.А. Семендеева, А.В. Малин</i>	
Способ упаривания высокоактивного рафината от переработки ОЯТ .....	436
<i>С.И. Смирнов, А.Ю. Жабин, Г.А. Апальков, А.С. Дьяченко</i>	
Исследование процесса фторирования тетрабората натрия.....	437
<i>К.А. Соловьева, Е.А. Царёва, В.И. Соболев</i>	
Выделение редкоземельных элементов из фосфатных растворов методом ионного обмена .....	438
<i>М.В. Туринская</i>	
Выделение радиоактивной составляющей из отходов переработки титановой руды.....	439
<i>И.О. Усольцева</i>	
Бромирование м-динитробензола трифторидом брома и тетрафтороборатом бария .....	440
<i>Е.А. Царёва, К.А. Соловьева</i>	
Исследование растворимости гептацирконата аммония в воде.....	441
<i>Р.Р. Цивка, О.С. Молоткова</i>	
Электростатическое выделение титана из катодного осадка после электролиза расплава $\text{KF} \cdot \text{KCl} \cdot \text{K}_2\text{TiF}_6 - \text{TiO}_2$ .....	442
<i>К.С. Чередниченко</i>	
Оптимизация скважинного подземного выщелачивания на завершающей стадии отработки эксплуатационных блоков .....	443
<i>А.Э. Шрайнер</i>	
Экстракционное выделение самария из средней группы редкоземельного концентрата производства ОАО «СМЗ» .....	445
<i>С.С. Шулин, Б.Р. Кулагин</i>	
Экстракционное извлечение рения из растворов от анодного вскрытия отходов жаропрочных никелевых сплавов .....	446
<i>Ж.Е. Яхияева, С.К. Килибаева, А.Н. Алтенова</i>	

<b>СЕКЦИЯ 6 ОХРАНА ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ И РАЦИОНАЛЬНОЕ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ПРИРОДНЫХ РЕСУРСОВ.....</b>	<b>448</b>
Окружающая среда то, во что превращается природа, если ее не охранять .....	448
<i>О.В. Ротарь</i>	
Сорбция ионов цинка из воды на отходах растениеводства .....	450
<i>Е.А. Абызова, А.В. Куталова</i>	
Применение ряски для очистки сточных вод и производства биотоплива .....	451
<i>Аль Кассаб Али Абдулкарим</i>	
Новые методы синтеза окислительных реагентов на основе поливалентного йода для органического синтеза .....	452
<i>В.В. Аникин, С.В. Харченко, А.Н. Логунова, Т.Н. Колчогошева</i>	
Разработка и внедрение новых способов очистки сточных промышленных вод металлургических предприятий на примере ОАО «Магнитогорский металлургический комбинат» .....	453
<i>С.С. Баус</i>	
Исследование сорбционной очистки сточных вод гальванического производства ОАО «Манотомь» .....	455
<i>П.Б. Бухарева, А.Ю. Баталова, Д.В. Мартемьянов</i>	
Исследование сорбции радиоактивных ионов из водных сред с помощью композитных биосорбентов.....	456
<i>А.С. Буянкина</i>	
Очистка воды от фенолов с использованием бентонитов .....	457
<i>В.В. Вдовыченко, Н.Е. Реттих</i>	
Получение норборненилимидов на основе дициклопентадиена и иминов малеиновой кислоты .....	458
<i>Л.Е. Великоречина, Н.А. Смирнова, Н.А. Лунев, А.О. Александров</i>	
Отчистка сточных вод на нефтегазовых месторождениях .....	459
<i>Г.Т. Гараев, Р.Р. Галимуллин</i>	
Модификация нефтяных растительных сорбентов.....	461
<i>Т.А. Гесс, А.С. Пименова, Е.В. Дудик</i>	
Влияние нефтедобывающей отрасли на подземные воды урманского месторождения .....	462
<i>Л.О. Гречица, Е.И. Шмидт</i>	
Использование детандер-генераторных технологий как способ повышения энергоэффективности на газораспределительной станции.....	464
<i>Ф.В. Гуль</i>	
Определение группового состава торфа месторождения «Ыныргинское» .....	465
<i>А.В. Егорова, О.В. Анисимова</i>	
Количественное хроматографическое определение нефти и нефтепродуктов в воде .....	467
<i>Е.В. Зангиева</i>	
Применение экологически чистых окислителей в природоохранных технологиях.....	468
<i>О.Ю. Зуйкова</i>	
Влияние гуматов на реологические свойства угольно-шламовой шихты.....	469
<i>А.Ж. Исаева, Ж.Б. Сатпаева, А.Е. Аринова, А.Б. Мукашев, Г.Ж. Карипова, М.З. Мулдахметов</i>	
Изучение сорбционных свойств газобетона для очистки воды от бактерий <i>E.Coli</i> .....	470
<i>Т.Л. Кан, И.В. Мартемьянова, Е.В. Плотников, О.А. Воронова</i>	
Перспективы использования железосодержащих осадков Томского подземного водозабора .....	471
<i>А.В. Карманова</i>	
Синтез адсорбента из отходов стекла для очистки сточных вод .....	472
<i>А.А. Кобякова</i>	
Анализ бактерицидного действия наносекундного электронного пучка в водных средах .....	474
<i>А.А. Курилова, А.В. Полосков</i>	

Нефтепродукты в атмосферных осадках города Барнаула .....	475
<i>М.С. Лысенко, О.М. Лабузова</i>	
Исследование сорбционных свойств оксигидроксидных фаз алюминия, полученных золь-гель методом.....	476
<i>И.В. Мартемьянова, П.Е. Слядников, Д.В. Мартемьянов</i>	
Исследование анаэробной конверсии конского навоза и отхода производства нитроцеллюлозы.....	477
<i>Э.Р. Михеева</i>	
Композитный биосорбент и его использование для очистки загрязненных вод от радионуклидов.....	479
<i>А.Л. Новикова</i>	
Регенерация растворителей и выделение лактида .....	480
<i>М.А. Пак, В.Н. Глотова, В.И. Бакулева</i>	
Катализаторы на основе наночастиц серебра для «зеленого» жидкофазного окисления спиртов и низкотемпературного окисления СО .....	481
<i>Е.Г. Пакриева, Е.Н. Колобова</i>	
Биодеструкция донных нефтешламов .....	482
<i>М.С. Полонский, В.В. Желнорович, А.Д. Крошечкин</i>	
Влияние гуминовых кислот различного происхождения на фотодеградацию 2,4-дихлорфеноксиуксусной кислоты .....	483
<i>Ю.М. Старикова, Н.О. Вершинин</i>	
Переработка бывших в употреблении изделий из полилактида .....	485
<i>О.Ю. Федорова</i>	
Изучение возможности использования минерального сорбента для очистки воды от неорганических ионов .....	486
<i>Чан Туан Хоанг, В.Ю. Луговская</i>	
Анализ пористой структуры гранулированных активных углей, полученных с использованием продуктов нефтепереработки и нефтехимии в качестве связующего.....	487
<i>А.Д. Чучалина, А.С. Ширкунов</i>	
Адсорбционные свойства растительных нефтесорбентов .....	488
<i>З.И. Шарипов, С.В. Абрамов, Д.Ю. Домрачева, А.В. Егошина, О.П. Маркушенко, Е.А. Жидкова</i>	
Оценка эффективности плазменного получения железосодержащих пигментов из горючих композиций на основе отходов очистки воды и отходов производства метанола.....	490
<i>А.П. Шеховцова</i>	
Силикат – бариевый сорбент для извлечения стронция-90 из морской воды.....	491
<i>О.О. Шичалин, Т.А. Сокольницкая, Е.К. Папынов</i>	
Сравнительные ИК-спектральные характеристики гуминовых кислот торфов месторождения «Газопроводное» .....	492
<i>К.Е. Щукина</i>	
<b>СЕКЦИЯ 7 ХИМИЯ И ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ НА ИНОСТРАННОМ ЯЗЫКЕ .....</b>	<b>494</b>
Micro-fibrous catalysts: new generation of structured catalytic systems .....	494
<i>A. Zagoruiko</i>	
Quality monitoring of diesel fuel available at filling stations of Tomsk city .....	495
<i>A.A. Altynov, I.A. Bogdanov</i>	
Synthesis of vanilloloside, calleryanin, and their derivatives .....	496
<i>D.L. Avetyan</i>	
Sorbtion of radioactive ions from aquatic medium using composite biosorbent .....	498
<i>A.S. Buyankina</i>	

High-temperature synthesis activators for refractory silicate compounds.....	499
<i>A.I. Cherepanova</i>	
Hexa (isothiocyanato) chromate (III) pentahydrates of some yttrium group lanthanide aquacomplexes .....	500
<i>E.V. Cherkasova</i>	
Development and exploitation features of methane-coal wells using downhole pumping equipment .....	501
<i>T.M. Chernykh</i>	
Increasing of efficiency and stability of alkylbenzene sulphuric acid generation unit equipment .....	503
<i>I.O. Dolganova</i>	
Studying the behavior of Ti-O-N coatings of coronary stents in tissue fluids.....	504
<i>E.V. Efimova</i>	
The study of coal-water slurry on the basis of brown coal with the addition of nano-sized carbon globules .....	505
<i>T.Y. Emelyanova, L.V. Kashkina, O.P. Stebeleva</i>	
The influence of hydrogenate composition on the catalyzate quality in reforming process.....	506
<i>P.A. Glik</i>	
Investigation of the magnesium-silicate raw materials of Ural-Siberian region for ceramic proppants obtaining .....	508
<i>L.P. Govorova, A.S. Kisner, L.A. Zagainova</i>	
Investigation of the kaolin such as a raw material for the technology of proppants .....	509
<i>L.P. Govorova, A.P. Potapova</i>	
Optimization of sulphate lignin recycling in air plasma.....	510
<i>A.G. Karengin, K.G. Piunova</i>	
The optimization of surfactants` technology on the basis of alkyl benzene sulphonic acid.....	511
<i>A.A. Krutey, I.O. Dolganova</i>	
Synthesis of Gd-based MRI contrast agent.....	512
<i>V.V. Kurtukov, O.A. Guselnikova, A.A. Olshtrem, A.Di. Martino</i>	
The testing of a kinetic model of catalytic cracking in the “C-200” Section of the KT-1/1 Installation of oil refining plants in Kazakhstan .....	513
<i>G.Y. Nazarov, G.R. Burumbaeva, G.J. Seytenova</i>	
The impact of catalyst temperature from regenerator on the catalytic cracking process performance .....	515
<i>G.Y. Nazarova, V.I. Stebeneva, A.A. Khan</i>	
Effect of radiation on characteristics of epoxy polymer .....	516
<i>A.T. Nguyen</i>	
Evaluation of fibrillating impact of the disk crusher garniture during cotton cellulose beating .....	518
<i>A.O. Novikov, O.G. Pavlyukova</i>	
Synthesis of cyclic esters of lactic and glycolic acids .....	519
<i>Y.E. Poharukova</i>	
Assessment of water treatment efficiency from ammonium ions with a help of zeolites .....	520
<i>E.D. Popova, N.V. Malanova, O.A. Nemtsova</i>	
Mathematic model of catalytic diesel fuel dewaxing process.....	521
<i>N.V. Popova, E.V. Frantsina</i>	
Study on the optimal technological parameters of leaching of metal copper from polymetallic concentrate .....	523
<i>B.V. Sakhnevich, A.V. Malin</i>	
Influence of dispersion of initial mixture on aluminum oxynitride yield.....	524
<i>A.S. Shulzhenko</i>	
Optimization of synthesis process of N-carboxymethyl maleamic acids.....	525
<i>N.A. Smirnova</i>	

Oxidation of fluorinated alcohols promoted by polyvalent iodine reagent .....	527
<i>N.S. Soldatova</i>	
Quantum-chemical modeling of the electronic structure of aromatic hydrocarbons of catalytic cracking of vacuum distillate .....	528
<i>V.I. Stebeneva, G.Y. Nazarova</i>	
Electrochemical oxidation of nitrophenols.....	529
<i>E.V. Sukhoroslova, E.V. Zangieva, A.B. Ladykina</i>	
<b>СЕКЦИЯ 8 ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ .....</b>	<b>531</b>
Novel PLA-Chitosan nanocomplexes for controlled and sustained release of DNA-Alkylating drugs.....	531
<i>A.Di Martino, A. Pavelkova, P. Kucharczyk</i>	
Влияние катализатора на выход продукта реакции циклопентадиена и $\gamma$ -метакрилоилпропокситриметоксисилана по реакции Дильса-Альдера .....	532
<i>Н.А. Байкова, Н.О. Кухленкова</i>	
Синтез и свойства сополимеров на основе диметилвых эфиров бицикло[2.2.1]гепт-5-ен-2,3-дикарбоновой кислоты.....	533
<i>О.О. Брагина</i>	
Синтез и структурные особенности биметаллических Pd-Cu-композитов полианилина .....	534
<i>Я.А. Висурханова, Е.А. Соболева</i>	
Разработка технологии получения дисперсий углеродных нанотрубок для полимерных композитов .....	536
<i>А.Р. Гатауллин</i>	
Модифицирование химических волокон органосиланами .....	537
<i>В.М. Герасимова, Н.Г. Зубова</i>	
Физико-механические свойства сополимеров ДЦПД с ТЦПД, полученных ROMP-полимеризацией.....	538
<i>Д.Ю. Герман, В.И. Куцук, М.К. Заманова</i>	
Радиационно-прививочная полимеризация «Фторопласт-2М» для формирования проводимости.....	540
<i>А.А. Дюсембекова, А. Каримов</i>	
Осаждение наноразмерных пленок полимера методом электронно-лучевого диспергирования политетрафторэтилена в вакууме на поверхность трековой мембраны .....	541
<i>А.А. Дюсембекова, Л.И. Кравец, М.Ю. Яблоков, А.Б. Гильман, О.Л. Орелович</i>	
Получение полилактида.....	542
<i>А.Л. Зиновьев, А.А. Шкарин</i>	
Использование дициклопентадиена в синтезе новых мономеров .....	543
<i>Т.А. Климова, Н.А. Смирнова, А.М. Ипокова, О.Е. Попова</i>	
Модифицированные алкидные лакокрасочные материалы.....	544
<i>М.В. Корней</i>	
Химическая модификация атактического полипропилена .....	546
<i>Р.А. Котомкин, Е.Л. Гвоздков</i>	
Влияние температуры процесса на скорость образования (5-норборненил)-триэтоксисилана .....	547
<i>Н.О. Кухленкова</i>	
Изнашивание полидициклопентадиена в условиях сухого трения.....	548
<i>В.И. Куцук, Д.Ю. Герман, М.К. Заманова</i>	
Исследование свойств полиамида-6, модифицированного углеродсодержащими и базальтовыми наполнителями.....	549
<i>Д.В. Леонов, Р.М. Розов</i>	
Синтез эфиров оксикарбоновых кислот.....	550
<i>Ю.Б. Луговская, Ю.Е. Похарукова</i>	

Синтез гликолида и утилизация отходов .....	552
<i>А.Е. Лукьянов, А.О. Быков</i>	
Получение волокнистого материала, содержащего оксидные наночастицы, из расплава термопластов .....	553
<i>И.А. Лысак, Г.В. Лысак, В.В. Жек, Е.Е. Емельяненко</i>	
Влияние нитрованных нефтеполимерных смол на адгезионные свойства битумно-смоляной композиции.....	554
<i>Нгуен Ван Тхань</i>	
Полимерный колориметрический сенсор для определения гепарина .....	555
<i>М.С. Полонский, Э.С. Шведская, А.Е. Симолина, М.М. Гавриленко</i>	
Получение окисленных нефтеполимерных смол на основе фракции $C_9$ .....	556
<i>Ю.Р. Попова</i>	
Получение циклического димера молочной кислоты методом термокаталитической деполимеризации.....	558
<i>А.К. Посвященная, В.В. Цой, М.А. Анисимова</i>	
Окисление алифатических нефтеполимерных смол пероксидом водорода .....	559
<i>Т.А. Прокопьева</i>	
Выбор условий получения лактида из высокомолекулярной полимолочной кислоты .....	560
<i>И.А. Прокудин, Д.А. Яковлев</i>	
Исследование предотвращения атмосферного старения ПДЦПД .....	561
<i>Б.В. Ребекевша, П.А. Хахулин, М.К. Заманова</i>	
Синтез и физико-механические свойства сополимеров дициклопентадиена и диметилвых эфиров норборнен-2,3-дикарбоновой кислоты.....	563
<i>Н.И. Садеева</i>	
Влияние продуктов жизнедеятельности плесневых грибов на влагопоглощение полимерных пленок .....	564
<i>Р.Ф. Сауди, П.В. Кругленя</i>	
Изучение процесса окисления полимеров на основе дикарбометоксинорборнена методом ИК-спектроскопии.....	565
<i>А.П. Самочернова</i>	
Влияние термоэластопластов на деформационно-прочностные свойства полиэтилена .....	566
<i>А.В. Степанцевич</i>	
Свойства композиций полидициклопентадиена с ХПВХ.....	567
<i>Та Куанг Кыонг</i>	
Влияние факторов окружающей среды и агрессивных сред на физико-механические свойства полидиметилового эфира норборнен-2,3-дикарбоновой кислоты.....	569
<i>А.Н. Таракановская, О.Д. Тарновская, Я.С. Фирсова</i>	
Модификация нефтеполимерных смол на основе фракций $C_5$ и $C_{5-9}$ .....	570
<i>Т.В. Федорова, А.Д. Арышева</i>	
Нефтеполимерные смолы как стабилизатор водомасляной эмульсии .....	571
<i>М.Ю. Филиппова, В.А. Якимова, В.Б. Шабаринов, Д.В. Головкова, Д.В. Фисенко</i>	
Применение нефтеполимерной смолы в качестве эмульгатора в водомасляной эмульсии.....	572
<i>Д.В. Фисенко, А.А. Мананкова</i>	
Нитрование ароматических нефтеполимерных смол .....	573
<i>А.А. Хамленко, М.В. Старовойт</i>	
Использование углеродных нанотрубок с модифицированной поверхностью для получения полимерных композиций на основе производных норборнена .....	574
<i>П.А. Хахулин, Д.А. Русаков, П.С. Постников</i>	
Синтез высокомолекулярного полилактида .....	575
<i>М.А. Чудинова</i>	

Влияние физических воздействий на свободную поверхностную энергию полиэтилена .....	577
<i>И.Ф. Шаймухаметова</i>	
Разработка лекарственных форм противоопухолевых препаратов на основе ионитов .....	578
<i>С.У. Шайхина</i>	
Влияние концентрации катализатора на выход лактида .....	579
<i>А.А. Шкарин, А.Л. Зиновьев</i>	
Подбор технологических режимов получения дегидратированного касторового масла .....	580
<i>Е.И. Яблонская, А.Л. Шутова, О.О. Витковская</i>	
<b>СЕКЦИЯ 9 ХИМИЯ И ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ (ДЛЯ ШКОЛЬНИКОВ).....</b>	<b>582</b>
Исследование качества питьевой воды .....	582
<i>А.А. Арахланова, А.А. Логунова</i>	
Синтез и исследование свойств наполненных полимеров на основе диметилового эфира норборнен-2,3-дикарбоновой кислоты .....	583
<i>А.В. Афонина, Н.А. Смирнова</i>	
Определение пробиотических микроорганизмов в кисломолочных продуктах методом флуориметрии .....	584
<i>Н.Ю. Бакало</i>	
Поведение поверхностного слоя воды при низком энергетическом воздействии .....	585
<i>Т.О. Белякова, Е.О. Белякова, Н.В. Талдонову</i>	
Санитарно-химические методы исследования полимеров .....	587
<i>Н.А. Ботвалинская, А.Д. Крошечкин</i>	
Исследование и применение методов микрокалориметрии для количественного определения пищевых антиоксидантов .....	588
<i>М.В. Великова</i>	
Оценка качества питьевой воды микрорайона «Зеленая долина 2» .....	589
<i>И.А. Волгин</i>	
Изучение скорости диффузии аэрозолей .....	590
<i>В.А. Гордиец</i>	
Исследование возможности применения синтетических алмазов для производства высокотеплопроводных материалов .....	592
<i>Н.Е. Гришко</i>	
Определение содержания органических кислот в чае .....	594
<i>П.А. Дьякова, К.Д. Валуйская</i>	
Сравнительный анализ бензина марки АИ-92 разных заправочных станций .....	595
<i>А.В. Ерёмченко</i>	
Минерал глауконит в процессах водоочистки .....	596
<i>В.В. Зарубин, П.Е. Слядников, И.В. Мартемьянова</i>	
Исследование продуктов полученных из железной загрузки посредством электроискрового диспергирования .....	597
<i>В.В. Зарубин, П.Е. Слядников, И.В. Мартемьянова</i>	
Синтез азокрасителя .....	599
<i>Д.Р. Итыгина</i>	
Организация экологической акции «Не выбрасывай яд в землю» .....	600
<i>Е.А. Карташова</i>	
Трифенилметановые красители. Синтез и свойства бриллиантового зеленого .....	601
<i>А.С. Касьянова, А.А. Пасынкова</i>	
Окислительная делигнификация древесины в мягких условиях .....	602
<i>Е.В. Киселев</i>	

Модернизация тепловых потоков установки гидрокрекинга .....	604
<i>А.Е. Кисёлева</i>	
Влияние Ачинского НПЗ на загрязнение окружающей среды продуктами нефтепереработки .....	605
<i>Д.А. Ковалева</i>	
Растворимость лактида в органических растворителях .....	606
<i>В.А. Колегов, А.Е. Лукьянов</i>	
Исследование содержания крахмала в продуктах питания.....	608
<i>Д.В. Костюкова</i>	
Геометрическое представление $sp^2$ -гибридизованной молекулы посредством печати на 3D-принтере.....	609
<i>Р.А. Кравченко, А.С. Михно</i>	
Познавательные опыты с чаем Каркаде .....	610
<i>Д.А. Кузнецова</i>	
Экспериментальное установление химической формулы воды .....	611
<i>М.А. Кузьменко</i>	
Можно ли использовать снеговую воду вместо водопроводной и колодезной? .....	613
<i>И.Е. Масловская</i>	
Конструктивный теплоизоляционный материал на основе керамзитобетона .....	614
<i>Г.А. Мун, И.О. Коробейников</i>	
Определение группового состава нефтяных фракций .....	615
<i>В.А. Новоселова, К.А. Медведева</i>	
Определение нитратов в овощах и фруктах.....	616
<i>С.Е. Патласова</i>	
Медицинские препараты в качестве химических реактивов .....	618
<i>А.А. Петрунина</i>	
Сравнительный анализ способов синтеза тоберморита на основе отходов стекла .....	619
<i>Д.С. Русанова</i>	
Подбор технологических параметров синтеза N-карбоксиметил малеамовой кислоты .....	620
<i>А.Д. Рябов, Н.А. Смирнова</i>	
Изучение чипсов с точки зрения здорового питания .....	622
<i>В.П. Селиванов</i>	
Полимеры, которые изменили мир.....	623
<i>С.А. Ситников</i>	
Исследование химического состава разных сортов чая.....	624
<i>Е.К. Стрельникова, Л.А. Хроян</i>	
Определение концентрации молочной кислоты рефрактометрическим методом.....	625
<i>Г.В. Сумин, Г.И. Хрипунов</i>	
Удивительный графит .....	626
<i>М.В. Сулова</i>	
Исследование физических свойств газового конденсата и нефтей Томской области .....	627
<i>П.И. Таразанова</i>	
Сколько соли в супе? .....	629
<i>Н.А. Чернышева</i>	
Определение содержания асфальто-смолистых веществ нефти.....	630
<i>В.Е. Шлогова, В.А. Кожевникова</i>	
Определение возможности использования СМС в качестве деэмульгаторов для очистки нефти от воды .....	631
<i>А.В. Шмаков</i>	

Производство газобетона и исследование его свойств.....	632
<i>Д.А. Щербакова</i>	
<b>НАУЧНАЯ ШКОЛА «ЭЛЕКТРОХИМИЯ НАНОЧАСТИЦ» .....</b>	<b>634</b>
Электрохимическая диффузионная кинетика наночастиц и тонких пленок осадка на твердых электродах .....	634
<i>А.В. Гунцов</i>	
Вольтамперометрия наноразмерных биметаллических систем различной пространственной организации .....	634
<i>Н.В. Иванова, А.А. Воропай, Н.Н. Иванов, Ю.А. Захаров</i>	
Электрокатализ адатомами металлов в условиях электроосаждения меди и серебра .....	635
<i>Т.Е. Иванова, А.В. Исмагилова</i>	
Электроокисление наноразмерных бинарных осадков с поверхности графитовых электродов .....	636
<i>Н.А. Колпакова</i>	
<b>АВТОРСКИЙ УКАЗАТЕЛЬ .....</b>	<b>638</b>

# Пленарные доклады

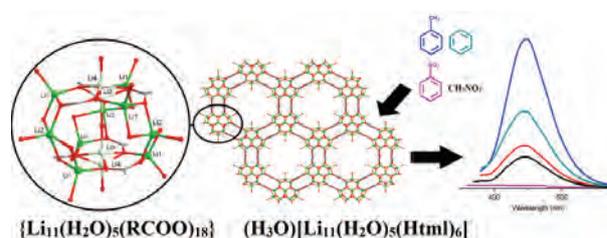
## ПОРИСТЫЕ МЕТАЛЛ-ОРГАНИЧЕСКИЕ КООРДИНАЦИОННЫЕ ПОЛИМЕРЫ – НОВЫЕ ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

В.П. Федин, чл.-корр. РАН, д.х.н., профессор

Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН  
630090, Россия, г. Новосибирск, пр. Лаврентьева 3

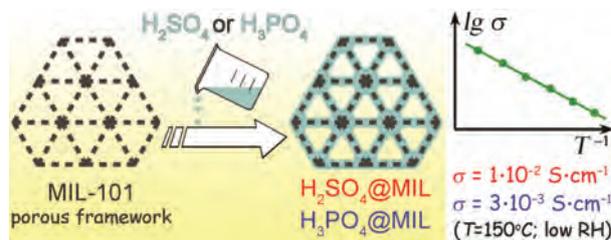
Пористые металл-органические координационные полимеры являются новым классом материалов, которые демонстрируют перспективы широкого практического применения, прежде всего для селективной сорбции газов, разработки сенсорных материалов, высокоэффективного разделения сложных смесей и катализа. В докладе будут представлены результаты, полученные в области химии микропористых и мезопористых металл-органических координационных полимеров (МОКП), построенных на основе карбоксилатов металлов.

*Химия гость-хозяин: материалы для сорбции газов и разработки сенсоров.* Будут рассмотрены синтез и строение новых пористых карбоксилатов лития и цинка. Будут приведены примеры изучения сорбции различных газов, рассмотрена химия гость-хозяин и сенсорные свойства. Примером является уникальное бипористое металл-органическое каркасное соединение, содержащее каналы двух типов. Помимо различных размеров, каналы принципиально отличаются внутренним функциональным окружением. Разница в размере и химической природе двух типов каналов позволяет предложить новые методы селективного разделения. Такая особенность строения открывает уникальные возможности использования бипористых каркасов в качестве молекулярного аккумулятора химической энергии за счет одновременного хранения реакционноспособных молекул, например, кислоты и основания, окислителя и восстановителя в одном кристалле. Полученные нами карбоксилаты лития сохраняют свою структуру при замене гостевых молекул. При этом происходит сильное изменение люминес-



центных свойств.

*Протон-проводящие материалы.* Поиск новых протон-проводящих материалов чрезвычайно важен. Новые протон-проводящие материалы получены пропитыванием мезопористой матрицы терефталата хрома MIL-101 фосфорной или серной кислотами, а также солями азотистых оснований. Образующиеся соединения включения, например  $H_2SO_4@MIL$  и  $H_3PO_4@MIL$ , обладают высокой протонной проводимостью (до  $1 \times 10^{-2} S/cm$ ) в широком диапазоне температур (до  $150^\circ C$ ) и низкой влажности, что является одним из наилучших показателей среди известных протон-проводящих твердых электролитов.



*Материалы для энантиоселективной сорбции.* Разработан новый подход к синтезу пористых гомохиральных МОКП, установлено их строение. Впервые получены серии изоретику-

лярных пористых гомохиральных МОКП. Такие материалы демонстрируют селективную сорбцию хиральных гостей и впервые были использованы для энантиоселективного разделения методом колоночной хроматографии. Методами рентгеноструктурного анализа и квантовохимических расчетов впервые изучено взаимодей-

ствие хиральный гость – хиральный МОКП и получена уникальная информация для понимания природы энантиоселективного распознавания.

Работа поддерживается грантом Российского научного фонда 14-23-00013.

## PHENOMENON OF POLYMORPHISM IN NATURE

B. Kratochvíl

*University of Chemistry and Technology Prague  
Czechia, Bohumil.Kratochvil@vscht.cz*

The lecture will be focused on the phenomenon of polymorphism in material sciences, especially in pharmacy. Terminology, frequency of polymorphism and thermodynamics of polymorphic transitions will be mentioned. Furthermore, polymorphism of pharmaceutical substances, polymorphism

screening and analytics will be discussed. Finally some remarks concerning polymorph patents and polymorph prediction will be presented.

This lecture was supported by the Grant Agency of Czech Republic, grant no. 16-10035S.

## Секция 1

# Химия и химическая технология неорганических веществ и материалов

## СЫРЬЕВОЙ ФАКТОР В СОВРЕМЕННОМ РАЗВИТИИ НАУКОЕМКИХ ТЕХНО-ЛОГИЙ СИЛИКАТНЫХ И ОКСИДНЫХ МАТЕРИАЛОВ ШИРОКОГО СПЕКТРА НАЗНАЧЕНИЯ

Т.В. Вакалова, д.т.н., профессор

*Национальный исследовательский Томский политехнический университет  
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, tvv@tpu.ru*

В современных геополитических условиях разработка национальной ресурсосберегающей политики должна быть направлена на коренную реконструкцию старых предприятий и строительство новых, работающих по принципу безотходного производства. Поэтому комплексное использование минерального и техногенного сырья необходимо рассматривать в качестве одного из основных способов воспроизводства материальных ресурсов.

Основным направлением современного развития отечественной силикатной промышленности является создания конкурентно способных наукоемких технологий силикатных и оксидных материалов нового поколения. Достижение поставленных целей возможно в результате проведения целенаправленных физико-химических исследований, раскрывающих природу и механизм взаимодействия различных видов сырья в соответствующих системах компонентов для формирования керамических структур с повышенной прочностью, термостойкостью и другими эксплуатационными свойствами.

В настоящее время, когда практически все высококачественные пластичные материалы (каолины и огнеупорные глины) оказались за пределами России, особо значимой становится роль российского огнеупорного глинистого сырья. Это обуславливает необходимость изыскания путей и возможностей использования его в керамических технологиях, а также технологических приемов улучшения эксплуатационных свойств алюмосиликатных огнеупоров.

Особую актуальность приобретает пробле-

ма расширения областей использования природного непластичного сырья в керамических технологиях, таких как карбонатные породы, кальций-магний-силикатные породы, топазсодержащие породы, диоксидовые породы, цеолитовые породы. Возрастает роль использования техногенных отходов в виде глиноземистых шламов, зол, пемзы отходов стекла.

Проведенные исследования в направлении регулирования основных технологических свойств глинистого сырья с целью доведения их до необходимого уровня позволили выявить, что основными физико-химическими принципами использования глинистых пород в керамических технологиях является создание благоприятных условий для максимального проявления их потенциальных физико-химических и технологических свойств.

Приведение областей варьирования химических составов глинистого и непластичного силикатного природного и техногенного сырья к тройной диаграмме  $Al_2O_3-SiO_2-R$  (где R – сумма всех остальных оксидов в прокаленном состоянии, мас.%) позволяет прогнозировать возможность и целесообразность их сочетания в композициях с глинистым сырьем (рис. 1).

Таким образом, основными физико-химическими принципами рационального использования непластичного силикатного сырья в керамических технологиях являются: а) принцип соответствия химических составов компонентов алюмосиликатных масс и б) характер химического взаимодействия между ними с формированием необходимых фаз при синтезе керамиче-

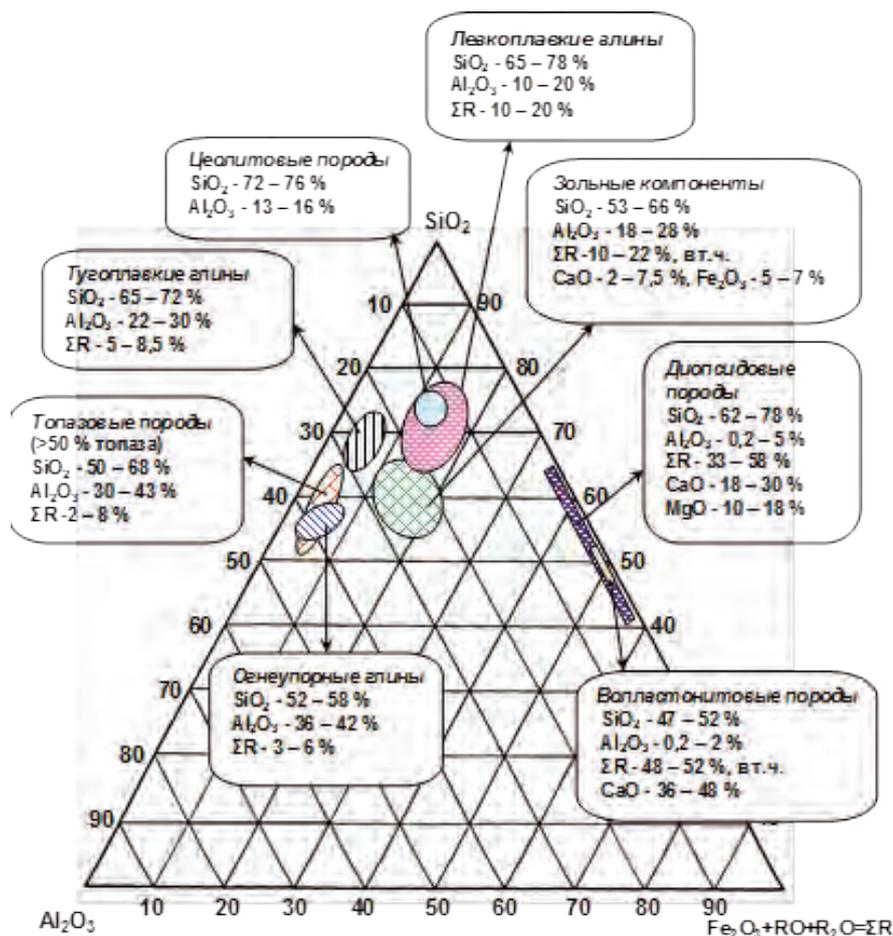


Рис. 1. Области расположения химического состава природного и техногенного сырья для алюмосиликатной керамики

ских материалов.

Накопленный массив научных и практических результатов комплексного исследования природного и техногенного сырья был реализован при разработке технологий современных керамических материалов различного назначения.

А) Алюмосиликатные керамические пропанты для добычи нефти и газа методом гидравлического разрыва пласта (ГРП) на основе огнеупорного глиносодержащего сырья – глинистых бокситов каолинов

Использование минерализующих природных и техногенных добавок в композициях с огнеупорным глинистым и бокситовым сырьем обеспечивает получение при температуре обжига гранул 1400–1450 °С алюмосиликатных пропантов средней и высокой прочности (выдерживающих разрушающие давления до 52–70 МПа) и низкой насыпной плотности (до 1,58–1,62 г/см<sup>3</sup>).

Б) Теплоизоляционные керамические материалы на основе природного наноструктурированного (диатомитовой породы) и вспученного

алюмосиликатного сырья.

Повышение прочностных характеристик высокопористых керамических теплоизоляционных материалов на основе природного алюмосиликатного (глинистых пород) и кремнеземистого (диатомитовых пород) сырья и их композиций со вспученными вермикулитовыми и перлитовыми породами возможно за счет совмещения в однократном обжиге процессов синтеза волластонита в смесях диатомитовой породы с природным известковым сырьем и спекания изделий. В совокупности это обеспечивает получение керамических материалов для промышленной теплоизоляции с плотностью до 1,0 г/см<sup>3</sup> с пределом прочности при сжатии до 12 МПа.

В) Теплоизоляционные керамические материалы с нанопористой структурой на основе золосодержащих отходов ТЭЦ.

Использование в качестве порообразующего компонента зольных микросфер в комбинациях с глинистым сырьем обеспечивает создание высокопористой структуры в керами-

ческой матрице с суммарным объемом пор в два раза большим, чем при использовании золы при одинаковом их содержании. Причем, характер распределения пор по размерам в образцах из массы с золой свидетельствует об однородности пористой структуры образцов, в которых преобладают поры размером (0,5–1 мкм). Образцы с зольными микросферами характеризуются нанопористой структурой с размером пор 0,007, 0,04, 0,27 и 2,20 мкм, что свидетельствует о разнообразии их пористой структуры и об эффективности их как теплоизоляционного материала с температурой службы до 1000 °С.

Г) Легковесные высокоглиноземистые керамические материалы на основе продуктов термофторирования огнеупорного глинистого и

кварцпиррофиллитового сырья.

Термообработка смесей каолина и кварцпиррофиллитовых пород с гидродифторидом аммония в температурном интервале 1350–1400 °С обеспечивает получение пористых высокоглиноземистых керамических материалов плотностью 0,5–0,8 г/см<sup>3</sup> и с пределом прочности при сжатии 4,5–6 МПа, что определяет перспективы их использования для высокотемпературной теплоизоляции.

Таким образом, в основу нового направления получения современных керамических материалов положена концепция достижения необходимых свойств путем создания керамических композиций сложного фазового состава.

## СОРБЦИЯ КАТИОНОВ СЕРЕБРА ГЕКСАЦИАНОФЕРАТОМ ЖЕЛЕЗА В РАЗЛИЧНЫХ СРЕДАХ

А.А. Агатаева<sup>1</sup>, Р.М. Чернякова<sup>2</sup>, Р.А. Кайынбаева<sup>2</sup>, Н.Н. Кожобекова<sup>2</sup>  
Научный руководитель – член-корр. НАН РК, д.т.н., профессор У.Ж. Джусипбеков<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Казахстанско-Британский технический университет  
050000, Казахстан, Алматы, ул. Толе би 59, aktolkyn-88@mail.ru

<sup>2</sup>АО «Институт химических наук им. А.Б. Бектурова»  
050010, Казахстан, Алматы, Ш. Уалиханова 106, ics\_rk@mail.ru

Известно, что гексацианоферрат железа проявляет сорбционную способность по отношению к катионам различных металлов, таких как катионы цезия, меди, иттрия, хрома, железа, кобальта и др. [1, 2]. На сорбционную способность гексацианоферрата железа оказывает влияние рН среды. Поэтому в системе «Fe<sub>4</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>]<sub>3</sub> – Ag<sup>+</sup> – Н<sub>2</sub>О» исследовали влияние рН на его сорбционную способность по отношению к катионам Ag<sup>+</sup>. Концентрации катионов Ag<sup>+</sup> составляла 2 • 10<sup>-2</sup> моль/л и создавали введением азотнокислого серебра, а кислую среду – 0,1 N раствором HNO<sub>3</sub>, выбор которой обусловлен исключением влияния на сорбцию серебра другого аниона. Процесс сорбции проводили при постоянном соотношении «гексацианоферрат железа: р-р AgNO<sub>3</sub>» равном 1:100 (масс.ч.) и времени – 5 мин. в условиях отстаивания и перемешивания.

Сравнительный анализ сорбционной способности гексацианоферрата железа показал, что сорбция катионов серебра в условиях перемешивания протекает более интенсивно при рН=2, условия осаждения синего пигмента из жидкой фазы котрельного «молока», степень их сорбции на 11,1% выше по сравнению с резуль-

татом сорбции серебра в условиях отстаивания (табл. 1).

Далее исследовали влияние времени на сорбционную способность ферроцианида железа по отношению к катионам Ag<sup>+</sup>, в условиях близких к процессу его осаждения из фильтрата фосфорного шлама в кислой среде, когда образуется значительное количество синего пигмента при низкой концентрации серебра. Постоянными условиями процесса выбраны: рН=2, C<sub>AgNO<sub>3</sub></sub> = 2 • 10<sup>-2</sup> моль/л, Т:Ж=1:100. Полученные результаты показали, что степень сорбции

**Таблица 1.** Влияние рН и условий сорбции катионов серебра на степень их поглощения ферроцианидом железа

рН раствора	Степень сорбции катионов Ag <sup>+</sup> , %	
	отстаивание	перемешивание
1	87,9	89,0
2	83,4	94,5
3	82,4	91,7
5	94,5	93,1
7	74,1	95,9
10	67,0	90,3

катионов  $Ag^+$  в условиях отстаивания несколько выше (на 0,9–2,4%), чем в условиях перемешивания (табл. 2). Такое поведение гексацианоферрата железа, вероятно, обусловлено тем, что в кислой среде его кристаллическая решетка упрочняется. В щелочной среде она разрушается с образованием гидроксида железа, который обладает сорбционными свойствами. В опытах, проводимых в сорбционной среде при  $pH=4$  в условиях перемешивания, инициируется данный процесс и увеличивается степень поглощения катионов серебра.

Таким образом, из проведенных исследований следует, что гексацианоферрат железа (синий пигмент) поглощает катионы  $Ag^+$  и может

### Список литературы

1. Тананаев И.В., Сейфер Г.Б., Харитонов Ю.Я., Кузнецов В.Г., Корольков А.П. *Химия ферроцианидов.* – М.: Наука, 1971. – 157с.
2. Ажибаев Т.Р., Бержанов Д.С., Джусипбеков У.Ж. *Неорганические пигменты.* – Алматы, 1996. – 40с.

**Таблица 2.** Влияние времени и условий сорбции на степень их поглощения ферроцианидом железа

t, мин.	Степень сорбции катионов, % $Ag^+$	
	отстаивание	перемешивание
5	82,1	79,6
10	83,8	81,4
15	85,5	83,8
20	86,2	85,8
30	87,9	87,0
60	91,7	89,4

эффективно использоваться для их концентрирования из жидкой фазы фосфорного шлама.

## ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ СЕРЕБРА И НОРМЫ ГЕКСАЦИАНОФЕРАТА ЖЕЛЕЗА НА ЕГО СОРБЦИОННУЮ СПОСОБНОСТЬ

А.А. Агатаева<sup>1</sup>, У.Ж. Джусипбеков<sup>2</sup>, Р.А. Кайынбаева<sup>2</sup>, Н.Н. Кожабекова<sup>2</sup>  
 Научный руководитель – д.т.н., профессор Р.М. Чернякова<sup>2</sup>

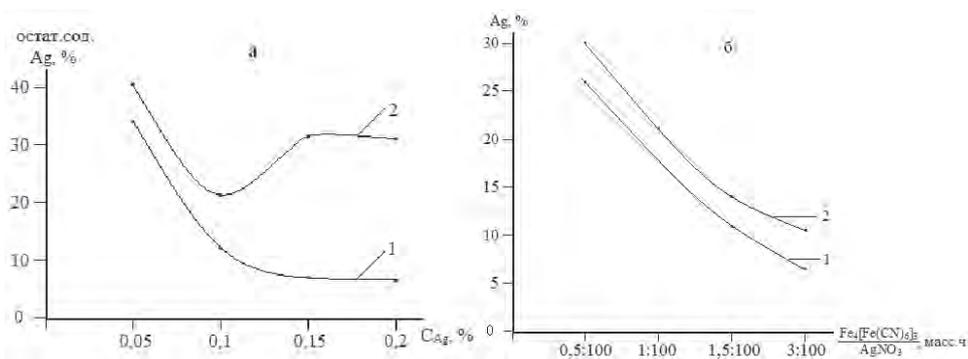
<sup>1</sup>Казахстанско-Британский технический университет  
 050000, Казахстан, Алматы, ул. Толе би 59, aktolkyn-88@mail.ru

<sup>2</sup>АО «Институт химических наук им. А.Б. Бектурова»  
 050010, Казахстан, Алматы, Ш. Уалиханова 106, ics\_rk@mail.ru

Ферроцианиды переходных металлов (кадмия, железа и др.) способны соосаждать катионы с достаточно большим диаметром, например меди (II) [1], и сорбировать органические вещества [2]. Сорбционные и комплексообразующие свойства ферроцианидов переходных металлов можно использовать при комплексной переработке цианосодержащего котрельного «молока», являющегося отходом производства фосфора из фосфоритов Каратау агломерационным способом, на синий пигмент (гексацианоферрат железа), редкие и благородные металлы.

В работе исследован процесс, протекающий в модельной системе « $Fe_4[Fe(CN)_6]_3 - Ag^+ - H_2O$ », приближенной к составу жидкой фазы котрельного «молока», образующейся при получении синего пигмента. Поскольку жидкая фаза котрельного «молока» характеризуется переменным составом и содержанием серебра в ней

колеблется, то исследовали влияние концентрации катионов  $Ag^+$  на их сорбцию гексацианоферратом железа. Процесс проводили при  $25^\circ C$ , соотношении Т:Ж равном 1:100 в течение 5 минут при  $pH=4$  в условиях отстаивания и перемешивания. Как видно из полученных данных (рис. 1а), независимо от условий процесса с увеличением концентрации катионов  $Ag^+$  остаточное их содержание в жидкой фазе исследуемой системы уменьшается и соответственно степень сорбции возрастает. Причем, сорбционная кривая, полученная в условиях отстаивания (рис. 1, кр. 2), характеризуется наличием минимума при  $C_{Ag^+}$  равной 0,15%. Наиболее высокую степень сорбции серебра можно получить при низких значениях его концентрации (0,05%) или более высоких (0,2%). Кривая сорбции, полученная в условиях перемешивания (рис. 1, кр. 1), во всем исследуемом интервале концентраций серебра с



условия процесса: 1 – перемешивание; 2 – отстаивание

**Рис. 1.** Влияние концентрации катионов  $Ag^+$  (а) и соотношения  $Fe_4[Fe(CN)_6]_3/Ag^+$  (б) на его остаточное содержание в системе « $Fe_4[Fe(CN)_6]_3 - Ag^+ - H_2O$ »

увеличением их значений снижается, а степень сорбции серебра соответственно увеличивается. Наибольшая степень сорбции отмечается при  $C_{Ag}$  равной 0,15–0,2%.

Другим из факторов, оказывающим влияние на процесс сорбции, является соотношение Т:Ж, то есть норма (расход) сорбента. В проведенных опытах соотношение Т:Ж составляло 0,5; 1,0; 1,5; 3,0 к 100 (масс.ч.). Время сорбции в условиях перемешивания составляло 5 мин., а в условиях отстаивания – 5, 60 и 120 мин. Кривые остаточного содержания катионов серебра независимо от условий процесса с увеличением нормы гексацианоферрата железа снижаются (рис. 1б) и соответственно степень их сорбции увеличивается.

Однако, в условиях перемешивания (рис.

1б, кривая 1) степень сорбции выше, чем в условиях отстаивания (рис. 1б, кривая 2). Так, в условиях перемешивания при соотношениях  $Fe_4[Fe(CN)_6]_3/AgNO_3$  равном 1 : 100 и 3 : 100 степень сорбции серебра составляет 84,1 и 91,7%, а в условиях отстаивания – 73,0 и 86,2%. В условиях отстаивания (рис. 1б, кривая 2) высокая степень сорбции катионов серебра гексацианоферратом железа достигается при 60 и выше минутах процесса для всех исследуемых соотношений Т:Ж.

Таким образом, из проведенных исследований следует, что гексацианоферрат железа поглощает катионы  $Ag^+$  и может эффективно использоваться для их концентрирования из жидкой фазы котрельного «молока»

### Список литературы

1. Козлов А.С., Демкина И.И. Соосложение меди с ферроцианидом калия // Журн. неорг. хим., 1964.– Т.9.– С.1285–1288.
2. Сейфер Г.Б. О природе сорбции органических веществ ферроцианидами // Журн. неорг. хим., 1962.– Т.7.– С.1746–1748.

## ВЛИЯНИЕ НЕОРГАНИЧЕСКИХ МАГНИЙСОДЕРЖАЩИХ АНТИПИРЕНОВ НА СВОЙСТВА ЖИДКОСТЕКЛЬНОГО ПОКРЫТИЯ

Ю.Е. Алексеевская, Е.Ю. Лебедева  
Научный руководитель – д.т.н., профессор О.В. Казьмина

Национальный исследовательский Томский политехнический университет  
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, lylek\_nbox.ru

В настоящее время материалы, обладающие огнезащитными функциями, являются востребованными на рынке и актуальными. Ассортимент выпускаемых огнезащитных материалов является достаточно широким, это и краски, штукатурные составы, пасты. Известно, что в

огнезащите нуждаются такие материалы как, бетон и железобетонные конструкции, кровельные поверхности, деревянные конструкции, дверные и оконные проемы, а также несущие стальные конструкции зданий. Основное назначение огнезащитных покрытий задерживать воспламе-

нение материала и уменьшать распространение пламени по поверхности. Огнезащитные составы классифицируются на две группы: вспучивающиеся и не вспучивающиеся.

В данной работе рассматриваются вспучивающиеся силикатные покрытия, отличающиеся тем, что при температурах они увеличиваются в несколько раз в объеме, сдерживая распространения огня и предоставляя дополнительное время для эвакуации людей. Основой таких композиций является жидкое стекло. При температурах свыше 500 °С оно способно образовывать пенообразное покрытие. Модифицируя жидкое стекло специальными добавками можно получить определенный уровень огнезащитных свойств.

Цель данной работы – разработка состава огнезащитной жидкостекольной композиции для покрытия различных поверхностей с добав-

промышленного жидкого стекла путем введения антипирена и дополнительных компонентов.

В качестве сравнительного показателя выбран коэффициент вспенивания, представляющий собой отношение объема образца с покрытием до вспенивания к объему после вспенивания. компонентный состав жидкостекольной композиционной краски без антипиренов имеет следующее соотношение компонентов, мас. %: жидкое стекло – 70, мел – 19,4, окись цинка – 5, аэросил (коллоидный кремнезем) – 0,1. Количество дополнительно вводимых магнийсодержащий антипиренов составляло 5,5 мас. % . В таблице приведены данные по значению коэффициента вспенивания, полученные для трех составов, отличающихся использованным антипиреном. Как видно из полученных данных максимальный коэффициент вспенивания имеет состав, содержащий гидромагнезит.

**Таблица 1.** Характеристика вспенивающей способности жидкостекольных композиций исследуемых составов

№ пп	Антипирен	Коэффициент вспенивания	Потери массы, %	Визуальное описание
1	брусит	1,92	3	пена плотной консистенции
2	магнезит	1,05	3	пена рыхлой консистенции
3	гидромагнезит	2,75	2	пена плотной консистенции

кой магнийсодержащих антипиренов, с улучшенными технологическими и эксплуатационными свойствами.

Известно, что антипирены представляют собой соединения, разлагающиеся под действием тепла и подавляющие пламенное горение или тление. В этом плане интересными выглядят магнийсодержащие антипирены, являющиеся природными минералами, что снижает их стоимость по сравнению с синтетическими материалами. Для сравнительного анализа были выбраны следующие магнийсодержащие материалы: брусит  $Mg(OH)_2$ , магнезит  $MgCO_3$  и гидромагнезит  $Mg_5(CO_3)_4(OH)_2 \cdot H_2O$ . Получение композиции осуществляли через модификацию

Таким образом, при использовании жидкостекольной композиции, содержащей в качестве антипирена – гидромагнезита толщина слоя покрытия при пожаре увеличится в 30 раз, образуя пористую коксовую пену, которая обладает высокими теплоизоляционными характеристиками. Химические реакции, протекающие при воздействии огня на поверхности с покрытием, будут проходить с поглощением тепла и отсутствием вредных выделений. Учитывая, что краски на основе жидкого стекла обладают такими преимуществами, как экологичность и безопасность, нами рекомендуется применять их в качестве эффективного огнезащитного покрытия.

### Список литературы

1. *Химическая технология стекла и ситаллов: Учебник для вузов / М.В. Артамонов и др. / Под ред. Н.М. Павлушкина.– М.: Стройиздат, 1983.– 432с.*
2. *Корнеев В.И., Данилов В.В. Растворимое и жидкое стекло.– Санкт-Петербург: Стройиздат, СПб, 1996.– 216с.*

## ХИМИЧЕСКОЕ НИКЕЛИРОВАНИЕ ПЛАСТИН ИЗ АЛЮМИНИЯ С ПРИМЕНЕНИЕМ ЭЛЕКТРОСТИМУЛЯЦИИ ПОВЕРХНОСТИ

И.А. Алексенко

Научный руководитель – к.т.н., доцент О.И. Налесник

*Национальный исследовательский Томский политехнический университет  
634050, Россия, г.Томск, пр. Ленина 30, inna.aleksenko92@mail.ru*

В настоящее время проблема повышения прочности и коррозионной стойкости, улучшения защитно-декоративных свойств материалов остается актуальной. Одним из способов решения этой проблемы является нанесение на поверхность материалов металлических покрытий [1].

Интерес к химически осажденным никелевым покрытиям по сравнению с электролитическими никелевыми покрытиями обусловлен особыми физико-химическими характеристиками осадков, широко используемыми для модифицирования свойств поверхности [2]. Процесс химического никелирования деталей из алюминиевых сплавов позволяет получить беспористые, плотные покрытия с высокой равномерностью, твердостью, износоустойчивостью, а также способностью экранировать электронные схемы и элементы от электромагнитных излучений [3].

Целью работы было выяснение влияние катодного смещение потенциала от стационарного значения на параметры химического никелирования.

В работе использовали электролит химического никелирования, представленный в таблице 1. Никелем покрывались алюминиевые пластинки, площадь поверхности составляла 2 см<sup>2</sup>, объем электролита – 250 мл.

Перед началом процесса каждую пластину взвешивали. Подготовка поверхности к процессу химического никелирования включала в себя: обезжиривание в органических растворителях и

щелочных растворах, щелочное травление, кислотное травление, двойная цинкатная обработка с промежуточным кислотным травлением. После такой обработки пластину погружали в электролит, нагретый до рабочей температуры. Для проведения электростимуляции производили смещение стационарного потенциала пластины в катодную область с помощью потенциостата с применением хлор-серебряного и платинового электродов. В таблице 2 приведены полученные экспериментальные данные.

Методом энергодисперсионного анализа результатов электронной микроскопии поверхности определен элементный состав никелевого покрытия (содержания Р и Ni).

Смещение потенциала увеличивает скорость осаждения никеля. При этом содержание фосфора в осадке падает от 6,34 до 1,33% (при смещении потенциала до 0,03 В). Дальнейшее смещение до 0,08 В вызывает его рост до 4,34%. Содержание никеля в осадке, наоборот, вначале возрастает, а затем снижается.

**Таблица 1.** Состав электролита химического никелирования

Компоненты и условия осаждения	Состав электролита, г/л
Сернокислый никель	20
Натрий гипофосфит	20
Тиомочевина	3 мл
Уксусная кислота	13–14
Едкий натр	4–5
pH	4–5
Температура, °С	75–80

**Таблица 2.** Влияние смещения потенциала на параметры химического никелирования

№ образца	Смещение потенциала, В	Скорость осаждения, мкм/ч	Концентрация фосфора, % мас.	Концентрация никеля, % мас.
1	0	10	6,34	93,24
2	0,01	16	3,75	97,16
3	0,03	20	1,33	98,29
4	0,05	25	3,61	96,25
5	0,08	32	4,34	95,60

## Список литературы

1. Дудкина В.В. // Наука и прогресс транспорта. Вестник Днепропетровского национального университета железнодорожного транспорта, 2013.– №2.– С.83–91.
2. Симунова С.С. Автореферат дисс. ... канд. техн. наук.– Иваново: Ивановская государственная химико-технологическая академия, 1997.– 15с.
3. Сулегин Д.А., Юрасова И.И. // Инженерный журнал: наука и инновации, 2013.– №6.– С.1–10.

## ПРИМЕНЕНИЕ ГАММА-ОБЛУЧЕНИЯ В ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ ДИОКСИДЦИРКОНИЕВОЙ КЕРАМИКИ

О.С. Антонова<sup>1</sup>, С.В. Смирнов<sup>1</sup>, А.А. Занин<sup>2</sup>, М.А. Гольдберг<sup>1</sup>, А.И. Крылов<sup>1</sup>  
Научный руководитель – д.т.н., чл.-корр. РАН С.М. Барин

<sup>1</sup>Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН  
119991, Россия, г. Москва, Ленинский проспект 49, osantonova@yandex.ru

<sup>2</sup>Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева  
123480, Россия, г. Москва, Миусская пл. 9

Изделия из керамики на основе диоксида циркония применяются в машиностроении и авиакосмической технике в качестве особо ответственных элементов конструкций благодаря высоким значениям прочностных характеристик. Также, керамика из диоксида циркония применяется при изготовлении медицинских инструментов и имплантатов, что объясняется ее высокой химической стойкостью и износостойкостью.

Повышение прочности керамических материалов из диоксида циркония достигается за счет наноструктурированности. Поэтому в технологии керамики используют нанодисперсные порошки, что позволяет снизить температуру спекания и сформировать мелкокристаллическую структуру. Одним из основных условий для получения наноразмерной плотной керамики является максимальное снижение скорости рекристаллизационного процесса при спекании. Для чего следует уменьшить температуру и время спекания. Одним из известных методов, соответствующих данному требованию, является спекание керамики в высокочастотных волнах. В настоящее время получило широкое распространение СВЧ-спекание оксидных керамических материалов, при этом возможно снизить температуру спекания на 200–300 °С и получить мелкокристаллическую структуру. Можно предположить, что процесс спекания будет интенсифицироваться с использованием более коротковолновых излучений. Однако подобные исследования в литературе не известны.

Целью настоящей работы являлось изуче-

ние влияния радиационной гамма-обработки на спекание, формирование фазового состава, изменение механических свойств керамики на основе диоксида циркония.

Порошки  $ZrO_2$  получали методом химического осаждения из водных растворов  $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$  с водным раствором  $NH_4OH$  (применялся как осадитель). Порошки  $ZrO_2$  были скомпактированы в балочки размером 40×4×4 мм при давлении 100 МПа. Все образцы подверглись термообработке при 1100 °С. Полученные пористые образцы были разделены на 5 партий. 4 партии образцов подверглись операции облучения в кобальтовом реакторе с мощностью дозы 0,128 Гр/с по ферросульфатному дозиметру на разные сроки выдержки от 19 до 522 часов. Пятая партия была выделена как контрольная и операции облучения не подвергалась. Все образцы (контрольные и облученные) после операции облучения подверглись повторной термообработке при температурах 1300–1640 °С.

Было выявлено, что под действием облучения изменения фазового состава, параметров кристаллической ячейки, областей когерентного рассеяния имеют колебательный характер. При этом облучение в большей степени влияет на моноклинную фазу и в меньшей на тетрагональную, с увеличением поглощенной дозы наблюдается тенденция к увеличению количества аморфной фазы. Показано, что небольшие поглощенные дозы облучения способствуют снижению моноклинной фазы и получению однородной структуры для материалов, спеченных при высоких температурах. Это позволило по-

высить прочность при изгибе на 40% (770 МПа) по сравнению с контрольными образцами (540 МПа).

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ грант № 16-38-00686 мол\_а.

### Список литературы

1. Weber W.J. Ewing R.C., Catlow C.R.A., Diaz de la Rubia T., Hobbs L.W., Kinoshita C., Matzke H., Motta A.T., Nastasi M. // *J. Mater. Res.*, 1998.– Vol.13.– №6.– P.1434–1484.
2. Ahmed M.A., Ateia E., Salem F.M. // *J Mater Sci*, 2007.– №42.– P.3651–3660.
3. Hemedat O.M., El-Saadawy M. // *J Magnetism and Magnetic Materials*, 2003.– Vol.256.– P.63–68

## БИОАКТИВНЫЕ ПОКРЫТИЯ ДЛЯ КОМПОЗИЦИОННЫХ ИМПЛАНТАТОВ

Д. Арсхан, С. Демидова

Научный руководитель – д.т.н., профессор Т.С. Петровская

Национальный исследовательский Томский политехнический университет  
634050, Россия, г. Томск, ул. Ленина 30, daoka\_90@mail.ru

Тонкие пленки играют важную роль в современных технологиях. Пленка – тонкий слой вещества размером от нескольких монослоев до 1 мкм, представляющий собой термодинамически стабильную или метастабильную часть гетерогенной системы, занимающую промежуточное положение между отдельными молекулами или макромолекулами и объемными компонентами твердого тела, образующийся на границе раздела фаз размером от 10 до 100 нм [1].

**Цель работы:** Целью исследования является разработка биосовместимых биоактивных кальцийфосфатных покрытий для хирургических имплантатов. В задачи работы входит получение тонких пленок на основе системы CaO-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-SiO<sub>2</sub> золь-гель методом, изучение физико-химических процессов в пленкообра-

зующих растворах (ПОР) и процессов формирования оксидной системы пленки. В качестве прекурсоров использовали химически чистые тетраэтоксисилан (ТЭОС), CaCl<sub>2</sub>, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH (растворитель) [2].

Физико-химические процессы в ПОР изучали путем измерения вязкости в процессе старения растворов с помощью капиллярного вискозиметра ВПЖ-2 (диаметр капилляра 0,96 мм).

На рис. 1 приведена схема приготовления ПОР.

**Результаты и их обсуждение.** В таблице 1 приведены значения вязкости ПОР составов 71-S-1 и 76-S-1, отличающиеся содержанием SiO<sub>2</sub>, соответственно 65 и 40 мас. %, в процессе их созревания.

**Основные выводы:** Биосовместимость и

Таблица 1. Данные измерения вязкости ПОР

Образцы		71-S-1		76-S-1	
Дата и время измерения		Время, т, с	Вязкость, η, мм <sup>2</sup> /с	Время, т, с	Вязкость, η, мм <sup>2</sup> /с
01.06.15	ср/знач.	24,21	2,421	24,74	2,474
02.07.15	ср/знач.	23,82	2,382	24,59	2,459
03.07.15	ср/знач.	23,97	2,397	24,41	2,441
04.07.15	ср/знач.	24,38	2,418	24,8	2,461
05.07.15	ср/знач.	24,21	2,421	24,58	2,458
06.07.15	ср/знач.	23,98	2,434	24,59	2,459
07.07.15	ср/знач.	25,00	2,558	26,7	2,620
08.07.15	ср/знач.	25,28	2,568	25,97	2,637
09.07.15	ср/знач.	25,98	2,598	27,21	2,641
10.07.15	ср/знач.	24,78	2,596	26,61	2,650



Рис. 1. Схема приготовления ПОР

биоактивность оксидных покрытий могут быть усилены путем нанесения на их поверхность золь-гель пленки составов  $\text{CaO-P}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$ , которая формируется из коллоидного пленкообразующего раствора. Вязкость ПОР зависит от состава раствора и времени созревания раствора. Динамика изменения вязкости ПОР определяется общей концентрацией. Для раствора 71-S-1 вязкость меняется в диапазоне 2,38–2,60  $\text{мм}^2/\text{с}$ , а для раствора 76-S-1 вязкость меняется в диапазоне 2,44–2,65  $\text{мм}^2/\text{с}$ . Реакции в растворах начинаются сразу после приготовления и идут очень динамично. При этом вязкость увеличивается, достигая величины, при которой возможно получение пленок. В то же время имеются периоды небольшого уменьшения вязкости. Это указывает на то, что

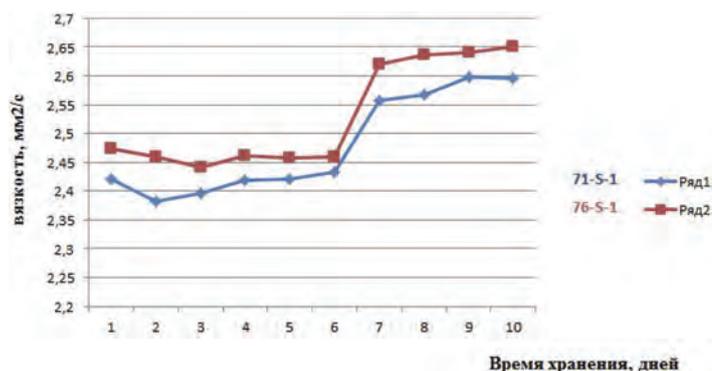


Рис. 2. Зависимость кинематической вязкости ПОР от времени их хранения (концентрация ПОР  $C = 0,3$  моль/л)

в разные периоды созревания растворов размер частиц в них увеличивается, в том числе по причине агрегации первичных образований, а затем уменьшается в связи с разрушением агрегатов.

### Список литературы

1. Борило Л.П. Тонкопленочные неорганические наносистемы. – Томск: Изд-во Том. ун-та, 2003. – 134с.
2. Антоненко С.В. Технология тонких пленок: Учебное пособие. – М.: МИФИ, 2008. – 104с.

## ПОЛУЧЕНИЕ ВЫСОКОЧИСТОГО ЦИТРАТА ВИСМУТА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ТВЕРДОГО ОКСОГИДРОКСОНИТРАТА

А.А. Артамонова<sup>1,2</sup>, Е.С. Найденко<sup>1,2</sup>, А.С. Даминов<sup>3</sup>  
 Научный руководитель – д.х.н., профессор Ю.М. Юхин<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН  
 630128, Россия, г. Новосибирск, ул. Кутателадзе 18

<sup>2</sup>Новосибирский государственный технический университет  
 630073, Россия, г. Новосибирск, пр. К. Маркса 20

<sup>3</sup>ЗАО УК «Завод редких металлов»  
 630554, Россия, Новосибирская обл., с. Барышево, ул. Тельмана 18, naydenko@solid.nsc.ru

Цитрат висмута находит широкое применение в таких областях как микробиология и медицина, используется для приготовления противоязвенных препаратов. Получаемые для медицинских целей соединения должны удовлетворять требованиям высокой чистоты, в свя-

зи с чем нами предложен синтез высокочистого цитрата висмута по реакции взаимодействия твердого оксогидроксонитрата висмута с растворами минеральных и органических кислот. Исходные соединения составов  $[\text{Bi}_6\text{O}_4(\text{OH})_4](\text{NO}_3)_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (I) [1] и  $[\text{Bi}_6\text{O}_4(\text{OH})_4](\text{NO}_3)_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$

(II) [2] получали в результате осаждения висмута из азотнокислых растворов при pH=1 и температуре процесса 25 и 60 °С. В настоящей работе были проведены исследования по получению цитрата висмута из оксогидроксонитратов путем их обработки водным раствором лимонной кислоты для выбора оптимальных условий синтеза: температуры и весового отношения жидкого к твердому (Ж/Т).

Исследования взаимодействия оксогидроксонитратов составов (I) и (II) с водными растворами лимонной кислоты при комнатной температуре с целью получения цитрата висмута показали, что процесс обмена проходит быстрее в случае соединения состава (II). При взаимодействии оксогидроксонитрата висмута (II) с раствором лимонной кислоты через 15 мин. после начала реакции отмечено увеличение содержания висмута в растворе, которое закономерно снижается с увеличением времени процесса, достигая через 1 ч. минимального значения (<1%). Анализ твердых продуктов взаимодействия методом РФА позволил проследить постепенный переход от соединения состава (II) (рис. 1а) в цитрат висмута (рис. 1г). Количественное получение цитрата висмута наблюдается через 1 ч. после начала реакции. На рис. 1 (б, в) представлены дифрактограммы продуктов, представляющих собой смеси соединения (II) и цитрата висмута, полученные в результате взаимодействия в течение

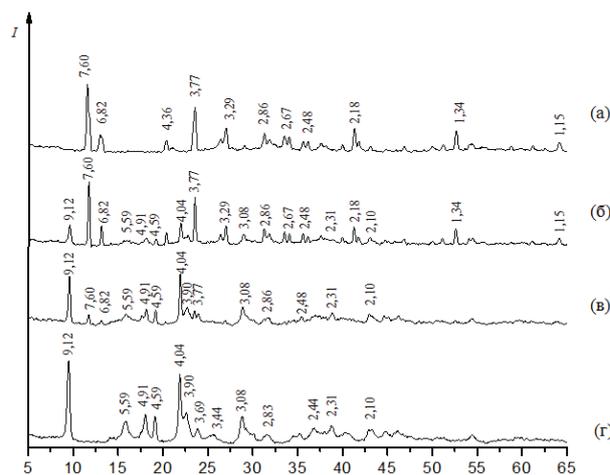


Рис. 1. Дифрактограммы образцов  $[Bi_6O_4(OH)_4](NO_3)_6 \cdot H_2O$  (а), смеси  $[Bi_6O_4(OH)_4](NO_3)_6 \cdot H_2O$  и  $BiC_6H_5O_7$  (б, в),  $BiC_6H_5O_7$  (г)

15 и 30 мин. соответственно. Для получения цитрата висмута с использованием (I) необходимо повышение температуры до  $(70 \pm 2)^\circ C$ .

По результатам проведенных исследований предложено проводить очистку висмута от сопутствующих металлов осаждением его в виде моногидрата оксогидроксонитрата висмута состава  $[Bi_6O_4(OH)_4](NO_3)_6 \cdot H_2O$  и переводить его в цитрат висмута, обрабатывая водным раствором лимонной кислоты при Ж/Т, равном 2, при температуре процесса  $(23 \pm 2)^\circ C$ .

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ 15-29-01297 офи\_м.

### Список литературы

1. Lazarini F. Tetra- $\mu$ 3-hydroxo-tetra- $\mu$ 3-oxo-hexabismuth (III) nitrate tetrahydrate  $[Bi_6O_4(OH)_4](NO_3)_6 \cdot 4H_2O$  // Cryst. Struct. Commun., 1979.– Vol.8.– P.69–74.
2. Sundvall B. Crystal and molecular structure

of tetraoxotetrahydroxobismuth (III) nitrate monohydrate,  $Bi_6O_4(OH)_4(NO_3)_6 \cdot H_2O$  // Acta Chemica Scandinavica, 1979.– Vol.A33.– №3.– P.219–224.

## РАЗРАБОТКА НЕПРЕРЫВНОЙ ТЕХНОЛОГИИ СИНТЕЗА АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ ДЛЯ МЕТАЛЛОПРИСТЫХ ТЕРМОЭЛЕКТРОННЫХ КАТОДОВ

А.О. Безматерных, Ю.Б. Швалев

Научный руководитель – д.т.н., профессор В.М. Погребенков

Национальный исследовательский Томский политехнический университет  
634050, Россия, г. Томск, ул. Ленина 30, Upenikova@ya.ru

Металлопористый катод представляет собой пористое тело, изготовленное из тугоплавкого металла, поры которого заполнены активным веществом. Активное вещество, заполняющее

поры губки, представляет собой химическое соединение оксида бария с кислотными и амфотерными оксидами некоторых элементов. При взаимодействии с металлом губки (восстанови-

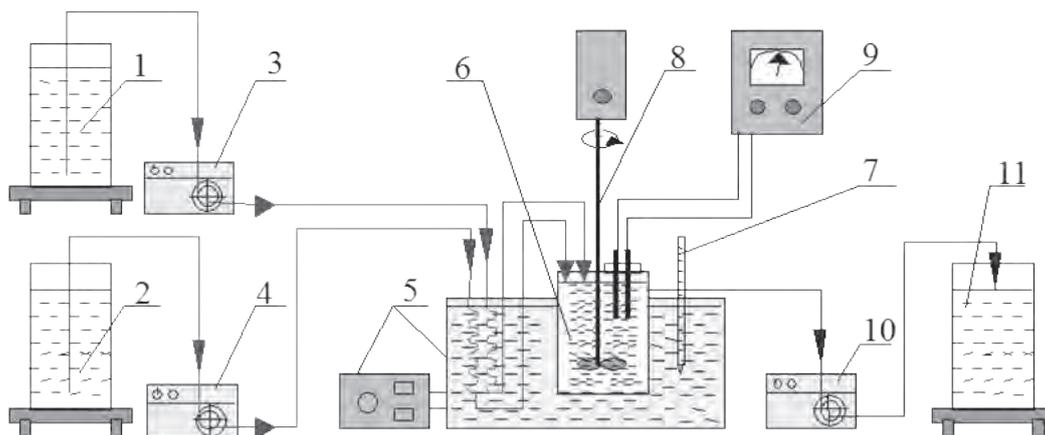


Рис. 1.

телем) оно выделяет свободный барий, который и активирует катод. Широкое применение в качестве активных веществ получили алюминаты и вольфраматы бария-кальция. Классический способ приготовления заключается в совместном прокаливании смеси карбонатов бария и кальция. Однако данная методика имеет существенные недостатки. Продукты, синтезированные таким способом, являются недостаточно чистыми, и обладают гранулометрической неоднородностью.

В работе [1] используют методику получения активных веществ путем совместного осаждения компонентов, образующих алюминаты и вольфраматы при последующем прокаливании осадка. В этом случае реакция образования алюмината протекает значительно быстрее, чем при использовании классического метода.

Однако, недостатком данного метода является периодический способ реализации процесса, приводящий к нестабильности и плохой воспроизводимости качественных характеристик готового продукта.

Способ приготовления активных веществ, реализуемый в данной работе, позволяет исключить указанный недостаток и получить вещество с конечными заданными характеристиками.

Приготовление активных веществ проводили на экспериментальной установке, ранее с успехом применявшейся при получении катализаторов и сорбентов медицинских иммунобиологических препаратов [2]. Схема установки

приведена на рисунке 1. Конструкция установки позволяет осуществлять процесс осаждения в периодическом и непрерывном режимах, постоянном или переменном объемах, переменном и постоянном pH, различных температурах.

Раствор азотнокислого алюминия и азотнокислого бария и раствор карбоната натрия с заданной концентрацией из исходных емкостей (1, 2) перистальтическими насосами (3, 4) подаются через термостат (5) в реактор (6). Осаждение проводится при комнатной температуре. Перемешивание осуществляется при помощи механической мешалки (8). Значения pH определяется pH-метром (9), электроды установлены непосредственно в реакторе. Регулирование и поддержание заданного значения pH проводится изменением скорости подачи раствора карбоната натрия. Образовавшийся осадок при помощи насоса (10) подается в накопитель (11).

После отмывки осадка дистиллированной водой до отрицательной реакции на анион  $\text{NO}_3^-$ , осадок просушивали до постоянной массы при температуре  $110^\circ\text{C}$ , после чего часть полученных образцов прокаливали при температуре  $1300^\circ\text{C}$ .

Наработано 8 серий образцов при постоянном значении pH, которое варьировалось в пределах от 4 до 8. Полученные образцы активных веществ подготовлены для исследования методами термического и рентгенофазового анализов.

### Список литературы

1. А.А. Маклаков, Е.П. Остапченко. // Журн. струк. химии, 1960.– Т.1.– №2.– С.178–182.
2. Пат. 2171678 Российская Федерация, МПК<sup>7</sup>

А61К33/08. Способ получения геля алюминия гидроксида для производства медицинских иммунобиологических препаратов, 2001.

## СИНТЕЗ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПЛЕКСОВ НИТРОЗОРУТЕНИЯ ПИРИДИНОВОГО РЯДА

Е.А. Белецкая, М.А. Ильин, Р.Д. Ямалетдинов  
 Научный руководитель – к.х.н., научный сотрудник А.Н. Махиня  
 Институт неорганической химии им. А.В.Николаева СО РАН  
 630090, Россия, г. Новосибирск, пр. Ак. Лаврентьева 3  
 Новосибирский государственный университет  
 630090, Россия, г. Новосибирск, ул. Пирогова 2, sas.fen@mail.ru

Актуальность изучения свойств и синтеза нитрозокомплексов рутения обусловлена потенциальным применением этих соединений в качестве препаратов для лечения ряда заболеваний, в том числе они выступают в роли противоопухолевых агентов [1, 2]. Также особый интерес представляет способность этих комплексов к образованию долгоживущих светоиндуцированных метастабильных изомеров, различающихся способом координации нитрозогруппы к атому рутения, при этом образуются долгоживущие метастабильные изомеры MS1 (координация кислородом) и MS2 (координация двумя атомами). Явление обратимой фотоизомеризации открывает перспективу для синтеза гибридных материалов на основе нитрозокомплексов рутения сочетающих фотохромные свойства с электропроводимостью или магнетизмом [3]. На данный момент наиболее высоким выходом фотоиндуцированных изомеров обладает тетрапиридиновый комплекс *транс*-[Ru(NO)Py<sub>4</sub>Cl] (PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub>•0,5H<sub>2</sub>O [4]. Предположительно другие комплексные соединения нитрозорутения пи-

ридинового ряда также обладают хорошей способностью к фотоизомеризации, однако они не изучались, что связано с отсутствием методов синтеза.

Настоящая работа посвящена: разработке методов синтеза комплексных соединений нитрозорутения содержащих одну или две координированные молекулы пиридинового ряда; установлению кристаллического строения; проведению термического анализа с масс-спектрометрической регистрацией газообразных продуктов разложения и изучению способности к фотоизомеризации полученных соединений.

В качестве исходного рутенийсодержащего соединения для синтеза нитрозопиридиновых и нитрозопиколиновых комплексов был использован K<sub>2</sub>[Ru(NO)Cl<sub>5</sub>], который с высоким выходом может быть получен из торгового RuCl<sub>3</sub>•xH<sub>2</sub>O. Были разработаны методы синтеза K[Ru(NO)PyCl<sub>4</sub>], K[Ru(NO)(γ-Pic)Cl<sub>4</sub>], *ос*-[Ru(NO)(γ-Pic)<sub>2</sub>Cl<sub>3</sub>] и *ос*-[Ru(NO)Py<sub>2</sub>Cl<sub>3</sub>] (рис. 1).

Проведены предварительные исследования фотоизомеризации координированной нитро-

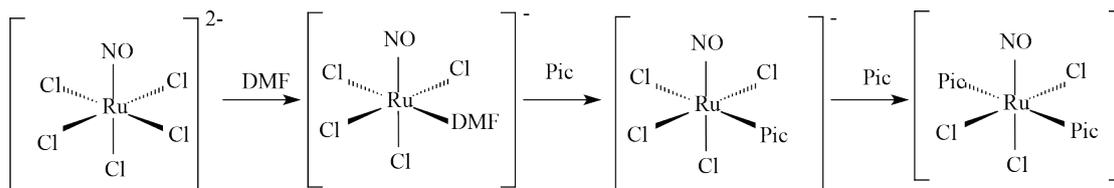


Рис. 1. Схема процессов замещения в комплексе K<sub>2</sub>[Ru(NO)Cl<sub>5</sub>] в ДМФА

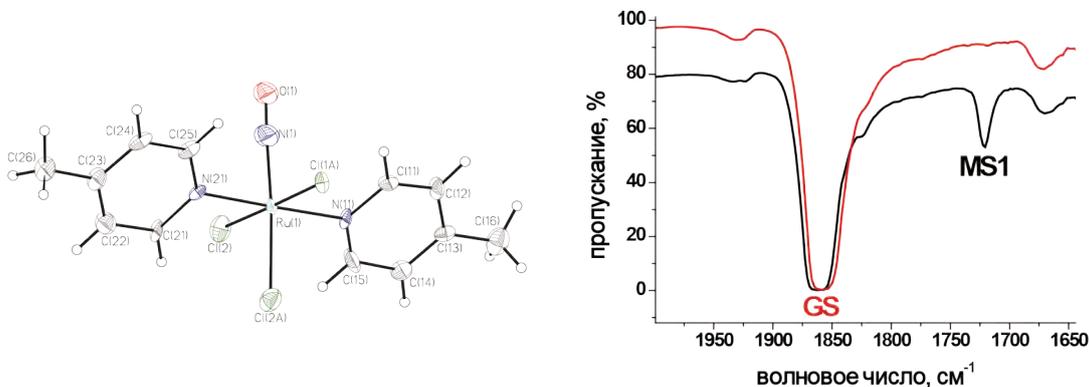


Рис. 2. Строение и ИК-спектры *ос*-[Ru(NO)(γ-Pic)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>(OH)]: без облучения (GS) и с облучением (MS1) (λ = 450 нм, T ~ 80–150 K)

зогруппы в ряде синтезированных соединений (рис. 2) и МТТ-тесты на раковых клетках.

Все полученные соединения были охарак-

теризованы методами элементного анализа, ИК-спектроскопии и РФА.

### Список литературы

1. *Tfouni E., Truzzi D.R., Tavares A., Gomes A.J., Figueiredo L.E., Franco D.W. // Nitric Oxide, 2012.– Vol.26.– P.38–53.*
2. *Buchel G.E., Gavriluta A., Novak M., Meier S.M., Jakupec M.A., Cuzan O., Turta C., Tommasino J.B., Jeanneau E., Novitchi G., Luneau D., Arion V.B. // Inorg. Chem., 2013.– Vol.52.– P.6273–6285.*
3. *Schaniel D., Woike T., Kusch L., Yagubskii E. // Chem. Phys., 2007.– Vol.340.– P.211–216.*
4. *Cormary B., Ladeira S., Jacob K., Lacroix P.G., Woike T., Schaniel D., Malfant I. // Inorg. Chem., 2012.– Vol.51.– P.7492–7501.*

## ИССЛЕДОВАНИЕ АДСОРБЦИИ ВЛАГИ НА ПОВЕРХНОСТИ ПИГМЕНТА КРАСНОГО FGR

А.И. Бельков, А.В. Выжанов

Научный руководитель – к.т.н., доцент А.А. Дегтярев

Тамбовский государственный технический университет  
392000, Россия, г. Тамбов, ул. Советская 106, LA1901@ya.ru

При термическом удалении влаги (сушка) из органических веществ существенную роль играют процессы десорбции влаги с поверхности высушиваемого вещества. Данная работа посвящена моделированию процесса сорбции влаги на поверхности пигмента Красного FGR квантово-химическими *ab initio* методами. Основной целью моделирования является определить энергетические характеристики сорбции и геометрию комплексов сорбтив-сорбент.

В качестве расчетного метода был принят DFT/B3LYP5 с базами 3-21G(d) и 6-31++G(d, p) [1]. Были осуществлены: оптимизация в базе 3-21G(d), одноточечный расчет в базе 6-31++G(d, p), дальнейшая оптимизация в базе 6-31++G(d, p).

Влияние среды не учитывалось. Квантово-химические расчеты проводились с использованием программного комплекса Firefly [2].

Сорбция воды на поверхности пигмента Красного FGR моделировалась при различных

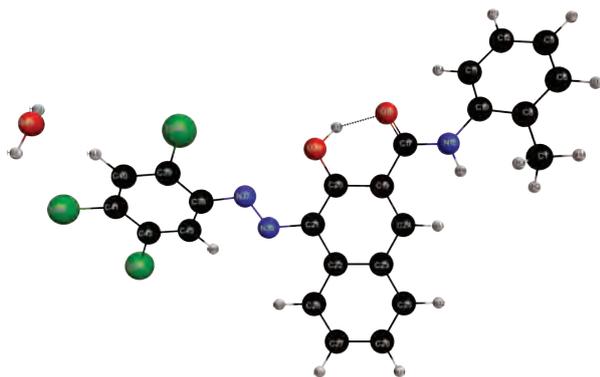
вариантах присоединения воды к функциональным группам молекулы пигмента, в качестве вариантов присоединения были выбраны:

- 1) молекула воды рядом с мета-водородом хлорзамещенного бензольного кольца (H45)
- 2) молекула воды рядом с гидроксильной и СО амидогруппы (O34-H35 и C17-O18)
- 3) молекула воды рядом с NH амидогруппы (N15-H16)
- 4) молекула воды рядом с азогруппой (N36-N37)

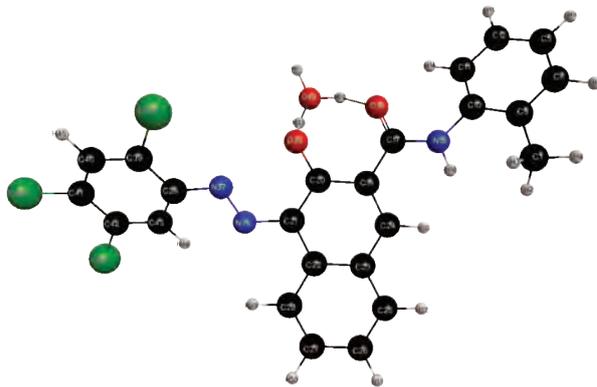
Молекула пигмента Красного FGR, на которой сорбируется вода, находится в поверхностном слое кристаллической решетки. Для учета влияния сил, сдерживающих деформацию ее внутренней части, геометрия молекулы, предварительно оптимизированная методом DFT/B3LYP5/3-21G(d), была заморожена, за исключением функциональной группы, к которой присоединяется сорбтив.

Таблица 1. Энергии связи воды с пигментом Красным FGR

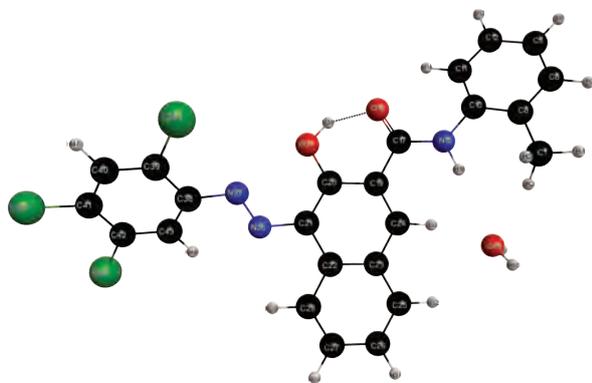
Описание конфигурации	Энергии связи, кДж/моль		
	3-21G(d)	3-21G(d)//6-31++G(d, p)	6-31++G(d, p)
молекула воды рядом с мета-водородом хлорзамещенного бензольного кольца	-50,04	–	–
молекула воды рядом с гидроксильной и СО амидогруппы	-72,77	31	-15,23
молекула воды рядом с NH амидогруппы	-79,3	13,23	-18,71
молекула воды рядом с азогруппой	-55,5	–	–



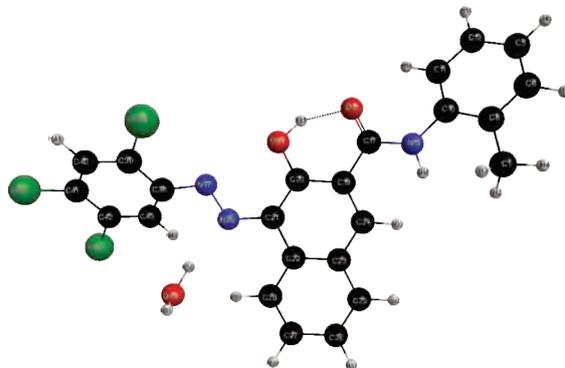
**Рис. 1.** Геометрия комплекса пигмента Красного FGR с молекулой воды, конфигурация 1, 3-21G(d)



**Рис. 2.** Геометрия комплекса пигмента Красного FGR с молекулой воды, конфигурация 2, 3-21G(d)



**Рис. 3.** Геометрия комплекса пигмента Красного FGR с молекулой воды, конфигурация 3, 3-21G(d)



**Рис. 4.** Геометрия комплекса пигмента Красного FGR с молекулой воды, конфигурация 4, 3-21G(d)

Результаты расчета энергии связи воды с различными функциональными группами представлены в таблице 1, геометрия исследуемых комплексов на рис. 1–4.

Расчеты в базисе 6-31++G(d, p) проводились только для конфигураций, претендующих на наиболее вероятные комплексы сорбат-сорбент.

На основе анализа результатов, представленных в таблице 1 можно сделать следующие выводы:

- среди функциональных групп пигмента Красного FGR наибольшее значение энергии связи с молекулой воды имеет амидогруппа, причем энергии сорбции на NH и CO близки;
- метод DFT/B3LYP5/3-21G(d) сильно зави-

шает энергии связи, и для количественных расчетов непригоден, однако он показывает качественную картину, подходящую для выявления возможных центров сорбции;

- одноточечный DFT/B3LYP5/6-31++G(d,p) расчет оптимизированной в DFT/B3LYP5/3-21G(d) молекулы не несет существенной информации, т. к. полученная геометрия комплекса искажена и результаты получаются неадекватные;
- сравнение результатов моделирования сорбции на амидогруппе с акриламидом желтым G [3] показывает, что учет окружения амидогруппы оказывает существенное влияние на величину энергии сорбции.

### Список литературы

1. Leach, A. *Molecular modelling. Principles and application* / A. Leach.– Pearson education limited, 2001.– P.773.
2. Alex A. Granovsky, *Firefly version 8.0.0*, [www http://classic.chem.msu.su/gran/firefly/index.html](http://classic.chem.msu.su/gran/firefly/index.html)

3. Брянкин, К.В. Влияние молекулярной, кристаллической структур органических веществ и наличия примесей солей на энергетические характеристики процесса сушки / К.В. Брянкин, А.А. Дегтярев // Международная научно-техническая конференция

«Проблемы ресурсо- и энергосберегающих технологий в промышленности и АПК» (ПРЭТ-2014) (23–26 сентября 2014, Иваново, Россия): сборник трудов (секционные доклады) / Иван. гос. хим.

## ПОРИСТАЯ СТРУКТУРА ПРОДУКТОВ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ОКИСЛЕНИЯ КАДМИЯ В РАСТВОРЕ АЦЕТАТА НАТРИЯ

А.В. Бикбаева<sup>1</sup>, С.Е. Пугачева<sup>1</sup>, М.В. Попов<sup>2</sup>  
 Научный руководитель – ассистент А.С. Долинина

<sup>1</sup>Национальный исследовательский Томский политехнический университет  
 634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30

<sup>2</sup>Новосибирский государственный технический университет  
 630073, Россия, г. Новосибирск, пр. К. Маркса 20

В настоящее время оксиды кадмия находят широкое применение. Для многих материалов, в частности на основе оксидов металлов, эксплуатационные характеристики определяются способом получения. Электрохимический синтез на переменном токе позволяет получать оксиды кадмия с необходимыми свойствами [1]. Большинство эксплуатационных (каталитических, сорбционных, пигментных) свойств оксидов и гидроксидов металлов связано с дисперсностью и характеристиками пористой структуры материалов. Влияние таких параметров, как удельная площадь поверхности, суммарный объем пор ( $V_{\mu}$ ) и условный диаметр пор ( $d_{\text{пор}}$ ) на протекание гетерогенных процессов носит определяющий характер.

Для определения удельной площади поверхности использовался метод Браунаэра-Эммета-Теллера (БЭТ). Удельная площадь поверхности определяется изучением процесса адсорбции азота поверхностью образца. Метод БЭТ – метод математического описания физической адсорбции, основанный на теории полимолекулярной (многослойной) адсорбции. Основной практической целью применения метода БЭТ является нахождение площади поверхности пористого твердого тела. Для этого получают экспериментальную зависимость адсорбции от давления при постоянной температуре (изотерма адсорбции), после чего по уравнению БЭТ вычисляют величину, затем, число молекул в монослое. Принято считать, что метод БЭТ можно использовать для определения площади поверхности с точностью 5–10%. Для более детально-

го анализа пористой структуры твердого тела (вычисление доли пор различного диаметра в общей пористой структуре) по изотермам адсорбции используют дополнительные расчетные модели [2].

Образец 1 был получен при электрохимическом окислении кадмия в растворе ацетата натрия концентрацией 3 % мас. при плотности тока 1 А/см<sup>2</sup>. Образец 2 был получен при электрохимическом окислении кадмия и меди при тех же условиях процесса. Адсорбционные измерения проводились на комбинированном приборе NOVA (НГТУ, г. Новосибирск). Результаты исследований приведены в таблице 1.

Анализируя данные, можно сделать вывод о том, что образец 1, обладает меньшей удельной поверхностью и большим диаметром пор, чем образец 2.

На рисунке 1 приведена гистограмма распределения суммарного объема пор от их услов-

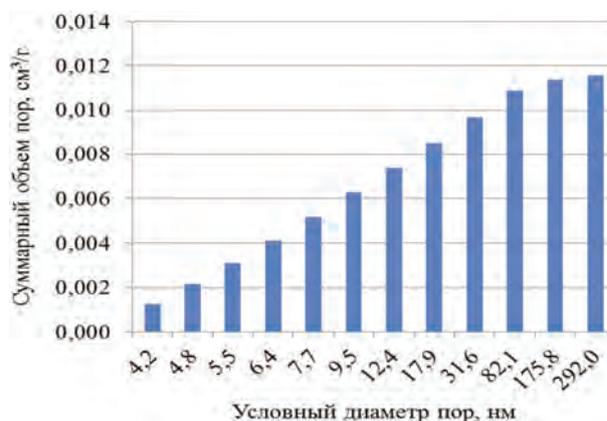


Рис. 1. Распределение пор по размерам образца 1

**Таблица 1.** Параметры пористой структуры продуктов электролиза кадмия (1) и кадмия и меди (2) с использованием переменного тока, высушенных при 110 °С

Номер образца	Концентрация раствора ацетата натрия, % (масс.)	Плотность тока, А/см <sup>2</sup>	S <sub>уд</sub> (БЭТ), м <sup>2</sup> /г	V <sub>μ</sub> , см <sup>3</sup> /г	d <sub>пор</sub> , нм
1	3	1	5,093	0,012	4,244
2	3	1	8,228	0,029	3,319

ного диаметра для образца 1.

Из гистограммы видно, что в образце наибольшим объемом обладают частицы с условны-

ми диаметрами пор 175,8 нм и 292,0 нм. Отсюда можно сделать вывод о том, что образец 1 относится к крупнопористому материалу.

### Список литературы

1. *Tretyakov, Y.D., Goodilin, G.A. (2009) Key trends in basic and application-oriented research on nanomaterials. Russian chemical reviews, 78, 801–820.*
2. *Брунауэр С. Адсорбция газов и паров.– М.: ИЛ, 1948.– Т.1.– 783с.*

## ИССЛЕДОВАНИЕ РАСТВОРИМОСТИ ОБРАЗЦОВ ПЛЕНОК ОКСИНИТРИДОВ ТИТАНА, ИСПОЛЬЗУЕМЫХ В СЕРДЕЧНО-СОСУДИСТОЙ ХИРУРГИИ

Е.Л. Бойцова, У.В. Павлюк

Научный руководитель – к.т.н., доцент Л.А.Леонова

Национальный исследовательский Томский политехнический университет  
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, ulya05011994@gmail.com

Сердечно-сосудистые хирурги все чаще сталкиваются с проблемой вторичного сужения кровеносных сосудов пациентов в области стента. Актуальным является создание биосовместимых покрытий сосудистых имплантатов. Гемосовместимые Ti-O-N пленки, получаемые методом реактивного магнетронного распыления, призваны подавлять нежелательные реакции организма на эндопротезы.

Известно [1], что такого рода покрытия защищают металлическую основу имплантата от коррозионного воздействия сред организма (кровь, лимфа, тканевая жидкость).

Целью данной работы являлось исследование растворимости оксинитридного покрытия титана в физиологическом растворе NaCl (0,9%).

Оксинитридные покрытия титана были получены методом реактивного магнетронного распыления с использованием установки среднечастотного магнетронного осаждения «УВН-200МИ» (НИ ТПУ, г. Томск). В качестве подложки для нанесения односторонних покрытий использовались пластины с размерами 10×10 мм и толщиной 1 мм, выполненные из кристалла NaCl. Параметры напыления: материал катода – Ti, рабочее давление в камере – 0,1 Па, мощность – 1 кВт, сила тока – 3 А, скорость на-

текания рабочего газа – 5 мл в минуту, расстояние между подложкой и магнетроном – 100 мм. При формировании оксинитридных покрытий соотношение парциального давления газов O<sub>2</sub> и N<sub>2</sub> в рабочей камере магнетрона составило: p(O<sub>2</sub>)/p(N<sub>2</sub>)=1/1. Температура подложки в процессе осаждения составляла 120 °С, время напыления – 1 ч [2].

Экспериментальные образцы подвергались растворению в физиологическом растворе NaCl (0,9%, pH=7) в течение 30 суток. Условия выбора объема раствора NaCl в зависимости от площади образца определялись согласно ГОСТ [3]. При максимальной временной выдержке раствора pH=6.

Далее образцы вынимали, раствор отфильтровывали на «синей ленте» и анализировали на предмет обнаружения элементов покрытия. Контролем служил образец с покрытием, не погруженный в раствор NaCl. Для этих целей использовали рентгено-флуоресцентный анализ (РФЛА), основанный на взаимодействии рентгеновского излучения с анализируемым веществом. На рентгенофлуоресцентном анализаторе Thermo Electron QUANT'X были получены спектры, приведенные на рис. 1 и 2.

Расшифровка спектра РФЛА: идентифика-

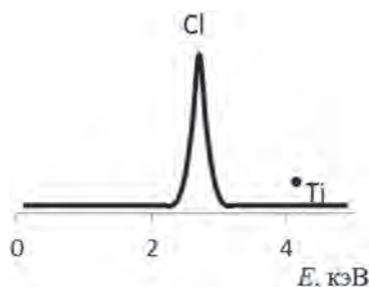


Рис. 1. Рентенофлуоресцентный спектр растворителя

ция элементов основана на соответствии энергии спектральных линий характеристического излучения элемента и их относительных интенсивностей с табличными величинами. Для этого определяли энергию в максимуме аналитического сигнала. На приведенном спектре эта величина составляет 2,8 кэВ, что соответствует элементу Cl (раствор NaCl). Ti с энергией спектральных

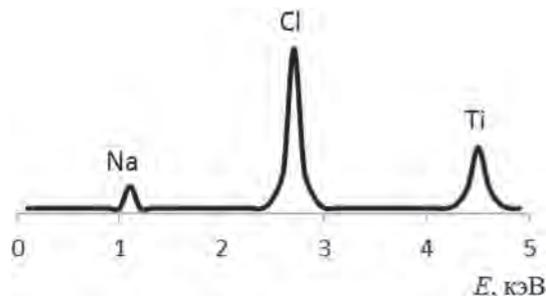


Рис. 2. Рентенофлуоресцентный спектр покрытия

линий 4,5 кэВ, на спектрограмме (рис. 1) отсутствует. РФЛА выявить легкие элементы, такие как N, O не может.

Таким образом, можно сделать вывод о химической устойчивости покрытия TiON: в физиологический раствор не выделились элементы покрытия.

### Список литературы

1. Huang N. et al. // *Nucl. Instr. Meth. B.*, 2006.– Vol.242.– P.18.
2. Конищев М.Е., Кузьмин О.С., Пустовалова А.А. и т.д. // *Известия вузов. Физика*, 2013.– Т.56.– №10.– 35–40с.
3. ГОСТ Р ИСО 10993-12-2009. Изделия медицинские. Оценка биологического действия медицинских изделий. Приготовление проб и контрольные образцы. Стандартиформ.– М., 2010.– Часть 2.– 16с.

## ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ УГЛЕРОДНОГО НАНОМАТЕРИАЛА С СОЛЯНОКИСЛЫМИ РАСТВОРАМИ БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ ПРИ ПОВЫШЕННЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ

Р.В. Борисов

Научный руководитель – к.х.н., с.н.с. О.В. Белоусов

Институт химии и химической технологии СО РАН

660036, Россия, г. Красноярск, Академгородок 50/24, roma\_boris@list.ru

Создание функциональных наноматериалов на основе благородных металлов с заданными свойствами представляется весьма актуальной задачей, ввиду того, что они находят широкое практическое применение от гетерогенного катализа до микро- и наноэлектроники. Несмотря на большое количество работ в этой области, целый ряд вопросов остается открытым и, прежде всего, это относится к унификации технологий получения и модификации указанных систем. Проведение процессов в закрытых системах в гидротермальных условиях позволяет реализовать многие кинетически заторможенные процессы, эффективно использовать реагенты, повысить экологическую безопасность. В то же

время, вопросы, связанные с особенностями проведения процессов в гидротермальных условиях можно отнести к недостаточно изученным.

Настоящая работа посвящена изучению процессов взаимодействия углеродных материалов с солянокислыми растворами  $\text{HAuCl}_4$  и  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  в гидротермальных условиях ( $110^\circ\text{C}$ – $170^\circ\text{C}$ ). Продемонстрировано, что в отличие от платины(IV), золото(III) восстанавливается углеродным наноматериалом до металлических частиц, размером до 3 мкм. Данный процесс может быть обусловлен процессами сорбции и последующим восстановлением золота на углеродном носителе. Возможные механизмы сорбции рассмотрены в работе [1]. В зависимости от тем-

пературы и времени автоклавного процесса исследована степень восстановления золота (III). При 110 °С концентрация золота (III) в растворе уменьшается в 2 раза, а при 170 °С после 480 минут взаимодействия концентрация золота (III) составила 0,3 мг/л (исходная 197 мг/л). Сканирующей электронной микроскопией с рентгеноспектральным анализом исследованы морфология и размеры получаемых твердых фаз. Обнаружено, что при 110 °С при контакте углеродного наноматериала с раствором  $\text{HAuCl}_4$  образуются металлические частицы золота правильной формы.

Установлено, что при контакте палладий-углеродных композитных материалов с солянокислыми растворами золота (III) и платины (IV) при повышенных температурах происходит формирование биметаллических фаз Pd-Au и Pd-Pt на поверхности носителей.

Электронно-микроскопические исследования показали, что вокруг нитевидных образова-

ний углеродного материала образуются полые сферы, которые, согласно рентгеноспектральному анализу, состоят из палладия (0) и золота (0). Отдельные частицы золота не обнаружены, что говорит о восстановлении золота (III) за счет протекания процесса цементации:



Рентгенофазовым анализом, наряду с рефлексами углеродного носителя, зафиксировано наличие двух фаз: металлического палладия и твердого раствора Pd-Au, обогащенного золотом. На рентгенограммах наблюдаются уширения дифракционных линий, которые могут быть обусловлены неоднородностью химического состава и дисперсностью металлических фаз.

Таким образом, варьированием содержания золота (III) и платины (IV) в растворе и металлического палладия в исходном композите можно получать материалы с различным соотношением металлов.

### Список литературы

1. Смолкина Т.В., Буйновский А.С., Колпакова Н.А. и др. // *Химия в интересах устойчивого развития*, 2011.– Т.19.– №.195.– С.202.
2. Борисов Р.В., Белоусов О.В. // *Вестник Кемеровского государственного университета*, 2014.– Т.3.– Вып.59.– №3.– С.174–177.
3. Belousov O.V., Belousova N.V., Sirotina A.V. et al. // *Langmuir*, 2011.– Vol.27.– P.11697–11703.

## ЗАКЛАДОЧНЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ КРАСНОКАМЕНСКОГО ГОКА НА ОСНОВЕ ЗОЛОШЛАКОВЫХ МАТЕРИАЛОВ

В.Ю. Боровой

Научный руководитель – к.т.н., доцент О.И. Налесник

Национальный исследовательский Томский политехнический университет  
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30

На сегодняшний день при закладке подземных выработок Приаргунского горно-химического предприятия для несущих стен применяются бетоны на основе песчано-гравийной смеси (ПГС). При этом заполнение объемов между стенами (комнат) производится менее прочными бетонами (1–3 МПа) на основе той же ПГС, но с заменой части цемента золой уноса Краснокаменской ТЭЦ [1]. В работе [2] было установлено, что при активации золы уноса с 5% цемента добавка 20% золы гидроудаления обеспечивает прочность бетона в 3,8 МПа. С увеличением содержания золы гидроудаления до 50% в смеси с золой уноса прочность снижается до 1 МПа, что достаточно для заполнения комнат. В связи с наличием миллионов тонн золошлаковых отходов

(ЗШО) Краснокаменской ТЭЦ вблизи Приаргунского горно-химического предприятия кафедра ОХХТ ТПУ предложила закладку комнат производить бетонами с заменой наполнителя ПГС шлаком и шлаковым песком из ЗШО.

Цель данной работы заключается в определение рациональных составов закладочных смесей со шлаком и шлаковым песком. Для этого мы изучали прочность закладочных бетонов на основе вяжущего из активированной золы уноса с минимумом цемента и применении в качестве наполнителя ЗГУ, шлакового песка (–5+0,315) мм или шлака (–20+5) мм.

**Методика эксперимента.** Из сухого ЗШО Краснокаменской ТЭЦ были выделены рассевом шлак (>5мм) и шлаковый песок (–5+0,315)

мм. Постоянную навеску цемента М400 и золы уноса, взятых в определенном соотношении, активировали в высокооборотистом лабораторном измельчителе. В общей массе сухой смеси (400 г) доля шлакового песка составляла 0–45%, доля активированной смеси цемента и золы уноса 100–55% (при постоянном содержании цемента в 5%). После смешения с водой заполнялись кубические формы. Через 2-е суток выдержки кубики извлекали и пропаривали на водяной бане 6 часов. Испытание на прочность проводилось на прессе ПМГ-100МГЧ.

**Результаты и их обсуждение.** Первая точка зависимости на рис. 1 подтверждает пригодность для закладки «комнат» бетона из золы уноса с содержанием цемента в 5%, т.к его прочность является достаточной ( $> 1$  МПа) [2]. Кривая 1 и 2 показывают зависимость прочности бетона от замены части золы уноса шлаковым песком ( $-5+0,315$ ) мм или шлаком ( $-20+5$ ) мм. Увеличение доли песка до 10% ведет к росту прочности до 4,4 МПа. Возможно, это связано с ростом поверхности контакта более прочного песка с цементным раствором. Увеличение

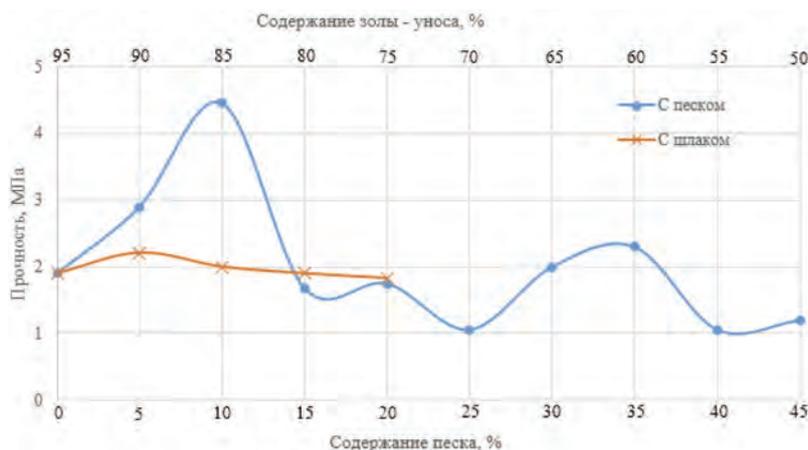


Рис. 1. Влияние содержания песка и шлака на прочность бетона

доли песка до 15% ведет к резкому снижению прочности. Дальнейший рост доли песка до 45% сопровождается постепенным снижением среднего значения прочности от 1,8 до 1,3 МПа. Рост содержания шлака в закладочной смеси до 5% ведет к небольшому увеличению прочности до 2,2 МПа, а дальнейший рост доли шлака до 20% постепенно, как и в случае с песком, снижает прочность до начальной величины 1,9 МПа.

**Вывод:** Пятипроцентное содержание цемента в золошлаковом бетоне обеспечивает минимальную прочность в 1 МПа как при добавке шлакового песка к золе уноса в количестве 0–45%, так и при добавлении шлака в количестве 0–20%.

### Список литературы

1. Модернизации закладочного производства. ОАО «ППГХО» Краснокаменск, 2012.– 9с.
2. Алтысбаев М.А, Боровой В.Ю «Закладочные составы для горных выработок на основе золошлаковых материалов» // Волгоград, V Конференция-школа по химической технологии, 16–20 мая 2016 г.
3. Требование к закладочным материалам. Составы твердеющих закладочных смесей. Краснокаменск // Стандарт организации, СТО 07621060-081-2014-17с.

## СОСТАВЫ И СВОЙСТВА ПОЛИМЕРНОЙ НЕОРГАНИЧЕСКОЙ КОМПОЗИЦИИ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ МНОГОСЛОЙНОГО СТЕКЛА

Я.Е. Буймов

Научный руководитель – д.т.н., профессор О.В. Казьмина

Национальный исследовательский Томский политехнический университет  
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, toontjwalk@yandex.ru

Многослойные стекла в большом количестве применяются в строительстве зданий, различных строений и т.д. При этом актуальным

вопросом являются противопожарные свойства стеклянных конструкций. Требования к современному остеклению ужесточаются с каждым

**Таблица 1.** Оценка вспенивающих свойств композиций

№	Модифицирующая добавка	$K_{всп}$ , %	Цвет пены	Прочность, кг/см <sup>2</sup>
1	аэросил	75	белый	2,28
2	глицерин	86	коричнево-серый	4,10
3	аэросил+глицерин	80	коричнево-серый	3,80

годом, особенно это касается безопасности высотных зданий, которые относятся к объектам повышенной опасности. Возможные пожары могут привести к большим человечески жертвам, поэтому актуальность обеспечения пожарной безопасности «высоток» не вызывает сомнения [1–2].

Изготовление противопожарного стекла осуществляется путем формирования между листами стекла светопрозрачного терморазбухающего геля. Гель проявляет свои защитные свойства только при воздействии высоких температур. При высоких температурах он вспенивается и выступает барьером на пути огня. Основные требования, которые предъявляются к гелям, используемым для данных целей, являются следующие факторы. В процессе всего срока службы стеклянной конструкции гель должен оставаться прозрачным. При пожаре гель не должен выделять вредных токсичных веществ. Поэтому преимуществом обладают гели на неорганической основе. Неорганические гели на основе раствора силикатов щелочных металлов относятся к экологически чистым и пожаробезопасным. В настоящее время в России практически отсутствуют фирмы, выпускающие такие гели, производители противопожарных стекол пользуются импортной продукцией, что значительно повышает стоимость противопожарного стекла.

Цель данной работы – сравнительный анализ вспенивающей способности геля, полученного на основе жидкого стекла, модифицированного различными добавками.

В качестве основы для терморазбухающего геля выбрано промышленное жидкое стекло с силикатным модулем равным трем. Модификацию жидкого стекла осуществляли путем вве-

дения таких добавок как глицерин и аэросил. Глицерин играет роль вспенивающего реагента и увеличивает пластичность композиции. Аэросил увеличивает скорость гелеобразования и силикатный модуль жидкого стекла. По ранее полученным данным установлено, что оптимальным количеством аэросила является 7 мас. %, глицерина – 10 мас. %.

Вспенивающую способность композиций оценивали по коэффициенту вспенивания, представляющего собой отношение объема образца до и после вспенивания при нагревании до температуры 500 °С с выдержкой 20 минут. Прочность вспененных образцов определяли с помощью специальной установки. Результаты, полученные для трех составов, приведены в таблице.

Установлено, что коэффициент вспенивания с глицерином в 1,2 раза выше по сравнению с коэффициентом для композиции с аэросилом. Пена, полученная из состава с аэросилом, обладает механической прочностью в 1,8 раза меньшей в сравнении с прочностью второго состава. Таким образом, с точки зрения пожарной безопасности оптимальным является состав с глицерином. Однако, учитывая, что гелеобразование активнее протекает в композициях с аэросилом, для практического применения оптимальным является состав, содержащий и глицерин и аэросил. Как показали полученные значения коэффициента вспенивания, такой состав имеет относительно высокую вспенивающую способность и образует достаточно прочную пену при воздействии температуры 500 °С. Данный состав рекомендуется в качестве полимерной неорганической композиции для получения многослойного противопожарного стекла.

### Список литературы

1. Akonda M.H., Kandola B.K., Horrocks A.R., Myler P. *The effect of fibrous reinforcement on optical and impact performance of fibre-reinforced transparent glass composites. Journal of Materials Science*, 2014.– 49.– P.1903–1913.
2. Dembele S., Rosario R. A. F., Wang Q. S. and al. *Thermal and Stress Analysis of Glazing in Fires and Glass Fracture Modeling with a Probabilistic Approach. Numerical heat transfer part b-fundamentals*, 2010.– 58.– P.419–439.

## ИЗУЧЕНИЕ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ НА ТИТАНОВЫХ ПОДЛОЖКАХ ИЗ РАСТВОРА РОТОВОЙ ЖИДКОСТИ

М.О. Быструшкин, Е.С. Чиканова

Научный руководитель – д.г.-м.н., профессор О.А. Голованова

Омский государственный университет им. Ф.М. Достоевского  
644077, Россия, г. Омск, пр. Мира 55А, boyar5596@gmail.com

**Введение.** Титан зарекомендовал себя как хороший материал для создания зубных и костных имплантатов. Известно, что кроме биоинертности материала, необходима его быстрая биодеградация [1], в противном случае возможно отторжение имплантата или периимплантит. В процессе эксплуатации на поверхность имплантата могут осажаться различные фазы фосфата кальция. Поэтому важно изучение этого явления на модельных системах.

**Цель работы:** изучение кристаллизации на титановых подложках из модельного раствора ротовой жидкости.

**Методика эксперимента.** В маточный раствор ротовой жидкости [2] с пересыщением  $S=50$ ,  $pH=7,00$ ,  $T=22\pm 3^\circ C$  погружали предварительно взвешенные и обезжиренные образцы на основе сплава ВТ1-0: 1 – протравленные в смеси  $HF_{(к)}$  и  $HNO_{3(к)}$ , 2 – нетравленные [3]. Для статистической обработки эксперимент проводили сериями по 3 образца. В работе варьировали время контакта образцов ВТ1-0 с модельным раствором от 1 до 3 месяцев. По истечении каждого месяца, образцы вынимали из раствора, высушивали и повторно взвешивали, а также изучали под микроскопом (Микромед МС-2-ZOOM

вар. 2СR). Маточный раствор фильтровали и определяли концентрацию  $Ca^{2+}$  (прямая потенциометрия, И-160 МИ) и  $PO_4^{3-}$  (спектрофотометрия, КФК-2,  $\lambda=650$  нм). Осадок, оставшийся после фильтрования маточного раствора, высушивали, и исследовали при помощи ИК-Фурье-спектроскопии (Инфраспек, ФСМ 2202). После этого образцы ВТ1-0 погружали в новый раствор на месяц и повторяли все вышеперечисленные операции.

**Результаты и обсуждения.** В ходе исследования установлено, что на всех образцах ВТ1-0 происходит осаждение фаз фосфатов кальция (рис. 1). Наибольшие по массе осаждения были зафиксированы на нетравленных образцах. После 3 месяцев выдерживания в маточном растворе масса осадка на пластинах: для протравленных  $m=0,0018$  г, для нетравленных  $m=0,0104$  г. Полученные данные объясняются тем, что рост фосфатов кальция на нетравленных образцах более равномерный.

Как видно из рис. 1, на поверхности нетравленных образцов с увеличением времени нахождения ВТ1-0 в растворе увеличиваются размеры кристаллов фосфатов кальция.

По данным ИК-Фурье спектроскопии, в

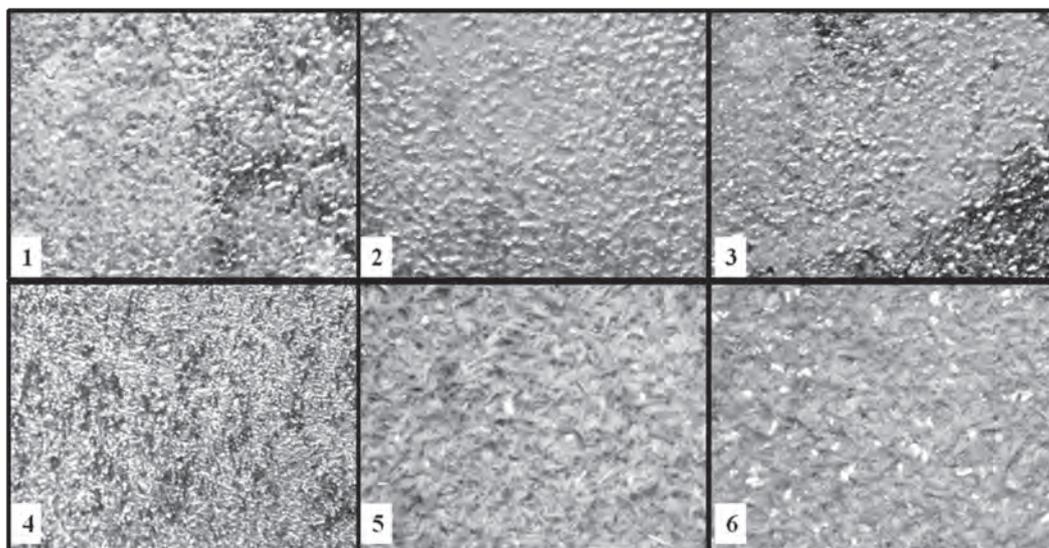


Рис. 1. Фотографии образцов Ti ув. 20

1–3 травленные, 4–6 нетравленные; время пребывания в растворе: 1, 4 – 1 месяц; 2, 5 – 2 месяца; 3, 6 – 3 месяца

осадках присутствуют полосы поглощения, соответствующие валентным колебаниям  $\nu_{\text{H}_2\text{O}}$  – 3440–3400  $\text{см}^{-1}$  и деформационным колебаниям  $\delta_{\text{H-O-H}}$  в  $\text{H}_2\text{O}$  – 1680–1610  $\text{см}^{-1}$ ; асимметричным валентным колебаниям  $\nu_3$  P–O в  $\text{PO}_4^{3-}$  – 1090–1030  $\text{см}^{-1}$  и деформационным колебаниям  $\nu_4$  O–P–O данной группы – 604  $\text{см}^{-1}$  и 546  $\text{см}^{-1}$ . Такой набор колебаний соответствует гидроксилпатиту [3]. Эти данные подтверждаются и рассчитанным значением Ca/P в осадке.

### Список литературы

1. Герк С.А., Шаркеев Ю.П., Голованова О.А., Куляшова К.С., Комарова Е.Г., Толкачева Т.В. // *Вестн. Ом. ун-та*, 2015.– №1.– С.41–45.
2. Golovanova O.A., Chikanova E.S., Puning Yu.O. // *Crystallography Reports*, 2015.– Vol.60.– №3.– P.488–495.
3. Измайлов Р.Р., Голованова О.А. // *Неорганические материалы*, 2014.– Т.50.– №6.– С.592–598.

## ВЛИЯНИЕ ОКИСЛИТЕЛЬНОЙ ОБРАБОТКИ НА ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК

Е.С. Вавилов

Научный руководитель – к.ф.-м.н., доцент И.Н. Ковалев

*Челябинский государственный университет*

454021, Россия, г. Челябинск, ул. Молодогвардейцев 70-б, chem\_faculty@csu.ru

### Введение

Углеродные нанотрубки (УНТ) – новые материалы, обладающие рядом полезных химических и физических свойств. Благодаря этому можно рассчитывать на их широкое использование в различных областях науки и техники [1]. В результате обширных исследований показано, что удельное сопротивление нанотрубок может варьироваться от  $5,1 \cdot 10^{-6}$  до  $0,8 \text{ Ом} \cdot \text{см}$  в зависимости от их строения. В большинстве работ опубликованных по данной тематике, измерения проводили в температурном диапазоне от 3 до 300 К, так как именно в этом диапазоне УНТ могут проявлять свойства сверхпроводников [2]. В данной работе предпринята попытка исследований электрофизических свойств УНТ, окисленных различными веществами.

### Экспериментальная часть

Для исследования, полученные ранее образцы УНТ обрабатывали по одной из представленных ниже методик.

Образец 1. Навеску УНТ массой 0,125 г за-

**Заключение.** Таким образом, в работе изучен процесс кристаллизации на титановых образцах из раствора ротовой жидкости. Установлено, что образующейся фазой является гидроксилпатит. Лучше кристаллизация происходит на нетравленных образцах.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке РФФИ проект мол\_а №16-33-00864

лили четыреххлористым углеродом объемом 5 мл для очистки от примесей и выдерживали в течении 3 часов, перемешивая каждые 10 минут, после чего высушили образец.

2. Образец 2. Навеску УНТ массой 0,125 г поместили в 10 мл серной кислоты и оставили смесь на сутки. Полученный материал отделили от кислоты, промыли и высушили. Затем УНТ перенесли в 5 мл четыреххлористого углерода и выдержали в течение часа, после чего высушили образец.

3. Образец 3. Навеску УНТ массой 0,125 г поместили в 10 мл 0,1 М раствор бихромата калия в серной кислоте. Полученный материал отделили от раствора бихромата калия, промыли и высушили. Затем УНТ перенесли в 5 мл четыреххлористого углерода и выдержали в течение часа, после чего высушили образец.

Электрические исследования проводили при помощи импедансметра Z-1500J в диапазоне частот 10–100 Гц в цилиндрической стеклянной ячейке с графитовыми электродами.

Результаты исследования представлены на

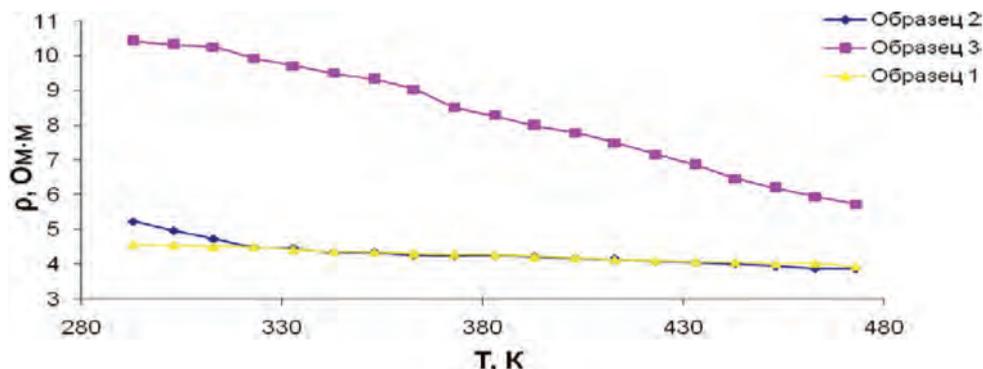


Рис. 1. Зависимость удельного сопротивления образцов УНТ от температуры

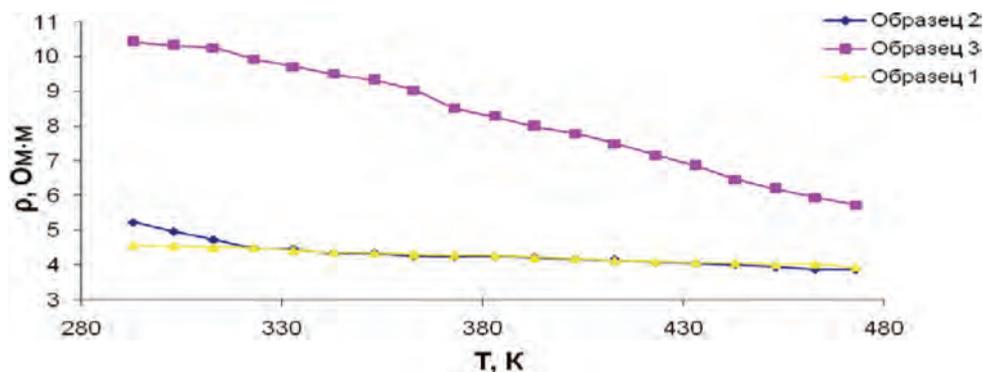


Рис. 2. Зависимость логарифма удельного сопротивления образцов УНТ от обратной температуры

рисунках 1 и 2.

Данные зависимости показывают, что удельное сопротивление увеличивается, а ширина запрещенной зоны растет с увеличением окислительных свойств среды. Возможно, это происходит вследствие разрушения начальной структуры углеродных нанотрубок.

Ширина запрещенной зоны для образцов 1 и 2 находится в диапазоне бесщелевых полупроводников, и составляет 0,019 эВ, 0,032 эВ соответственно. Значение ширины запрещенной зоны образца 3 составляет 0,082 эВ, что приближено к интервалу узкощелевых полупроводников.

### Список литературы

1. Елецкий А.В. // Успехи физических наук, 1999.– Т.167.– №9.– С.945–972.
2. Золотухин И.В. // Углеродные нанотрубки. Физика, 1999.– С.111–115.

## ОКИСЛИТЕЛЬНАЯ МОДИФИКАЦИЯ ИСКОПАЕМЫХ УГЛЕЙ

Е.П. Василец, Г.К. Кудайберген, О.В. Арнт, А.Р. Рапиков  
 Научный руководитель – к.х.н., доцент А.Х. Жакина

ТОО «Институт органического синтеза и углехимии РК»  
 100000, Казахстан, г. Караганда, ул. Алиханова 1, vassilets88@mail.ru

В настоящее время, для повышения рентабельности и конкурентоспособности угледобывающих предприятий актуальным направлением является внедрение технологий глубокой переработки сырья в продукты нетопливного назначения. Эти продукты находят широкое применение в различных областях науки и техники. Поэтому актуальным является разработка новых

нетрадиционных технологий переработки и модифицирования углей.

Наибольший интерес для интенсификации различных химических превращений углей и для получения ценных углехимических продуктов представляет использование ультразвука.

При разработке УЗ-технологий большое внимание уделяется процессам, протекающих

при воздействии ультразвука в жидкой фазе, особенно в водной среде. Высокая эффективность УЗ-технологий в жидких средах обусловлена ультразвуковой кавитацией, являющейся основным действующим фактором ускорения процессов в жидких средах, основным инициатором физико-химических процессов, возникающих в жидкости под действием ультразвука.

В данной работе представлены результаты изучения процессов окисления углей месторождения Шубарколь с использованием в качестве окислителя азотной или серной кислот. Их выбор обусловлен не только окислительным действием, но и модифицирующим.

Ранее было показано, что при обработке углей растворами азотной кислоты, происходит не только окисление, но и нитрование угля [1]. Образующиеся при этом нитрогуминовые вещества обладают превосходным комплексом свойств в сравнении с исходными гуминовыми веществами. Однако высокая экзотермичность процесса, выделение токсичных газов, а также длительность процесса снижают применимость этого метода.

Нами предположено, что при совместном действии ультразвуковой кавитации и окислительных возможностей азотной или серной кислот возможно более мягкое протекание реакций окисления, нитрования или сульфирования. Исследования влияния природы минеральных добавок при ультразвуковом окислении проводились на примере углей Шубаркольского месторождения.

Процессы окисления Шубаркольских углей проведены на установке МОД МЭФ 91 при частоте 22 кГц, интенсивности 10–15 Вт/см<sup>2</sup> воздействием ультразвука на 20%-ную водную суспензию угля в течение определенного промежутка времени (от 5 до 30 мин.).

Исследования показали, что в выбранных условиях протекают процессы окисления, о чем свидетельствуют данные кислотного состава по-

лученных образцов. Результаты исследования показали увеличение суммы кислотных групп с 2,50 ммоль-экв/г для исходного угля до 3,49–4,20 ммоль-экв/г в окисленных образцах.

Таким образом, обработка водоугольной суспензии ультразвуком и азотной кислотой в выбранных условиях, изменяет структуру и кислотный состав углей.

В данном процессе возможно образование водорастворимых азотнокислых солей с ионами металлов золы угольных образцов, которые удаляются при промывке продукта водой. Это способствует получению более чистых малозольных продуктов окисления. Выход зольной части по данным эксперимента составляет 5–8%.

Аналогичные результаты получены для процесса окисления углей серной кислотой в условиях ультразвукового облучения. Реакция сульфирования углей протекала под воздействием ультразвука в течение 5–30 минут. В полученных образцах определено содержание суммы кислотных групп. Результаты исследования показали увеличение суммы кислотных групп от 2,50 ммоль-экв/г для исходного угля до 3,0–3,5 ммоль-экв/г.

Положительное влияние ультразвукового воздействия обусловлено сверхтонким диспергированием водно-угольной смеси, что увеличивает межфазную поверхность реагирующих элементов. Возникающая под действием колебаний в жидкости кавитация и сопровождающие ее мощнейшие микротоки воздействуют на пограничный слой и «смыывают» его, тем самым интенсифицируется процесс окисления [2].

Таким образом, исследованиями ультразвукового воздействия на процесс окисления углей азотной или серной кислотой показано изменение кислотного состава образцов. Элементным анализом установлено увеличение содержания модифицирующих атомов (азот, сера). Также отмечается повышение выхода гуминовых кислот.

### Список литературы

1. Аккулова З.Г., Молдыбаев А.Б., Жакина А.Х. // *Известия НАН РК, сер хим.*, 2006.– №4.– С.29–32.
2. Москаленко Т.В., Михеев В.А., Данилов О.С. // *Вестник Иркутского государственного технического университета*, 2011.– №2.

## ИССЛЕДОВАНИЕ СОРБЦИОННЫХ СВОЙСТВ ТАБЛЕТИРОВАННОГО ОСАДКА

Н.В. Вахрамеева

Научный руководитель – к.т.н., доцент О.К. Семакина

Национальный исследовательский Томский политехнический университет  
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, vahrameeva.natalja@yandex.ru

Применение сорбентов для очистки сточных вод подходит для предприятий с экологической и экономической точки зрения. Сорбционная очистка имеет достаточно широкое распространение вследствие высокой эффективности и отсутствия каких-либо загрязнений. Наибольшей эффективностью обладают сорбенты, имеющие пористую структуру с размерами пор, соизмеримыми с размерами молекул адсорбата.

Целью работы является определение степени очистки сточной воды от фенола на таблетированном сорбенте из осадков Томского водозабора, образующихся при аэрации артезианской воды.

Для выявления сорбционных свойств таблетированного осадка использовали фотоэлектроколориметрический метод анализа – метод количественного анализа, основанный на зависимости светопоглощения раствора от его концентрации.

Для выбора светофильтра использовали стандартный раствор фенола максимальной концентрации, измеряя оптическую плотность ( $A$ ) этого раствора на всех светофильтрах по отношению к холостому раствору. Из графика (рис. 1) видно, что максимальное значение оптической плотности дает светофильтр с длиной волны 490 нм.

Приготовив стандартные растворы и заме-

Таблица 1. Концентрация фенола от времени выдержки

Время выдержки $\tau$ , мин	Оптическая плотность $A$	Концентрация фенола, мг/л
0	0,118	0,8
1	0,108	0,756
5	0,101	0,711
10	0,035	0,345
12	0,033	0,342

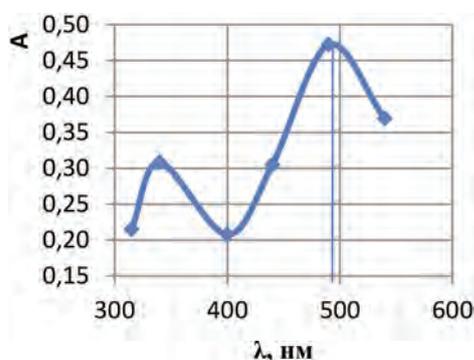


Рис. 1. Зависимость оптической плотности ( $A$ ) от длины волны ( $\lambda$ )

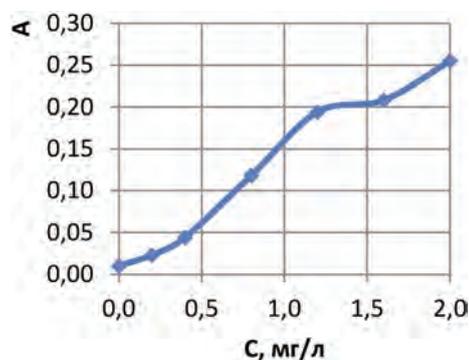


Рис. 2. Калибровочный график

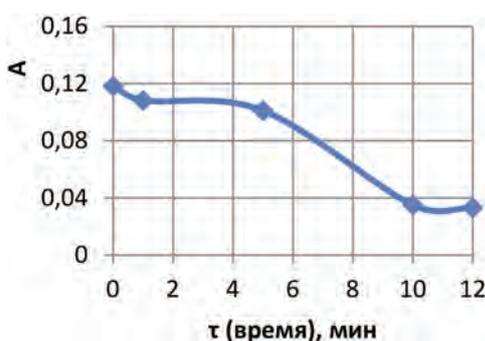


Рис. 3. Зависимость оптической плотности ( $A$ ) от времени ( $\tau$ )

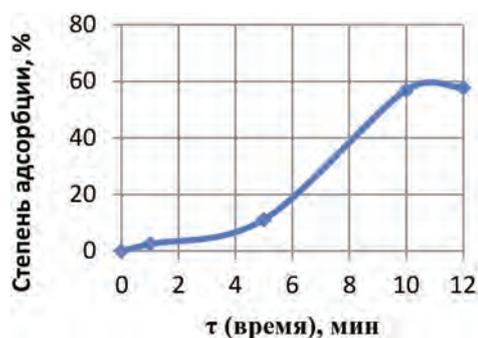


Рис. 4. Зависимость степени адсорбции от времени ( $\tau$ )

рив их оптическую плотность на фотоколориметре КФК-2МП, был построен калибровочный график (рис. 2) зависимости оптической плотности (А) от концентрации фенола в растворе.

Таблетки сорбента массой 2 г помещали в раствор с фенолом заданной концентрации, выдерживали в течение 1–12 минут, после чего по калибровочной кривой определяли оптическую плотность (рис. 3) и рассчитывали остаточную

концентрацию фенола в растворе (табл. 1).

Исходя из опытных данных, определена степень извлечения фенола из раствора и построен график зависимости степени адсорбции от времени выдержки сорбента (рис. 4). Из графика видно, что предельное извлечение фенола из раствора на таблетированном сорбенте составляет 57,7% в течение 10 минут.

## РАСЧЁТ ТЕПЛОВЫХ ЭФФЕКТОВ ДЛЯ РЕАКЦИЙ НИТРАТОВ МЕТАЛЛОВ С ИЗБЫТКОМ ГРАФИТА

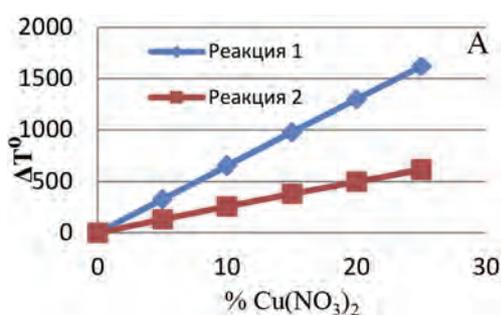
Н.В. Виноградов

Научный руководитель – д.т.н., профессор В.В. Коробочкин

Национальный исследовательский Томский политехнический университет  
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, izjumov.nikolay@rambler.ru

Ранее автором были проведены эксперименты и рассчитаны тепловые эффекты для реакций нитрата серебра с избытком графита [1]. В данной работе изучена возможность получения композитных металл-графитовых материалов путем пропитки растворами нитратов металлов с последующей термообработкой на примере нитрата меди. Для определения оптимальных температурных интервалов взаимодействия графита с нитратами меди рассчитаны тепловые эффекты возможных реакций. Безводные нитраты металлов имеют свойство разлагаться при умеренных температурах (150–300 °С) с выделением кислорода и оксидов азота [2]. Выделяющиеся газы в момент разложения могут взаимодействовать с графитом, окисляя его до диоксида или монооксида углерода. Образующийся при этом оксид металла, в нашем случае меди, восстанавливается угарным газом или углеродом до металлической формы. Тепловой эффект реакции рассчитывали по формуле [3]:

$$\Delta H_{\text{реакц}} = \sum \Delta H_{\text{прод.}} - \sum \Delta H_{\text{исход.}}$$



Расчет прироста температуры определяли по формуле:

$$\Delta T = \frac{\Delta H_{\text{реак}}}{\sum C p_{\text{реак}} + \frac{C p_{\text{граф}} m_{\text{граф}}}{12}}$$

где  $m_{\text{граф}}$  – остаточное количество графита после реакции, определенное по формуле:

$$m_{\text{граф}} = \frac{n \cdot M_{\text{Cu(NO}_3)_2} \cdot \%_{\text{граф}}}{\%_{\text{Cu(NO}_3)_2}} - 12n_1$$

где  $n$  – количество молей  $\text{Cu(NO}_3)_2$  в реакции,  $M_{\text{(NO}_3)_2}$  – молекулярный вес нитрата,  $\%_{\text{граф}}$  – процент исходного графита,  $\%_{\text{Cu(NO}_3)_2}$  – процент нитрата,  $n_1$  – количество молей графита по реакции.

Процесс взаимодействия безводного нитрата меди с графитом, в результате которого получается металлическая медь, можно описать двумя реакциями:

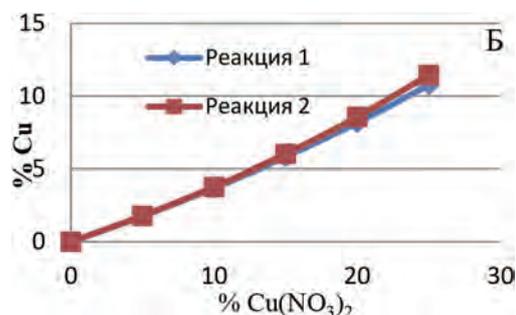
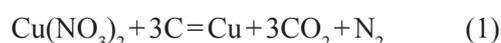
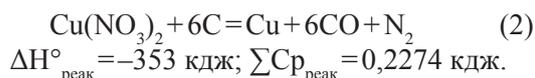


Рис. 1. Зависимость расчетного прироста температуры (а) и содержания металлической меди в графите (б) от содержания  $\text{Cu(NO}_3)_2$  в исходной пропитке графита

$$\Delta H_{\text{реак}}^{\circ} = -870,5 \text{ кДж}; \sum C p_{\text{реак}} = 0,1644 \text{ кДж};$$



Графическая зависимость прироста температуры от концентрации нитрата меди в графите представлена на рис. 1.

Согласно вычисленным энтальпиям реакций, наиболее выгодна реакция с выделением диоксида углерода и молекулярного азота. Реакция восстановления оксидов меди углеродом возможна только при 350 °С, а восстановление монооксидом углерода начинается уже при 200 °С. Следовательно, образование металли-

ческой меди вполне вероятно в тех температурных интервалах, при которых идут процессы разложения нитратов. Уже при 5% содержании нитрата в исходной пропитке графита самопроизвольный подъем температуры при адиабатическом течении процесса может достигать 130–300 °С сверх исходного прогрева образца. Этого вполне достаточно для получения металлической меди путем восстановления образующегося в промежуточной стадии реакции оксида меди графитом. Количество образующейся меди ограничено пористостью исходного графита и в эксперименте не будет превышать 4–5%.

### Список литературы

1. Виноградов Н.В., Виноградов В.В., Тузова О.Л. Calculation of thermal effects for the reaction of graphite excess with silver nitrate. Наука и мир. Научный журнал, 2015.– №10(26).– Т.1.– С.10–12.
2. Джолли У.Л. Синтезы неорганических соединений.– М.: Мир, 1966.– Т.1.– 277с.
3. Рабинович В.А., Хавин З.Я. Краткий химический справочник. 3-е изд., перераб. и доп.– Л.: Химия, 1991.– 432с.

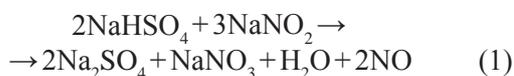
## ПЕРЕРАБОТКА СОЛЕСОДЕРЖАЩИХ ОТХОДОВ, ОБРАЗУЮЩИХСЯ В ПРОЦЕССАХ НИТРОВАНИЯ И НИТРОЗИРОВАНИЯ

О.Н. Вознюк, П.С. Камбур, И.А. Блинов  
 Научный руководитель – д.т.н., нач. лаб., Б.М. Ласкин

Российский научный центр «Прикладная химия»  
 193232, Россия, г. Санкт-Петербург, ул. Крыленко 26А, [voznuk.olesia@yandex.ru](mailto:voznuk.olesia@yandex.ru)

В ряде промышленных процессов в производстве различных органических нитро-, нитрозо- и аминопроизводных образуются жидкие отходы, представляющих собой водный раствор сульфата натрия с примесями нитрата и нитрита натрия.

Для получения качественного сульфата натрия из жидких отходов химических производств нами разработан способ очистки сульфата натрия от нитрита и нитрата натрия введением в растворы бисульфата натрия, с последующей сушкой и нагреванием образующейся сухой смеси солей до 230 °С. Примесь нитрита натрия полностью разлагается при добавлении в раствор бисульфата натрия на стадии концентрирования и выпарки растворов солей (1).



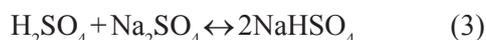
Выделение азотной кислоты из водных растворов солей в присутствии бисульфата на-

трия не значительно, т.к. равновесие (2) сильно смещено в сторону образования нитрата натрия из-за разности кислотностей азотной кислоты ( $\text{p}K_{\text{HNO}_3} = -1,64$ ) и бисульфат-аниона ( $\text{p}K_{\text{NaHSO}_4} = 2,00$ ), более чем на 3 порядка. При полной сушке растворов при 120 °С с парами воды удаляется из системы только 20–30%.



Основное количество азотной кислоты удаляется при температуре выше 200 °С, благодаря смещению равновесия при удалении паров азотной кислоты.

Основной реагент для очистки сульфатных растворов – бисульфат натрия образуется в реакционной среде при добавлении в исходный раствор расчетного количества серной кислоты (3).



Количество серной кислоты рассчитывается, исходя из содержания в исходном растворе

нитрата и нитрита натрия по уравнениям (1–3).

В результате проведенных исследований было установлено, что содержащийся в растворе нитрит натрия на стадии подкисления рабочих растворов разлагается с конверсией 84–97%.

Рабочие растворы, содержащие бисульфат и нитрат натрия, подвергали выпарки с последующей термической обработкой смеси солей при температуре 200–230 °С. Установлено, что при подобной обработке смеси солей нитрат натрия активно реагирует с бисульфатом натрия (2) с конверсией 83–90%.

Результаты экспериментов по термической обработке сухой смеси солей, представлены в таблице 1.

чению  $\alpha$ .

Снижение температуры до 135–200 °С приводит к уменьшению конверсии нитрата натрия, что ухудшает качество полученного сульфата натрия. Так в опытах при температуре от 135 до 211 °С конверсия нитрата натрия составила от 49 до 51 %.

Было показано, что образующиеся в результате этого процесса пары азотной кислоты могут быть абсорбированы водой, водными растворами различных щелочных агентов с получением чистых водных растворов азотной кислоты, различных нитратов.

Практическая значимость разработанного способа очистки сульфата натрия от примесей

**Таблица 1.** Результаты экспериментов по термической обработке сухой смеси солей

№ п/п	Топыта, °С	$\tau_{\text{опыта}}$ , мин.	$m_{\text{навески}}$ , г	$C_{\text{NaNO}_3 \text{ конечная}}$ , %	$C_{\text{NaHSO}_4 \text{ конечная}}$ , %	$\alpha_{\text{NaNO}_3}$ , %
1	200–226	17	9,7	0,62	1,3	88
2	210–230	10	9,7	0,71	1,4	87
3	210–220	13	9,7	0,53	1,1	90
4	220–230	10	9,7	0,58	1,1	98
5	200–220	8	3,0	0,70	1,5	87
6	156–214	3	4,9	2,55	3,86	51
7	135–211	8	10,4	2,7	3,0	49

Результаты, приведенные в таблице 1, показывают, что при температуре от 200 до 230 °С и времени пребывания не менее 10 минут конверсия нитрата натрия ( $\alpha$ ) составляет от 87 до 98%, и полученный в результате термической обработки сульфат натрия соответствует ТУ 2141-114-05766575-2004 по остаточному содержанию нитрата натрия, величина которого по ТУ не должна превышать 1,5%. В ряде опытов (№1–5) содержание нитрата натрия не превышает 1,0%. Увеличение температуры не приводит к увели-

нитрита и нитрата натрия заключается в разделении солей и возможности получения из соле-содержащих отходов товарных сульфата натрия, азотной кислоты и нитратов.

Результаты, приведенные в настоящем материале, выполнены при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ. Уникальный идентификатор прикладных научных исследований и экспериментальных разработок RFMEFI62514X0019.

## СИНТЕЗ ИЗ ВОДНОГО РАСТВОРА И СВОЙСТВА УЛЬТРАДИСПЕРСНОГО СПЛАВА МЕДЬ-ОЛОВО

М.Г. Галуза

Научный руководитель – д.х.н., профессор Т.Н. Воробьева

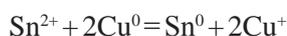
*Белорусский Государственный Университет*

220030, Беларусь, г. Минск, ул. Ленинградская 14, [mashandra.by@mail.ru](mailto:mashandra.by@mail.ru)

Ультрадисперсные порошки (УДП) сплава Cu–Sn востребованы в производстве токопроводящих паст, припоев, износостойких смазок, антикоррозионных составов, для восстановления изношенных при трении деталей. Порошки

получают методами диспергирования металлургических заготовок, высокотемпературным восстановлением металлов из соединений, испарением и конденсацией металлов в вакууме или в атмосфере инертного газа и т.д. [1]. Ме-

тоды являются энерго- и материалозатратными. Более простым и экономичным представляется не описанное ранее получение порошков бронзы методом контактного вытеснения (КВ) Sn(II) медью из растворов в соответствии с уравнением реакции:



Ранее этот процесс был изучен на массивных образцах с медными покрытиями [2, 3]. Сдвиг электродного потенциала  $\text{Cu}^+/\text{Cu}$ , необходимый для протекания реакции, был обеспечен за счет связывания ионов меди в прочное комплексное соединение с тиомочевинной. В данной работе этот процесс использован для получения порошков сплава Cu–Sn.

Цель исследования заключалась в разработке метода получения УДП Cu–Sn методом КВ, изучении кинетики окислительно-восстановительных реакций и установлении факторов, определяющих соотношение металлов в сплаве, его фазовый состав и микроструктуру.

КВ Sn(II) проводили из раствора, содержащего порошок меди,  $\text{SnCl}_2$ , тиомочевину  $\text{SC}(\text{NH}_2)_2$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  смесь серной и соляной кислот при  $60^\circ\text{C}$  и перемешивании, согласно рекомендациям [2, 3].

Содержание олова и меди в порошках определяли методом энергодисперсионного рентгеновского анализа (EDX), морфологию порошков на разных стадиях процесса КВ изучали методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), фазовый состав порошков определяли методом рентгенофазового анализа (РФА). Содержание ионов Sn(II) и Cu(I) в растворах на разных стадиях КВ определяли методом рентгенофлуоресцентного анализа.

Установлено, что медный порошок при погружении в раствор КВ быстро меняет окраску с красной на серебристую, что свидетельствует об осаждении олова. Данные EDX анализа порошков при разной длительности процесса КВ свидетельствуют о наличии в них меди и олова. Содержание олова в порошках быстро растет примерно до 30 ат. % в течение 10 мин. нахождения в растворе, после чего доля олова хотя и

возрастает, но с меньшей скоростью.

Анализ растворов КВ свидетельствует о растворении меди более эффективным, чем соответствует уравнению реакции. Показано, что растворение меди протекает не только по реакции КВ, но и за счет окисления меди ионами водорода при условии связывания Cu(I) в тиомочевинные и хлоридные комплексы. Определено, что в результате накопления ионов Cu(I) в растворе становится возможным частичное восстановление меди (I) наряду с восстановлением Sn(II). Соотношение олова и меди в полученных порошках варьируется в пределах 20–97 ат. % и зависит от длительности осаждения и соотношения химических количеств  $n(\text{Cu}) : n(\text{Sn}^{2+})$ , определяемых массой порошка меди и объемом раствора КВ.

По данным РФА получаемые методом КВ порошки содержат кристаллические фазы олова, меди и интерметаллида  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$ , соотношение которых меняется по мере протекания КВ. Появление интерметаллида непосредственно в процессе КВ можно объяснить, протеканием низкотемпературной диффузии меди и олова в твердой фазе, а также наличием динамического равновесия процессов окисления и восстановления в системе Cu/Cu(I) – Sn/Sn(II).

По данным СЭМ исследования исходный порошок меди состоит из частиц размером 1–3 мкм, объединенных в дендритообразные агломераты протяженностью до 5–20 мкм. В процессе КВ происходит распад агломератов на более мелкие составляющие; на их поверхности зерен появляются наночастицы размером до 100 нм. На более поздних стадиях (40 мин КВ и более) происходит срастание зерен с образованием частиц порошка со средними размерами 3 мкм, имеющими на своей поверхности островки роста размером до 200 нм.

Полученные методом КВ порошки бронзы могут быть спрессованы в таблетки, спекаются, смешиваются с флюсами, начинают плавиться при температуре около  $230^\circ\text{C}$ . По этим свойствам эти порошки не уступают своим аналогам – продуктам порошковой металлургии.

### Список литературы

1. Набойченко С.С. Порошки цветных металлов. – М.: Металлургия, 1997. – 542с.
2. Корнев Р., Велиева Ю. // Печатные платы, 2008. – №6. – С.33–35.
3. Телеш Е.С., Воробьева Т.Н. // Вестник БГУ, 2007. – Серия 2. – №1. – С.15–21.

## ИСПОЛЬЗОВАНИЕ НЕТРАДИЦИОННОГО СЫРЬЯ В ПРОИЗВОДСТВЕ СИЛИКАТНОГО КИРПИЧА

К.М. Гаппарова

Научные руководители – д.т.н., профессор Т.М. Худякова; д.т.н., профессор В.Д. Барбанягрэ

Южно-Казахстанский государственный университет им. М.Ауэзова  
160012, Казахстан, г. Шымкент, пр. Тауке-хана 5, k.gapparova@gmail.com

Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова  
308012, г. Белгород, ул. Костюкова 46

Приоритетным направлением улучшения качества жизни является жилищное строительство, и, в частности возведение индивидуального жилья. За последние годы общий ввод жилья вырос в 1,4 раза, ввод индивидуального жилья – в 2 раза. В связи с этим стоит острая потребность в качественных и недорогих мелкоштучных материалах [1]. Силикатный кирпич в настоящее время по востребованности занимает третье место среди мелкоштучных стеновых материалов [2–4].

Производство силикатного кирпича во всем мире базируется на традиционной технологии. Основным сырьем для получения служат кальциевая воздушная известь, кварцевый песок и вода. Но все больше исследователей модифицируют силикатный кирпич, заменяя кальциевую известь на природные и техногенные материалы.

В работе проводились исследования фазового состава полученных материалов с целью выявления взаимосвязи между прочностными показателями изделий и способами прессования, возможности прогнозирования свойств изделий, изучения процессов, происходящих при производстве силикатного кирпича.

Нами предложена замена извести на каустический доломит, полученный обжигом доломита при 780–820 °С, представленный в основном MgO, CaCO<sub>3</sub> и незначительным количеством (2–3%) CaO и синтетический волластонит.

При оценке влияния способа формования учитывали следующие факторы: структуру дисперсного вещества; степень сближения дисперсных частиц; силу взаимодействия в зоне контакта.

В таблице 1 представлены составы силикатной массы и выбранные способы прессования.

Прочностные характеристики предложенных составов силикатного кирпича на основе кварцевого песка с использованием каустического доломита и синтетического волластонита представлены в таблице 2.

Анализируя полученные данные, можно сделать вывод, что прессование в три ступени значительно повышает показатель прочности при сжатии пропорционально введению количества синтетического волластонита.

После испытания образцов на прочность при сжатии были проведены РЭМ и РФА. При изучении сколов, установлено, что продукты ги-

**Таблица 1.** Состав предлагаемого состава силикатного кирпича

№ состава	Состав силикатного кирпича, %			Затворитель р-р MgCl <sub>2</sub> , %	Способ прессования
	МВ	СВ	КП		
1	15	10	75	7	одноступенчатое
					трехступенчатое
2	10	15	75		одноступенчатое
					трехступенчатое
3	5	20	75		одноступенчатое

Примечание: МВ – магниевое вяжущее, СВ – синтетический волластонит, КП – кварцевый песок.

**Таблица 2.** Прочность при сжатии образцов после автоклавирования

№ состава	Состав силикатного кирпича, %			Прочность при сжатии после автоклавирования, МПа	
	МВ	СВ	КП	одноступенчатое прессование	трехступенчатое прессование
1	15	10	75	9,7	19,4
2	10	15	75	14,6	21,0
3	5	20	75	24,3	35,6

дратации силикатного кирпича на основе магнезиального вяжущего равномерно распределяются по всей структуре, признаки химического срастания между продуктами гидратации и наполнителем отсутствуют. На основании этого можно сделать заключение, что прочность сцепления продуктов гидратации обеспечивается только механическим сцеплением и высокой адгезией оксигидрохлоридов магния к кварцевому песку, синтетическому волластониту и  $\text{CaCO}_3$ .

Продукты гидратации распределяются по поверхности и внутри зерен, границы контакта хорошо различимы. Результаты РЭМ показали, что отрыв происходит по зоне контакта продуктов гидратации [5].

Результаты РФА проб состава №3, полученных одноступенчатым и трехступенчатым

прессованием отличаются интенсивностью дифракционных максимумов кварца. Меньшая интенсивность кварца при трехступенчатом прессовании свидетельствует об его большем химическом взаимодействии с образованием дополнительного количества низкоосновных гидросиликатов кальция. Очевидно, что трехступенчатое формование обеспечивает более полное прохождение физико-химических реакций и способствует более полному сцеплению компонентов смеси.

Таким образом установлено, что введение в силикатную массу магнезиального вяжущего и синтетического волластонита позволяет оптимизировать структуру новообразований, что положительно сказывается на прочности полученных изделий.

### Список литературы

1. Алфимова Н.И., Шаповалов Н.Н. // *Фундаментальные исследования*, 2013.– №6.– С.525–529.
2. Бажитов С.В. // *Строительные материалы*, 2008.– №11.– С.4–9.
3. Понамарев И.Г. // *Строительные материалы*, 2009.– №9.– С.4–11.
4. Семенов А.А. // *Строительные материалы*, 2010.– №9.– С.4–5.
5. Носов А.В., Черных Т.Н., Крамар Л.Я. // *Техника и технология силикатов*, 2014.– Т.21.– №2.– С.2–7.

## РАДИАЦИОННО-ЗАЩИТНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ МАГНЕЗИАЛЬНОГО ВЯЖУЩЕГО

К.М. Гаппарова, Л.Ш. Атанбаева

Научные руководители – д.т.н., профессор Т.М. Худякова;  
д.т.н., профессор В.Д. Барбанягрэ; к.т.н., доцент С.В. Эрдман

*Южно-Казахстанский государственный университет им. М. Ауэзова*  
160012, Казахстан, г. Шымкент, пр. Тауке-хана 5, k.gapparova@gmail.com

*Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова*  
308012, г. Белгород, ул. Костюкова 46

*Национальный исследовательский Томский политехнический университет*  
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30

Задача обеспечения радиационной безопасности на объектах атомной энергетики требует разработки новых эффективных материалов. В стационарных ядерных реакторах предусмотрены два вида защиты. Внутренняя часть, близко расположенная к реактору и воспринимающая потоки ядерных излучений, изготавливается из свинца, графита, стали и других специальных материалов. Наружная часть ограждения служит для биологической защиты и сооружается обычно из бетона и железобетона [1]. Бетон применяется на тяжелых природных и искусственных заполнителях, содержащих элементы с большей

атомной массой. Это баритовые, железорудные, чугунные и другие заполнители. Кроме того, для ослабления нейтронного излучения, сопутствующего гамма-излучению, бетон должен содержать хороший поглотитель нейтронов – химически связанную воду [2].

В качестве основного вяжущего для защитных бетонов используют портландцемент, марку которого выбирают из условия обеспечения заданной прочности материала. Другие виды минеральных вяжущих применяют после проведения технико-экономического обоснования и при обеспечении требуемых свойств бетонов [3].

Эффективно применение магнезиального вяжущего, называемого цементом Сореля. Получают его путем затворения порошка каустического магнезита или доломита раствором хлорида или сульфата магния. При этом могут образовываться комплексные соли  $3\text{MgO} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$  и  $5\text{MgO} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 13\text{H}_2\text{O}$ . При использовании в качестве затворителя раствора серноокислого магния получается также полигидратная комплексная соль  $4\text{MgSO}_4 \cdot 3\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$ . Преимущество этого вяжущего заключается в том, что оно позволяет получить цементный камень, в котором содержание воды в 2 раза больше, чем в портландцементом камне. Данные, приведенные в таблице 1 подтверждают это высказывание [4, 5].

**Таблица 1.** Количество воды, химически связанное цементом

Вид цемента	Количество связанной воды, % от массы цемента, в течение	
	1 мес.	2 мес.
Портландцемент	15	20
Шлакопортландцемент	15	20
Глиноземистый	25	30
Гипсоглиноземистый	28	32
Магнезиальный	35	40

**Таблица 2.** Результаты измерений определения линейного коэффициента ослабления

№ образца	Толщина образца, см	МАЭД (источника) мкЗв • ч <sup>-1</sup>	МАЭД (после защиты) мкЗв • ч <sup>-1</sup>	Линейный коэффициент ослабления, $\mu$ , см <sup>-1</sup>
1	0,4	2,87	2,10	0,781
2	0,4	2,87	2,20	0,664
3	0,4	2,87	2,36	0,489

В данной работе предложены составы неорганических радиационно-защитных композиций, включающие: вяжущее – каустический доломит, тяжелый наполнитель – серноокислый барий, синтетический волластонит и затворитель – водный раствор бишофита плотностью 1,23 г/см<sup>3</sup>.

Для определения радиационно-защитных свойств были изготовлены образцы-диски диаметром 5,0 см, толщиной 0,4 см.

### Список литературы

1. Салей А.А., Сигунов А.А., Пескова Н.П. // *Вопросы химии и химической технологии*, 2009. – №5. – С.137–139.
2. Дубровский В.Б., Аблевич З. *Строительные материалы и конструкции защиты от ионизирующих излучений*. – М.: Стройиздат, 1983. – 240с.
3. Королев Е.В. *Методики и алгоритм синтеза радиационно-защитных материалов нового поколения*. – Пенза: ПГУАС, 2009. – 130с.
4. Худякова Т.М., Вернер В.Ф., Барбанягрэ В.Д. *Предварительный патент №11191*. Бюл. №2.

Экспериментальная оценка линейного коэффициента ослабления проводилась в центре «Радиационного мониторинга» (БГТУ им. В.Г. Шухова). Средством измерения служил дозиметр-радиометр ДКС-96-05-01. Источник излучения <sup>226</sup>Ra (энергия гамма-квантов 0,188 МэВ). В табл. 2 представлены результаты измерений.

Повышение защитных свойств объясняется присутствием в композиции серноокислого бария, увеличением содержания химически связанной воды в продуктах гидратации каустического доломита, а углекислый кальций, не разложившийся после обжига доломита, повышает плотность твердеющей массы.

Такие материалы могут использоваться для проведения аварийных работ на объектах атом-

ной энергетики, возведения ограждающих конструкций бункеров и хранилищ радиоактивных отходов, а также для заделки стыков и трещин в строительных конструкциях, оштукатуривание поверхности стен и потолков рентгеновских кабинетов и кабинетов радиационной терапии, лаборатории радиационной дефектоскопии и других помещений, в которых эксплуатируются источники ионизирующих излучений [6].

Опубл. 15.02.2002.

С.49–55.

5. Рыжов А.С., Поцелуева Л.Н. // Инженерно-строительный журнал, 2010.– №2.–

6. Очкина Н.А. Дисс. ... канд. техн. наук.– Пенза, 2002.– 208с.

## ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ И ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СЛОЖНООКСИДНЫХ ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

Е.В. Глазунова, Б.С. Половинкин

Научный руководитель – к.ф-м.н., в.н.с. И.А. Вербенко

Южный федеральный университет Научно-исследовательский институт физики  
344090, Россия, г. Ростов-на-Дону, пр. Стачки 194, polo-sb@yandex.ru

В настоящее время увеличился интерес к материалам, обладающим повышенной чувствительностью к внешнему воздействию, расширяются перспективы их практического применения в области электротехники. Однако, зачастую широкому использованию таких материалов, препятствует их термодинамическая нестабильность, оказывающая существенное влияние на свойства получаемых керамик. Одним из методов, позволяющих направленно формировать структуру, микроструктуру и свойства получаемых объектов, является механоактивация. Цель настоящей работы – разработать методику, позволяющую за счет механоактивационного воздействия управлять процессами фазообразования и формирования микроструктуры, обеспечивая направленную реализацию необходимых электрофизических параметров сегнетопьезоэлектриков и сегнетомангнетиков.

В качестве объектов рассматривались как классические сегнетопьезоэлектрические ма-

териалы, на примере наиболее востребованного промышленностью – ЦТС-19, так и относительно малоизученные твердые растворы – на примере сочетающих сегнетоэлектрическое и магнитное упорядочение керамик системы  $(1-x)\text{BiFeO}_3-x\text{PbTiO}_3$ , где  $x=(0,25-0,35)$ ,  $\Delta x=0,01$ .

Все образцы получены двухстадийным твердофазным синтезом:  $(1-x)\text{BiFeO}_3-x\text{PbTiO}_3$ :  $T_1=800^\circ\text{C}$ ,  $\tau=8$  ч.,  $T_2=820^\circ\text{C}$ ,  $\tau=10$  ч.; ЦТС-19:  $T_1=950^\circ\text{C}$ ,  $T_2=970^\circ\text{C}$ ,  $\tau=5$  ч.; с последующим спеканием:  $(1-x)\text{BiFeO}_3-x\text{PbTiO}_3 - T_{\text{сп}}=1000^\circ\text{C}$ ,  $\tau=2$  ч.; ЦТС-19 –  $T_{\text{сп}}=1260^\circ\text{C}$ ,  $\tau=1,5$  ч. Механоактивацию синтезированных продуктов осуществляли в шаровой планетарной мельнице АГО-2, время активации составило: 10, 15 и 20 мин.

Фазовый состав и полноту синтеза проверяли при помощи рентгенофазового анализа. Рентгенографические исследования проводили методом порошковой дифракции на дифрактометре ДРОН 3 (схема фокусировки по Брэггу-Брента-

Таблица 1.

$T_{\text{сп}}, ^\circ\text{C}; 1,5$ ч.	$\rho_{\text{экс}}$	ЦТС-19			
		Без активации	С активацией		
			10 мин.	15 мин.	20 мин.
1220	5,55				
1260	6,36	7,48	7,46	7,46	
1280	6,06			7,35	
1300			7,07	7,26	
1340	6,49				
1390	6,81				

Таблица 2.

время активации, мин. ( $T_{\text{сп}}=1260^\circ\text{C}$ )	ЦТС-19		
	$\rho_{\text{экс}}, \text{г/см}^3$	$\rho_{\text{рент}}$	$\rho_{\text{отн}}, \%$
0	6,36	7,86	80,84
20	7,46	8,04	92,78

но) с использованием  $Co_{K_{\infty}}$  – излучения.

В таблицах 1–2 проиллюстрировано влияние механоактивации на результаты спекания керамик ЦТС-19. Хорошо видно, что использование активационных методов позволяет достичь необходимой плотности керамик, а значит и реализовать потенциально высокие пьезоэлектрические отклики. Аналогичные результаты были получены и для ТР системы  $(1-x)BiFeO_3-xPbTiO_3$ .

Анализ гранулометрического состава керамик и предварительные исследования электрофизических характеристик позволили установить следующее:

1. Размер частиц синтезированного без использования механоактивации ЦТС-19 изменяется в широких пределах, что ухудшает воспроизводимость свойств, например, значения диэлектрической проницаемости колеблются в

интервале (600÷1600). Применение механоактивирования ( $\tau=20$  мин.) происходит формирование монозёренной структуры, что приводит к улучшению эксплуатационных параметров материала ЦТС-19.

2. Формирование структуры, микроструктуры, магнитных и электрических свойств ТР  $(1-x)BiFeO_3-xPbTiO_3$  будет детально обсуждаться в докладе.

Работа выполнена на оборудовании Центра коллективного пользования «Электромагнитные, электромеханические и тепловые свойства твердых тел» НИИ физики Южного федерального университета.

Работа выполнена при финансовой поддержке МОН РФ: базовая и проектная части гос. задания (тема № 1927, Задание № 3.1246.2014/К, проект № 213.01-2014/012-ВГ).

## КЕРАМИЧЕСКИЕ ПРОПАНТЫ НА ОСНОВЕ ПРИРОДНОГО И ТЕХНОГЕННОГО ВЫСОКОГЛИНОЗЕМИСТОГО СЫРЬЯ

Л.П. Говорова, М.А. Бурыхина, А.А. Заика

Научный руководитель – д.т.н., профессор Т.В. Вакалова

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,  
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, lgovorovatru@yandex.ru

Применение в современной нефтегазодобывающей отрасли способа гидроразрыва пласта вызывает необходимость создания наукоемких энергоэффективных технологий получения новых керамических материалов с заданным комплексом функциональных свойств, к которым относятся керамические пропанты.

Основные требования к функциональным свойствам керамических пропантов обусловлены условиями их эксплуатации, исходя из которых они должны обладать высокой прочностью, химической стойкостью и невысокой насыпной плотностью в гранулированном состоянии.

Современные керамические пропанты от-

ественного производства подразделяются на два типа – алюмосиликатные (на основе бокситов, огнеупорных, каолинов и их смесей) и магнезиально-силикатные (на основе серпентинитов, оливинитов и их природных смесей – дунитов).

Целью данной работы явилось исследование химико-минералогического состава и поведения при нагревании высокожелезистого боксита (природного сырьевого материала) и пыли электрофильтров глиноземного производства (техногенного сырья).

При изучении физико-химических особенностей и технологических свойств сырьевых ма-

**Таблица 1.** Химический состав исходных материалов

Содержание компонентов, масс. %								
SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	CaO	MgO	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	$\Delta m_{\text{прк}}$
боксит								
7,6	47,8	17,3	3,5	1,14	< 0,1	0,03	0,03	22,50
9,7	61,50	22,11	5,20	1,40	0,01	0,04	0,04	–
глиноземистая пыль								
0,06	40,9	0,06	–	–	–	–	0,76	58,20
0,14	97,84	0,14	–	–	–	–	1,82	–

териалов, масс и готовых изделий, а также процессов фазообразования в исследуемых объектах при нагревании применялись физико-химические методы исследования: химический анализ, рентгеновский анализ (ДРОН-3М), комплексный термический анализ (термоанализатор фирмы «Шимадзу» и дифференциально-сканирующий калориметр) и др.

Проведенные исследования особенностей химического состава бокситовой породы (таблица 1) показали, что она представляет собой высокоосновное сырье (содержание  $Al_2O_3$  в прокаленном состоянии более 60 мас. %) с высоким содер-

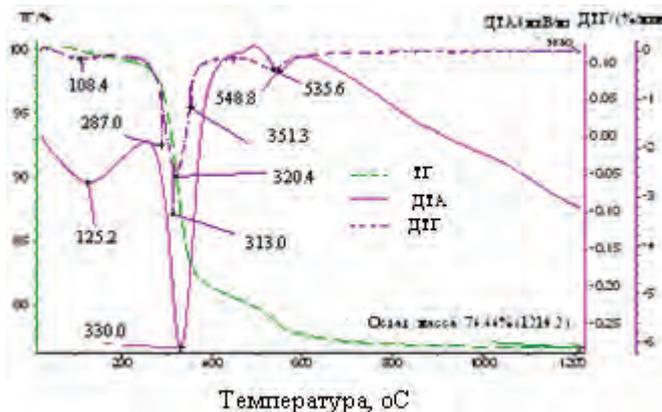


Рис. 1. Кривые термического анализа высокожелезистого боксита

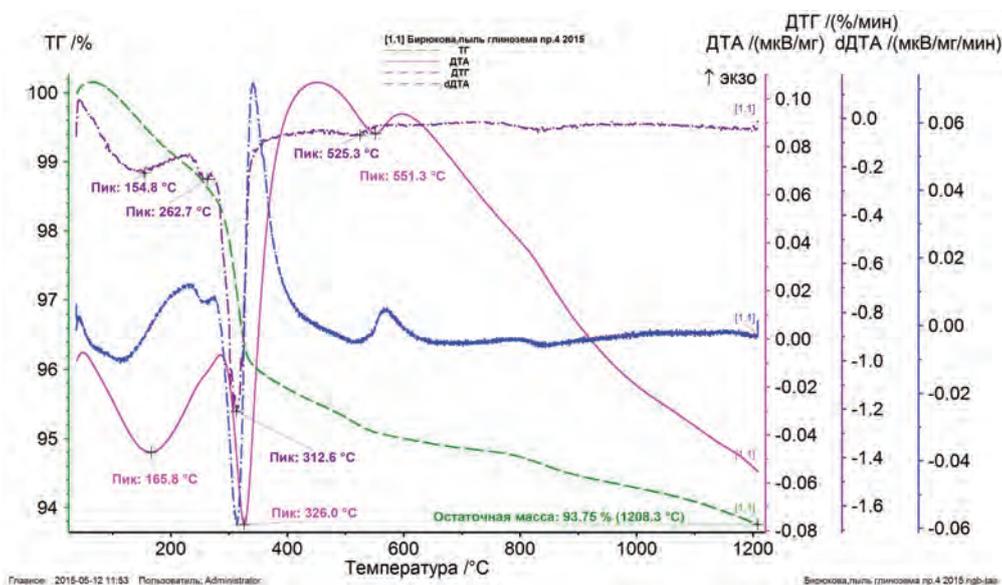


Рис. 2. Кривые термического анализа глиноземистой пыли

жанием красящих оксидов  $Fe_2O_3 + TiO_2$  (более 25%).

Высокие значения потерь массы при нагревании (до 58%) в химическом составе глиноземистой пыли свидетельствуют о необходимости их обязательной предварительной термообработки в случае использования в керамических технологиях.

По минералогическому составу, оцененному рентгеновским и термическим анализами, боксит представлен основными минералами в форме гиббсита ( $Al(OH)_3$ ) и каолинита

$Al_4Si_4O_{10}(OH)_8$  (рис. 1) с примесями значительном количестве железистых минералов в виде гематита ( $Fe_2O_3$ ), гетита и гидрогетита.

Пыль электрофильтров представлена тонкодисперсным порошком гидроксида алюминия в форме бемита и гидраргиллита (гиббсита), о чем свидетельствуют эндотермические эффекты с максимальным развитием при 166 °C, 326 °C, 551 °C (рис. 2).

Таким образом, проведенные исследования свидетельствуют о перспективности использования данного высокоглиноземистого сырья в технологии алюмосиликатных пропантов.

# ВЛИЯНИЕ ЭВОЛЮЦИИ ФАЗОВЫХ СОСТОЯНИЙ И ЗАРОДЫШЕОБРАЗОВАНИЯ НА ГЛУБИНУ ДИСПЕРСИИ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ПРОНИЦАЕМОСТИ В СИСТЕМЕ $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$

П.Г. Гринь<sup>1</sup>, Ю.И. Юрасов<sup>2</sup>

Научный руководитель – к.ф.м.н., в.н.с. И.А. Вербенко

<sup>1</sup>Научно-исследовательский институт физики Южного федерального университета  
Россия, г. Ростов-на-Дону, пр. Стачки 194

<sup>2</sup>Южный научный центр РАН  
Россия, г. Ростов-на-Дону, пр. Чехова 41, grin.pavel@inbox.ru

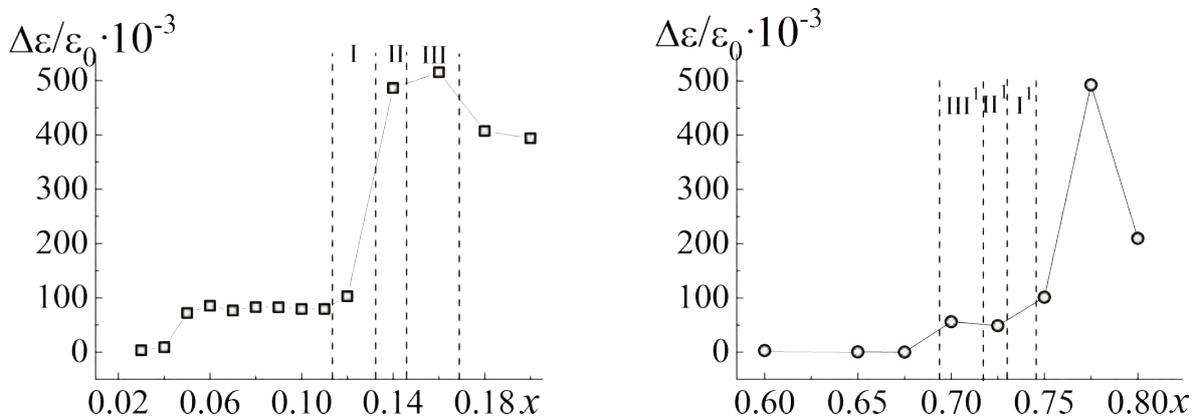
Фазовая диаграмма системы  $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$  при комнатной температуре содержит два фазовых перехода (ФП) с изменением симметрии: из орторомбической (O) фазы в ромбоэдрическую (Rh) в интервале  $0,04 < x < 0,07$  и из Rh фазы в тетрагональную (T) в интервале  $0,45 < x < 0,49$ . Детальное исследование твердых растворов (ТР), этой системы показало, что при ФП между фазами, в которых направление смещения  $\text{Pb}^{2+}$  практически совпадает (O → Rh, направление [110]), кластеры новой фазы образуются вблизи ФП на расстоянии ~2–3 мол.%. В том случае, когда направление смещение свинца в разных фазах отличается (Rh → T, направление [110] → направление [001]), кластеры новой фазы образуются уже за 20–30 мол.% от ФП. В результате, практически во всем концентрационном интервале структура ТР насыщена межфазными границами (МГ), что приводит к дисперсии диэлектрической проницаемости,  $\epsilon/\epsilon_0$  при комнатной температуре. Глубина дисперсии  $\Delta\epsilon/\epsilon_0$  ( $\epsilon/\epsilon_0 = \epsilon/\epsilon_{0,25\text{Hz}} - \epsilon/\epsilon_{0,1\text{MHz}}$ ) с ростом  $x$  изменяется немонотонно, так как зависит от количества и протяженности МГ. Представляло интерес выяснить, что является преобладающим фактором,

влияющим на  $\Delta\epsilon/\epsilon_0$ , количество МГ или их размер.

Кристаллическая структура образцов изучена методом порошковой рентгеновской дифракции на дифрактометре ДРОН-3 (CoK $\alpha$  – излучение). Высокотемпературные диэлектрические спектры ((25–700)°C, 25–10<sup>6</sup> Гц) изучали на неполяризованных образцах ТР при помощи специального стенда, сконструированного в НИИ физики ЮФУ с использованием измерителя иммитанса E7-20 [1].

Концентрационные интервалы, в которых происходит зарождение кластеров новой фазы, их развитие, разрыв с матричной структурой и увеличение размеров, установлены авторами данной работы. На рис. показаны зависимости  $\Delta\epsilon/\epsilon_0(x)$  при комнатной температуре в Rh и T фазах исследуемой системы.

Максимумы на кривых  $\Delta\epsilon/\epsilon_0(x)$  соответствуют значениям  $x$ , при которых заканчивается процесс отрыва кластеров новой фазы от матрицы. Дальше начинается процесс слияния кластеров, то есть увеличение протяженности МГ, сопровождающийся, как видно на рисунке, уменьшением  $\Delta\epsilon/\epsilon_0$ . Таким образом, можно сде-



**Рис. 1.** Зависимости  $\Delta\epsilon/\epsilon_0(x)$  при комнатной температуре в Rh (слева) и T (справа) фазах системы  $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ . I, II – области зарождения и рост кластеров T и Rh фаз, соответственно, III, III – начало отрыва кластеров при достижении ими критического размера, III, III – завершение процесса отрыва кластеров от матрицы

лать заключение о том, что глубина дисперсии  $\epsilon/\epsilon_0$  зависит главным образом от количества МГ, а не от их протяженности. Максимум  $\Delta\epsilon/\epsilon_0(x)$  при  $x=0,775-0,80$  обусловлен саморазрушением керамики.

Выражаем благодарность н.с. Л.А. Шилкиной за помощь в проведении рентгенографического эксперимента и обсуждение результатов.

### Список литературы

1. Юрасов Ю.И. Автоматический измерительный стенд электрофизических параметров сегнетопьезоматериалов в широком интервале температур и частот. // Патент на

Работа выполнена на оборудовании Центра коллективного пользования «Электромагнитные, электромеханические и тепловые свойства твердых тел» НИИ физики ЮФУ, при финансовой поддержке МОН РФ: базовая и проектная части гос. задания (тема №1927, Задание №3.1246.2014/К, проект №213.01-2014/012-ВГ).

полезную модель. Регистрационный номер 66552 от 10.09.2007. Решение о выдаче патента от 21.05.2007. По заявке 2007102548 от 23.01.2007 (приоритет).

## СИНТЕЗ МОДИФИЦИРОВАННОГО ИОНАМИ МЕДИ ОКСИГИДРОКСИДА АЛЮМИНИЯ

Е.Н. Грязнова, С.О. Магомадова  
 Научный руководитель – к.ф.-м.н., доцент Л.Н. Шиян

Национальный исследовательский Томский политехнический университет  
 634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, valishevskaya\_s@mail.ru

Современная наука стремительно изучает наноструктурные материалы, интегрируя их в различные области применения. Однако наиболее перспективными материалами являются многокомпонентные системы, что связано с их мультифункциональностью. Такие системы можно получать путем модифицирования объема или поверхности уже существующих материалов. Оксигидроксид алюминия является одним из перспективных материалов, который активно исследуется и применяется в таких областях как водоподготовка, эндопротезирование, электроника, медицина. Вместе с тем поиск новых возможностей применения этого материала следует считать перспективной задачей, и одним из способов ее решения является разработка процесса модифицирования. В связи с этим можно сформулировать цель работы, которая заключается в исследовании возможности модифицирования оксигидроксида алюминия ионами меди и в изу-

чении свойств полученного материала.

Процесс модифицирования заключается в совмещении стадии получения и модифицирования. В качестве модификатора использовали медь. В раствор сульфата меди с концентрацией от 0 до 20,4 мас. % помещали навеску нанопорошка алюминия 0,08 г, объем раствора составлял 200 мл. Полученную суспензию диспергировали в ультразвуковой ванне в течении 5 мин, затем помещали в термостат при 60 °С на 6 ч. для протекания синтеза [1]. По истечению данного времени суспензию разделяли на фильтре. Осадок сушили в сушильном шкафу при 105 °С до постоянной массы.

Концентрация ионов меди в растворе и в составе модифицированных образцов определялась по ГОСТ 4388-72. Содержание металлического алюминия определяли волюмометрический метод. Фазовый состав полученных образцов анализировали при помощи рентге-

**Таблица 1.** Фазовый состав образцов

№ образца	Концентрация меди в образце, мас. %	Фазовый состав, %
1	0	Al(OH) <sub>3</sub> – 8,7; AlOOH – 91,3
2	0,4	Al – 4%, Al(OH) <sub>3</sub> – 26,1; AlOOH – 69,9
3	3,7	Al – 55,4; AlOOH – 43,6; Cu – 1,0
4	12,3	Al – 98,4; Cu – 1,6
5	20,4	Al – 95,9; Cu – 4,1

новского дифрактометра MiniFlex 600 (Япония, Rigaku). Площадь удельной поверхности измеряли методом тепловой десорбции азота при помощи прибора Сорботметр М (Россия).

Согласно методике, описанной выше, были подготовлены образцы с содержанием меди от 0,4 до 20,4 мас. % (табл. 1).

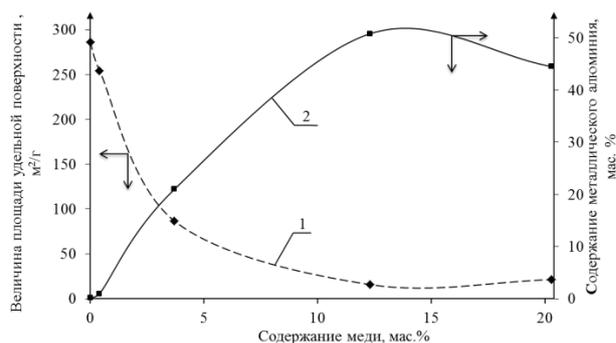
С увеличением содержания меди в образцах от 0,4 до 20,4 мас. % величина площади удельной поверхности уменьшается от 254,52 м<sup>2</sup>/г до 21,31 м<sup>2</sup>/г, однако содержание металлического алюминия увеличивается от 0,2 до 44,5 мас. % (рис. 1).

Это обусловлено тем, что присутствие ионов меди в растворе (свыше 12 мас. %) блокирует активные центры роста бемитной структуры. Происходит ограничение реакции взаимодействия  $AlO^+$  и  $OH^-$ . Согласно рентгенофазовому анализу (табл. 1) в образцах зафиксированы фазы кристаллического  $Al(OH)_3$ , аморфного  $AlOON$ , а также фазы металлического Al и Si. Все синтезируемые образцы характеризуются большим содержанием аморфной фазы.

Рентгенограммы образцов с концентрацией

### Список литературы

1. Грязнова Е.Н., Шиян Л.Н., Яворовский Н.А., Коробочкин В.В. Влияние процесса модифицирования на свойства нановолокон оксидно-



**Рис. 1.** Зависимости площади удельной поверхности и содержание металлического алюминия в образцах от концентрации меди

меди 12,3 мас. % и 20 мас. % имеют схожий фазовый состав. Такая схожесть в фазовом составе связана с большим содержанием ионов меди в растворе, которые сорбируются на оксидной пленке нанопорошка алюминия, тем самым блокируя рост бемитной структуры. Таким образом, концентрация ионов меди влияет как на свойства, так и на механизм формирования оксидно-

гидроксида алюминия.

Работа выполнена по теме 7.1504.2015.

гидроксида алюминия // Журнал прикладной химии, 2013.— Т.86.— Вып.3.— С.389–395.

## ИССЛЕДОВАНИЯ ВЛИЯНИЯ СУПЕРПЛАСТИФИКАТОРОВ НА ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ГЛИНИСТОГО СЫРЬЯ

Т.Д. Джиеналыев

Научный руководитель – к.т.н., доцент А.Е. Абакумов

Национальный исследовательский Томский политехнический университет  
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, tolebi992@gmail.com

Состояние отечественной базы керамического сырья характеризуется истощением запасов качественного глинистого сырья, что обуславливает вынужденное применение низкокондиционных глин и суглинков при производстве стеновых керамических материалов. Для улучшения технологических свойств глиномасс практикуется использование корректирующих добавок, в том числе и суперпластификаторов, которые предназначены для улучшения показателей качества выпускаемой продукции.

Механизм воздействия добавок суперпластификаторов на свойства системы глина-вода может быть объяснен водоредуцирующим эф-

фектом. При этом общая влага системы делится на капиллярно-подвижную и капиллярно-неподвижную. Условной границей между этими категориями влаги является максимальная молекулярная влажность  $W_{MMB}$  или наименьшая капиллярная влажность  $W_{HKB}$ , при которой молекулы связанной воды удерживаются молекулярным силовым полем частиц, а часть воды удерживается микрокапиллярами в поровом пространстве максимально уплотненного влажного материала [1].

Молекулы ПАВ содержащиеся в добавке, адсорбируются активными группами на поверхности глинистых частиц и вытесняют молекулы

**Таблица 1.** Влияния дозировки и времени воздействия добавки суперпластификатора на свойства глиномассы

Добавка суперпластификатора	0		24		72		168	
	W <sub>НКВ</sub>	П						
0	12,4	9,9	12,4	9,9	12,4	9,9	12,4	9,9
0,1	12,2	10,0	11,9	11,6	11,8	11,7	11,9	10,7
0,25	12,2	10,0	11,6	12	11,4	12,6	11,8	11,8
0,5	12,1	10,0	10,5	15,4	10,4	15,3	11,7	13,9
0,75	12,1	10,2	10,4	15,5	9,7	15,4	10,4	14,1
1	12,0	10,2	11,0	14,1	10,5	14,3	10,8	13,2

связанной воды с поверхности вещества, а также препятствуют образованию прочной пленки из молекул иммобилизированной воды [2]. При этом часть капиллярно-неподвижной воды переходит в капиллярно-подвижную форму, и обеспечивают снижение жесткости массы при пониженном влагосодержании.

Целью представленной работы является изучение влияния на свойства глиномассы добавок суперпластификатора PVR-11S, который представляет собой поверхностно-активное вещество анионного типа, получаемое нейтрализацией акрилатных соединений, конденсированных лигносульфонатов. Следует отметить, что до сих пор нет объективной методики по оценке эффективности использования водоредуцирующих добавок суперпластификаторов в технологии строительной керамики.

В качестве объекта лабораторного исследования взяты образцы суглинков Черепановского месторождения. Были приготовлены составы с

содержанием добавки суперпластификатора в количестве 0,1%, 0,25%, 0,5%, 0,75% и 1% от массы сухого вещества, а также контрольный образец без добавки.

Предложена методика по оценке водоредуцирующего эффекта по критерию изменения наименьшей капиллярной влажности W<sub>НКВ</sub> и числа пластичности П, в зависимости от дозировки добавки и времени вылеживания в течение 0, 24, 72 и 168 часов. Определение пластичности глин производилось по косвенным признакам. Верхний предел влажности оценивался с помощью балансира конуса, нижний предел – максимальной молекулярной влагоёмкости [3]. Результаты приведены в таблице.

Вывод: изучая изменение показателей НКВ и числа пластичности полученных опытным путем, можно определить численные значения водоредуцирующего эффекта в зависимости от количества добавки и времени её воздействия на глиномассу.

### Список литературы

1. Лотов В.А. // *Строительные материалы*, 2010. – №3. – С.81–85.
2. Маркова С.В., Клевакин В.А., Турлова О.В., Клевакина Е.В. // *Строительные материалы*, 2012. – С.90–93.
3. Лотов В.А. *Технология материалов на основе силикатных дисперсных систем.* – Томск: Изд-во ТПУ, 2006. – 202с.

## ПОЛУЧЕНИЕ ВЫСОКОЭФФЕКТИВНОГО ЭМИТТЕРА ЭЛЕКТРОНОВ МЕТОДОМ САМОРАСПРОСТРАНЯЮЩЕГОСЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО СИНТЕЗА

В.В. Закусилов

Научный руководитель – старший преподаватель М.С. Кузнецов

Национальный исследовательский Томский политехнический университет  
Россия, 634045, г. Томск, пр. Ленина 30, vvakusilov@tpu.ru

Темпы развития современных технологий диктуют жёсткие требования к материалам, из которых изготавливаются установки и их со-

ставные части. Одним из направлений развития является ускорительная техника, в которой особое внимание уделяется катодным узлам и раз-

работке новых высокоэффективных эмиттеров.

Тенденции в развитии катодов для физико-энергетических установок, в основном направлены на обеспечение работы во все более агрессивных условиях эксплуатации (высокие и низкие температуры, экстремальный вакуум, воздействие различных видов облучения и другое), а также на выбор материала, обеспечивающего эффективное использование катода во время его работы [1].

Гексаборид лантана относится к перспективным соединениям, используемым в качестве катодного материала, за счёт обладания особенной кристаллической структурой, обеспечивающей наименьшую работу выхода [2].

Катоды из гексаборида лантана производят с помощью методов порошковой металлургии, однако существующие способы получения обладают существенными недостатками:

- а) отравление конечного продукта, что отрицательно сказывается на эмиссионных характеристиках из-за отсутствия необходимой чистоты полученного катодного материала;
- б) технологически сложное оборудование, огромные затраты энергии за счёт длительного проведения синтеза и отжига конечных продуктов.

эмиттера. СВС – реакция горения, распространяющаяся в автоволновом режиме с образованием твёрдых продуктов [3].

В эксперименте использовались порошки оксида лантана (99,9 мас. %), оксида титана (99,9 мас. %) и бора (99,9 мас. %) ( $\text{La}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2 + \text{B}$ ), смешанные в пропорции по стехиометрическому соотношению. Реагенты были подвержены тщательному перемешиванию в кубическом смесителе ERWEKA AR 403S в течение 30 минут. Механоактивация проводилась в шаровой планетарной мельнице типа АГО-2С. После проведения механоактивации реагенты были запрессованы методом глухого прессования в специальную цилиндрическую форму диаметром 30 мм в течение 10 минут. Процесс прессования проводился с помощью гидравлического пресса ПЛГ-12. После подготовки реагентов, спрессованные порошки помещаются в СВС-реактор, в котором реализуется самораспространяющийся высокотемпературный синтез.

После проведения синтеза образцы были подвергнуты рентгенофазовому анализу. В результате удалось обнаружить, что в полученных образцах содержится фаза гексаборида лантана, что подтверждает возможность получения высокоэффективного эмиттера электронов на основе гексаборида лантана методом СВС.



Рис. 1. Фазовый состав конечного продукта

Использование технологии самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) лишённого вышеперечисленных недостатков позволяет получить материал, удовлетворяющий требованиям высокоэффективного

Таким образом, доказана возможность получения гексаборида лантана методом СВС, в дальнейшем необходимо отработать технологию и этапы получения гексаборида лантана методом СВС.

### Список литературы

1. Исаченко Д.С. Механоактивационные процессы как способ управления синтезом бородержащих материалов на основе гексаборида лантана / Д.С. Исаченко, М.С.

Кузнецов, А.О. Семенов, С.С. Чурсин, Д.Г. Демянюк, О.Ю. Долматов // Известия высших учебных заведений. Физика, 2013.– №4–2.– С.151–154.

2. *Высокоэффективный эмиттер электронов на основе гексаборида лантана* / В.С. Кресанов, Н.П. Малахов, В.В. Морозов и др.; ред. О.П. Дунаева. – М.: Энергоатомиздат, 1987. – 152с.

3. *Мержанов, А.Г. Твердопламенное горение* / А.Г. Мержанов, А.С. Мукасьян. – М.: Торус пресс, 2007. – 336с.

## КИНЕТИКА НУКЛЕАЦИИ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ НИТРИТА КАЛИЯ: ВЛИЯНИЕ ПЕРЕГРЕВА, МАТЕРИАЛА КОНТЕЙНЕРА И МИНЕРАЛЬНЫХ ЗАТРАВК

К.Е. Зарубина<sup>1</sup>

Научные руководители – д.т.н., в.н.с Л.И. Исаенко<sup>2</sup>; д.ф.-м.н., с.н.с. Б.И. Кидяров<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Новосибирский национальный исследовательский государственный университет Россия, г. Новосибирск, ул. Пирогова 2

<sup>2</sup>Институт геологии и минералогии имени В.С. Соболева СО РАН Россия, г. Новосибирск, пр. Академика Коптюга 3

<sup>3</sup>Институт физики полупроводников имени А.В. Ржанова СО РАН Россия, г. Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева 13, Ksenia\_zarubina@mail.ru

Проведено системное статистическое исследование влияния перегрева раствора нитрита калия ( $\Delta T^+$ ) на кинетику нуклеации его кристаллов в стеклянных и в других сосудах, как в чистых растворах, так и в присутствии минеральных затравок. Показано, что в сосудах из корунда, кварцевого стекла, а также при наличии затравок минералов зарождение твердой фазы происходит при меньших переохлаждениях растворов. Наименьшее влияние на зарождение кристаллов оказывают стенки пластмассового сосуда. Переохлаждения растворов резко возрастают при увеличении перегрева до 6–7 °С, а затем в среднем остаются постоянными, изменяясь на 2–4 °С до перегрева 21 °С, и достигая максимального значения  $\Delta T_m = 78$  °С.

Исследование проведено в специальном термостате, в 20-ти стеклянных сосудах объ-

емом 2 мл, закрытых сверху 4-х кратной лупой из оргстекла при подсветке снизу рассеянным светом. Показано, что достигаемые переохлаждения растворов имеют большой разброс, а наиболее заметно величина  $\Delta T_m$  возрастает для последней кристаллизующей пробы с увеличением  $\Delta T^+$  до 6–7 °С,  $T^+ = 60$ –61 °С (рис. 1, линия 4). Здесь линии 1–3 обозначают температуру начала кристаллизации первой, средней, и предпоследней кристаллизующей пробы ( $t_c$ ), линия 5 – превращение  $KNO_2 \leftrightarrow KNO_2 \cdot 0.5H_2O$  ( $t_c = -8,9$  °С), линия 6 – фазовый переход «тригональный ( $D_{3d}$ ,  $R\bar{3}m1$ )  $\leftrightarrow$  кубический ( $Fm\bar{3}m$ )  $KNO_2$ , ( $t_c = 47$ ). Максимум  $\Delta T_m = 78$  °С для растворов  $KNO_2$  наблюдаются при  $T^+ = 66$  °С.

Выборочный контроль величины  $\Delta T_m$  для растворов  $KNO_2$  в стеклянных сосудах при  $T^+ = 57$  °С показывает ее уменьшение до  $t_c = -8 \div -9$  °С. Однако в присутствии затравочных зерен некоторых оксидных минералов кристаллизация начинается раньше при  $t_c = -4 \div +14$ . При этом зарождение происходит именно на затравке. Величины  $t_c$  составили для кристалликов александрита ( $BeAl_2O_4$ ) –  $t_c \sim 14$  °С, для кристалликов боратов LBO ( $LiB_3O_5$ ), или ВВО ( $BaB_2O_4$ ) –  $t_c \sim +11$  °С, для кристалликов кальцита ( $CaCO_3$ ) –  $t_c \sim -1 \div -4$  °С. В этих же условиях зарождение твердой фазы в растворах  $KNO_2$  наблюдается в корундовых тиглях и в сосудах из плавленого кварца при  $t_c \sim +11$  °С, в то время как в пластмассовых сосудах зарождение кристаллов не происходило и при  $t_c < -14$  °С.

Ранее зависимость переохлаждения расплавов и растворов неорганических и органических

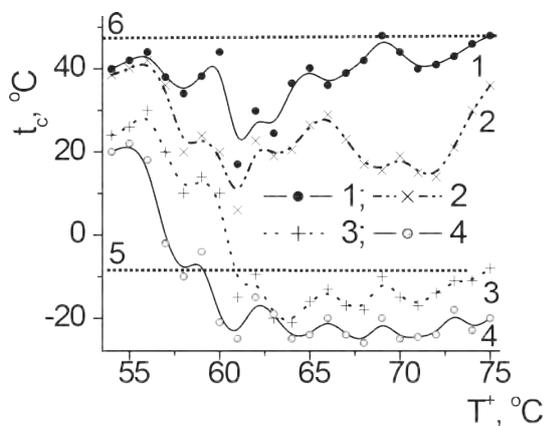


Рис. 1. Зависимость температуры ( $T_c$ ) начала кристаллизации проб растворов нитрита калия от температуры перегрева  $T^+$  ( $\tau^+ = 16$  часов, марка соли – ХЧ)

веществ от их перегрева (эффект «памяти») изучена в работах [1–3] и в других. Однако «активность» минералов при гетерогенном зарождении

солей из растворов, в том числе из природных растворов, пока фактически не изучена.

### Список литературы

1. Данилов В.И., Казарховский О.Д. // Журнал экспериментальной и теоретической физики, 1941.– Вып.11.– 346с.
2. Кидяров Б.И. // Сибирский химический журнал, 1993.– №2.– 5с.
3. Kidyarov B.I. J. Korean Crystal Growth and Crystal Technology, 2003.– Vol.13.– №2.– P.51.

## ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПОЛУЧЕНИЯ МАГНИЙСОДЕРЖАЩИХ КОМПЛЕКСНЫХ УДОБРЕНИЙ ПО BULK-BLENDING ТЕХНОЛОГИИ

В.С. Заяц

Научный руководитель – к.т.н., ст. преподаватель А.Н. Гаврилюк

Белорусский государственный технологический университет  
220006, Беларусь, г. Минск, ул. Свердлова 13а, nichka94@inbox.ru

Одной из устойчивых мировых тенденций в производстве минеральных удобрений в последнее время является увеличение объемов производства и потребления комплексных магнийсодержащих удобрений. Возрастание применения высококонцентрированных удобрений, повышение урожайности сельскохозяйственных культур и связанное с этим увеличение выноса питательных элементов, включая магний, делают задачу компенсации потерь магния все более актуальной.

Однако, несмотря на наличие промышленной базы по выпуску широкого ассортимента минеральных удобрений на ОАО «Гомельский химический завод», ОАО «Беларуськалий», ОАО «Гродно Азот» производство магнийсодержащих удобрений в Республике Беларусь отсутствует. Поэтому в рамках выполнения одного из приоритетных направлений фундаментальных и прикладных научных исследований Республики Беларусь явилось изучение физико-химических закономерностей и разработка технологических основ получения многокомпонентных магнийсодержащих удобрений с использованием отечественной сырьевой базы.

С целью изучения химических превращений изучены физико-химические закономерности процессов, протекающих на различных стадиях в тукомесях, образующиеся на различных стадиях получения комплексных удобрений по bulk-blending технологии, так как именно они влияют на конечный состав и свойства комплексных удобрений.

Комплексные NPKMg удобрения получали смешением аммофоса или аммонизированного суперфосфата с карбамидом, хлоридом калия и магнийсодержащим соединением – сульфатом магния, магнезитом или доломитом. Расчет соотношения исходных веществ проводили исходя из получения NPKMg удобрений сбалансированных марок, содержащих магний в количестве 5% в расчете на MgO. Получение удобрений осуществляли тремя способами, моделирующими стадии процесса получения смешанных удобрений: сухим смешением исходных веществ, смешением с добавлением воды и сушкой – при комнатной температуре при 80 °С.

Полученные смешанные NPKMg удобрения исследованы методами химического анализа на содержание различных форм фосфора, азота, магния. Для установления фазового состава удобрений использовали метод рентгенофазового анализа.

В результате проведенного исследования установлено, что на различных стадиях получения NPKMg удобрений путем смешения основных компонентов (аммофоса или аммонизированного суперфосфата, карбамида, хлорида калия) и соединения магния (сульфата магния, магнезита или доломита) с последующим увлажнением смеси и сушкой продукта протекает ряд конверсионных процессов.

На стадии сухого смешения в системах, включающих магнезит и доломит, взаимодействие между компонентами не происходит, в системе, включающей сульфат магния, происходит

увлажнение смеси, очевидно, вследствие образования его соединения с карбамидом, содержащего меньшее количество кристаллизационной воды, чем в  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ .

В присутствии воды конверсионные процессы протекают с участием всех NPK-содержащих исходных компонентов, а также сульфатов кальция и аммония-кальция, входящих в состав аммонизированного суперфосфата. Из соединений магния в реакции с компонентами смеси вступают сульфат и оксид; участие доломита в конверсионных процессах не обнаружено.

Основными реакциями между компонентами смесей, содержащих азот, фосфор, калий и кальций, являются взаимодействие хлорида калия с солями аммония и кальция с образованием дигидрофосфата калия-аммония, сульфатов калия, калия-аммония и калия-кальция, хлорида аммония и его соединения с карбамидом. Количество воды и условия сушки также оказывают влияние на фазовый состав удобрений, включая

магнийсодержащие фазы.

В удобрениях, полученных с использованием сульфата магния и высушенных при нагревании, основными магнийсодержащими фазами, кроме гидратов сульфата магния, являются сульфаты и фосфат аммония-магния, а в присутствии сульфата кальция – сульфат калия-кальция-магния. Образование аммиака и, следовательно, гидрофосфата аммония является возможным в результате гидролиза карбамида.

Продуктами, образующимися из магнезита, являются фосфаты магния и аммония-магния; в удобрениях содержится также непрореагировавший оксид магния, а в результате сушки при нагревании в присутствии сульфата кальция образуется сульфат калия-кальция-магния.

Образование в исследованных системах доступных для растений форм питательных элементов, в том числе и магния, благоприятно сказывается на агрохимических свойствах полученных удобрений.

## СИНТЕЗ ГРАНУЛИРОВАННОГО КАРБОНАТГИДРОКСИЛАПАТИТА В БЕЛКОВОЙ МАТРИЦЕ ЖЕЛАТИНА, МОДИФИЦИРОВАННОГО СИЛИКАТ-ИОНАМИ

Р.Р. Измайлов

Научный руководитель – д.г.-мин.н., профессор О.А. Голованова

Омский государственный университет им. Ф.М. Достоевского  
644077, Россия, г. Омск, пр. Мира 55-а, r.r.izmailov@gmail.com

Известно, что биоактивность материалов определяется их химическим составом, морфологией кристаллов и свойствами поверхности материалов. Основным методом управления данными свойствами является химическое модифицирование. Одним из перспективных допантов, применяемых для модифицирования фосфатов кальция являются силикат-ионы, которые повышают биологическую совместимость материала, продуцируя активный остегенез, что позволяют имплантату активно срастаться с костной тканью человека. Это объясняется тем, что присутствие кремния в объеме материала и на его поверхности, способствует определённому заряду поверхности, за счет наличия протонированных силоксановых группировок, которые за счет адсорбционно-химических процессов ускоряют сращивание имплантата с костной тканью человека. Таким образом, использование этих материалов в медицинских целях является очень перспективным. А направленный синтез мате-

риалов представляет собой сложную физико-химическую задачу.

В данной работе синтез композитов КГА-желатин- $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  проводили из модельного раствора синовиальной жидкости человека.

По результатам ИК-спектроскопии, во всех полученных образцах в области  $1000\text{--}1200\text{ см}^{-1}$  проявляются валентные ассиметричные колебания связей Р-О иона  $\text{PO}_4$ ; в области  $920\text{--}980\text{ см}^{-1}$  – валентные симметричные колебания связей Р-О иона  $\text{PO}_4$ ; содержат колебаний связей О-Р-О в тетраэдрах  $\text{PO}_4^{3-}$ , а также полосы с минимумами при  $3531$ ,  $3484$  и  $1646\text{ см}^{-1}$ , характерные для колебаний кристаллизационной воды.

Кроме того, в ИК спектрах дополнительно регистрируются мало интенсивные полосы поглощения в спектральных областях  $1400\text{--}1500$  и  $850\text{--}900\text{ см}^{-1}$ , относящихся соответственно к валентным и деформационным колебаниям связей С-О карбонат-ионов. Ближняя область спектра  $1650\text{ см}^{-1}$  соответствует колебанию ОН-группы;

широкая полоса 3150–3400 см<sup>-1</sup> в дальней области может быть вызвана поглощением адсорбированной апатитом молекулярной воды. Также в ИК спектрах проявляются колебания связей в структуре желатина. Так, в спектральных областях 1640–1700 и 1520–1570 см<sup>-1</sup> соответственно регистрируются колебания связей С=О (амид I) и составные частоты деформационных колебаний связей N-H и валентных колебаний связей C-N (амид II), которые типичны для белковых молекул. Валентные колебания связей Si-O проявляются в области 1086 см<sup>-1</sup>.

В результате ситового анализа доля гранул, полученных по запатентованной методики [1] размером 2 мм возрастает, а с диаметром 1 мм уменьшается. Это обусловлено процессом гелеобразования гранул, в результате протекания обменных реакций между силикат-ионами и водным раствором желатина, что повышает вязкость и поверхностного натяжения исходной суспензии, в результате диаметр исходной капли,

вытекающей из капилляра увеличивается.

В результате термообработки гранул при 400 °С происходит удаление адсорбционной воды и выгорание биополимера, что приводит к формированию системы открытых взаимосвязанных пор и межпоровых перегородок, а также некоторой усадке гранул.

Выделение CO<sub>2</sub> начинается при температурах выше 300 °С, а при 800 °С происходит полное удаление карбонатов из структуры карбонатгидроксилапатита.

Термообработка композита при T=600 °С, 800 °С приводит к частичному и полному выгоранию желатина, на что указывает серый и белый цвет материала соответственно. Установлено, что с ростом температуры термического отжига кристалличность, удельная площадь поверхности и размер пор уменьшаются. Максимальной устойчивостью при температуре 800 °С обладают образцы с содержанием силикатов 5% (табл. 1).

**Таблица 1.** Влияние термообработки на сферическую форму гранул КГА-желатин-Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>•9H<sub>2</sub>O

C <sub>Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>•9H<sub>2</sub>O</sub> , %	Доля гранул, сохранивших сферическую форму, %					
	400 °С		600 °С		800 °С	
	1 мм	2 мм	1 мм	2 мм	1 мм	2 мм
1	100	100	10	51	30	33
3	100	100	21	56	45	46
5	100	100	100	100	100	100

### Список литературы

1. Патент № 2552756. Способ получения гранул карбонатгидроксилапатита в матрице желатина. Авторы: Измайлов Р.Р., Голованова О.А. Заявл. 28.04.2014. Опубл 19.05.2015.

## БИОРЕЗОРБИРУЕМОСТЬ ГРАНУЛИРОВАННОГО КОМПОЗИТА КГА-ЖЕЛАТИН-Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>•9H<sub>2</sub>O С ВАРЬИРОВАНИЕМ КОНЦЕНТРАЦИИ Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>•9H<sub>2</sub>O В МОДЕЛЬНЫХ РАСТВОРАХ

Р.Р. Измайлов

Научный руководитель – д.г.- мин.н., профессор О.А. Голованова

Омский государственный университет им.Ф.М. Достоевского  
644077, Россия, г. Омск, пр. Мира 55-а, r.r.izmailov@gmail.com

Кальций-фосфатные материалы используют в медицине для регенерации поврежденных костных тканей посредством постепенного замещения материала новообразующейся костной тканью. Применяемый в настоящее время для этой цели гидроксилапатит (ГА) имеет низкую

скорость биологической резорбции, что является его существенным недостатком. Процесс резорбции может быть усилен посредством анионных замещений фосфат- и гидроксид-анионов в структуре апатита на карбонат- и силикат ионами. Карбонат-замещенные гидроксиапатиты

(КГА) имеют сходство по составу и структуре с минеральными компонентами естественной костной ткани. Поведение керамики *in vivo* зависит от количества, размера и взаимосвязанности пор, которые способствуют биологическим потокам, повышению адсорбции протеинов, адгезии остеогенных клеток. Для увеличения свойств биорезорбируемости в данной работе использован подход модификации КГА, полученного биомиметическим способом из модельного раствора синовиальной жидкости человека белковым компонентом в виде деструктивного белка коллагена и биактивной неорганической добавкой в виде силикат ионов.

В данной работе представлены результаты биологического поведения гранул из КГА, модифицированных силикат-ионами в средах различной кислотности.

ладают образцы с концентрацией 5%, что подтверждается литературными данными.

При растворении образцов гранулированного КГА-желатин в трис-буфере зафиксировано значительное изменение рСа системы, характеризующееся зависимостью  $C(\text{Ca}) = f(\phi)$  (табл. 2.)

При растворении образцов с различной концентрацией силикат-ионов установлено, что с повышением содержания силикатных групп в гранулах скорость растворения возрастает. Важно отметить, что подобная тенденция может свидетельствовать об улучшении биоактивности.

Исходя из анализа кинетических кривых изменения концентрации ионов кальция в растворе следует, что растворимость образцов КГА-желатин- $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  с исходным содержанием кремния 1–5% возрастает в данной последовательности  $1 < 3 < 5$ .

**Таблица 1.** Параметры растворения гранул в зависимости от концентрации  $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  в 0,01 М растворе соляной кислоты

$C_{\text{Na}_2\text{SiO}_3}, \%$	$R^2$	Уравнение
1	0,998	$p\text{Ca} = (0,982 \pm 0,001) + (0,002 \pm 1 \cdot 10^{-5}) \cdot t$
3	0,997	$p\text{Ca} = (1,067 \pm 0,001) + (0,002 \pm 1 \cdot 10^{-5}) \cdot t$
5	0,998	$p\text{Ca} = (2,020 \pm 0,009) + (-0,915 \pm 0,008) \cdot e^{(-0,025 \pm 5 \cdot 10^{-4}) \cdot t}$

**Таблица 2.** Параметры растворения гранул в зависимости от концентрации  $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  в трис-буфере

$C_{\text{Na}_2\text{SiO}_3}, \%$	$R^2$	Уравнение
1	0,950	$p\text{Ca} = (4,633 \pm 0,001) + (-0,0004 \pm 1 \cdot 10^{-5}) \cdot t$
3	0,996	$p\text{Ca} = (4,620 \pm 0,001) + (0,035 \pm 3 \cdot 10^{-4}) \cdot e^{(-0,048 \pm 0,001) \cdot t}$
5	0,975	$p\text{Ca} = (4,652 \pm 0,001) + (0,0001 \pm 3 \cdot 10^{-6}) \cdot t$

Для исследования устойчивости образцов их растворение проводили в кислых и слабощелочных растворах при постоянном перемешивании, определяя значение рН системы и концентрации ионов. Каждая из полученных кинетических кривых была проанализирована с использованием регрессионного анализа. Результаты количественных оценок процесса представлены в табл. 1. Из полученных результатов видно, что лучшими характеристиками растворения об-

КГА с силикат-ионами имеет более высокую степень резорбции, что обусловлено нарушением кристаллической структуры – появлением дефектов и вакансий; он обладает более отрицательной поверхностью, содержащей гидрофильные Si-OH группировки, с которыми легко вступают во взаимодействия полярные группы органических соединений, облегчая прикрепление клеток и способствуя формированию большего количества связей имплантат-кость.

## ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА СМАЧИВАНИЯ ВЫСОКОДИСПЕРСНЫХ ПОРОШКОВ ЖЕЛЕЗА МЕТОДОМ рН-МЕТРИИ

К.В. Иконникова, Е.А. Колтунова

Научный руководитель – к.х.н., доцент Л.Ф. Иконникова

Национальный исследовательский Томский политехнический университет  
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, ikonna@yandex.ru

Высокодисперсные металлические порошки находят широкое применение в сфере машиностроения, энергетики, медицины, строительства, защиты окружающей среды и др. Если процессы протекают в системе «твердое тело – жидкость», то эффективность использования порошков определяется, в первую очередь, смачиванием их поверхности. Большинство методик количественной оценки смачивания [1] непригодно для порошков нанометрического размера из-за их высокой реакционной способности, малых размеров и сфероидальности частиц. Поэтому разрабатываются методики качественной оценки, основанной на измерении косвенных величин, связанных с явлением смачиваемости.

Целью настоящей работы является исследование процесса смачивания высокодисперсных порошков железа методом рН-метрии.

Объектами исследования являются порошки металлического железа ЭВП, полученные методом электрического взрыва проводников [2]. Для гашения пирофорности железа проведена его пассивация в окислительной среде, в результате чего на железном ядре формируется оксидный слой сложного состава ( $\text{FeO}$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ).

Метод рН-метрии использовался в кинетической вариации [3]. Начальная кислотность воды равна 6,7–6,9 ед. рН. Изменение рН водной суспензии фиксировалось прибором рН-150М

(точность измерения  $\pm 0,03$  ед. рН) через каждые 5 секунд контакта при непрерывном перемешивании магнитной мешалкой в течение 90 минут.

Для образцов, пассивированных в разных условиях, обнаружено различное изменение рН водной суспензии во времени. Так как эти изменения связаны с подводом молекул воды к активным поверхностным центрам и отводом в среду продуктов реакции ( $\text{H}^+$  или  $\text{OH}^-$ -ионов), то значение рН водной суспензии играет роль аналитического сигнала массопереноса в процессе смачивания.

Результаты исследования показали, что при одинаковом составе и структуре железоксидных соединений кинетические кривые массопереноса (рН) имеют одинаковый ход относительно уровня нейтральности, а кинетические кривые скорости массопереноса ( $v_{\text{рН}} = \Delta \text{рН}_i / \Delta \tau$ , мин.) проявляют одинаковую закономерность в спаде скорости. Эти закономерности наблюдаются как для оксидов в массивном состоянии [4, 5], так и для пассивированных в разных условиях металлических порошков железа ЭВП. Так, оксид железа с меньшей долей кислорода ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) и железо ЭВП, пассивированное в условиях малого парциального давления кислорода (смесь аргона с воздухом), проявляют слабокислотные свойства (рис. 1). Падение скорости массопереноса протекает медленнее, что объясняется их

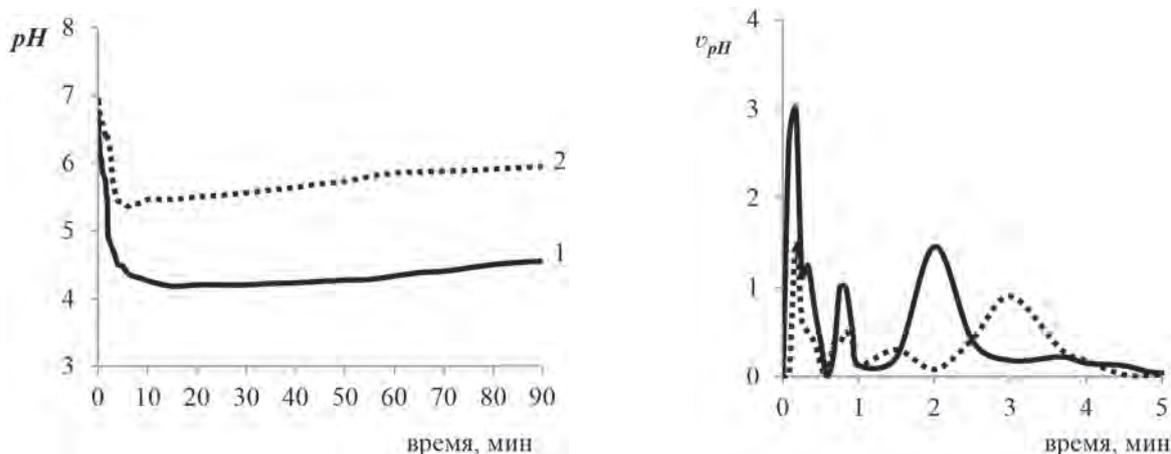


Рис. 1. Изменение во времени массопереноса (рН) и скорости массопереноса ( $v_{\text{рН}}$ ) для образцов: 1 –  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , 2 – железо ЭВП

гидрофильностью.

Таким образом, кинетическая вариация метода рН-метрии позволяет дать качественную

оценку смачиваемости высокодисперсных порошков (гидрофильность, гидрофобность).

### Список литературы

1. Коузов П.А., Скрябина Л.Я. Методы определения физико-химических свойств промышленных пылей. – Л.: Химия, 1983. – 143с.
2. Коршунов А.В. Размерные и структурные эффекты в процессах окисления металлов. – Томск: Изд-во ТПУ, 2013. – 360с.
3. Иконникова К.В., Иконникова Л.Ф., Саркисов Ю.С., Минакова Т.С. Методические материалы к практическим работам по определению кислотно-основных свойств поверхности. – Томск: Изд-во ТГАСУ, 2003. – 28с.
4. Иконникова К.В., Иконникова Л.Ф., Колтунова Е.А. // *Фундаментальные исследования*, 2015. – №2. – Ч.10. – С.2134–2137.
5. Ikonnikova K.V., Ikonnikova L.F., Koltunova E.A. // *Procedia Chemistry*, 2015. – Vol.15. – P.167–173.

## СИНТЕЗ И СПЕКТРАЛЬНО- ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИЦИЙ ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТ : Cd(Mn, Pb)S

А.А. Исаева

Научный руководитель – д.х.н., профессор В.П. Смагин

*Алтайский государственный университет*

656049, г. Барнаул, пр. Ленина 61, anastasya\_isaeva\_1993@mail.ru

Композиционные материалы на основе полимеров, модифицированных наночастицами сульфида кадмия, могут найти применение в качестве трансформаторов излучения в линзах светодиодов, люминесцентных солнечных концентраторах (ЛСК), декоративных элементах и т.д. [1]. Использование CdS обусловлено возможностью направленного регулирования длины волны люминесценции путем изменения размеров наночастиц, фотостабильностью и высокой эффективностью излучения. Активируя нанокристаллы CdS атомами переходных металлов, можно добиться люминесценции в нужном спектральном диапазоне.

Цель работы – синтез и изучение спектральных свойств оптически прозрачного полиметилметакрилата, модифицированного Cd(Mn, Pb)S.

Модифицирование полимеров создает в них центры, ответственные за возникновение тех или иных функциональных качеств. В качестве модификаторов могут выступать нанокристаллы полупроводников. Интерес к ним обусловлен тем, что с уменьшением размеров частиц вплоть до ~2 нм они сохраняют свою кристаллическую решетку. Высокая концентрация полупроводниковых частиц приводит к тому, что «прослойки» из органической матрицы между нанокристаллами оказываются достаточно «тонкими», бла-

годаря чему носители заряда, генерированные в полупроводниковых наночастицах, преодолевают их, обеспечивая гетерогенному композиту полупроводниковую однородность, превращая его в фотополупроводниковую среду [2].

Образцы ПММА, модифицированные CdS и Cd(Mn, Pb)S, были синтезированы методом блочной полимеризации [3]. Предварительно в среде мономера-метилметакрилата – были получены устойчивые коллоидные растворы сульфида кадмия и смешанных сульфидов металлов по реакции между трифторацетатами металлов и тиоацетамидом [4]. Далее были зарегистрированы спектры поглощения, фотолюминесценции и возбуждения люминесценции полимерных композиций. Проведен их сравнительный анализ.

В результате работы были получены оптически прозрачные полимерные композиции различного состава и выявлены следующие спектрально-люминесцентные свойства этих композиций:

1. Люминесценция композиций связана с введением в их состав сульфида кадмия. В спектре люминесценции CdS в полимерной матрице наблюдается полоса с максимумом в области 424 нм. Ее появление связано с дефектами в объеме кристаллической структуры сульфида кадмия. Сложная интенсивная полоса с максимумом

в области 620 нм связана с дефектами на поверхности кристаллов CdS. Положение данной полосы в спектре зависит от многих факторов, включая длительность термической обработки композиции в процессе полимеризации, вида и концентрации активаторов и т.д.

2. При введении в состав композиции ионов свинца (II) и увеличении их концентрации максимум полосы «поверхностной» люминесценции претерпевает батохромный сдвиг в область  $> 750$  нм. При введении в состав композиции ионов марганца (II) положение максимума сохраняется независимо от его концентрации.

3. Интенсивность люминесценции композиций, при малых концентрациях ионов свинца

и марганца в качестве активаторов CdS, увеличивается, проходит максимум, затем уменьшается. Полоса батохромно смещается.

4. В качестве объяснения изменений в спектре люминесценции CdS можно рассматривать результирующее действие ряда факторов – структуры сульфидов; особенностей при формировании поверхности частиц, размера частиц и т.д. Действие этих факторов определяются составом матрицы, сольватацией поверхности частиц молекулами растворителя (полимера), комплексобразованием на поверхности частиц, внедрением в объем кристаллов CdS и в состав поверхности атомов большего радиуса ( $Pb^{2+}$ ), различной растворимостью сульфидов и т.д.

### Список литературы

1. Бирюков А.А. // *Известия высших учебных заведений. Физика*, 2013.– Т.56.– №3.– С.32–37.
2. Серова В.Н. // *Вестник Казанского технологического университета*, 2010.– №9.– С.221–227.
3. Смагин В.П., Давыдов Д.А., Унжакова Н.М. Патент РФ №2561287 С1. Опубл. 27.08.2015. Бюл. №24.
4. Smagin V.P., Davydov D.A., Unzhakova N.M., Biryukov A.A. // *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, 2015.– Vol.60.– №12.– P.1588–1593.

## ХАРАКТЕРИЗАЦИЯ ПРОДУКТОВ ТЕРМОРАЗЛОЖЕНИЯ АЛЮМИНИЯ МЕТОДОМ РФА

С.О. Казанцев

Научный руководитель – д.ф.-м.н., чл.-корр. РАН С.Г. Псахье

*Институт физики прочности и материаловедения СО РАН*  
634055, Россия, г. Томск, пр. Академический 2/4, kzso@ispms.tsc.ru

Оксид алюминия находит широкое применение в качестве катализаторов и носителей катализаторов, адсорбентов для очистки воды от эндотоксинов и микроорганизмов, для производства керамики благодаря химической и термической стабильности, развитой удельной поверхности и сорбционной активности, высокой механической прочности. Синтез материалов с заданной морфологией, формой, размером и физико-химическими свойствами позволит значительно расширить область применения наноструктурных оксидов алюминия.

В предыдущих работах [1] мы показали, что, используя электровзрывной нанопорошок алюминия в качестве прекурсора можно получить продукты различной морфологии и фазового состава. Так, при окислении в воде при  $60^\circ\text{C}$  образуются агломераты наночастиц псевдобемита. Гидротермальная обработка псевдобемита

при  $200^\circ\text{C}$  в течении 6 ч приводит к формированию нанопластинок бемита. Во влажном воздухе образуются непористые клиновидные частицы байерита.

Термогравиметрический анализ показал (рис. 1), что разложение псевдобемита сопровождается тремя ступенями потери массы: при  $140$ ,  $290$  и  $450^\circ\text{C}$ . Разложение бемита идет в 2 ступени, потеря массы наблюдается при  $80$  и  $500^\circ\text{C}$ . Терморазложение байерита проходит в одну стадию с потерей массы при  $260^\circ\text{C}$ . В связи с этим представляло интерес исследование изменения фазового состава образцов при терморазложении в интервале температур от  $200$  до  $1200^\circ\text{C}$ .

При прокаливании псевдобемита в интервале температур  $200$ – $300^\circ\text{C}$  сохраняются пики исходного образца. В интервале температур  $500$ – $800^\circ\text{C}$  наблюдается набор рефлексов, ха-

рактрных для фазы  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Повышение температуры до  $1000^\circ\text{C}$  приводит, наряду с  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , к появлению рефлексов  $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ . При прокаливании образца при  $1200^\circ\text{C}$  наблюдается образование термодинамически стабильной  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  фазы и спекание образца.

При терморазложении бемита в температурном интервале  $200\text{--}300^\circ\text{C}$  сохраняется исходная фаза. Прокаливание образцов при  $500\text{--}800^\circ\text{C}$  приводит к преобладанию характерных рефлексов фазы  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . При  $1000^\circ\text{C}$  наблюдается образование смеси  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  и  $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$  фазы, что подтверждается характерными пиками на дифрактограмме образца. Образование термодинамически стабильной фазы  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  наблюдается при  $1200^\circ\text{C}$ .

Терморазложение байерита проходит в одну стадию при температуре  $260^\circ\text{C}$  с потерей 27% веса. В образце, прокаленном при температуре  $300^\circ\text{C}$  преобладает фаза  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  с примесью байерита. До температуры  $800^\circ\text{C}$  присутствует, в основном, фаза  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , что подтверждается характерными рефлексами на дифрактограммах. При  $1000^\circ\text{C}$ , как и для образцов бемита и псевдобемита, определяется смесь  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  и  $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ , а при  $1200^\circ\text{C}$  наблюдается фазовый переход в  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ .

Исследования образцов с помощью просвечивающей электронной микроскопии показали, что при прокаливании до  $1000^\circ\text{C}$  образцы сохраняют морфологию исходных оксидов алюминия, а при  $1200^\circ\text{C}$  спекаются. Изменение удельной

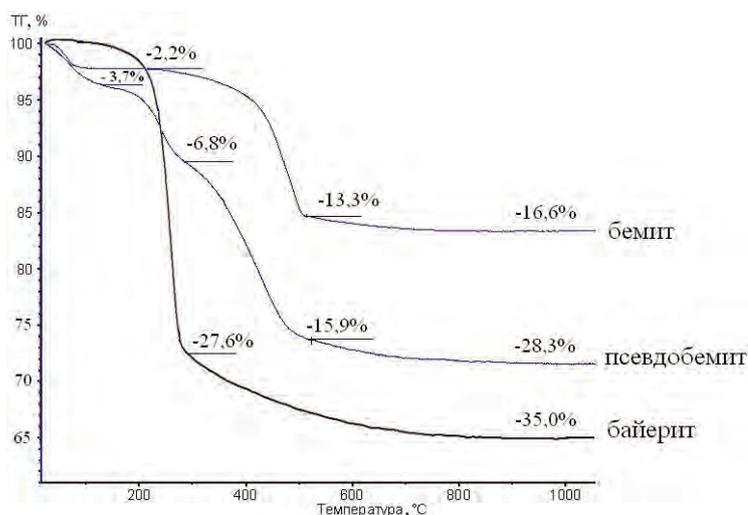


Рис. 1. Кривые терморазложения образцов оксида алюминия

поверхности носит экстремальный характер и достигает максимума при  $300\text{--}500^\circ\text{C}$ .

Таким образом, изменения фазового состава образцов при прокаливании в интервале температур от  $200$  до  $1200^\circ\text{C}$ , несмотря на различную морфологию, фазовый состав и текстуру исходных образцов, идут приблизительно по одной схеме: при  $500^\circ\text{C}$  наблюдается переход в  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . При  $1000^\circ\text{C}$  отмечается формирование смеси  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  и  $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ , а при  $1200^\circ\text{C}$  — переход в  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Однако при терморазложении байерита наблюдается фазовый переход байерит —  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  при  $260^\circ\text{C}$  минуя фазу бемита, то есть образование  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  происходит при более низкой температуре по сравнению с температурой аналогичных фазовых переходом бемита и псевдобемита.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант №14-23-00096)

### Список литературы

1. Казанцев С.О., Горбиков И.А. // Успехи современного естествознания, 2015.— №10.— С.27–31.

## ПОЛУЧЕНИЕ ПОРИСТОЙ КЕРАМИКИ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ КАРБАМИДА В КАЧЕСТВЕ ВЫГОРАЮЩЕЙ ДОБАВКИ

К.С. Камышная

Научный руководитель – д.т.н., профессор Т.А. Хабас

*Национальный исследовательский Томский политехнический университет  
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, ksenia@tpu.ru*

Пористые керамические материалы активно применяются с 1950-х годов [1, 2]. В последние время значительно возрос интерес к методам получения пористой керамики на основе тугоплавких оксидов. Данный тип керамики широко используется в качестве фильтров, мембран, катализаторов, биоимплантатов и т.д. [1, 2, 3]. Благодаря сочетанию физико-химических свойств наиболее интересна для исследования керамика на основе оксидов  $Al_2O_3$ ,  $ZrO_2$ , а также их смеси. Эти оксиды имеют высокую химическую стойкость и прочность, что позволяет использовать их во многих сферах производства. Одним из методов получения пористых материалов является использование выгорающих добавок. Преимущество данного метода заключается в возможности регулирования формы пор. При этом необходимо использовать выгорающую добавку, которая не привносит примесей в материал и выгорает без остатка. Наиболее интересным для данных целей является использование органических добавок.

Цель данной работы заключалась в исследовании возможности применения кристаллизации карбамида в керамическом шликере для получения пористой керамики с порами в виде игл.

Для достижения поставленной цели использовался порошок диоксида циркония (производство Северского химического комбината, Россия) с размером частиц 30 нм. Образцы изготавливались методом шликерного литья с использованием металлической формы и гипсовой подложки. В качестве порообразователя использовался карбамид. Гранулы карбамида растворялись в горячей воде (при температуре 90 °С) для получения насыщенного раствора карбамида. В полученный раствор вносился порошок циркония, и суспензия тщательно перемешивалась. После гомогенизации суспензия выливалась в металлическую форму. Отличительной особенностью исследования явилось то, что кристаллы карбамида, в форме игл, формировались непосредственно в шликере при его охлаждении. Для сравнения был приготовлен образец мето-

дом шликерного литья без использования карбамида. Также использовался метод пропитки спрессованных образцов из порошка диоксида циркония раствором карбамида с использованием вакуумирования. Сушка всех образцов проводилась на воздухе в течение 48 часов. После сушки образцы спекались при температуре 1600 °С в среде воздуха с выдержкой при конечной температуре 2 часа и скоростью нагрева 2 °С/мин. После обжига для всех образцов определялись плотность, пористость и водопоглощение методом гидростатического взвешивания с вакуумированием. Для исследования поведения карбамида при нагревании был проведен дифференциально-термический анализ карбамида в виде исходных гранул и в виде кристаллов, полученных в процессе охлаждения суспензии.

Данные ДТА показали, что температурные характеристики процесса термической деструкции гранул и полученных кристаллов карбамида практически не отличаются. Кристаллы карбамида при температуре 350 °С полностью сгорают без остатка, что является одним из его достоинств.

Полученные результаты показали, что добавка карбамида при формовании шликерным литьем увеличивает прочность образцов после сушки по сравнению с образцами без добавки. Данное свойство позволяет производить различные манипуляции с не спеченными образцами без их существенной деформации. Выявлено, что добавка карбамида увеличивает пористость спеченных образцов в среднем на 7% в сравнении с образцами, полученными без добавки при использовании метода шликерного литья (35,0 и 42,3% соответственно). Метод пропитки спрессованных образцов раствором карбамида практически не сказывается на пористости спеченных образцов. Образцы, полученные методом шликерного литья, в разрезе имеют поры в виде игл, за счет выгорания карбамида. Данный факт показывает перспективность использования карбамида для получения пористой керамики с заданным уровнем и морфологией пор.

## Список литературы

1. Nettleship I. *Applications of porous ceramics*. *Key Eng Mat*, 1996. – P.122–1 : 305–24.
2. Zhu X.L., Su X.J. *Porous ceramics materials*. *China Ceram*, 2000. – P.36(4) : 36–9.
3. Li Y.Q., Wu J.Q. *Preparation, application, and development prospect of porous ceramics*. *Ceram Eng*, 2000. – P.12 : 44–7.

## АДСОРБЦИЯ АНИОННЫХ И КАТИОННЫХ КРАСИТЕЛЕЙ НА ПИЛЛАРНОМ МОНТМОРИЛЛОНИТЕ

Н.С. Карасёв<sup>1</sup>, Н.Л. Овчинников<sup>1</sup>, А.П. Капинос<sup>1</sup>, А.Г. Белозеров<sup>1</sup>, Н.Е. Кочкина<sup>2</sup>  
 Научный руководитель – д.ф.-м.н., профессор М.Ф. Бутман

<sup>1</sup>Ивановский государственный химико-технологический университет  
 153000, Россия, г. Иваново, пр. Шереметевский 7

<sup>2</sup>Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН  
 Россия, г. Иваново, ул. Академическая 1, workingfish1992@lenta.ru

В последние годы наблюдается растущий интерес к использованию слоистых алюмосиликатов [1], и особенно монтмориллонита (ММ), в качестве сорбентов для органических соединений. Улучшение сорбционных свойств ММ достигается его модификацией в процессах активации (кислотной или механической) и ионного обмена. Одной из наиболее перспективных модификаций является так называемый пилларный (или столбчатый) ММ [2]. Его получают интеркаляцией крупноразмерных полигидроксикомплексов металлов в межплоскостное пространство ММ с последующей термической активацией при температурах 300–500 °С, приводящей к образованию кластероподобных образований из оксидов металлов – пилларов, сшивающих раздвинутые силикатные слои. При этом существенно возрастают микро- и мезопористость, удельная площадь поверхности и количество потенциальных активных центров. Самыми распространенными интеркалирующими агентами являются полигидроксикомплексы алюминия, которые могут быть получены рН-контролируемым гидролизом солей алюминия. Наиболее хорошо изучена интеркаляция ионов  $[Al_{13}O_4(OH)_{24}(H_2O)_{12}]^{7+}$  – ионов Кеггина (краткое обозначение  $Al_{13}$ ), внедрение которых в межслоевое пространство вызывает увеличение базального расстояния  $d_{001}$   $Al_2O_3$ -пилларного ММ на величину около 0,4 нм по сравнению с исходным ММ [3]. Недавно нами было показано [4], что этот параметр может быть увеличен на 0,8–0,9 нм интеркаляцией «гигантских» поликатионов алюминия  $[Al_{30}O_8(OH)_{56}(H_2O)_{24}]^{18+}$  ( $Al_{30}$ ) и алюминия/церия, которые могут быть синтезированы в реакторе под давлением.

Целью настоящей работы является сравни-

тельное изучение адсорбционных свойств по отношению к органическим красителям природного, традиционного пилларного ММ, интеркалированного  $Al_{13}$  и новых  $Al_2O_3$ - и  $Al(Ce)_2O_3$ -пилларных материалов.

Изучение адсорбционных свойств природного и пилларного ММ проводилось в водных растворах красителей анионного (кислотного красного) и катионного (метиленового голубого) типа с начальными концентрациями в диапазоне 10–100 мг/л. Для получения кинетических кривых отбор проб производился в различные временные интервалы с момента начала контакта фаз. Концентрацию красителя в растворе до и после адсорбции определяли методом спектрофотометрии.

Образцы  $Al_2O_3$ - и  $Al(Ce)_2O_3$ -пилларного монтмориллонита были получены интеркаляцией крупноразмерных полигидроксикомплексов алюминия и алюминия/церия и охарактеризованы как адсорбенты для удаления водорастворимых анионного и катионного красителей. Показано, что адсорбция красителей имеет сильную зависимость от рН среды с максимальной адсорбционной емкостью КК при низком рН, а МГ при высоком рН. Обнаруженные различия в эффективности адсорбции красителей для материалов с разной структурой пилларов интерпретированы с учетом как зарядового состояния ( $\zeta$ -потенциала) тактоидов в суспензиях, так и текстурных свойств адсорбентов, исследованных методами малоугловой рентгеновской дифракции и порометрии. Для описания адсорбции использованы классические модели: кинетические – псевдо-первого и псевдо-второго порядка – и равновесные – Лэнгмюра и Фрейндлиха.

### Список литературы

1. *Elmoubarki R., Mahjoubi F.Z., Tounsadi H. et al. // Water Resour. Ind., 2015.– Vol.9.– P.16.*
2. *Gil A., Korili S.A. and Vicente M.A. // Cat. Rev.- Sci. Eng., 2008.– Vol.50.– №2.– P.153.*
3. *Бутман М.Ф., Овчинников Н.Л., Арбузников В.В. и др. // Изв. вузов. Химия и хим. технология, 2012.– №55(8).– С.73.*
4. *Butman M.F., Ovchinnikov N.L., Arbutnikov V.V. et al. // Lett. on Mater, 2013.– Vol.3.– P.284.*

## ВЛИЯНИЕ ЛЕГИРУЮЩИХ ДОБАВОК НА ТЕМПЕРАТУРУ ГОРЕНИЯ ИНТЕРМЕТАЛЛИДНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Д.Д. Касаткин, С.С. Чурсин

Научный руководитель – к.ф.-м.н., доцент О.Ю. Долматов

Национальный исследовательский Томский политехнический университет  
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, ddk5@tpu.ru

Самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС) является альтернативной технологией порошковой металлургии для получения интерметаллидных соединений. Этот метод имеет ряд преимуществ, однако малая степень изученности требует проведения исследования процессов, протекающих при синтезе, и влияния на синтез и готовый продукт различных параметров.

СВС – особый тип горения твердых веществ (твердопламенное горение), то есть исходные реагенты и конечные продукты реакции, даже при очень высокой температуре этого процесса, находятся в твердом состоянии [1].

Синтез может протекать в двух режимах: теплового взрыва и волнового горения. В данной работе изучается волновое горение системы Ni-Al с целью получения интерметаллидного соединения NiAl при введении легирующих добавок. Установлено, что легирующие добавки положительно сказываются на физических свойствах интерметаллидов, однако введение таких добавок влияет на процесс протекания синтеза, что необходимо учитывать и прогнозировать. Влияние добавки зависит от ее состава и количества. В некоторых случаях наблюдается изменение твердости, пластичности, теплопроводности, температурных коэффициентов расширения и т.д.

Важным параметром, характеризующим синтез, является температура волны горения [2]. По ней можно судить о состоянии системы в зоне реакции и как следствие о возможных фазах, получаемых в готовых продуктах, что позволяет управлять процессом синтезом. Но в зависимости от разбавления системы готовым продуктом, температура волны горения будет

меняться.

Для изучения процессов, происходящих во время синтеза, были выбраны следующие исходные компоненты – порошок никеля

ПНК-1Л8, алюминиевая пудра ПАП-2 и легирующие добавки, которые смешивались в кубическом смесителе штырькового типа Egweka. Затем смесь прессовалась в цилиндрические таблетки диаметром 3 см в течение 10 минут при давлении 15 МПа на гидравлическом прессе. В качестве легирующих добавок использовались Zr, Mg, Ti.

После подготовки образца осуществлялся СВ-синтез в вакуумном реакторе с помощью локального нагрева хромелевой проволокой. Синтез осуществлялся в техническом вакууме для минимизации воздействия реагентов с атмосферой и исключения вступления кислорода в реакцию с компонентами шихты. Измерение температуры фронта горения осуществляли контактным методом. Вольфрам-рениевая термопара размещалась на поверхности образца и с помощью универсального контроллера температур осуществлялась запись данных на ПК.

В результате проведенного исследования установлено, что легирующие добавки влияют на температуру волны горения, причем степень влияния различная. Таким образом, очевидно, что при введении какой-либо добавки необходимо в каждом частном случае определять, как это скажется на температуре волны горения. Это необходимо для четкого прогнозирования фазообразования готового продукта, так как при изменении температуры возможно наблюдение смещения фаз. Но, несмотря на возникающие трудности прогнозирования синтеза, наблюдается улучшение некоторых свойств, что было

отмечено выше. Это позволяет создавать функциональные материалы с заданными свойствами в режиме самораспространяющегося высокотемпературного синтеза.

Помимо этого установлено, что легирующие добавки вступают в реакцию с шихтой, об-

разуя дополнительные интерметаллиды. Этот факт так же свидетельствует о влиянии легирующих добавок на свойства конечного продукта. Поэтому этот вопрос требует дополнительного исследования.

### Список литературы

1. А.Г. Мержанов, А.С. Мукасян. *Твердопламенное горение.* – Москва: Торус Пресс, 2007. – 336с.
2. А.Г. Мержанов. *Процессы горения и синтез материалов.* Российская академия наук; Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения; Под ред. В.Т. Телелы, А.В. Хачояна. – Черногловка: Исман, 1998. – 511с.
3. А.П. Амосов, И.П. Боровинская, А.Г. Мержанов. *Порошковая технология самораспространяющегося высокотемпературного синтеза материалов: Учеб. пособие.* / Под научной редакцией В.Н. Анциферова. – М.: Машиностроение, 2007.
4. Е.А. Левашов, А.С. Рогачев, В.И. Юхвид, И.П. Боровинская. *Физико-химические и технологические основы самораспространяющегося высокотемпературного синтеза.* – М.: Бинном, 1999. – 176с.

## ПРИМЕНЕНИЕ ЖЕЛЕЗО-ОКСИДНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ С АНИОН-ДЕФИЦИТНОЙ СТРУКТУРОЙ В ОКИСЛИТЕЛЬНЫХ РЕАКЦИЯХ

А.Е. Киселев, А.А. Ильин, А.П. Ильин, А.М. Дунаев, Е.А. Красавина

*Ивановский государственный химико-технологический университет  
153000, Россия, г. Иваново 7, fullerem@inbox.ru*

Существует огромное количество способов получения контактов, их кинетические параметры пытаются улучшить варьированием технологических операций и введением добавок. Так, установлено, что в результате десорбции  $O_2$  с поверхности оксидов повышается  $E_{акт}$  окислительных процессов [1]. В целом, синтез контактов  $K_2O \cdot nFe_2O_3$  в вакууме позволил увеличить скорость реакции конверсии CO [2].

Синтез и активация катализаторов произведены из смесей карбоната  $M_2CO_3$  ( $M=R, Rb, Cs$ ) и гематита по схеме:

Восстановление рабочей смесью  $CO+H_2$  осуществлено в объеме реактора из химически инертного стекла при  $280^\circ C$  в течение часа, затем в интервале температур  $280-460^\circ C$  через  $20^\circ C$ . Восстановление в вакууме ( $5 \cdot 10^{-8}$  атм.) при 1150K проведено в железной ячейке (марка А). Рентгенофазовый анализ порошка до и после активации в вакууме показал, что железо-оксидный остов ферритов щелочных металлов подвергся термической диссоциации, в результате чего образовался твердый раствор  $M_2O$  в кислород-дефицитном магнетите  $Fe_3O_{4-\delta}$ .

Каталитическая активность систем изучена на примере паровой конверсии CO, определены энергия активации  $E_{акт}$ , константа скорости  $k_0$ , производительность  $\Pi$  (табл. 1). Применение МХА эффективно в начальный период работы контакта, при этом относительно КС систем активность увеличивается до 100%. Временный эффект обусловлен действием T как релаксанта дефектов и внутренних напряжений, а также при постоянном реконструировании поверхности в непрерывных каталитических актах. В совокупности оба фактора понижают количество свободной энергии, запасенной кристаллом. Влияние МХА на  $k_0$  оценить затруднительно, поскольку после МХА образцы претерпевают термообработку и восстановление реакционной средой, что сильно сказывается на морфологии поверхности и величину  $k_0$ . Вне зависимости от метода синтеза в ряду  $K-Rb-Cs$  активность систем увеличивается. Наибольший эффект электронного промотирования проявляется у систем с  $Cs_2O$  ( $n=9$  и 6) вследствие повышения уровня энергии Ферми (снижение работы выхода электрона основного атома  $Fe^{2+}$  активного центра).

**Таблица 1.** Кинетические параметры синтезированных катализаторов

M, n	Механохимическая активация (МХА)					Керамический синтез (КС)				
	1*			E <sub>акт</sub> <sup>o</sup> кДж/моль	k <sub>o</sub> , c <sup>-1</sup>	1*			E <sub>акт</sub> <sup>o</sup> кДж/моль	k <sub>o</sub> , c <sup>-1</sup>
	500 °C	700 °C	900 °C			500 °C	700 °C	900 °C		
Восстановление реакционной смесью CO+H <sub>2</sub>										
K, 9	37,7	27,8	21,8	106,8±4,9	520372	13,7	10,3	9,6	115,6±3,3	672175
Rb, 9	53,7	32,7	26,0	94,0±1,7	81764	19,9	15,7	13,6	98,8±4,7	51797
Cs, 9	64,1	41,0	38,4	82,1±2,7	12478	26,0	21,9	18,8	88,3±3,2	10835
K, 6	24,5	19,1	14,5	101,6±2,3	128636	9,93	8,63	7,57	116,2±4,6	510438
Rb, 6	39,3	33,7	26,1	93,5±3,4	55338	18,0	14,5	10,8	103,3±3,8	94751
Cs, 6	50,6	39,5	36,2	89,5±2,2	32674	20,2	16,3	13,1	92,9±3,2	18378
K, 3	0,76	0,54	0,48	94,5±7,6	913	0,61	0,51	0,45	107,2±8,5	6387
Rb, 3	0,82	0,67	0,52	84,4±6,3	180	0,66	0,59	0,52	98,5±6,7	1556
Cs, 3	0,97	0,75	0,67	77,6±4,0	62,4	0,73	0,66	0,61	86,0±4,1	200
K, 1	0,90	0,79	0,64	72,7±8,3	24,0	0,76	0,71	0,63	86,5±5,7	226
Rb, 1	1,11	0,92	0,78	65,4±5,1	8,08	0,79	0,72	0,65	80,2±4,6	81,2
Cs, 1	1,25	1,03	0,93	57,0±2,0	2,24	0,86	0,76	0,70	84,6±5,2	189
Восстановление термической диссоциацией ферритов (P=5•10 <sup>-8</sup> атм.)										
K, 9	54,1	34,4	25,2	123,5±6,1	683248	37,5	28,4	20,5	125,3±4,3	764397
Rb, 9	77,1	40,4	30,1	112,5±2,1	107356	54,4	43,2	29,1	115,6±6,2	58903
Cs, 9	92,0	50,7	44,4	100,6±3,4	16383	71,1	60,3	40,2	103,3±4,2	12321
K, 6	35,2	23,6	16,8	117,0±2,9	168899	27,2	23,8	16,2	136,0±6,1	580470
Rb, 6	56,4	41,6	30,2	108,9±4,3	72658	49,2	39,9	23,1	120,9±5,0	107750
Cs, 6	72,6	48,8	41,9	97,9±2,8	42901	55,3	44,9	28,0	108,7±4,2	20899
K, 3	1,09	0,67	0,56	108,1±9,5	1198	1,19	0,89	0,51	125,4±11,2	7263
Rb, 3	1,18	0,83	0,60	102,5±7,9	236	1,29	1,03	0,59	115,2±8,8	1769
Cs, 3	1,39	0,93	0,78	93,0±5,0	81,9	1,43	1,16	0,69	100,6±5,4	227
K, 1	1,29	0,98	0,74	90,9±10,4	31,5	1,49	1,25	0,72	101,2±7,5	257
Rb, 1	1,59	1,14	0,90	82,8±6,4	10,6	1,55	1,26	0,74	93,8±6,1	92,3
Cs, 1	1,79	1,27	1,08	74,3±2,5	2,94	1,68	1,33	0,80	99,0±6,8	214,9

Примечание: \* – производительность при 420 °C, нсм<sup>3</sup>/[г<sub>кат</sub>•с], погрешность 12%, погрешность k<sub>o</sub> 5,7%.

Уменьшается и k<sub>o</sub>, поскольку рост атомного радиуса приводит к увеличению доли занятой поверхности атомами М.

Особое внимание заслуживает возрастание активности контактов на основе кислород-дефицитного магнетита. Установлено, что удаление атомов кислорода с поверхности и из структуры в целом повышает E<sub>акт</sub>, что не противоречит результатам работы [1]. Это объясняется тем, что

энергия связей оставшегося кислорода и железа значительно возрастает. Однако рост производительности, вероятно, связан со значительной металлизацией поверхности, образовании большего количества доступных активных центров Fe<sup>2+</sup>.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 14-03-31545) и Министерства Образования и Науки РФ (проект № 4.1385.2014/К).

### Список литературы

1. Боресков Г.К. // *Кинетика и катализ*, 1967.– Т.8.– №5.– С.1020–1033.
2. Киселев А.Е., Ильин А.А., Поляков И.В. Активация катализаторов K<sub>2</sub>O•nFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в реакции конверсии СО. // *Материалы XV междуна-*

*родной научно-практической конференции им. проф. Л.П. Кулёва «Химия и химическая технология в XXI веке».*– ТГУ. Томск, 2014.– Т.1.– С.49–51.

## УСТОЙЧИВОСТЬ ФЕРРИТОВ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ КАК ОСНОВЫ КАТАЛИЗАТОРОВ ДЕГИДРИРОВАНИЯ

А.Е. Киселев, А.А. Ильин, А.П. Ильин, Е.А. Красавина

Ивановский государственный химико-технологический университет  
153000, Россия, г. Иваново 7, fullerem@inbox.ru

Ферриты щелочных металлов представляют собой основу катализаторов дегидрирования [1], но рабочая температура процесса способствует дезактивации путем испарения компонента  $M_2O$  (где  $M=K, Rb, Cs$ ) [2]. Поэтому исследование процессов парообразования позволит оптимизировать состав железо-оксидных катализаторов, определить пути повышения термической устойчивости катализаторов дегидрирования на основе ферритов щелочных металлов, что приведет к росту экономической эффективности их применения.

Фазовый состав систем  $M_2O-Fe_2O_3$ , согласно данным РФА, ИК-анализа и работ [3, 4], в зависимости от соотношения  $Fe_2O_3:M_2O=n$  приведен в таблице 1. Установлено, что разложение ферритов происходит по механизму инконгруэнтного испарения (табл. 1), при чем качественный состав пара не зависит от концентрации  $M_2O$ .

По данным масс-спектрометрического ана-

лиза парообразования (табл. 2) можно утверждать о существенном различии устойчивости  $\beta$ - и  $\beta''$ -фаз ферритов: давление  $M_2O$  над  $M-\beta-Fe_2O_3$  на 0,5 порядка ниже, чем над  $M-\beta''-Fe_2O_3$ . Однако энтальпии испарения  $\Delta_r H(T)$   $\beta$ - и  $\beta''$ -фаз очень близки, т.е. различие давлений может быть объяснено только различием энтропии структур  $\beta$ - и  $\beta''$ -фаз. Как известно, полиферриты со структурой типа  $\beta(\beta'')-Al_2O_3$  обладают высокой катионной проводимостью, обусловленной миграцией ионов  $M^+$  в межблочном пространстве слоистой структуры полиферрита. Более высокая ионная проводимость  $\beta''$ -фазы, в сравнении с  $\beta$ -фазой, свидетельствует о том, что в структуре первой число катионов  $M^+$ , участвующих в процессе миграции выше, следовательно, эта структура обладает и более высокой энтропией, т.е. более низкой устойчивостью. При  $n=3$  основной вклад в  $p_{M_2O}$  осуществляется при протекании реакции (II), поэтому  $\Delta_r H(298)$  в пределах погрешности метода ВТМС совпадает с  $\Delta_r H(298)$

Таблица 1. Уравнения реакций инконгруэнтного испарения ферритов

n, (основной компонент)	Уравнение реакции	№
$n=9(M-\beta-Fe_2O_3)$	$2MFe_{11}O_{17(кр)} = M_2O_{(r)} + 11Fe_2O_{3(кр)}$	I
$n=6(M-\beta''-Fe_2O_3)$	$2MFeFe_{10}O_{17(кр)} = MO_{(r)} + 2Fe_3O_{4(кр)} + 8Fe_2O_{3(кр)}$	Ia
$n=3(1,6MFeO_2 + 0,4M-\beta''-Fe_2O_3)$ $n=1(MFeO_2)$	$11MFeO_{2(кр)} = 5M_2O_{(r)} + MFeFe_{10}O_{17(кр)}$	II

Таблица 2. Термодинамика испарения ферритов щелочных металлов

№	T	$\lg p = -A/T + B$		$\Delta_r H^\circ(T)^1$	$\Delta_r H^\circ_{298}{}^2$
		-A	B		
I	870÷1057	10,3±0,1	1,6±0,2	199±2	344±19
Ia	844÷1055	11,1±0,2	2,8±0,2	210±4	261±22
I	890÷1077	12,6±0,6	4,1±0,3	242±11	380±31
Ia	898÷1083	12,7±0,5	4,5±0,3	243±9	301±32
I	885÷1085	15,4±0,2	6,9±0,1	297±4	436±26
Ia	950÷1133	15,1±0,4	6,8±0,2	290±8	336±30
II	801÷1054	12,0±0,1	4,2±0,1	1150±3	1215±62
	788÷1055	12,5±0,1	5,4±0,1	1172±3	1261±63
	872÷1094	13,7±0,4	6,0±0,3	1305±8	1393±80
	868÷1091	14,0±0,7	6,4±0,4	1311±13	1395±85
	938÷1139	15,9±0,3	8,2±0,2	1529±6	1631±84
	912÷1147	16,0±0,4	8,4±0,4	1529±8	1623±92

Примечание: <sup>1</sup>среднеквадратичная погрешность; <sup>2</sup>общая погрешность (статистическая и систематическая).

при  $n = 1$ . Снижение давления  $p_{M_2O}$ , вероятно, наблюдается ввиду снижения активности  $MFeO_2$ . В соответствии с результатами расчета давления пара  $M_2O$  можно однозначно утверждать, что термическая устойчивость катализаторов дегидрирования повышается с увеличением содержания  $M-\beta-Fe_2O_3$ , тогда как именно  $M-\beta''-Fe_2O_3$  обладает наибольшей активностью [3].

Особое внимание обращает на себя увеличение  $\Delta_r H(298)$  с ростом радиуса  $M$ , т.е. введение более тяжелых атомов  $M$  снижает скорость дезактивации. Подвижность крупного иона  $Cs^+$  в ион-проводящем слое на порядок ниже по сравнению с  $K^+$  [5], поэтому скорость испарения  $K_2O$

заметно выше, чем  $Cs_2O$ .

Таким образом, снижение скорости дезактивации при температурах реакций дегидрирования можно добиться увеличением концентрации фазы  $K-\beta''-Fe_2O_3$  при введении в систему избытка  $KFeO_2$ , разложение которого в процессе дегидрирования позволит постоянно пополнять необходимое количество  $K-\beta''-Fe_2O_3$  (II). К тому же,  $KFeO_2$  является центром выжигания кокса, стабилизатором поверхности.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 14-03-31545) и Министерства Образования и Науки РФ (проект № 4.1385.2014/К).

### Список литературы

1. Зарипов Р.Р., Назаров А.А., Поникаров С.И. // Вестник Казанского технологического университета, 2013. – Т.16. – №10. – С.67–70.
2. Киселев А.Е., Кудин Л.С., Ильин А.П. // Изв. вузов. Химия и хим. технология, 2014. – Т.57. – №3. – С.12–15.
3. Dvoretzskii N.V., Stepanov E.G., Yun V.V. // Izv. Akad. Nauk SSSR. Neorg. Mater, 1991. – Vol.27. – P.1265–1268.
4. Дворецкий Н.В., Аниканова Л.Г. // Изв. вузов. Химия и хим. технология, 2011. – Т.54. – №8. – С.52–54.
5. Аниканова Л.Г., Дворецкий Н.В. // Катализ в промышленности, 2016. – Т.16. – №1. – С.29–36.

## ВЛИЯНИЕ СИТАЛЛИЗАЦИИ НА СВОЙСТВА СТЕКЛОКЕРАМИКИ ДЛЯ СТОМАТОЛОГИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ

В.В. Климова

Научный руководитель – д.т.н., профессор Т.А. Хабас

Национальный Исследовательский Томский политехнический университет  
634050, Россия, г.Томск, пр. Ленина 30, viktoriya\_v.klimova@mail.ru

Для несъемного зубного протезирования наиболее распространена и конкурентоспособна металлокерамика. Покрытия металлических каркасов стеклокристаллическими материалами обеспечивают естественный вид, нужную конструкцию зубного протеза и удовлетворяют большинству клинических требований [1, 2]. Процесс получения стеклокерамики, ее состав, условия термообработки и механизм зародышеобразования имеют большое значение для свойств покрытий, таких как стойкость к агрессивным средам, термическое расширение и др. [3]. Из стеклообразных материалов близкого состава наибольшую стабильность свойств имеют ситаллы. Они отличаются высокой износостойкостью, прочностью и отсутствием пористости. Значения коэффициента линейного расширения (ТКЛР) покрытий должны быть

близки к аналогичным характеристикам используемых в практике зубного протезирования металлических каркасов на основе никеля и хрома ( $12,0-15,7 \times 10^{-6} K^{-1}$ ) [4] и не могут оставаться постоянными при изменении структуры стеклокерамики.

Целью проводимой работы было исследование изменения основных свойств стеклокерамики (ТКЛР и химическая стойкость) в процессе термообработки-ситаллизации.

Для исследований была приготовлена шихта на основе калиевого полевого шпата с добавлением смеси щелочных оксидов ( $K_2O$ ,  $Na_2O$ ,  $Li_2O$ ) и  $B_2O_3$ ,  $BaO$ ,  $ZnO$ . После варки при температуре  $1300^\circ C$  фритта гранулировалась в холодной воде. Затем измельчалась в фарфоровой ступке до крупности 0,5–1 мм для дальнейшей работы. Навески измельченного порошка до-

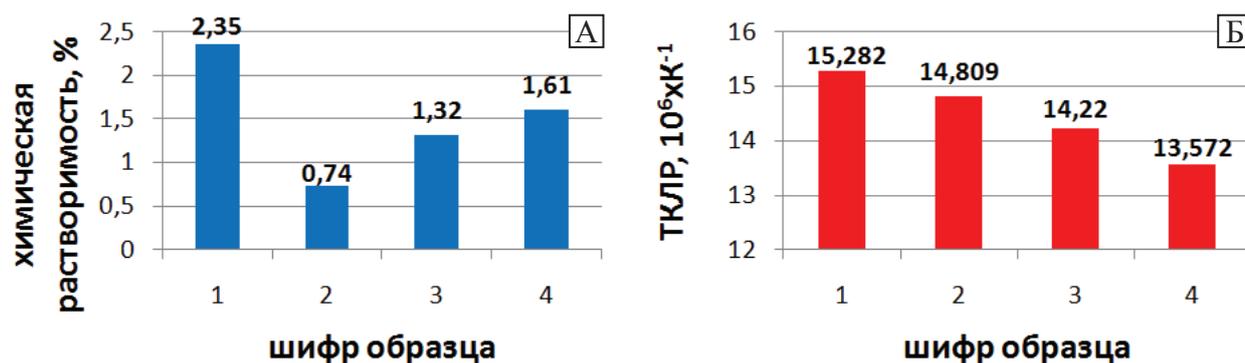


Рис. 1. Изменение химической растворимости (а) и коэффициента линейного расширения (б) стеклокерамики от температуры ситаллизации: 1 – исходная фритта, 2 – 600 °С, 3 – 700 °С, 4 – 800 °С

полнительно нагревали в условиях воздуха при температуре 600, 700 и 800 °С (далее температура ситаллизации) со скоростью подъема температуры 120 °С/час. Для определения коэффициента термического расширения (ТКЛР) образцы спекали в вакууме до температуры 740–760 °С, измерения проводились в интервале температур от 20 до 500 °С на dilatометре DIL 402PC/4 фирмы "NETZSCH" (Германия). Химическая стойкость материалов проверялась как потери массы образцов после выдержки в 4% растворе уксусной кислоты в течение суток.

Ситализованные образцы имеют более низкую химическую растворимость в отличие от тех, которые не подвергались дополнительной термообработке (рис. 1а). Это связано с тем, что после варки фритта в основном аморфна и имеет структуру стекла, менее стойкого к действию кислоты, чем кристаллическая структура. При обжиге в вакууме в материале образуются

кристаллы лейцита, интенсивность рентгеновских рефлексов кристаллической фазы на рентгенограммах порошкообразных образцов, резко возрастает. Минимальное значение растворимости наблюдается при температуре ситаллизации 600 °С, возможно это связано с тем, что при нагревании выше 700 °С в стеклокерамике увеличивается количество стеклофазы.

Ситализация влияет также и на термическое расширение стеклокерамики. Дополнительная термообработка при получении ситалла уменьшает ТКЛР от значения  $15,3 \cdot 10^{-6} \text{ град}^{-1}$ , характерного для фритты, до  $13,6 \cdot 10^{-6} \text{ град}^{-1}$  (рис. 1б) при отжиге до 800 °С.

Таким образом, изменение структуры, происходящее в процессе ситаллизации, отражается на свойствах лейцитовой стеклокерамики. Возможность изменения ТКЛР этого материала при ситаллизации важна для выбора схемы подготовки покрытия для металлокерамики.

### Список литературы

1. Semch R. // Металлокерамика – золотой стандарт часть 1 // Новое в стоматологии, 2011. – №8. – С.94–99.
2. Карретти Р. // Фронтальная эстетика с помощью металлокерамики // Зубной техник., 2011. – №4. – С.30–32.
3. Ghasemzadeh M., Nemati A., Nozad A., Hamnabard Z. and Baghshahi S. // Crystallization kinetics of glass-ceramics by differential thermal analysis // Ceramics – Silikáty, 2011. – 55(2). – С.188–194.
4. Klouzkova A., Mrazova M., Kohoutkova M., Jaroslav Klouzek // Preparation of leucite-based composites // Ceramics – Silikaty, 2012. – 56(4). – С.341–346.

## СИНТЕЗ И СТРУКТУРА ПОЛИСУРЬМЯНОЙ КИСЛОТЫ, ДОПИРОВАННОЙ ИОНАМИ ВАНАДИЯ

Л.Ю. Коваленко

Научный руководитель – д.ф.м.н., профессор В.А. Бурмистров

Челябинский государственный университет

454001, Россия, г. Челябинск, ул. Братъев Кашириных 129, LKovalenko90@mail.ru

Полисурьмяная кислота  $[(\text{H}_3\text{O}^+)\text{H}^+]\text{Sb}_2\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (ПСК) обладает ионообменными и протонпроводящими свойствами [1]. Допирование ПСК элементами V, VI групп приводит к изменению ее физико-химических свойств [2, 3]. Однако данные о структуре таких соединений во многом противоречивы.

В связи с этим целью работы являлось разработка методов допирования ПСК ионами ванадия при соосаждении из растворов и исследование структуры полученных соединений.

Синтез ПСК был осуществлён по известной методике и имел состав  $[(\text{H}_3\text{O}^+)\text{H}^+]\text{Sb}_2\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Образцы ПСК, допированной ионами ванадия, были получены сливанием растворов трёххлористой сурьмы, предварительно окисленной азотной кислотой, с водным раствором ванадата натрия заданной концентрации и дальнейшим гидролизом.

Содержание ванадат-ионов в растворе после осаждения твердой фазы определяли путём оксидиметрического титрования исследуемых проб. Метод основан на восстановлении  $\text{VO}_3^-$  ионов до  $\text{VO}_2^+$  солью Мора. Точку эквивалентности устанавливали по изменению окраски ред-оксиндикатора дифениламина.

Для получения точных результатов ионы

ванадия предварительно перевели в пятивалентное состояние действием перманганата калия. Сохранение розовой окраски раствора  $\text{KMnO}_4$  свидетельствовало о нахождении в растворе ионов ванадия в пятивалентном состоянии. В результате была получена ПСК, допированная ионами ванадия, с соотношением компонентов  $\text{Sb}^{5+} : \text{V}^{5+} = 5 : 2$ .

На рентгенограммах образцов ПСК, допированной ионами ванадия, присутствует набор дифракционных максимумов, который свидетельствует о том, что эти соединения имеют структуру типа пирохлора (рис. 1). Сопоставление межплоскостных расстояний и относительных интенсивностей рефлексов полученных образцов (табл. 1) и ПСК [1] показывает, что на рентгенограммах не наблюдается существенного перераспределения интенсивностей рефлексов с чётными и нечётными индексами и появления дополнительных дифракционных максимумов (рис. 1). Это свидетельствует о том, что при допировании ПСК ионами ванадия происходит замещение ионов сурьмы ионами ванадия в центре октаэдров. При этом ионы ванадия занимают 16с позиции структуры типа пирохлора пр. гр. симм.  $\text{Fd}\bar{3}m$ .

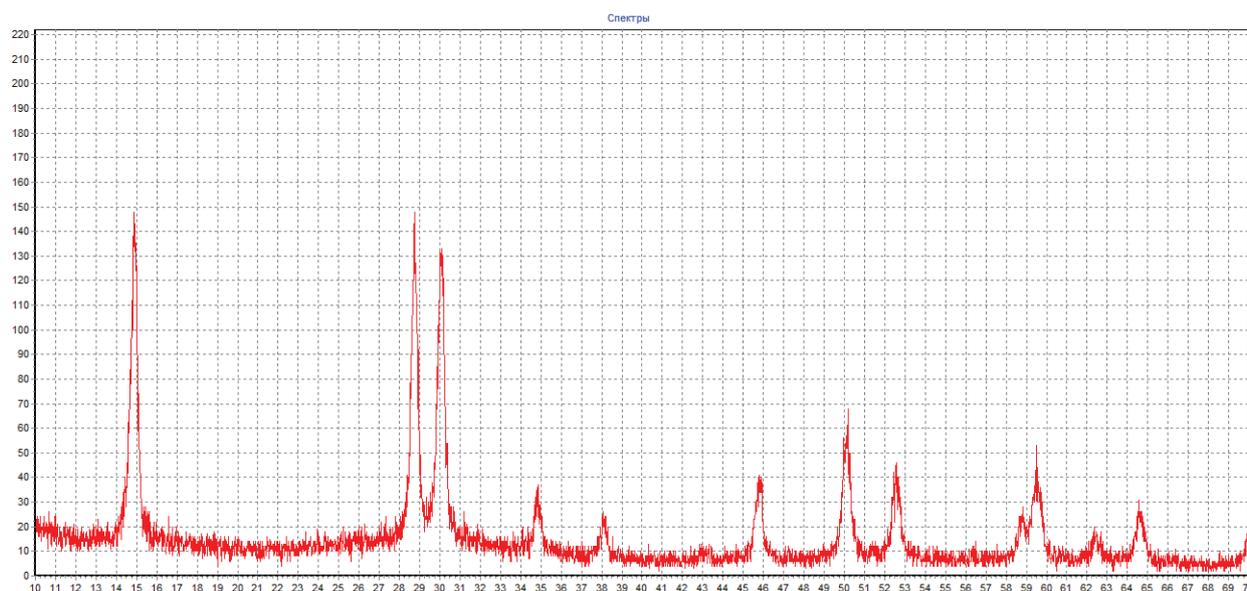


Рис. 1. Рентгенограмма ПСК, допированной ионами ванадия

**Таблица 1.** Межплоскостные расстояния  $d_{hkl}$  и относительная интенсивность рефлексов  $I/I_{111}$  ПСК, допированной ионами ванадия

hkl	$I/I_{111}$	$d_{hkl}$	hkl	$I/I_{111}$	$d_{hkl}$
111	100	5,953	440	27	1,745
311	85	3,106	531	14	1,569
222	88	2,978	533	27	1,553
400	20	2,573	444	9	1,489
331	14	2,364	711	15	1,443
422	23	1,980	731	8	1,345
511	38	1,818			

### Список литературы

1. Yaroshenko F.A., Burmistrov V.A. // *Inorganic Materials*, 2015.– Vol.51.– №8.– P.783–787.
2. Mezhenina O.A., Burmistrov V.A., Biryukova A.A. // *Inorganic Materials*, 2015.– Vol.51.– №2.– P.167–171.
3. Белинская Ф.А., Милицина Э.А. // *Успехи химии*, 1980.– Т.49.– №10.– С.1904–1936.

## ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ НОВОГО ДВОЙНОГО СОЕДИНЕНИЯ НА ВСХОЖЕСТЬ И ЭНЕРГИЮ ПРОРАСТАНИЯ СЕМЯН ХЛОПЧАТНИКА

Э.Б. Козыбакова, К. Кабылбек, И.Т. Мамбетжанова  
 Научный руководитель – д.т.н., профессор С. Усманов

АО «Институт химических наук им. А.Б. Бектурова»  
 050010, Казахстан, г. Алматы, icn\_rk@mail.ru

К засоленным почвам относятся почвы, в которых содержатся минеральные соли в количествах, вредных для растений. Они негативно влияют на всхожесть семян, рост и развитие растений, урожайность сельскохозяйственных культур. Для снижения этого фактора производят промывку почв, а также используют химические мелиоранты. Процессы трудоемкие и требуют затрат.

Необходимы новые решения для снижения затрат и упрощение технологий нейтрализации токсичных солей, и в частности бикарбоната натрия, что обеспечивала бы получение дружных и полноценных всходов семян хлопчатника и высокий урожай сельскохозяйственных культур, и в частности хлопчатника [1, 2].

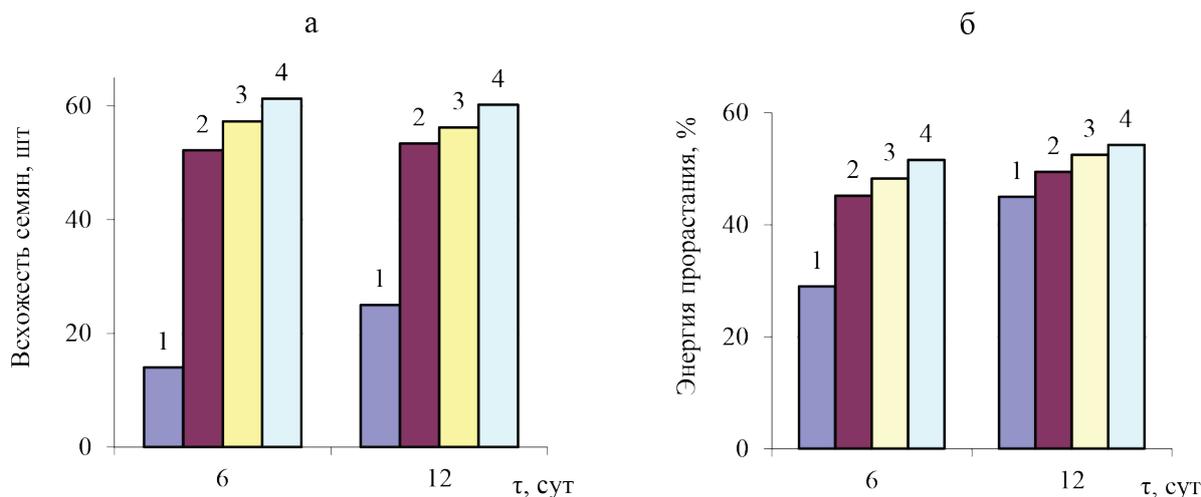
Нами на песчаной культуре при влажности 60% и температуре 20–21 °С, количество семян 50 штук проведены исследования по определению всхожести и энергии прорастания семян хлопчатника на модельных растворах бикарбоната натрия (эталон), и двойных соединений  $MMM \cdot NaHCO_3$ ,  $ДММ \cdot NaHCO_3$ ,  $4ТМТМ \cdot NaHCO_3$ . Во всех растворах (эталон и опытные – двойные соединения) засоления по

иону  $HCO_3^-$  имели среднюю (0,3–0,5%) и сильную (0,5–0,6%) степень.

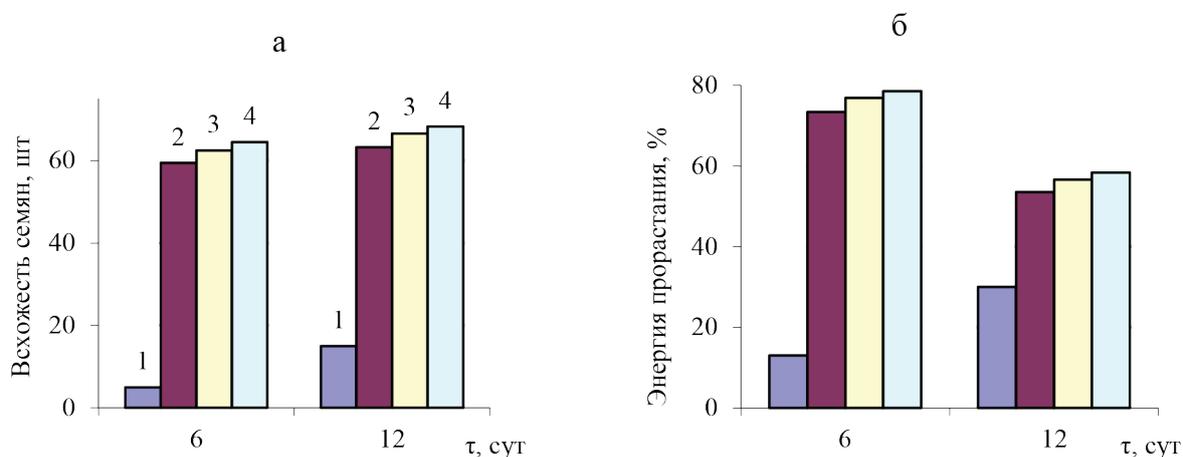
Для исследования использовали семена хлопчатника первой репродукции. Контрольные семена перед посевом обрабатывались раствором бикарбоната натрия, а опытные раствором двойных соединений  $MMM \cdot NaHCO_3$ ;  $ДММ \cdot NaHCO_3$ ;  $4ТМТМ \cdot NaHCO_3$ , количество, которых 2% от веса семян. Семена хлопчатника, контрольные и обработанные возделывались на глубину 4 см. Учет появления всходов производили на 6, 8, 12 сут.

Результаты исследований по влиянию бикарбоната натрия и двойных соединений  $MMM \cdot NaHCO_3$ ;  $ДММ \cdot NaHCO_3$ ;  $4ТМТМ \cdot NaHCO_3$  на всхожесть и энергию прорастания семян представлены на рисунках 1, 2.

Из полученных данных следует, что обработка семенного материала двойными соединениями обеспечивает большую их всхожесть, соответственно энергию прорастания в сравнении с эталоном. При этом прослеживается факт увеличения разности всхожести и энергии прорастания семян по мере повышения степени засоления. Установлен факт повышения



**Рис. 1.** Всхожесть (а) и энергия прорастания (б) семян хлопчатника в модельной почве со средней степенью засоления по иону  $\text{HCO}_3^-$ : 1 – контроль; 2 –  $\text{MMM}\cdot\text{NaHCO}_3$ ; 3 –  $\text{ДММ}\cdot\text{NaHCO}_3$ ; 4 –  $\text{ТМТМ}\cdot\text{NaHCO}_3$



**Рис. 2.** Всхожесть (а) и энергия прорастания (б) семян хлопчатника в модельной почве с сильной степенью засоления по иону  $\text{HCO}_3^-$ : 1 – контроль; 2 –  $\text{MMM}\cdot\text{NaHCO}_3$ ; 3 –  $\text{ДММ}\cdot\text{NaHCO}_3$ ; 4 –  $\text{ТМТМ}\cdot\text{NaHCO}_3$

качественных показателей двойных соединений в ряду  $\text{MMM}\cdot\text{NaHCO}_3 < \text{ДММ}\cdot\text{NaHCO}_3 < 4\text{ТМТМ}\cdot\text{NaHCO}_3$ , что связано с их мелиоративной емкостью.

Так в случае почвы со средней степенью засоленности в сравнении с эталоном повышение всхожести семян, обработанных двойными соединениями:  $\text{MMM}\cdot\text{NaHCO}_3$ , на 6 и 12 сут составляет 52,2% и 53,4%;  $\text{ДММ}\cdot\text{NaHCO}_3$  57,3% и 56,2%;  $4\text{ТМТМ}\cdot\text{NaHCO}_3$  61,3% и 60,2% (рис. 1а), а энергия прорастания имеет значение:

45,2% и 49,5%; 48,3% и 52,5%; 51,6% и 54,3% соответственно (рис. 1б). На сильно засоленной почве всхожесть семян в сравнении с контролем повышается: 59,4% и 63,2%; 62,5% и 66,6%; 64,5% и 68,3% соответственно (рис. 2а), а энергия прорастания: 73,4% и 53,5%; 76,9% и 56,6%; 78,6% и 58,4% соответственно (рис. 2б).

Результаты исследования убедительно доказывают высокие мелиорирующие характеристики ТМТМ в сравнении с метилольными производными.

## Список литературы

1. Усманов С., Идрисов Д.А., Сапаров А. Использование неисчерпаемой энергии почвенных микро- и макроорганизмов – новое направление в обеспечении продуктами пи-

тания населения нашей планеты в XXI веке. Книга 2. – Алматы, 2011.

2. Петербургский А.В. Практикум по агрономической химии. – М.: Колос, 1968. – 72с.

## ИЗМЕНЕНИЕ ТЕМПЕРАТУРНОГО ФРОНТА ГОРЕНИЯ ПРИ РАЗБАВЛЕНИИ ШИХТЫ ГОТОВЫМ ПРОДУКТОМ

Д.К. Колядко, С.С. Чурсин

Научный руководитель – к.ф.-м.н., доцент О.Ю. Долматов

*Национальный исследовательский Томский политехнический университет  
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, dkk5@tpu.ru*

Мировая промышленность требует создания новых материалов, с заданными свойствами, отвечающих жестким требованиям. Помимо этого возникает вопрос ресурсоэффективности технологий получения функциональных материалов. Для синтеза и спекания неорганических веществ существуют общепринятые технологии порошковой металлургии. Но энергетические затраты существующих технологий достаточно высоки, в связи с чем разрабатываются новые методы получения функциональных материалов.

Альтернативой традиционным методам порошковой металлургии является самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС). Сущность этого физико-химического процесса состоит в экзотермической реакции компонентов. Реакция СВ-синтеза распространяется в автоволновом режиме – при локальном нагреве одной области шихты до температуры инициации синтеза начнется экзотермическая реакция в этой области, энергия, получаемая в ходе реакции, расходуется на иницирование реакции синтеза в не нагретых слоях, следовательно, не нужно постоянно потреблять энергию для поддержания синтеза. Фронт волны химических превращений распространяется со скоростью от нескольких миллиметров до десятков сантиметров [1], что обеспечивает высокую производительность данного метода. Еще одно достоинство метода СВС – это простота процесса, его контролируемость на всех этапах и высокая чистота конечного продукта [2, 3].

В данной работе рассмотрено влияние разбавления шихты готовым продуктом на температурный фронт горения. В качестве исследуемой системы выбрана смесь Ni-Al, которая используется для получения интерметаллида NiAl методом СВС. Интерес к исследованию данной системы значительно продиктован тем, что ведется разработка по использованию NiAl и материалов на его основе в ядерной промышленности.

Для исследования использовались следующие реагенты: пудра алюминиевая ПАП-2, порошок никеля ПНК-1Л8, смешанные в про-

порциях 1:2,3, в кубическом смесителе штырькового типа, в течение 30 минут. В полученный таким образом порошок добавлялся готовый продукт – интерметаллид NiAl в количестве 70 % масс. Шихты, исходных компонентов, массой 10 г прессовались в цилиндрические заготовки на гидравлическом прессе в течение 10 минут, образуя, таким образом, таблетку диаметром 30 мм. После подготовки образцов был осуществлен синтез в вакуумном реакторе.

Было проведено сравнение температурных фронтов горения при введении готового продукта в шихту и без его введения. Исследование температурных фронтов горения проводилось с помощью вольфрам-рениевых термопар подключенных к универсальному контроллеру температур.

По результатам проведенных исследований установлено, что наблюдается изменение температурного фронта горения при разбавлении готовым продуктом шихты. Стоит отметить, что наблюдается три зоны СВС-процесса: зона прогрева, зона синтеза и зона остывания, что характеризует волну горения. Полученные результаты свидетельствуют о том, что в первой зоне наблюдается незначительное увеличение температуры. Во второй зоне наоборот происходит снижение максимальной температуры синтеза. В третьей зоне температурный фронт практически не изменяет свой характер. Изменение температурного фронта в первых двух зонах объясняется тем что, удельное энерговыделение в процессе реакции падает, так как имеется химически инертная добавка. Однако теплопроводность системы остается постоянной, потому что разбавитель имеет точно такой же состав что продукты синтеза, поэтому процессы остывания, протекающие в третьей зоне, не испытывают изменения.

В заключении стоит сделать вывод, что разбавление готовым продуктом шихты при СВС оказывает значительное влияние, позволяя управлять температурным режимом синтеза. А изменение температурного режима в свою очередь может влиять на фазовый состав, что необходимо в некоторых случаях. Помимо это-

го благодаря разбавлению возможно снижение градиента температур, что снижает вероятность

термомеханического разрушения образца во время синтеза.

### Список литературы

1. Мержанов А.Г. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез: Двадцать лет поисков и находок. – Черноголовка: ИС-МАН, 1989. – 91с.
2. Мержанов А.Г. Твердопламенное горение. – Черноголовка: ИСМАН, 2000. – С.224.
3. Итин В.И., Найбороденко Ю.С. Высокотемпературный синтез интерметаллических соединений. – Томск: ТГУ, 1989.

## ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ СОЗДАНИЯ ЭФФЕКТИВНЫХ СОРБЕНТОВ НА ОСНОВЕ ДИОКСИДА ТИТАНА

С.В. Корнилов

Научный руководитель – к.т.н., старший преподаватель В.В. Смирнова

Национальный исследовательский Томский политехнический университет  
634050, Россия, г.Томск, пр. Ленина 30, smirnovavv@tpu.ru

Метод сорбционной очистки воды от примесей различной природы является одним из самых распространенных, удобных и эффективных способов. Использование в качестве сорбента диоксида титана известно [1], но до настоящего времени не решена проблема вымывания сорбента в процессе эксплуатации и его отделения от очищенной воды. Применение гранул повышает технологичность очистки, обеспечивая как возможность регенерации сорбента, так и устойчивость водного потока.

Цель настоящей работы – повышение сорбционной емкости разрабатываемого сорбента на основе гранул  $TiO_2$  физико-химическим модифицированием его поверхности и активированием центров адсорбции: ультразвуком (УЗ) и постоянным электрическим полем (ПЭП) в среде различных электролитов.

Диоксид титана получали в условиях гидролиза тетрахлорида титана и отмывали дистиллированной водой до отрицательной пробы на хлорид-ионы. Полученный образец подвергали воздействию УЗ ( $f=22$  кГц,  $q=0,15$  Вт/м<sup>2</sup>,  $\tau=10$  мин.) и ПЭП ( $U=1,7$  кВТ,  $\tau=30$  мин.) в дистиллированной воде, а также в среде водных растворов 0,2 н. NaCl, HCl и NaOH. Все образцы высушивали при комнатной температуре. Для дальнейшей работы использовали образцы, находившиеся в середине межэлектродного пространства, что, согласно ранее проведенным исследованиям [2], позволяет получить сорбент на основе  $TiO_2$  с оптимальными полифункциональными свойствами. Выбранные образцы смешивали с

раствором ортоборной кислоты в соотношении 40 мл 5%-го раствора на 100 г порошкообразного диоксида титана. Гранулы формировали в стальной пресс-форме с дальнейшим прогреванием в муфельной печи: по мере повышения температуры прогрева ортоборная кислота разлагалась с образованием оксида бора, который, благодаря малому размеру иона бора, образовал прочный каркас в переходных слоях между частицами  $TiO_2$ , проникая в его структуру.

Для изучения сорбционных свойств полученных образцов  $TiO_2$  был приготовлен раствор, содержащий 3,00 мг/л ионов железа, 1,00 мг ионов марганца, 3500 мг/л хлорид-ионов и 0,010 мг/л фенола. Результаты экспериментов по сорбции представлены в таблице 1.

Полученные результаты отражают эффективность совокупного воздействия различных по природе электролитов, УЗ и ПЭП. Как результат этого воздействия содержание растворимых примесей в воде уменьшается более чем в два раза по сравнению с образцами не прошедшими предварительную обработку ультразвуком и постоянным электрическим полем. При этом образцы сорбента сохранили селективность по отношению к различным по природе примесям: с использованием образца « $TiO_2$  в NaCl», например, достигнута степень извлечения ионов железа – 63,2; ионов марганца – 65,2; хлорид-ионов – 55,6; фенола – 60,0 мас. %.

Гранулирование, согласно проведенным экспериментам, уменьшает степень извлечения примесей из их модельных растворов в диапа-

Таблица 1.

Примесь	Степень извлечения примесей из модельного раствора различными образцами диоксида титана, мас. %					
	TiO <sub>2</sub> в H <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub> в NaCl	TiO <sub>2</sub> в HCl	TiO <sub>2</sub> в NaOH	TiO <sub>2</sub> -1*	TiO <sub>2</sub> -2**
Fe <sup>2+</sup>	51,8	63,2	42,4	73,9	30,9	28,7
Mn <sup>2+</sup>	60,5	65,2	47,5	59,7	33,3	31,5
Cl <sup>-</sup>	51,2	55,6	73,6	42,6	34,1	32,6
Фенол	55,0	60,0	55,0	60,0	50,0	50,0

Примечание: \* – TiO<sub>2</sub>-1 получен гидролизом и не подвергнут дальнейшей обработке; \*\* – TiO<sub>2</sub>-2 получен гидролизом и гранулирован.

зоне 7–15% по сравнению с использованием порошкообразного диоксида титана [2], что объясняется уменьшением площади удельной поверхности сорбента при гранулировании, несмотря на наличие большого количества открытых пор на поверхности гранул после прокаливания в муфельной печи. Вместе с тем, гранулирова-

ние значительно упрощает и удешевляет отделение сорбента от воды после ее очистки, так как для удаления порошкообразного диоксида титана необходимо использование дополнительных методов, в том числе центрифугирование (более 10 тыс.об/мин), а также обеспечивает устойчивость водного потока.

### Список литературы

1. Бойчинова Е.С., Бондаренко Т.С., Абовская Н.В. // Сорбционные и хроматографические процессы, 2010.– Т.10.– Вып.2.– С.314–324.
2. Smirnova V.V. // Proceedings – 2012 7<sup>th</sup> International Forum on Strategic Technology, IFOST 2012, 2012.– Vol.1.– P.196–199.

## ИЗУЧЕНИЕ МЕХАНИЗМА СИНТЕЗА ГИДРОКСИАПАТИТА КАЛЬЦИЯ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

А.С. Крамаренко, М.И. Тычкина  
Научный руководитель – к.т.н., доцент Л.А. Леонова

Национальный исследовательский Томский политехнический университет  
634050, Россия, г.Томск, пр. Ленина 30, tychkina.m@mail.ru

В современном мире протезирование, очевидно, самая передовая и используемая технология для замены утраченных или необратимо повреждённых частей тела искусственными заменителями. Традиционно в ортопедии для этих целей применяется гидроксиапатит кальция (ГА). Стехиометрический гидроксиапатит приближен по составу к минеральной составляющей кости.

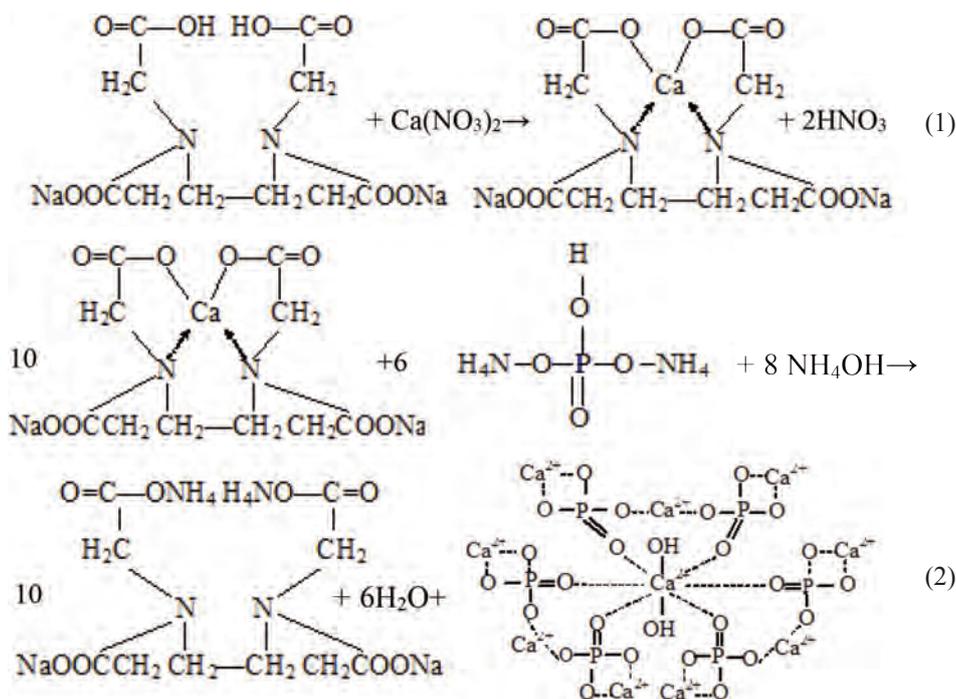
Существует множество способов и экспериментальных данных по извлечению гидроксиапатита из биологических объектов (костей животных) [1], из природных минералов (апатитовых месторождений, кораллов) [2], а также синтезу ГА в лабораторных условиях [3].

Основной задачей химиков-технологов является получение ГА с заданной мелкокристаллической структурой и отношением Са/Р=1,67. Такие порошки ГА можно получать: 1) при про-

ведении синтеза в присутствии веществ, которые увеличивают вязкость среды и переводят процесс в диффузионную область, снижая скорость осаждения: используют глицерин, коллаген, желатин [3]; 2) методом гомогенного осаждения [3], который обеспечивает дозированное поступление одного из компонентов в раствор. Для этого, как правило, используют комплексные соединения.

Поэтому была поставлена цель – исследовать механизм синтеза гидроксиапатита в ходе гомогенного осаждения с использованием комплексообразователя этилендиаминтетраацетат-натрия (ЭДТА).

Методика синтеза, подробно описанная в работе [4], включает в себя следующие стадии: подготовку растворов, получение комплекса Са с ЭДТА, осаждение ГА, старение осадка, отделение осадка от маточного раствора, промыва-



ние на фильтре, сушку и прокалывание порошка. Комплексообразование Ca с ЭДТА идет по механизму (1). Разрушение полученного комплекса в процессе гомогенного осаждения с получением ГА протекает по механизму (2).

Таким образом, комплексон взаимодействует с  $\text{Ca}^{2+}$  (по (1)) в молярном соотношении 1:1 и способен образовывать с Ca четыре связи, две из которых носят донорно-акцепторный характер за счет неподелённых электронных пар ато-

ма азота (координационная связь), а две другие ионный – за счет замещения двух ионов водорода карбоксильных групп на ион металла. Кристалл ГА ( $\lg K_{\text{уст}} = 22,04$ ) образуется в результате разрушения комплекса Ca-ЭДТА ( $\lg K_{\text{уст}} = 10,56$ ), медленного высвобождения  $\text{Ca}^{2+}$  (по (2)) и осаждения с использованием  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ . Синтезированный таким образом стехиометрический ГА имеет соотношение Ca/P=1,67.

### Список литературы

1. Каменчук Я.А., Дружинина Т.В. Способ получения биологического гидроксиапатита // Патент РФ № 2494751. 2013.
2. Федоров А.А., Груша Я.О., Пур Х. Хоссейн. Имплантация гидроксиапатита морского коралла в эксперименте. Гистологическое исследование // Рефракционная хирургия и офтальмология, 2005. – №3. – С.36–39.
3. Баринов С.М., Комлев В.С. Биокерамика на основе фосфатов кальция. – М.: Наука, 2005. – 187с.
4. Гузеева Т.И., Гузеев В.В., Леонова Л.А и др. Получение порошка гидроксиапатита в ходе жидкофазного синтеза // Известия Томского политехнического университета, 2009. – Т.315. – №3. – Химия. – С.47–50.

## МОДИФИКАЦИЯ ПЕНОСТЕКЛА ИЛЬМЕНИТОВЫМ КОНЦЕНТРАТОМ

К.С. Лаврова, К.М. Миргазиева

Научный руководитель – д.т.н., профессор О.В. Казьмина

Национальный исследовательский Томский политехнический университет  
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, ksl2@tpu.ru

В настоящее время перспективными являются разработки материалов полифункционального назначения. В данной работе представлены

результаты исследования пеностекла совмещающего теплоизоляционные характеристики и радиопоглощающую способность, что позволя-

ет отнести его к эффективным материалам многофункционального назначения. Традиционно известно, что пеностекло – это теплоизоляционный материал, представляющий собой вспененную стекломассу с истинной пористостью 85–95% [1].

В качестве модифицирующей добавки для увеличения поглощающей способности пеностекла выбран ильменитовый концентрат. Для ильменита характерно распределение катионов в октаэдрических пустотах кислородной подрешетки, что в свою очередь определяет его взаимодействие с электромагнитным излучением. Кроме того, ильменит является универсальным катализатором кристаллизации силикатных стекол и относится к ферромагнетикам, что также

основные физико-механические свойства. Установлено, что средняя плотность пеностекла увеличивается, не зависимо от размера частиц концентрата, с увеличением количества вводимой добавки. Частицы, активированные в течение 45 минут, имеют наименьшую плотность. Образцы пеностекла, модифицированного в количестве 0,5% ильменитовым концентратом, с размером частиц 3 мкм являются наилучшими с точки зрения теплофизических свойств.

Измерения коэффициентов прохождения и отражения производили на радиоспектроскопе, (фирмы Agilent Technologies) в диапазоне 26–36 ГГц и на спектрометре терагерцового диапазона (СТД-21) в диапазоне 60–260 ГГц результаты измерений приведены в таблице 1.

**Таблица 1.** Коэффициент прохождения ЭВМ через пеностекло

Количество концентрата, мас. %	Время активации концентрата мин	Коэффициент прохождения ЭВМ дБ/см на частоте	
		26 ГГц	260 ГГц
0	–	–8,9	–11,2
0,5	15	–10,5	–15,2
	45	–7,7	–8,5
1,0	15	–8,6	–9,95
	45	–9,3	–10,9
1,5	15	–5,9	–7,3
	45	–7,2	–9,2

влияет на электрофизические характеристики пеностекла [2].

Цель данного исследования – увеличить радиопоглощающую способность пеностекла путем модификации ильменитовым концентратом.

Для модификации пеностекла к порошку лампового стекла (марка СЛ-96) добавляли газообразователь (сажа) и ильменитовый концентрат. Влияние добавки оценивалось по изменению макроструктуры образцов. Количество вводимого ильменитового концентрата варьировалось от 0,5 до 1,5 мас. %. Предварительно концентрат измельчался в планетарной мельнице. Результаты, полученные на лазерном дифракционном анализаторе, показали, что средний размер частиц концентрата составляет 3 и 50 мкм при активации 15 и 45 минут, соответственно.

Для вспененных образцов определялись

Установлено, что коэффициенты отражения для всех исследуемых образцов с учетом погрешности измерения имели величину, близкую к нулю, это определяется как трудно учитываемой рассеивающей способностью диффузной поверхности пеностекла, так и поглощающими свойствами материала.

Введение ильменитового концентрата положительно влияет на физико-механические свойства пеностекла. Оптимальными свойствами с позиции поглощающей способности обладают образцы пеностекла, модифицированные добавкой в количестве 1,5% ильменитового концентрата с размером частиц 50 мкм. В этом случае значение коэффициента прохождения уменьшается в 1,5 раза на частоте 26 ГГц и в 1,32 раза на частоте 260 ГГц по сравнению с начальным образцом.

## Список литературы

1. Артамонов М.В. и др./ Под ред. Н.М. Павлушкина. *Химическая технология стекла и ситаллов: Учебник для вузов.* – М.: Стройиздат, 1983. – 432с., ил.
2. Ормонт Б.Ф. *Структура неорганических веществ.* – М., Л.: Гос. изд-во технико-теоретической литературы, 1950. – 986с.

## ВЛИЯНИЕ РАЗМЕРНОГО ФАКТОРА НА СВ-СИНТЕЗ НИКЕЛЬСОДЕРЖАЩИХ ПИГМЕНТОВ ШПИНЕЛЬНОГО ТИПА

О.В. Львов, А.Ю. Назарова, Н.Г. Касацкий, Н.И. Радишевская

Отдел структурной макрокинетики ТНЦ СО РАН  
634021, Россия, г. Томск, пр. Академический 10/3, Lvov@vtomske.ru

Методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) в системе  $ZnO-NiO-Cr_2O_3-Al_2O_3$  получены неорганические пигменты шпинельного типа. Технология СВС обладает рядом преимуществ по сравнению с традиционными технологиями получения керамических пигментов - высокой скоростью синтеза, экзотермичностью процессов, простотой оборудования.

Целью работы является изучение режимов горения на образцах различного диаметра при СВ-синтезе никельсодержащих пигментов шпинельного типа, определения их фазового состава и структуры.

В системе  $ZnO-NiO-Cr_2O_3-Al_2O_3$  методом СВС были синтезированы пигменты зеленого цвета. В качестве исходных компонентов применялись порошки оксидов алюминия, никеля, цинка квалификации «ч» и «х.ч.», а также порошок алюминия марки АСД-4. Синтез проводился

в СВС-реакторе в режиме послыйного горения с предварительным подогревом шихты до температуры  $\sim 500^\circ C$  при атмосферном давлении на воздухе. Зажигание образцов осуществлялось с торцевой поверхности от электроспирали. Температурные измерения проводились вольфрам-рениевыми термомпарами, помещенными сбоку и в центре образцов. Идентификацию синтезированных пигментов проводили при помощи рентгенофазового анализа на дифрактометре – ДРОН-УМ1 (фильтрованное  $Co\ K\alpha$ -излучение) и инфракрасной спектроскопии в области  $4000-400\text{см}^{-1}$  на ИК-Фурье спектрометре Nicolet 5700. Микроструктуру пигментов изучали при помощи микроскопа Axiovert 200M.

Основными реакциями, обеспечивающими СВ-синтез пигментов, являются параллельные реакции окисления алюминия, осуществляемые через прямое окисление и алюмотермические реакции, а также последовательные реакции

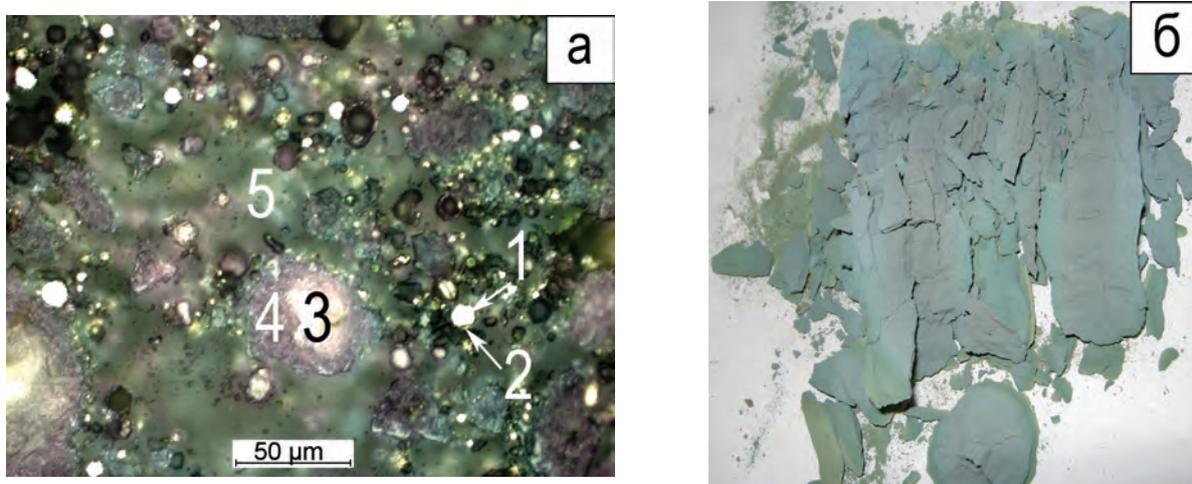


Рис. 1. Микрофотография шлифа пигмента системы  $ZnO-NiO-Cr_2O_3-Al_2O_3$  (образец диаметром 80 мм), где 1 – Ni, 2 – NiO, 3 –  $Al_2O_3$ , 4 – продукт термического разложения  $ZnNi_{1-x}Al_2O_4$ , 5 –  $ZnNi_{1-x}Cr_2O_4$ . Axiovert 200M – а), внешний вид продукта – б)

синтеза шпинелей [1]. При получении никелевых шпинельсодержащих пигментов в режиме послойного горения на малых ( $\varnothing 10\div 20$  мм) и средних ( $\varnothing 40\div 60$  мм) образцах максимальная температура синтеза достигала  $1650^\circ\text{C}$ . Наблюдался плоский стационарный фронт горения, который незначительно искривлялся на образцах среднего диаметра. С использованием образцов большого ( $\varnothing 80\div 90$  мм) диаметра картина менялась. Искривление фронта горения приводило в процессе синтеза к схлопыванию фронтов в центре, в результате чего резко увеличивалась температура ( $1700^\circ\text{C}$  и выше).

Под воздействием высокой температуры происходило разрушение шпинели  $\text{Zn}_x\text{Ni}_y\text{Al}_2\text{O}_4$  голубовато-зеленого цвета, спи-

нель  $\text{Zn}_x\text{Ni}_y\text{Cr}_2\text{O}_4$ , обладающая повышенными огнеупорными свойствами, зеленый цвет сохраняла, состав подтвержден рентгенофазовым анализом. На рис. 1. представлен внешний вид и микроструктура пигмента. ИК-спектроскопический анализ продуктов горения серого цвета подтвердил разрушение алюмошпинели. Проявляются колебания связей, характерные для корунда и обращенной шпинели.

Таким образом, синтез зеленых пигментов, в состав которых входит алюмоникелевая шпинель, необходимо вести на малых ( $\varnothing 20$  мм) и средних ( $\varnothing 40\text{--}60$  мм) образцах, где обеспечивается плоский фронт горения и равномерное окрашивание продукта.

### Список литературы

1. Радишевская Н.И., Верещагин В.В. Зависимость фазового состава шпинельсодержащих СВС-пигментов от катиона оксида

металла, входящего в структуру шпинелей // Известия вузов. Физика, 2015.– Т.58.– №6/2.– С.236–242.

## ЗОЛЬ-ГЕЛЬ СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ТОНКОПЛЕНОЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ СИСТЕМЫ $\text{SiO}_2\text{--P}_2\text{O}_5\text{--CaO--TiO}_2$

Е.С. Лютова

Научный руководитель – д.т.н., профессор Л.П. Борило

Национальный исследовательский Томский государственный университет  
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 36, [katyaiivanova@sibmail.com](mailto:katyaiivanova@sibmail.com)

В последние годы широко используются искусственные материалы для замены поврежденных тканей и органов в медицине. Кальций-фосфатные материалы и покрытия относятся к классу биоактивных изделий и находят широкое применение в травматологии и ортопедии [1–3]. Одна из важных задач, поставленная перед наукой нуждами общества в области медицины, является получение биоматериала – заменителя костной ткани [4]. Золь-гель методом получены тонкопленочные силикатные материалы, синтезированные из пленкообразующих растворов на основе тетрээтоксисилана, хлорида кальция, ортофосфорной кислоты, этилового спирта с общей концентрацией  $0,4$  моль/л и тетрабутоксититана с концентрацией  $0,3$  моль/л предварительно растворенном в бутиловом спирте. Тонкие пленки получали из пленкообразующих растворов (ПОР) на подложках из монокристаллического кремния (модельная подложка) методом вытягивания со скоростью вытягивания  $5$  мм/с с последующей термообработкой при  $60^\circ\text{C}$

в течение  $20$  мин и при  $600^\circ\text{C}$  и  $800^\circ\text{C}$  в течение  $1$  ч. Известно, что биологическая совместимость имплантата тем выше, чем ближе химический состав его поверхности к составу минеральной составляющей костной ткани. Поэтому состав пленок  $\text{SiO}_2\text{--P}_2\text{O}_5\text{--CaO--TiO}_2$  выбран при соотношении  $\text{Ca/P}=1,6$ , что соответствует следующему содержанию оксидов в системе  $\text{SiO}_2\text{--P}_2\text{O}_5\text{--CaO--TiO}_2$  – 1 состав:  $52\text{--}14\text{--}24\text{--}10$ ; 2 состав:  $52\text{--}17\text{--}29\text{--}2$  мас. %. соответственно.

Для изучения пленкообразующей способности растворов измеряли их вязкость с помощью стеклянного вискозиметра (с диаметром капилляра  $0,99$  мм, при температуре  $25^\circ\text{C}$ ). После приготовления растворов вязкость имеет значение  $2,65\text{--}2,7$  мм<sup>2</sup>/с. По истечению суток в растворе с меньшим содержанием оксида титана в системе наблюдается резкий скачок вязкости до  $3,8$  мм<sup>2</sup>/с, в отличие от раствора с большим содержанием оксида титана где вязкость увеличилась до  $2,9$  мм<sup>2</sup>/с. На третьи сутки вязкость стабилизируется и достигает значения  $3,6\text{--}4,0$

мм<sup>2</sup>/с. С использованием термического и ИК – спектроскопического анализов прослежены основные стадии формирования оксидных систем. Первая стадия, в области температур 25–400 °С, обусловлена удалением физически связанной и химически связанной воды [5]. Вторая стадия, в температурном интервале 400–600 °С, обусловлена сгоранием спирта и продуктов термоокислительной деструкции этоксигрупп. Третья стадия при температурах выше 700 °С и связана с полиморфными превращениями SiO<sub>2</sub>.

По результатам РФА установлено, что образцы при 600 °С являются аморфными. При увеличении температурной обработки до 800 °С в образце с содержанием оксида титана 10 мас. % фиксируются фазы гидроксиапатита Ca<sub>10</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>5,52</sub>(HPO<sub>4</sub>)<sub>0,15</sub>(SiO<sub>4</sub>)<sub>0,33</sub>(OH)<sub>1,66</sub>O<sub>0,19</sub>, CaSiO<sub>3</sub>, анатаза TiO<sub>2</sub>, Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, силиката кальция Ca<sub>5</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2,85</sub>(SiO<sub>4</sub>)<sub>0,15</sub>O. При уменьше-

нии содержания оксида титана в системе до 2 мас. % фиксируются фазы гидроксиапатит Ca<sub>10</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>5,52</sub>(HPO<sub>4</sub>)<sub>0,15</sub>(SiO<sub>4</sub>)<sub>0,33</sub>(OH)<sub>1,66</sub>O<sub>0,19</sub>, CaCl<sub>2</sub> • 2H<sub>2</sub>O и CaSiO<sub>3</sub>.

Для изучения биоактивных свойств, образцы были погружены в раствор SBF на 14 суток. Для образцов с большим содержанием оксида титана в системе на поверхности после погружения в раствор SBF образуются большие, рыхлые частицы с большим содержанием Ca и P на поверхности. Наличие магния и натрия на поверхности образцов после погружения в раствор SBF свидетельствует об осаждении компонентов раствора SBF на поверхность пленки, вследствие чего увеличивается масса образцов, и тем больше, чем длительнее время выдержки образца в растворе. Ион Na способствует ускорению процесса восстановления костной ткани.

### Список литературы

1. Hench L. *Bioglass and similar materials encyclopedia of materials // Science and Technology, 2008.*– P.563–568.
2. Борило Л.П., Петровская Т.С., Лютова Е.С. Синтез и свойства тонких пленок на основе фаз системы SiO<sub>2</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-CaO // *Неорганические материалы, 2014.*– Т.50.– №8.– С.874–877.
3. Belov A.N., Gavrilin I.M., Gavrilov S.A., Dronov A.A. *Specific features of the morphology of titanium oxide films prepared by pulling silicon substrates from a solution // Microelectronics technology, 2011.*– Vol.45.– №.13.– P.1653–1655.
4. Дорожкин С.В. Биокерамика на основе ортофосфатов кальция // *Стекло и керамика, 2007.*– №12.– С.26–31.
5. Борило Л.П., Иванова Е.С., Спивакова Л.Н., Каминская Т.А. Тонкопленочные материалы на основе кальций-силикофосфатных систем // *Казанская Наука.*– Казань, 2011.– №1.– С.15–18.

## СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ПИРИДИНОВЫХ КОМПЛЕКСОВ НИТРОЗОРУТЕНИЯ

А.Н. Махиня, М.А. Ильин, Р.Д. Ямалетдинов

*Институт неорганической химии им. А.В.Николаева СО РАН  
630090, Россия, г. Новосибирск, пр. Ак. Лаврентьева 3*

*Новосибирский государственный университет  
630090, Россия, г. Новосибирск, ул. Пирогова 1, sas.fen@mail.ru*

Нитрозокомплексы рутения интересны своей устойчивостью к действию высоких температур и кислот, однако в биологических условиях под действием восстановителей обратимо выделяют биологически активный монооксид азота, участвуя в регуляции его концентрации в организме. Соединения нитрозорутения снижают кровяное давление столь же эффективно как нитропруссид натрия, однако обладают меньшей токсичностью [1]. Высвобождение NO в таких

комплексах также происходит под действием УФ-излучения, на чем основаны исследования фотодинамической терапии в лечении рака [2]. Ранее была обнаружена выраженная противоопухолевая активность некоторых соединений рутения по отношению к различным клеточным линиям рака [3], а также активность против *Tyranosoma cruzi* – возбудителя болезни Чагаса [4].

Интересной особенностью нитрозоком-

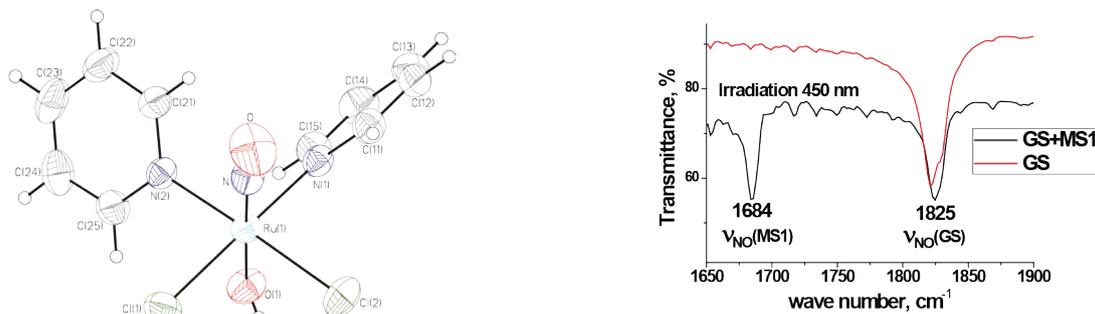


Рис. 1. Структура и ИК-спектры *цис*-[Ru(NO)Py<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>(OH)]: без облучения (GS) и с облучением (MS1) ( $\lambda = 450$  нм,  $T \sim 80$ – $150$  K)

плексов рутения является их способность к изменению способа координации нитрозогруппы к рутению при облучении видимым светом. При этом образуются долгоживущие метастабильные изомеры MS1 (координация кислородом) и MS2 (координация двумя атомами). Явление обратимой фотоизомеризации открывает перспективу для синтеза гибридных материалов на основе нитрозокомплексов рутения сочетающих фотохромные свойства с электропроводимостью или магнетизмом [5].

Целью нашей работы являлась разработка простых и эффективных методов синтеза ряда нитрозохлорокомплексов рутения с числом молекул пиридина от 1 до 4, их характеристика различными физико-химическими методами (элементный анализ, РСА, <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C, ЯМР- и ИК-спектроскопия, термогравиметрия, термический анализ с масс-спектрометрической регистрацией газообразных продуктов разложения), а также изучение их химических превращений и предварительные исследования некоторых фи-

зических свойств (фотоизомеризация фрагмента NO) и биологической активности.

Были разработаны методы синтеза соединений содержащих комплексные частицы [Ru(NO)PyCl<sub>4</sub>]<sup>-</sup>, *гран*- и *ос*-[Ru(NO)Py<sub>2</sub>Cl<sub>3</sub>], *ос*-[Ru(NO)Py<sub>3</sub>Cl<sub>2</sub>]<sup>+</sup>, *транс*-[Ru(NO)Py<sub>4</sub>Cl]<sup>2+</sup>, *цис*- и *транс*-[Ru(NO)Py<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>(OH)], *ос*-[Ru(NO)Py<sub>3</sub>Cl(OH)]<sup>+</sup> и *транс*-[Ru(NO)Py<sub>4</sub>(OH)]<sup>2+</sup>.

Обнаружены процессы изомеризации соединений *гран*-[Ru(NO)Py<sub>2</sub>Cl<sub>3</sub>] и *цис*-[Ru(NO)Py<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>(OH)] в *ос*-[Ru(NO)Py<sub>2</sub>Cl<sub>3</sub>] и *транс*-[Ru(NO)Py<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>(OH)] соответственно. Изучен процесс термического разложения всех синтезированных соединений в инертной атмосфере, установлено, что конечным продуктом является мелкодисперсный металлический рутений, заключенный в матрицу из аморфного углерода.

Проведены предварительные исследования фотоизомеризации координированной нитрозогруппы в ряде синтезированных соединений и МТТ-тесты на раковых клетках линии HeLa.

### Список литературы

1. Tfouni E., Truzzi D.R., Tavares A., Gomes A.J., Figueiredo L.E., Franco D.W. // *Nitric Oxide*, 2012.– Vol.26.– P.38–53.
2. Sawaia M.G., Lima R.G., Tedesco A.C. and Silva R.S. // *J. Am. Chem. Soc.*, 2003.– Vol.125.– P.14718–14719.
3. Buchel G.E., Gavriluta A., Novak M., Meier S.M., Jakupec M.A., Cuzan O., Turta C., Tommasino J.B., Jeanneau E., Novitchi G., Luneau D., Arion V.B. // *Inorg. Chem.*, 2013.– Vol.52.– P.6273–6285.
4. Silva J.J., Osakabe A.L., Pavanelli W.R., Silva J.S., Franco D.W. // *Br. J. Pharmacol.*, 2007.– Vol.152.– P.112–121.
5. D. Schaniel, T. Woike, L. Kusch, E. Yagubskii, *Chem. Phys.*, 2007.– Vol.340.– P.211–216.

## ТЕХНОЛОГИЯ ОЧИСТКИ ПОДЗЕМНЫХ ВОД ОТ ГУМИНОВЫХ ВЕЩЕСТВ ПУТЕМ ЭЛЕКТРОИМПУЛЬСНОЙ ОБРАБОТКИ В СЛОЕ ГРАНУЛ ЖЕЛЕЗА

К.И. Мачехина, Д.А. Войно, Л.А. Костикова  
Научный руководитель – к.ф.-м.н., доцент Л.Н. Шиян

*Национальный исследовательский Томский политехнический университет  
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, mauthksu@yandex.ru*

В настоящее время использование подземных вод для питьевого водоснабжения ограничено повышенной концентрацией ионов железа, что характерно для Западно-Сибирского региона. Наряду с повышенным содержанием ионов железа подземные воды обогащены органическими веществами гумусового происхождения [1]. Гуминовые вещества не являются токсичными и не представляют опасности для человека, но в присутствии ионов железа способствуют образованию коллоидной системы, обладающей устойчивостью к физико-химическим воздействиям, используемым в технологиях водоподготовки [2, 3].

Целью работы является исследование влияния импульсного электрического разряда в слое гранул железа на устойчивость гуминовых веществ, содержащихся в подземных водах Западной Сибири.

Объектом исследования являются природные воды и модельные растворы гумата натрия.

Содержание органических веществ определяли по значению перманганатной окисляемости (ПО) – титриметрически согласно ГОСТ 2761-84, по значению химического потребления кислорода (ХПК) – фотометрически согласно ГОСТ 14657.9-96 и с помощью анализатора общего органического углерода (ТОС) «Sievers 820». Содержание железа в растворе определяли с помощью КФК-3 согласно ГОСТ 4011-72. Водородный показатель определяли с использованием многофункционального аппарата WTW Miltiline P4.

Схема экспериментальной установки представлена в работе [3].

Установка состоит из реактора объемом 1,5 литра со встроенными электродами, между которыми засыпаны железные гранулы массой 300 г, и импульсного источника питания. Время обработки составляло от 10 до 30 с. Объем обрабатываемого раствора составлял 0,6 л.

Устойчивость коллоидных растворов опре-

деляется способностью к коагуляции, которая зависит от различных факторов: рН, соотношение компонентов и введение электролита. В качестве электролита использовали  $\text{FeSO}_4$ , выбор которого обусловлен доступностью и широким распространением в технологиях водоподготовки.

Установлено, что при концентрации гумата натрия в растворе 8 мг/л и ионов железа 44 мг/л, что соответствует массовому соотношению 1 : 5 соответственно, происходит снижение цветности с 60 до 20 град. и ХПК с 8 до 2 мгО/л. Снижение цветности и ХПК раствора гумата натрия обусловлено совместной коагуляцией гидроксида железа и гумата натрия при рН=6,5. Полученное массовое соотношение позволяет оценить концентрацию железа необходимую для коагуляции и удаления ГВ из раствора.

Одним из новых способов в технологиях очистки воды является использование импульсных электрических разрядов (ИЭР) в слое гранул железа. Это метод позволяет получать коагулянты и сорбенты на основе соединений железа в момент действия разряда.

Для изучения коагуляции гуминовых веществ при электроэрозионной обработке растворов исследовали влияние времени обработки на скорость осаждения гуминовых веществ.

Показано, что наиболее интенсивное снижение цветности до значений ПДК происходит при времени обработки, не более 10 с. Экспериментально установленное время обработки является достаточным для достижения массового соотношения гуминовые вещества – ионы железа, равного 1 : 5 и дальнейшее увеличение времени обработки можно считать нецелесообразным.

Показана роль вторичных процессов, протекающих после отключения разряда. Установлено время контакта активных продуктов эрозии с гуматом натрия, которое составляет 1 час.

Работа выполнена по ГЗ «Наука» 7.1504.2015.

## Список литературы

1. Мачехина К.И. Дисс. ... канд. тех. Наук.– Томск: Томский политехнический университет, 2013.– 121с.
2. Мачехина К.И., Шиян Л.Н., Тропина Е.А., Клупфель А. // Известия ТПУ, 2011.– №3.– С.27–30.
3. Мачехина К.И., Шиян Л.Н., Тропина Е.А. // Журнал прикладной химии, 2012.– Т.85.– №7.– С.1182–1185.
4. Даниленко Н.Б., Галанов А.И., Корнев Я.И., Балухтин П.В., Юрмазова Т.А. // Нанотехника, 2006.– №4.– С.81–91.

## ФТОРИДНЫЕ СПОСОБЫ ПЕРЕРАБОТКИ КРЕМНИЙСОДЕРЖАЩЕГО ТЕХНОГЕННОГО СЫРЬЯ

И.С. Медянкина

Научный руководитель – к.х.н., с.н.с. Л.А. Пасечник

Институт химии твердого тела УрО РАН

620049, Россия, г. Екатеринбург, ул. Первомайская 91, lysira90@mail.ru

Решение проблемы утилизации техногенных отходов связано не столько с захоронением или рекультивацией, сколько с необходимостью создания технологии их переработки с целью получения ценных и перспективных материалов. Масштабные объемы получающихся в промышленности красных шламов (КШ) с прогнозами увеличения мощностей глиноземных предприятий позволяют отнести эти отходы к одним из богатых источников железа, глинозема, кремнезема и РЗМ. Цель нашей работы – выявить физико-химические закономерности взаимодействия с гидрофторидом аммония компонентов входящих, как в красный шлам, так и в некоторые другие техногенные отходы и разработать последовательность химических операций, позволяющую произвести разделение сложных силикатных систем с получением ценных продуктов.

В настоящее время проводятся исследования процесса фторирования гидрофторидом аммония КШ и его основных компонентов при температурах до 550 °С с получением фторидов в нелетучем остатке (CaF, KF, NaF и др.) и выделением в виде отдельных продуктов – глинозема и кремнезема.

Согласно данным термогравиметрического и рентгенофазового анализа взаимодействия  $\text{NH}_4\text{HF}_2$  с  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и шламом было выявлено, что дегидратация и образование гексафторферрата аммония  $(\text{NH}_4)_3\text{FeF}_6$  и комплексных и простых фторидов элементов из состава шлама  $(\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$  и  $\text{CaF}_2$  начинается при комнатной температуре и продолжается до ~200 °С. Далее при температурах выше 400 °С наблюдается разложение фторферрата аммония и других комплексных фторидов.

Согласно данным рентгенофазового анализа при исследовании реакций фторирования в условиях изотермического отжига термическое разложение гексафторферрата аммония  $(\text{NH}_4)_3\text{FeF}_6$  происходит через образование тетрафторферрата аммония  $\text{NH}_4\text{FeF}_4$ , который далее переходит в оксид железа ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ). Ступенчато происходит и разложение комплексных фторидов железа в составе продуктов фторирования КШ. Кальцийсодержащие соединения ( $\text{CaCO}_3$  и др.) реагируют с образованием при  $t \leq 130$  °С  $\text{CaF}_2$ , который остается в твердой фазе. Комплексные фтороалюминат и титанат аммония подвергаются процессу разложения в той же температурной области 300–350 °С с образованием простых фторидов. Гексафторсиликат аммония в этой области температур возгоняется. На этом свойстве основана сублимационная очистка кремния от примесей [1, 2].

Предварительные опыты по гидрохимическому ведению фторирования показали возможность отделения кремнийсодержащего продукта. В зависимости от состава КШ определяется степень разложения и чистота получаемого кремнезема. В опытах по выщелачиванию КШ 20% раствором  $\text{NH}_4\text{HF}_2$  установлено, что  $\geq 90\%$  Si переходит в раствор. Из полученного фильтрата осаждением раствором  $\text{NH}_4\text{OH}$  (рН 9–10) выделен осадок кремнекислоты. Нерастворимый остаток после кипячения в воде и 1 М HCl состоит из фторидов Al, Ca и примеси Fe, Ti, непрореагировавшие Si и Ti. Часть Fe может быть переведена в растворимое состояние в солянокислый раствор. В результате из высококремнистого КШ (~10% Si, 15% Al, 3,5% Fe, 4% Ti) получен продукт с содержанием  $\text{SiO}_2 \geq 50\%$ .

Удельная поверхность полученного кремнезема достигает 350  $\text{дм}^3/\text{г}$ , что близко к гидрофобному кремнезему выпускаемому в промышленности.

В докладе более подробно рассматривается фторидный способ переработки оксидного полиметаллического сырья на примере красного шлама и отходов от переработки титаномагне-

титовых руд. Подробно изучаются процессы взаимодействия гидрофторида аммония с основными минералообразующими компонентами красного шлама.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке программы Президиума Уральского отделения РАН, проект № 15-11-3-20.

### Список литературы

1. Борисов В.А., Дьяченко А.Н., Кантаев А.С. // *Изв. Томского политехн. университета*, 2010. – №3. – Т.317. – С.73–76.
2. Римкевич В.С., Сорокин А.П., Гиренко И.В. // *Цветная металлургия*, 2014. – №3. – С.137–147.

## ИЗВЛЕЧЕНИЕ ЦИРКОНИЯ ИЗ СЕРНОКИСЛЫХ РАСТВОРОВ С ПОЛУЧЕНИЕМ ФТОРЦИРКОНАТОВ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ

И.С. Медянкина

Научный руководитель – к.х.н., с.н.с. Л.А. Пасечник

*Институт химии твердого тела УрО РАН*

620049, Россия, г. Екатеринбург, ул. Первомайская 91, lysira90@mail.ru

Отходы глиноземного производства – красные шламы (КШ) являются многокомпонентным техногенным сырьем, в том числе перспективным источником циркония. Для извлечения данного редкого металла используются селективные и высокопроизводительные методы, например, жидкостная экстракция из азотнокислых растворов. Однако ее применение сдерживается ограниченным выбором дешевых и эффективных экстрагентов.

Отделение циркония в основном от сопутствующего ему гафния основано на дробной кристаллизации труднорастворимых фторидов. Разделение этих металлов дробной кристаллизацией из растворов наиболее обстоятельно разработано применительно к комплексным аммониевым фторидам и оксихлоридам. Состав выделяемых фторцирконатов зависит от соотношения компонентов в растворе и радиуса катиона щелочного металла (Me). При этом с увеличением радиуса катиона Me уменьшается соотношение  $\text{MeF}:\text{ZrF}_4$ . Соединения состава  $\text{Me}_4\text{ZrF}_8$  образует только  $\text{Li}^+$ , типа  $\text{Me}_3\text{ZrF}_7$  –  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Rb}^+$ , гексафторцирконаты  $\text{Me}_2\text{ZrF}_6$  –  $\text{Li}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Rb}^+$ ,  $\text{Cs}^+$ , пентафторцирконаты  $\text{MeZrF}_5$  –  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Cs}^+$ . Фтороцирконаты кристаллизуются без кристаллизационной воды, основной структурной составляющей является комплексный ион  $[\text{ZrF}_6]^{2-}$ . Соединение  $\text{Na}_2\text{ZrF}_6$  в водных растворах неустойчиво и превращается

в  $\text{Na}_5\text{Zr}_2\text{F}_{13}$ , с растворимостью 0,387 г на 100 г воды при 18 °С [1].

В Институте ХТТ в рамках создания блочных технологий переработки отходов глиноземного производства – красных шламов (КШ) ведутся исследования по концентрированию и разделению редких металлов, в частности скандия, циркония и др. Серноокислые растворы вскрытия скандиевого концентрата, осажденного из раствора карбонатной обработки КШ, содержат значительное количество циркония до 20–40 г/дм<sup>3</sup>. Повышение концентрации  $\text{H}_2\text{SO}_4$  до 550–600 г/дм<sup>3</sup> способствует селективному извлечению скандия в виде сульфатной соли, при этом сопутствующие примеси металлов исходного серноокислого раствора остаются, в том числе и цирконий.

Для выделения циркония в серноокислые цирконий-содержащие растворы вводилась смесь, состоящая из фторида калия или натрия и фтористоводородной кислоты при варьировании содержания компонентов: от 0,3 до 0,5 моль/дм<sup>3</sup> KF или NaF и от 0,5 до 1,5 моль/дм<sup>3</sup> HF. При небольшом нагревании в течение 2 часов системы выдерживались для формирования хорошо отделяемых кристаллических фаз. В ходе работы контролировали остаточное содержание циркония в растворе, устанавливали химический и фазовый состав цирконий-содержащих фторидных осадков.

Полученные результаты показали, что степень извлечения циркония из сернокислых растворов составляет 98–99%. Выявлено, что достигается синергетический эффект за счет оптимального сочетания уровня кислотности исходного раствора и количества вводимой смеси, содержащей фторид-ион. Так, при снижении концентрации серной кислоты в растворе ниже 10 г/дм<sup>3</sup> с введением фторидной смеси с 10% избытком от стехиометрического количества необходимого для осаждения циркония наблюдается резкое снижение извлечения циркония. При повышенных концентрациях серной кислоты более 400 г/дм<sup>3</sup> введение избыточного количества фторид-ионов способствует появлению в циркониевом осадке фторида натрия. Наиболее оптимальным является осаждение в интервале кислотности 10–400 г/дм<sup>3</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. При этом снижается общий солевой фон и плотность растворов, что более благоприятно для гравиметрических методов и улучшения фильтруемости

пульпы. Захваченные при соосаждении фториды титана (IV) и железа (III) растворяются в присутствии избытка фторид-иона с образованием растворимых комплексных фторидов. Основными примесями полученного циркониевого концентрата остаются ионы натрия и сульфат-ион из состава маточного раствора, которые после тщательной отмывки легко удаляются.

Сложность и многокомпонентность растворов переработки красных шламов глиноземного производства ставит перед исследователями задачи по поиску новых решений, которые можно было бы комбинировать с уже известными способами разделения целевых компонентов. В данной работе опробовано использование известных приемов на новых впервые полученных объектах на основе техногенного сырья. Выявлены условия получения ценного продукта – фторидного циркониевого концентрата, который уже в таком составе найдет своего потребителя.

### Список литературы

1. Шагно И.В. *Химия и технология редких и рассеянных элементов.* – М.: Высшая школа, 1976. – Ч.2. – 360с.

## ПЕНОСТЕКОВЫЕ МАТЕРИАЛЫ ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНОГО НАЗНАЧЕНИЯ

К.М. Миргазиева, К.С. Лаврова

Научный руководитель – д.т.н., профессор О.В. Казьмина

*Национальный исследовательский Томский политехнический университет  
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, datkamir@mail.ru*

В настоящее время активно ведутся научные работы по разработке эффективных пеностекловых материалов, обладающих комплексом свойств, требуемых развивающимися отраслями науки и техники. В частности, исследуется возможность использования таких материалов в качестве среды, активно взаимодействующей с электромагнитным излучением (ЭМИ). Пеностекло является одним из перспективных материалов, которое обладает способностью поглощать электромагнитное излучения, возможностью защиты в широком диапазоне частот, а также влагостойкостью, негорючестью и технологичностью [1, 2]. В данной работе с целью увеличения поглощающей способности пеностекла введен дополнительный компонент в виде углеродных нанотрубок (УНТ).

Цель работы – сравнительный анализ коэффициента поглощения пеностекла модифицированного углеродными нанотрубками и не модифицированного.

В качестве основы для получения пеностекла выбран бой лампового стекла (марка СЛ-96) Томского электролампового завода. По химическому составу данное стекло относится к силикатным (табл. 1).

При использовании УНТ имеется проблема их равномерного распределения в пенообразующей смеси, поэтому в работе опробован вариант приготовления смеси путем введения УНТ в виде предварительно полученного премикса. Компонентный состав премикса содержит такие добавки как, олеиновая кислота, жидкое стекло, порошок стекла и УНТ (табл. 1). Для пригото-

**Таблица 1.** Химический состав стекла марки СЛ-96 и компонентный состав премикса

Содержание оксидов, масс. %							
SiO <sub>2</sub>	CaO	BaO	MgO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
71,3	5,3	2,0	3,8	15,8	1,0	0,1	0,4
Содержание компонентов, масс. %							
сажа	УНТ		олеиновая кислота	жидкое стекло		стекло порошок	
0,5	0,5		0,5	7,1		10,9	

ленных смесей определялся коэффициент вспенивания, значение которого сильно зависит от температурного режима вспенивания. Согласно полученным данным установлено, что оптимальным режимом вспенивания является 820 °С с выдержкой 20 минут (рис. 1).

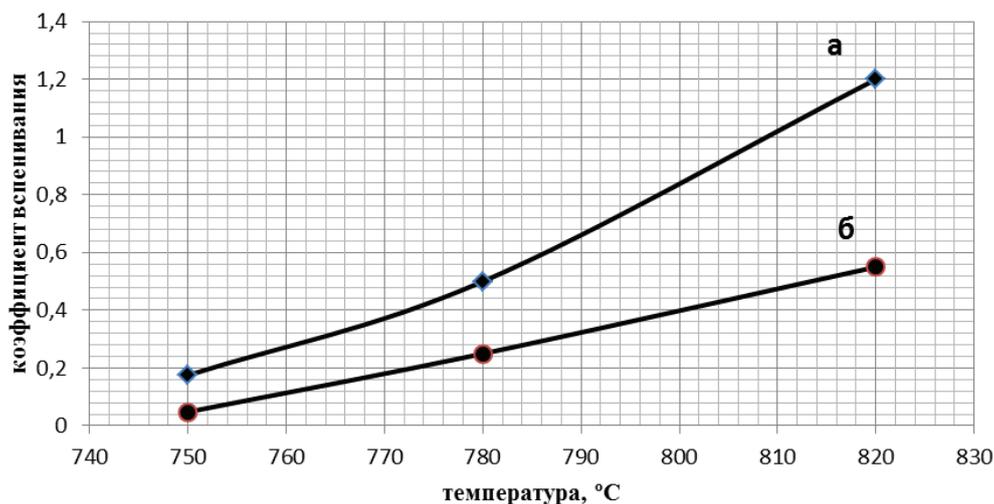
Для образцов, полученных при данном температурном режиме, определены значения коэффициентов прохождения и поглощения (табл. 2). Установлено, что образцы с УНТ и без имеют близкие коэффициенты поглощения на частоте 120 ГГц, и в среднем в два раза меньше значе-

ния коэффициента прохождения для модифицированного пеностекла по сравнению с пеностеклом без добавок.

Таким образом, пеностекло, модифицированное углеродными нанотрубками, активно взаимодействует с электромагнитным излучением и может быть использовано для создания: защитных экранов, снижающих вредное влияние ЭМИ на биологические объекты; безэховых камер и помещений с низким уровнем электромагнитного фона.

**Таблица 2.** Коэффициенты прохождения и поглощения

Количество УНТ, мас. %	Коэффициенты на частоте, дБ			
	прохождения		поглощения	
	120 ГГц	260 ГГц	120 ГГц	260 ГГц
0	-4,0	-11,2	-2,2	-0,15
0,5	-7,0	-24,0	-2,3	-0,30

**Рис. 1.** Зависимость коэффициента вспенивания образца от температуры и выдержки вспенивания: а – 20 мин.; б – 15 мин.

### Список литературы

1. O. Kazmina, V. Suslyayev, M. Dushkina, B. Semukhin. Characterization of porous glass-ceramic material as absorber of electromagnetic

radiation. // International Scientific Conference on "Radiation-Thermal Effects and Processes in Inorganic Materials, 2014.– Vol.81.– P.1–4.

2. F. Qin. and C. A. Brosseau Review and analysis of mi-crowave absorption in polymer composites

filled with carbonaceous particles. // Journal of applied physics, 2012.– Vol.111.– P.5–11.

## РЕСУРСОСБЕРЕГАЮЩАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ НИТРИДА АЛЮМИНИЯ В УСЛОВИЯХ СГОРАНИЯ НАНОПОРОШКА АЛЮМИНИЯ В ВОЗДУХЕ

А.В. Мостовщиков, Л.О. Роот

Научный руководитель – д.ф.-м.н., профессор А.П. Ильин

Национальный исследовательский Томский политехнический университет  
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, pasembellum@mail.ru

Известно, что нитрид алюминия обладает уникальными свойствами: высокой теплопроводностью ( $\lambda > 250$  Вт/м<sup>2</sup>·с) и одновременно низкой электропроводностью ( $\rho < 10^{13}$  Ом·м) [1]. В то же время, технология изготовления изделий из нитрида алюминия осложнена отсутствием жидкой фазы при нагревании: выше 2400 °С нитрид алюминия испаряется. Поэтому технология получения нитрида алюминия связана с длительным нагреванием  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с коксом при 1600–1700 °С, размолотом продукта и повторном его азотировании. Спекание изделий из нитрида алюминия осуществляется с использованием метода горячего прессования в среде особо чистого азота.

Установлено, что при сгорании порошкообразного алюминия в воздухе в конечных продуктах стабилизируются более 30 мас.% нитрида алюминия, что не находит термодинамического объяснения: нитрид алюминия, согласно расчетам [2], может образовываться в качестве промежуточного продукта, но он должен доокисляться до оксида алюминия.

Целью данной работы являлся поиск физических способов увеличения выхода нитрида алюминия в конечных продуктах сгорания порошков алюминия в воздухе.

В работе по горению нанопорошка (НП) алюминия [3] было установлено, что при горении относительно небольших по массе навесок (<0,5 г) процесс происходил в одну стадию (600–800 °С), и нитрид алюминия не формировался. Если навеска НП превосходила 1 г, то горение

после низкотемпературной стадии переходило во вторую высокотемпературную стадию (2200–2400 °С), сопровождавшуюся ярким свечением в видимой и ИК областях спектра. Эта стадия горения протекала в режиме теплового взрыва. С увеличением массы навески условия горения приближались к адиабатическим с повышением температуры и светимости горячей системы Al–O<sub>2</sub>–N<sub>2</sub>. При достижении массы навески 15 г выход нитрида алюминия возрос до 66%, причем уже при 10–12 г произошло замедление роста выхода нитрида алюминия при сгорании НП алюминия в воздухе.

При сгорании НП алюминия в воздухе в постоянном магнитном поле (0,34 Тл) в алуновом тигле выход нитрида алюминия составил 83%. Благодаря дополнительной теплоизоляции при горении в тигле наблюдались более высокая температура и светимость [4].

При горении консолидированного НП алюминия (пористость 66%) в поле синхротронного излучения ( $\lambda = 0,10173$  нм) в составе конечных продуктов сгорания в среднем стабилизировалось 86% нитрида алюминия [5].

Формирование самостоятельной кристаллической фазы нитрида алюминия предполагает на определенной стадии горения взаимодействие только азота с алюминием. Неучастие кислорода в окислении алюминия может быть объяснено дезактивацией молекул кислорода под действием электромагнитного излучения: фотохимического перехода парамагнитного бирадикала O≡O в прочную неактивную молекулу O≡O [6].

### Список литературы

1. Иванов С.Н., Попов П.А., Егоров Г.В. и др. Теплофизические свойства керамического нитрида алюминия // Физика твердого тела, 1997.– Т.39.– №1.– С.93–96.
2. Боборыкин В.М., Гремячкин В.М., Истратов

А.Г. и др. О влиянии азота на горение алюминия // Физика горения и взрыва, 1983.– Т.19.– №3.– С.22–29.

3. Ильин А.П., Проскуровская Л.Т. Особенности окисления металлов в ультрадисперс-

ном состоянии. II. Высокотемпературное окисление алюминия: размерные и структурные факторы / Томск. политехн. ин-т.

Томск, 1988. Деп. в ОНИИТЭХИМ, г. Черкассы, 1988, № 905-ХП-88.

## ХИМИЧЕСКОЕ ПРИКРЕПЛЕНИЕ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ОГНЕЗАЩИТНЫХ КОМПОЗИЦИЙ К ПОЛИЭФИРНЫМ ВОЛОКНАМ И НЕТКАНЫМ МАТЕРИАЛАМ

А.Н. Назарович

Научный руководитель – к.х.н., доцент О.В. Рева

ГУО «Командно-инженерный институт» МЧС

220118, Беларусь, г. Минск, ул. Машиностроителей 25, volha108@rambler.ru

Нетканые материалы из полиэфирных волокон находят широчайшее применение вследствие высоких технических характеристик: механической прочности, химическая стойкости, доступности сырья; однако серьезным недостатком полиэфиров является их высокая горючесть. Применяемые в настоящее время методы огнезащитной обработки волокнистых полиэфирных материалов (ВПМ), как правило, дают одноразовый эффект, не выдерживающий гигиенических обработок изделий; либо приводят к образованию токсичных продуктов при термодеструкции огнезащищенного материала.

В данной работе для придания огнестойкости нетканым полиэфирным полотнам разной степени плотности использовали эффективные нетоксичные нестехиометрические металлофосфаты аммония [1], которые при стандартной пропиточной обработке волокна с очень гладкой и химически инертной поверхностью не закрепляются на изделии в достаточных количествах. Возможным решением проблемы может быть прививка антипиренов к полимерной поверхно-

сти по методу «химической микросборки» [2].

Нами разработан метод активирующего травления полиэфирных материалов в щелочных и кислых растворах, приводящий к гидрофиллизации поверхности полимера, раскрытию функциональных групп типа  $-COO-$  и появлению способности к адсорбции неорганических ионов и коллоидных частиц. Однако введение только стадии травления перед обработкой полиэфирного материала суспензиями металлофосфатных антипиренов, хотя и вызывает существенное увеличение его огнестойкости, не обеспечивает водостойкости огнезащиты.

В связи с этим было проведено усиление образованных при травлении функциональных групп нанослоями коллоидных частиц соединений Sn(II), способных к мостиковому взаимодействию в системе полиэфир-антипирен, что позволило не только придать ВПМ огнестойкость на уровне трудногорючих материалов, но и обеспечить устойчивость огнезащитного эффекта к стиркам. Факт хемосорбции наноразмерных коллоидных частиц на образованных при

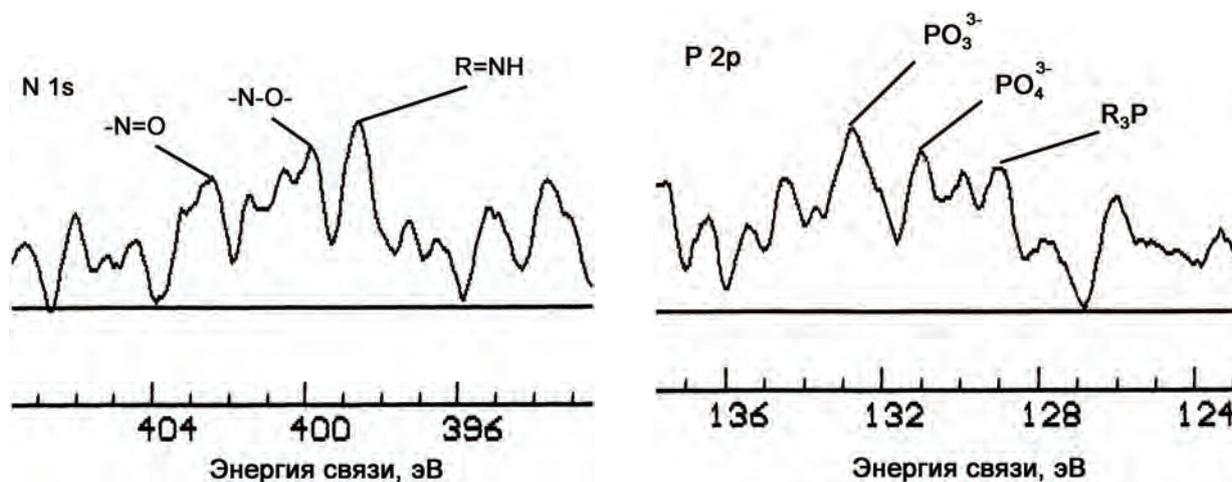


Рис. 1. РФЭ-спектры поверхности огнезащищенного полиэфирного волокна с промежуточной обработкой перед нанесением антипирена соединениями олова

травлении полиэфира функциональных группах и последующее их взаимодействие с компонентами антипирена подтверждается исследованием приповерхностной зоны огнезащитного ВПМ методом рентгенофотоэлектронной спектроскопии. Так, в спектрах ступенчато огнезащитного полиэфира наличествуют пики, соответствующие соединениям азота и фосфора в составе антипирена (рис. 1), а также связям азота и фосфора с углеводородными радикалами подложки. Без промежуточной обработки органическими соединениями Sn(II) эти пики в спектрах ВПМ практически отсутствуют.

В результате комплекса исследований раз-

работан метод ступенчатой огнезащитной обработки ВПМ: 1) растворами травления, в которых на поверхности полимера появляются раскрытые функциональные группы; 2) коллоидными растворами SnCl<sub>2</sub>, содержащими частицы с размерами не более 20 нм, образующими на поверхности ВПМ хемосорбированный интермедиативный нанослой; 3) суспензиями неорганических антипиренов, взаимодействующими с нанослоем соединений Sn(II). Эта обработка позволила придать полиэфирным волокнам перманентную огнестойкость на уровне труднотравяющихся материалов.

### Список литературы

1. Богданова В.В., Кобец О.И. / Вестник БГУ, 2009.– Серия 2.– №1.– С.34–39. / Под ред. Г.В. Лисичкина.– М: Физматлит, 2003.– 589с.
2. Химия привитых поверхностных соединений

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ УГЛА ЕСТЕСТВЕННОГО ОТКОСА ДОБАВОК И НАПОЛНИТЕЛЕЙ ДЛЯ ПОЛИМЕРОВ

Н.В. Николаев

Научный руководитель – к.т.н., доцент О.К. Семакина

Национальный исследовательский Томский политехнический университет  
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, SOK@tpu.ru

Высокая эффективность применения композиционных материалов во всех отраслях народного хозяйства предопределяет увеличение выпуска полимеров, стабилизаторов и других компонентов для производства полимерных композиций и совершенствования их технологий. Правильный выбор вспомогательных веществ – наполнителей, пластификаторов, антипиренов, стабилизаторов, смазок, антистатиков, красителей и других – в значительной степени определяет качество полимерных материалов, а также их свойства и области применения.

Сыпучесть – способность порошкообразной системы высыпаться из емкости воронки или «течь» равномерно под силой тяжести.

Сыпучесть порошков зависит от дисперсности и формы частиц, влажности материала, насыпной плотности, формы и материала контейнера, из которого высыпается порошок, электризации частиц трением, что вызывает прилипание частиц к стенкам и друг к другу.

Критериями оценки сыпучести порошков могут служить угол внутреннего трения, скорость высыпания порошка из бункера через от-

верстие определенного сечения, угол сыпания, угол обрушения, угол естественного откоса, рассыпаемость и т.д.

Целью работы является определение угла естественного откоса порошкообразных наполнителей и добавок различной влажности, применяемых для полимерных композиций.

В качестве наполнителя использовался мел, окись титана, тальк, микрокальцит и нитрид бора (BN); в качестве антипирена – оксид сурьмы(III) и декабромдифенилоксид (ДБДФО); в качестве стабилизатора – ирганокс 1010 и стеарат кальция.

Исследована зависимость угла естественного откоса от влажности материала и от степени уплотнения.

Угол естественного откоса определялся с помощью цилиндрической трубы, установленной вертикально на горизонтальной плоскости и заполненной испытуемым материалом. При медленном поднимании трубы высыпавшийся материал располагался на плоскости под углом естественного откоса. Замерялась высота и диаметр основания конуса порошка относительно

**Таблица 1.** Угол естественного откоса порошков различной влажности

Порошок	Относительная влажность порошков, %					
	абсолютно сухой		естественной влажности		увлажненный	
	Угол естественного откоса, град					
	свободная	уплотненная	свободная	уплотненная	свободная	уплотненная
Мел	38	40	38	41	37	37
TiO <sub>2</sub>	27	31	32	29	29	29
Тальк	33	33	27	32	30	26
Микро-кальцит	22	21	24	24	24	27
BN	24	33	26	37	26	36
ДБДФО	33	30	28	28	37	36
Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	32	35	31	38	35	40
Ирганокс 1010	–	–	22	30	24	30
Стеарат кальция	30	36	32	37	28	47

горизонтальной поверхности, и рассчитывался угол. Порошкообразный материал использовали с естественной влажностью, высушенный до абсолютно сухого состояния в сушильном шкафу при температуре 105 °С и увлажненный в эксикаторе до максимальной гигроскопичности (табл. 1).

Анализируя полученные данные, можно сделать вывод, что не все исследуемые порошки обладают хорошей и очень хорошей степенью сыпучести, при которой угол естественного откоса составляет 25–35°. Так порошок мела при любой влажности имеет удовлетворительную степень сыпучести. Предельное ув-

лажнении стеарата кальция приводит к неудовлетворительной сыпучести, которая требует дополнительного перемешивания или вибрации при дозировании материала. Практически для всех порошков, кроме микрокальцита и TiO<sub>2</sub>, увеличение влажности материала значительно повышает угол естественного откоса и снижает его сыпучесть.

Исследован гранулометрический состав порошков и определена насыпная плотность от степени уплотнения порошка.

Определена максимальная гигроскопичность и естественная влажность порошкообразных материалов.

## ПОЛУЧЕНИЕ СОРБЕНТА ИЗ ОТХОДОВ ПРОИЗВОДСТВА

С.Ю. Олчюнова

Научный руководитель – к.т.н., доцент О.К. Семакина

*Национальный исследовательский Томский политехнический университет  
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, synaruo@mail.ru*

На большинстве станций обезжелезивания после фильтрования аэрированной артезианской воды образуется огромное количество частично обезвоженного и недостаточно стабилизированного осадка оксигидроксида железа, являющимся отходом производства.

Введение в производство вторичного сырья является очень актуальным. Однако использование осадка в порошкообразном виде в качестве сорбента достаточно проблематично, несмотря на то, что осадок обладает высокой сорбционной емкостью и удельной поверхностью. Поэтому желателен предварительный получение из порошка гранулы размером порядка 2–5 мм.

Целью исследования является возможность получения сорбента в виде гранул экструзионным способом из осадков, образующихся на скорых фильтрах станции обезжелезивания Томского водозабора и определение физико-механических свойств полученных гранул.

В лабораторных условиях формирование производится путем продавливания пасты через фильеру с диаметром отверстий 3 мм. Образующиеся длинные цилиндрические черенки нарезаются вручную на гранулы размером 5–7 мм и высушиваются при комнатной температуре в течение определенного времени.

В качестве связующей жидкости исполь-

зовалось жидкое стекло (ЖС) концентрацией от 0,1 до 2 % мас. Полученные гранулы сорбента исследовались на механическую прочность на раздавливание и суммарный объем пор по адсорбции паров бензола.

Из полученных результатов (рис. 1) видно, что при увеличении времени выдержки гранул при комнатной температуре от 1 до 12 суток прочность гранул повышается на 40% при 0,1% концентрации ЖС и на 10% при 2% концентрации ЖС. При этом с увеличением концентрации ЖС с 0,1 до 2% гранулы упрочняются в 2 раза.

Анализируя полученные кривые на рис. 2, можно сделать вывод, что время выдержки гранул с 1 до 7 суток способствует снижению суммарного объема пор с 3,5 до 20%, соответственно. Также увеличение концентрации ЖС с 0,1 до 2% уменьшает объем пор в 1,4 раза. Очевидно, за счет кристаллизации жидкого стекла во времени и повышения его концентрации происходит снижение суммарного объема пор и повышение прочности гранул на раздавливание.

### Выводы

1. Показана возможность вовлечения в производство вторичного сырья, и установлена принципиальная возможность получения экструзионным методом гранул сорбента из отходов производства.

2. Подобрано оптимальное массовое соотношение компонентов осадок:ЖС, равное 1:(0,65–0,75).

3. Исследованы физико-механические свойства гранул, выдержанных при 20 °С в течение определенного времени.

## ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ТВЕРДЕНИЯ ЖИДКОСТЕКОВЫХ КОМПОЗИЦИЙ С ЗОЛОЙ

П.А. Осмонов, М.Е. Сулейменова  
 Научный руководитель – д.т.н., профессор В.А. Лотов

Национальный исследовательский Томский политехнический университет  
 634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, pamirosmo@mail.ru

Проблема утилизации и переработки вторичных отходов – зол ТЭС, является весьма актуальной для ряда российских регионов. В таких регионах золоотвалы занимают большие площади, загрязняя окружающую среду. Золо-

шлаковые отходы являются ценным источником минерального сырья, благодаря содержанию в них оксидов, таких как кремний, алюминий, кальций, железо, магний, натрий, калий.

Цель работы – разработка водостойкого с

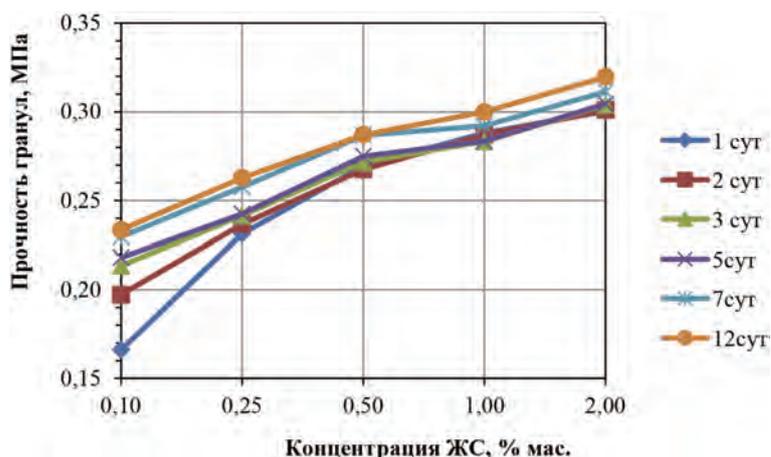


Рис. 1. Зависимость прочности гранул от концентрации ЖС и времени выдержки

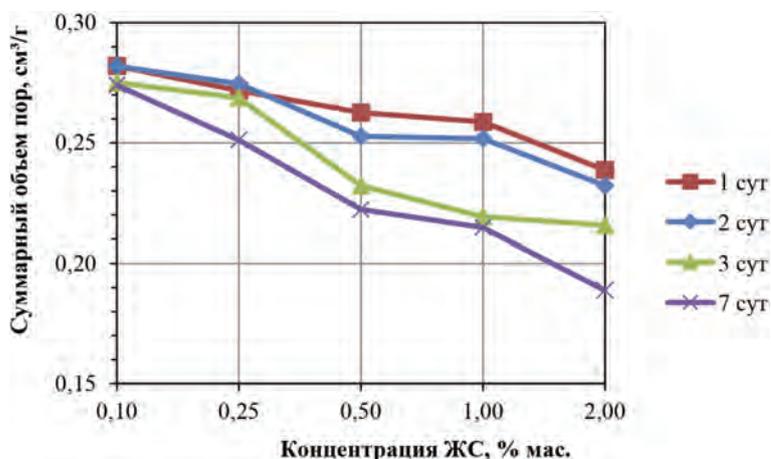


Рис. 2. Зависимость суммарного объема пор гранул от концентрации ЖС и времени выдержки

**Таблица 1.** Компонентный состав и свойства экспериментальных образцов

Компонентный состав, %			Плотность изделий, г/см <sup>3</sup>	K <sub>разм</sub> , МПа
Жидкое стекло	Зола	Ca(OH) <sub>2</sub>		
33,1	66,2	0,7	3,80	0,78
32,9	65,8	1,3	3,72	0,87
32,7	65,3	2	3,57	0,84
32,5	64,9	2,6	3,50	0,85

высокими прочностными характеристиками строительного материала на основе золы и жидкостеклянного связующего. В настоящей работе использовалось натриевое жидкое стекло с силикатным модулем 3,0. В качестве кальцийсодержащей добавки выбран гидроксид кальция (Ca(OH)<sub>2</sub>) и наполнитель зола ГРЭС, город Северск. Выбор кальцийсодержащей добавки обусловлен тем, что образцы композиционных материалов, полученные на основе жидкого стекла, показали наибольшую прочность по сравнению с аналогичными образцами на основе жидкого стекла, с добавкой гидроксида кальция.

На основе разработанного жидкостеклянного вяжущего и наполнителя (зола) получен композиционный материал. Образцы для испытаний размером 25×25×25 мм формовали в пресс-форме при удельном давлении 15 МПа. После предварительного твердения при температуре 25 °С в течение 28 часов образцы подвергали сушке в течение 3 ч. при температуре 200 °С.

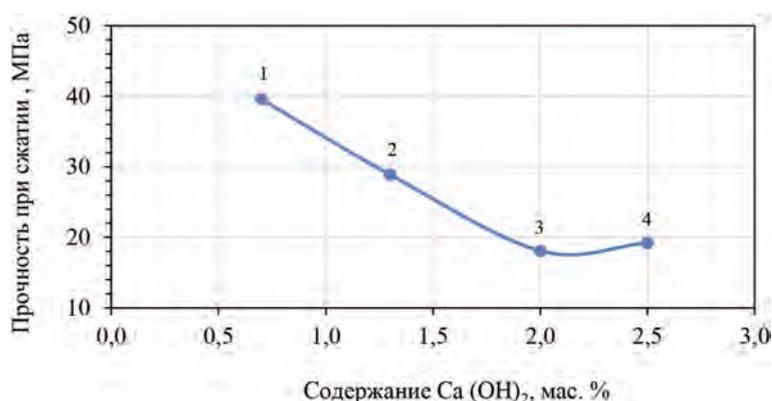
Компонентный состав композиционных материалов на основе предлагаемого вяжущего, а также экспериментальные данные физико-механических свойств полученных образцов приведены в таблице 1.

Сырьевая смесь на основе жидкого стекла и гидроксида кальция твердеет по объему, что позволяет изготавливать на ее основе широкий круг строительных материалов.

Благодаря относительно высокой скорости

### Список литературы

1. Волженский А.В., Буров Ю.С., Виноградов Б.Н. Бетоны и изделия из шлаковых и зольных материалов.– М., 1969.
2. Волженский А.В. и др. Применение зол и топливных шлаков в производстве строительных материалов.– М.: Стройиздат, 1984.
3. Ильичев В.А., Карпенко Н.И., Ярмаковский В.Н. О развитии производства строительных материалов на основе вторичных продуктов промышленности. Научно-технический и производственный журнал «Строительные материалы», апрель 2011.

**Рис. 1.** Зависимость предела прочности при сжатии образцов от содержания гидроксида кальция

схватывания и набора прочности, изделия можно подвергать сушке уже через сутки после формования.

По результатам проведенных исследований можно сделать следующие выводы:

- 1) при использовании в качестве добавки к жидкому стеклу комбинации гидроксида кальция получено вяжущее, обладающее способностью к объемному твердению и хорошими адгезионно-когезионными характеристиками;
- 2) оптимальные составы сырьевой смеси для получения водостойкого и объемно-твердеющего вяжущего содержат в качестве компонентов жидкое стекло – 32,9 мас.%, Ca(OH)<sub>2</sub> – 1,3 мас.%, зола 65,8 мас. %.
- 3) сушка изделий при максимальной температуре до 200 °С приводит к улучшению структуры вяжущего за счет практически полного удаления свободной воды, а также дегидратации кремнегеля, приводящей к образованию водонерастворимого ксерогеля.

## ОБОГАЩЕНИЕ ЖЕЛЕЗОСОДЕРЖАЩИХ ПЕСКОВ

А.В. Павленко, К.П. Жукович

Научный руководитель – к.т.н., доцент Д.М. Новик

*Белорусский государственный технологический университет  
220006, Беларусь, г. Минск, ул. Свердлова 13А, dm\_novik75@mail.ru*

Песок, являясь продуктом разрушения различных горных пород, имеет весьма различный состав.

Обыкновенный песок состоит из мелких зерен кварца. Чистый песок белого цвета; окраска его в желтый и красноватый цвет зависит от содержащихся в нем примесей, главным образом соединений железа. При изготовлении бесцветного стекла очень важное значение имеет процентное содержание железа; если содержание железа выше 0,2–0,3%, песок не пригоден для производства, так как стекло в конечном виде получится не прозрачное, а мутное [1].

В нашем случае в песке присутствуют примеси железа в количестве, которое не даёт возможности получить в результате производства чистое стекло, не применяя различные способы очистки.

Целью данной работы является применение флотации для очистки песка. При этом должно получаться в продукте такое количество  $Fe_2O_3$ , которое позволит получать прозрачное стекло.

При подготовке песка для производства стекла проводят его сушку, классификацию и очистку. Очистка, или обогащение, может проводиться методом магнитной сепарации, флотации, оттирки, промывки и их комбинацией.

Мы проводили очистку флотацией, оттиркой и флотооттиркой.

Флотооттирка является комбинированным способом обогащения стекольных песков, при котором песок обрабатывается флотацией, промывкой и оттиркой и очищается от глинистых примесей, тяжелых минералов и пленок гидроксидов железа. При флотооттирочном методе обогащения песка можно снизить общее содержание в нем железа на 60–80%. [2]

В проведённых опытах использовалась лабораторная флотомашинка.

Для выноса в пенный продукт примесей железа применили метод обратной флотации. Для того, чтобы поверхность  $SiO_2$  была гидрофильной, требуется вводить депрессор, в качестве депрессора использовалась плавиковая кислота.

Непосредственно для создания гидрофобности тех частиц песка, где на их поверхности имеются примеси железа использовались следу-

ющие собиратели: 0,5% водный раствор амина 0,5% растворы акурософт и лаусосол. В качестве пенообразователя мы использовали сосновое масло.

Далее проводим пенную флотацию на требуемых скорости вращения вала и подаче воздуха в течение 5 минут.

В результате получили камерный продукт, который потом анализировали, и пенный продукт, по которому тоже был проведен анализ на содержание железа.

Взят песок Городнянского месторождения (Республика Беларусь). Содержание железа в пересчете на  $Fe_2O_3$  в этом песке составило: 0,172%.

После оттирки железа в пересчете на  $Fe_2O_3$ : 0,0556%.

После флотации и оттирки железа в пересчете на  $Fe_2O_3$ : 0,0486%.

Другая проба песка с таким же содержанием железа флотировалась, а также очищалась флотооттиркой.

Содержание железа в пересчете на  $Fe_2O_3$  в песке после флотации: 0,0468%.

Содержание железа в пересчете на  $Fe_2O_3$  в песке после флотооттирки: 0,0392%.

Отсюда видно, что флотооттирка является лучшим методом очистки из приведенных. Также можно сказать, что и оттирка и флотация и флотооттирка позволяют достичь такого содержания железа, которое позволит получать чистое и прозрачное стекло.

Но целесообразнее будет применить флотацию, так как количество пены составит около 1% от веса флотируемого песка. Получается реагентов много не потребуется. Реагенты применяются анионоактивные, которые могут быть самыми разнообразными и легко подобрать достаточно дешевый и эффективный для данного месторождения. Флотация по времени занимает 5 минут. Оттирка – час, при этом затрачивалось время на вспомогательные операции (слив загрязненной воды, и замена её чистой).

Соответственно, лучше применять флотацию, так как это уменьшит время технологического процесса, а соответственно увеличит производительность.

## Список литературы

1. Бабко А.К. *Количественный анализ*. – М.: Высшая школа, 1962. – 144с.
2. Чаус К.В., Чистов Ю.Д., Лабзина Ю.В. *Технология производства строительных материалов, изделий и конструкций*. – М.: Стройиздат, 1988. – 393с.

## ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ПИТТИНГОВОЙ КОРРОЗИИ СТАЛИ 12Х18Н10Т В УСЛОВИЯХ ГАЛЬВАНОСТАТИЧЕСКОЙ ПОЛЯРИЗАЦИИ

Е.В. Плешкова, Р.Ф. Тазиева

Научный руководитель – к.т.н., декан ФХТ, доцент С.С. Виноградова

Казанский национальный исследовательский технологический университет  
420015, Россия, г. Казань, ул. К. Маркса 68, elizavetapl123@gmail.com

В пищевой, машиностроительной и химической промышленности в наиболее широких масштабах применяется сталь 12Х18Н10Т, поэтому данная сталь по сравнению с другими нержавеющими сталями наиболее часто используется в качестве объекта исследования. По устойчивости к питтинговой коррозии сталь 12Х18Н10Т занимает промежуточное положение между ферритными хромистыми сталями и аустенитными хромо-никель-молибденовыми сталями [1].

Для проведения ускоренных испытаний нержавеющей сталей на склонность к питтинговой коррозии применяют электрохимические методы исследований [2]. Большинство электрохимических исследований проведено в потенциостатических или потенциодинамических условиях, в то время как условия естественной питтинговой коррозии ближе гальваностатическому режиму растворения сталей [3].

Согласно имеющимся экспериментальным данным растворение при малых плотностях тока в гальваностатическом режиме поляризации наиболее приближено к условиям саморазъединения, так как питтинги, возникающие на поверхности металла, характеризуются примерно одинаковыми параметрами [4].

По хронопотенциограммам, полученным в условиях гальваностатической поляризации, определяют потенциалы активирования и пассивирования поверхности, частоту и амплитуду флуктуаций потенциала. В свою очередь, математические модели, исходными данными которых служат результаты исследования хронопотенциограмм, позволяют получать дополнительные характеристики динамики процессов, такие как индукционное время, вероятность формирования стабильных питтингов на поверхности образца, время появления стабиль-

ного питтинга. Одним из методов обработки результатов исследования процессов питтинговой коррозии является спектральный анализ хронопотенциограмм.

Цель данной работы заключается в исследовании частотных характеристик стадии стабилизации устойчивого развития питтинговой коррозии в режиме длительной гальваностатической поляризации при низких плотностях тока (0,35–1,5 мкА/см<sup>2</sup>), имитирующих условия саморазъединения.

Для оценки частот зарождения питтингов на хронопотенциограммах строили огибающую, по значениям которой рассчитывали спектральную плотность мощности. Увеличение плотности поляризующего тока приводит к ускорению процессов зарождения и пассивации питтингов, что отражается на росте значения доминирующей частоты зарождения питтингов до плотности тока 1 мкА/см<sup>2</sup>. Дальнейшее увеличение плотности тока вызывает снижение значения доминирующей частоты зарождения питтингов, что можно связать с переходом в режим развития стабильных питтингов.

При увеличении концентрации хлорида натрия возрастает электропроводность электролита и активируется анодный процесс, что отражается на резком уменьшении частоты зарождения питтингов и соответствующем увеличении времени его развития. Частота зарождения питтингов изменяется по показательному закону.

Частотные характеристики процессов развития питтингов, рассчитываемые на основе анализа хронопотенциограмм, являются входными параметрами математических моделей, позволяющих рассчитать время до формирования стабильных питтингов.

Согласно полученным результатам моде-

лирования увеличение концентрации раствора приводит к уменьшению времени формирования стабильного питтинга. Так как подавляющее большинство питтингов возникает на поверхности лишь в первые минуты и новые питтинги с

течением времени появляются редко и с увеличением концентрации время их развития увеличивается, то вероятность перехода из метастабильного питтинга в стадию стабильного роста возрастает.

### Список литературы

1. Замалетдинов И.И., Шейн А.Б., Кичигин В.И. *Локальная коррозия литейных и порошковых сталей: монография.* – Пермь: Перм. гос. нац. исслед. ун-т., 2015. – С.158.
2. Розенфельд И.Л. *Новые методы исследования коррозии металлов.* – М.: Наука, 1973. – С.158.
3. Frangini S., De Cristofaro N. // *Corrosion science*, 2003. – №45. – С.2769–2786.
4. Розенфельд И.Л. *Коррозия и защита металлов.* – М.: Издательство «Металлургия», 1969. – С.448.

## ПОЛУЧЕНИЕ ГРАНУЛИРОВАННЫХ КОМПОЗИЦИЙ ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА ТЕПЛОИЗОЛЯЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ЗОЛЫ УГЛЕЙ КУЗБАССА

А.П. Полторанина, И.В. Фролова, В.В. Тихонов

*Национальный исследовательский Томский политехнический университет  
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, anna.poltoranina@yandex.ru.*

Для Сибири актуальна проблема разработки эффективных теплоизоляционных материалов, в том числе легких зернистых, применение которых решает вопрос снижения плотности ограждающих конструкций из бетонов и их утеплителей, из местных отходов ГРЭС.

Зольный гравий – искусственный пористый материал, широко применяемый для изготовления конструкционно-теплоизоляционных легких бетонов. Получение зольного гравия не накладывает ограничений на классификацию золы по типу ее удаления, это могут быть как зола-унос, так и зола гидроудаления. Наличие в золе шлака оказывает положительное влияние при тепловой обработке гранул, облегчая превращение твердой зольной массы в размягченную и всячески способствуя вспучиванию гранул [1].

В связи с этим вновь актуальным стал комплексный подход в решении задач по утилизации различных отходов, в том числе зол и шлаков, которые обладают специфическими свойствами [2].

В связи с этим **цель работы** получение гранулированных композиций для производства теплоизоляционных материалов на основе золы углей Кузбасса.

**Объект исследования:** зола Томской ГРЭС-

2. Пробы исследованной золы отобраны из отвалов, непосредственно прилегающих к выводным

трубам, через которые зола уносится водой в виде пульпы из котельных установок станции.

Фракционный состав, полученной партии зольного гравия колеблется в пределах от 1 до 5 мм. Внешний вид гранул представлен на рисунке 1.

Установлены оптимальные параметры гра-



**Рис. 1.** Внешний вид зольного гравия (безобжиговый (верхнее изображение) и обжиговый (нижнее изображение))

**Таблица 1.** Физико-механические характеристики зольного гравия на основе золы Томской ГРЭС-2

Показатели	Обжиговый зольный гравий		Безобжиговый зольный гравий	
	+5	-5+3	+5	-5+3
Насыпная плотность, кг/м <sup>3</sup>	415	435	599,87	606,75
Водопоглощение, по массе %	6,27	13,3		
Прочность, МПа	0,023	0,01–0,03	0,023	0,01–0,03
Прочность после пропитки гранул в CaCl <sub>2</sub> , МПа	–	–	0,459	0,415–1,153
Прочность после обжига 1000 °С, МПа	0,297	0,210–0,297	–	–

нулирования сырьевой смеси для получения гранул необходимой формы и размера: время гранулирования 20–30 минут, угол наклона 45° (размер гранул: 5 мм, 3 мм). По ГОСТ 9757-90 полученный безобжиговый зольный гравий фракцией –5+3 мм имеет марку по прочности П75 и марку по насыпной плотности П100, а фракция с размерами +5 мм имеет марку по прочности П15 и марку по насыпной плотно-

сти П100. Обжиговый зольный гравий по ГОСТу 9757-90 фракцией –5+3 мм имеет марку по прочности П15 и марку по насыпной плотности П35, фракция +5 мм имеет марку по прочности и марку по насыпной плотности, что и фракция –5+3 мм [3]. Производство безобжигового зольного гравия экономически выгодно, так как стоимость золы ниже стоимости природного сырья и не потребует больших энергозатрат.

### Список литературы

1. И.А. Иванов. Легкие бетоны с применением зол электростанций 2-е изд., перераб. и доп.– М. Стройиздат, 1986–1986.
2. Ксинтарис В.Н., Рекитар Е.А. Использование вторичного сырья и отходов в производстве.– М.: Экономика, 1983.
3. ГОСТ 9758-2012 Заполнители пористые неорганические для строительных работ. Методы испытаний.– М.: Стандартинформ, 2014.

## ПОЛУЧЕНИЕ ПОРТЛАНДЦЕМЕНТА ИЗ НЕТРАДИЦИОННОГО СЫРЬЯ

И.И. Полякова

Научный руководитель – д.т.н., профессор Т.М. Худякова

Южно-Казахстанский Государственный Университет им. М. Ауэзова  
160012, Казахстан, г. Шымкент, пр. Тауке-хана 5, Polyakovalrina85@mail.ru

На сегодняшний день цементная промышленность потребляет огромное количество природных сырьевых ресурсов. В связи с этим все меньше остается сравнительно чистых сырьевых источников, не загрязненных различными примесями, а именно: карбонатные породы – оксидом магния; глинистые – щелочными оксидами калия и натрия.

В связи с этим, ясно видится необходимость изыскания иных, не требующих дорогостоящих затрат сырьевых материалов, а использование в качестве дополнительного сырья – отходы промышленности.

В данной статье исследовалась возможность получения цемента из техногенного сырья Южного Казахстана: барит-содержащих отхо-

дов – «хвостов» АО «Ачполиметалл» и пыли электрофильтров завода АО «Шымкентцемент». Химический состав перечисленных отходов представлен в таблице 1 [1].

Исследования проводились на синтезированных клинкерах, полученных из сырьевой смеси, состоящей из пыли электрофильтров и «хвостов» со следующими характеристиками: КН=0,98; n=2,06; p=1,22.

Рассчитанное количество компонентов сырьевой смеси перемешивались сухими, а затем формовались кубики с размерами ребер 2×2×1,5 см. Далее подвергались обжигу в лабораторной шахтной печи с подъемом температуры до 1450 °С в течение 2,5 часов. Обжиг при температуре 1450 °С продолжался 15 мин. Клинкер

**Таблица 1.** Химический состав отходов, % мас.

Барит-содержащие отходы – «хвосты» АО «Ачполиметалл»										
SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	BaSO <sub>4</sub>	FeS <sub>2</sub>	ППП	PbSO <sub>4</sub>	PbCO <sub>3</sub>	PbS
4,34	0,98	2,86	27,8–29	14,4–16,3	12,7–13,5	50,0	35,2–37,0	0,03–0,05	0,09–1,2	0,14–0,2
Пыль электрофильтров завода АО "Шымкентцемент"										
SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	SO <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O			
14,39	3,75	2,71	42,05	0,6	0,3	0,97	7,39			

**Таблица 2.** Зависимость прочности образцов от количества корректирующих добавок

№ кл-ра	Пыль электрофильтров: «хвосты»	Корректирующая добавка	Количество добавки, %	Предел прочности при изгибе и сжатии, МПа			
				28 суток		6 месяцев	
				Риз	Рсж	Риз	Рсж
1	82,5 : 17,5	–	–	9,54	53,0	9,82	55,0
2	82,5 : 17,5	лесс	1,84	7,61	36,2	8,02	40,1
3	82,5 : 17,5	дом. шлак	4,27	8,02	40,3	8,51	42,0
4	82,5 : 17,5	фос. шлак	4,44	9,72	62,0	9,96	65,0

из двухкомпонентной смеси хорошо спекся (СаОсв-0,7%), содержание алита составило 65 % мас. Однако, шихта имела недопустимо высокий КН – 0,98%, что затрудняет обжиг в промышленных печах, и как правило, приводит к появлению несвязанного оксида кальция. С целью понижения КН до 0,92 в сырьевую смесь добавляли рассчитанное количество лёсса, фосфорного и доменного шлака.

Анализ экспериментальных данных показал, что после обжига наибольшее количество щелочей сохраняет тот клинкер, в который добавили лесс. Наименьшее количество щелочей осталось в клинкере с добавкой фосфорного шлака. Фосфорный шлак увеличивает возгонку щелочных оксидов, так как содержит CaF<sub>2</sub> – 0,04 % мас.

Синтезированные клинкера – спеки подвергались химическому, рентгенофазовому и петрографическому анализам.

Далее клинкера размалывались с 5% гипса и формовались балочки 4×4×16. Результаты фи-

зико-механических испытаний образцов, выполненных в соответствии с ГОСТ 310 приведены в таблице 2.

Данные физико – механических испытаний показывают, что из отходов промышленных производств (пыль электрофильтров, хвосты и корректирующие добавки) можно получить вяжущее вещество, гидравлическая активность которого соответствует марке 400, 500, 600. Оптимальные смеси получались при корректировании 2-х компонентной сырьевой смеси фосфорным шлаком.

### Выводы

Совместное использование отходов позволяет: расширить сырьевую базу для получения цемента; получить цемент с повышенной прочностью при изгибе; улучшить экологическую обстановку региона, уменьшить расходы на транспортировку и хранение отходов на содержание хранилищ и отвалов, снизить загрязнение окружающей среды.

### Список литературы

1. Худякова Т.М., Вернер В.Ф., Гаспарян Е.В. *Техногенные отходы – сырьевая база цементного производства // Наука и образо-*

*вание Южного Казахстана, 2003.– №32.– С.185–188.*

## ЗАКОНОМЕРНОСТИ ПРОЦЕССА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ОКИСЛЕНИЯ НА ПЕРЕМЕННОМ ТОКЕ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ НИКЕЛЯ И АЛЮМИНИЯ

Е.В. Попова, А.М. Устюгов

Научные руководители – ст. преподаватель Н.В. Усольцева; д.т.н., профессор В.В. Коробочкин

*Национальный исследовательский Томский политехнический университет  
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, usoltseva.nv@mail.ru*

Электрохимическое окисление металлов в неравновесных условиях позволяет получать высокодисперсные оксиды металлов с низким содержанием примесей. При проведении электролиза под действием переменного тока возможно получать как оксиды металлов, так и оксидные системы. Ранее электрохимическим окислением металлов на переменном токе были получены оксиды металлов (медь, олово, титан, алюминий, кадмий и др.), а также двойные медьсодержащие оксидные систем: медь-титан, медь-алюминий [1], медь-кадмий [2].

Высоко развитая пористая структура оксида алюминия и его широкое применение для проведения каталитических и сорбционных процессов определяют перспективность исследований синтеза оксидных систем на основе оксида алюминия. Катализаторы на основе никеля являются эффективными при парциальном каталитическом окислении метана в синтез-газа [3]. Система NiO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, может быть использована в качестве носителя кислорода в процессе сгорания топлива (chemical looping combustion) [4]. Отсутствие прямого контакта между топливом и воздухом во время сгорания предотвращает выброс CO<sub>2</sub> в атмосферу с непрореагировавшим кислородом, таким образом, позволяет предотвратить негативное воздействие на окружающую среду.

Мезопористая никель-алюминиевая оксидная система может быть получена разными способами. Установлено [5], что объемный катализатор характеризуется более высокими активностью и селективностью при парциальном окислении метана до синтез-газа, чем нанесенный катализатор. Это обусловлено распределением никеля не только на поверхности носителя, но и в объеме. В таком случае содержание никеля в образце оказывает влияние как на конверсию метана, так и на количество образовавшегося углерода [6].

Использование переменного тока позволяет проводить совместное электрохимическое окисление металлов разной природы. При этом, элект-

ролит не является источником металлсодержащих соединений, а используется в основном как токопроводящая среда. Для того, чтобы минимизировать энергозатраты на проведение процесса электролиза, необходимо использовать электролит, обладающий наибольшей электропроводностью. Однако, выбор электролита ограничивается требованиями, предъявляемыми к нему.

В работе в качестве электролита использовали только неорганические соединения, поскольку они обладают наибольшей электропроводностью. Использование щелочей исключается вследствие окисления алюминия в отсутствие внешнего источника тока; при этом продукты окисления не обладают теми характеристиками, которые свойственны продуктам неравновесного окисления. Невозможность использования солей аммония (хлорид, нитрат) объясняется формированием устойчивых аммиачных комплексов никеля вместо оксида никеля. При электролизе в растворе ацетата натрия происходит формирование плотного слоя продуктов окисления на поверхности алюминиевых электродов, который резко снижает скорость процесса и значительно увеличивает напряжение. Таким образом, в наибольшей степени требованиям, предъявляемым к электролитам, удовлетворяет хлорид натрия.

Независимо от условий проведения процесса электролиза, скорость окисления алюминия в несколько раз выше скорости окисления никеля. Это объясняется водородной деполяризацией при электрохимическом окислении металлов, стандартный электродный потенциал которых имеет отрицательное значение (в нашем случае, алюминий). Поскольку основным процессом в катодный полупериод тока является процесс восстановления водорода, а не металла, выход по току возрастает, следовательно, соединения алюминия преобладают в составе продуктов окисления металлов. Помимо низкого выхода по току при электрохимическом окислении никеля под действием переменного тока, никель характеризуется высокими значениями плотно-

сти, поверхностного натяжения и хорошей растворимостью, способствующими коагуляции, конденсации и коалесценции соединений никеля, приводящих к деградации пористой структуры. В результате, высокоразвитая пористая

структура продуктов окисления алюминия и их преобладание в составе продуктов электролизе определяют главенствующую роль оксидов алюминия в формировании пористой структуры материала.

### Список литературы

1. Усольцева Н.В., Коробочкин В.В., Долинина А.С. // *Перспективные материалы*, 2016.– №3.– С.59–69.
2. Долинина А.С., Коробочкин В.В., Усольцева Н.В., Балмашинов М.А., Горлушко Д.А. // *Перспективные материалы*, 2014.– №5.– С.77–80.
3. Enger B.Ch., Lødeng R., Holmen A. // *Applied Catalysis A: General*, 2008.– Vol.346.– Is.1–2.– P.1–27.
4. Gayán P., Dueso C., Abad A., Adanez Ju., Diego L.F., Garcia-Labiano F. // *Fuel*, 2009.– Vol.88.– Is.6.– P.1016–1023.
5. Horiguchia Ju., Kobayashia Ya., Kobayashia S., Yamazakia Yu., Omataa K., Nagaob D., Konnob M., Yamadac M. // *Applied Catalysis A: General*, 2011.– Vol.392.– P.86–92.
6. Huang X., Sun N., Xue G., Wang Ch., Zhan H., Zhao N., Xiao F., Wei W., Sunc Yu. // *RSC Advances*, 2015.– Vol.5.– P.21090–21098.

## ТЕКСТУРНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПРОДУКТОВ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ОКИСЛЕНИЯ МЕДИ И КАДМИЯ В РАСТВОРЕ АЦЕТАТА НАТРИЯ

С.Е. Пугачева<sup>1</sup>, А.В. Бикбаева<sup>1</sup>, М.В. Попов<sup>2</sup>  
 Научный руководитель – ассистент А.С. Долинина<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Национальный исследовательский Томский политехнический университет  
 634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30

<sup>2</sup>Новосибирский государственный технический университет  
 630073, Россия, г. Новосибирск, пр. К. Маркса 20

Оксиды кадмия и меди находят широкое применение в производстве катализаторов, химических источников тока и пигментов, поэтому к ним предъявляют особые требования. Основной характеристикой порошков оксидов является дисперсность – физическая величина, характеризующая размер частиц. Частицы, размер которых превышает 1 мкм, считаются грубодисперсными, а те, которые меньше 1 мкм – тонкодисперсными. Усредненным показателем дисперсности является удельная площадь поверхности ( $S_{уд}$ ). Удельная площадь поверхности прямо пропорциональна дисперсности и обратно пропорциональна размеру частиц. Пористость полученного продукта также влияет на значение удельной площади поверхности. При электрохимическом окислении кадмия и меди образуются продукты с макро- и микропорами и каналами. Причинами этого служат неравновесные условия проведения процесса, наличие на поверхности металлов не проводящих тока участков, внутренние напряжения образующихся частиц и др. [1]. Большинство эксплуатаци-

онных (каталитических, сорбционных, пигментных) свойств оксидов и гидроксидов металлов связано с дисперсностью и характеристиками пористой структуры материалов. Влияние таких параметров, как удельная площадь поверхности, суммарный объем пор ( $V_{п}$ ) и условный диаметр пор ( $d_{пор}$ ) на протекание гетерогенных процессов носит определяющий характер.

Для определения удельной площади поверхности использовался метод Браунаэра–Эммета–Теллера (БЭТ). Удельная площадь поверхности определяется изучением процесса адсорбции азота поверхностью образца.

Образец 2 был получен при электрохимическом окислении кадмия и меди в растворе ацетата натрия концентрацией 3% (мас.) при плотности тока 1 А/см<sup>2</sup>. Адсорбционные измерения проводились на комбинированном приборе NOVA (НГТУ, г. Новосибирск). Ранее был получен образец 1 при тех же условиях процесса, но в растворе хлорида натрия [2]. Результаты исследований приведены в таблице 1.

Анализируя данные, можно сделать вывод

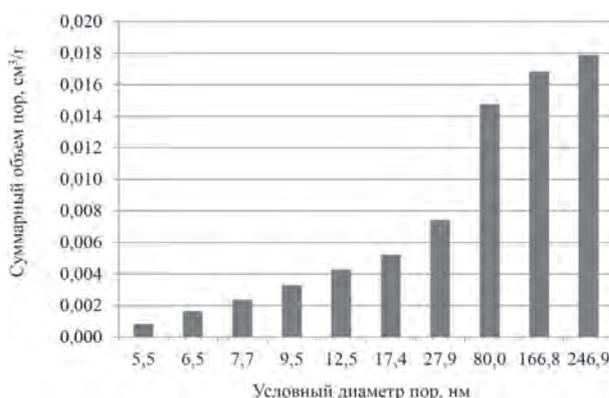
**Таблица 1.** Параметры пористой структуры продуктов электролиза кадмия и меди с использованием переменного тока, высушенных при 110 °С

Номер образца	Концентрация раствора, % мас.	Плотность тока, А/см <sup>2</sup>	S <sub>уд</sub> (БЭТ), м <sup>2</sup> /г	V <sub>п</sub> , см <sup>3</sup> /г	d <sub>пор</sub> , нм
1	3(NaCl)	1	8,228	0,029	3,319
2	3(CH <sub>3</sub> COONa)	1	3,156	0,018	5,508

о том, что образец, полученный в растворе ацетата натрия обладает меньшей удельной поверхностью и большим диаметром пор, чем образец, полученный в растворе хлорида натрия.

На рисунке 1 приведена гистограмма распределения суммарного объема пор от их условного диаметра для образца 2.

Из гистограммы видно, что в образце наибольшим объемом обладают частицы с условными диаметрами пор 80,0 нм, 166,8 нм и 246,9 нм. Отсюда можно сделать вывод о том, что данный образец относится к крупнопористому материалу.

**Рис. 1.** Распределение пор по размерам образца 2

### Список литературы

1. Tretyakov, Y.D., Goodilin, G.A. (2009) Key trends in basic and application-oriented research on nanomaterials. Russian chemical reviews. – 78.– 801–820.
2. A.S. Dolinina, V.V. Korobochkin, N.V. Usoltseva, S.E.Pugacheva. The Porous Structure of

Copper-cadmium Oxide System Prepared by AC Electrochemical Synthesis // Procedia Chemistry, 2015.– Vol.15: Chemistry and Chemical Engineering in XXI century (CCE 2015).– [P.143–147].

## СИНТЕЗ НИТРОЗОКОМПЛЕКСОВ РУТЕНИЯ В СРЕДЕ ДИМЕТИЛФОРМАИДА

Е.Д. Речицкая, М.А. Ильин

Научный руководитель – к.х.н., н.с. А.Н. Махиня

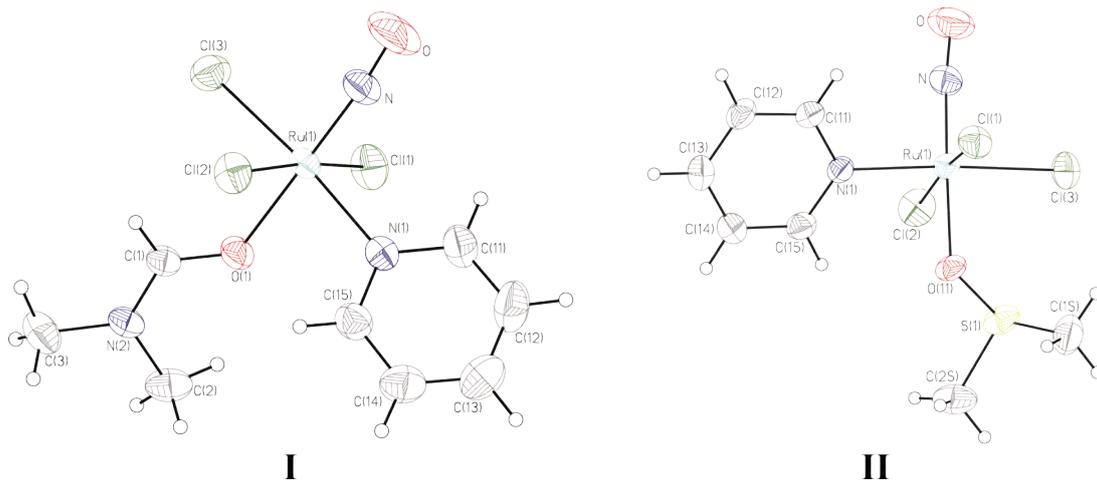
Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН  
630090, Россия, г. Новосибирск, пр. Ак. Лаврентьева 3

Новосибирский государственный университет  
630090, Россия, г. Новосибирск, ул. Пирогова 2, sas.fen@mail.ru

В 1992 г. журнал Science назвал оксид азота(II) молекулой года, что было вызвано открытием чрезвычайной важности этой молекулы для таких биологических процессов, как передача нервных импульсов, регуляция кровяного давления, поддержание иммунитета [1]. Ранее известный как вредный компонент, загрязняющий атмосферу, в малых количествах оксид азота(II) оказался незаменимым биохимическим медиатором.

Изменение локальных концентраций NO в теле человека может быть лечебным, такое вме-

шательство осуществимо с помощью специальных молекул-переносчиков и молекул-захватчиков. Комплексные соединения Ru(II) и Ru(III) с NO являются хорошими кандидатами на эту роль. Показана их способность снижать кровяное давление, активность против лейшманиоза, трипаносомоза, рака различных видов, некоторые такие препараты уже проходят клинические испытания [2]. Их эффективность, токсичность и растворимость могут изменяться в зависимости от лигандов (кроме NO), которые связываются с атомом рутения [3].



При нагревании *гран*-[Ru(NO)Py<sub>2</sub>Cl<sub>3</sub>] с диметилформамидом происходит замещение одной молекулы пиридина и, вероятно, изомеризация комплекса, в результате которой образуется неизвестное ранее соединение I, содержащее координированную молекулу диметилформаида. Соединение I обладает высокой устойчивостью к нагреванию и действию кислот, вследствие чего вызывает интерес для дальнейшего изучения соединений такого типа, т.к. прочность образующейся связи с ДМФА возможно позволит функционализировать поверхности, содержащие амидные группы нитрозокомплексами рутения.

Мы предположили, что подобные соединения могут образовываться с другими кислород-

содержащими лигандами, такими как ДМСО. В ходе работы были проведены два параллельных эксперимента, в одном из которых *гран*-[Ru(NO)Py<sub>2</sub>Cl<sub>3</sub>] нагревали в ДМСО, в другом – в растворе ДМСО с добавлением ДМФА (в пропорции 9 : 1). Методами РФА, <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C ЯМР- и ИК-спектроскопии было установлено что, в первом случае замещения лигандов не происходит, во втором случае образуется соединение II, содержащее координированную молекулу ДМСО.

В результате работы были разработаны методики синтеза *ос*-[Ru(NO)Py(DMF)Cl<sub>3</sub>] (I) и *ос*-[Ru(NO)Py(DMSO)Cl<sub>3</sub>] (II) с выходами ~70%. Строение соединений было установлено методом рентгеноструктурного анализа.

### Список литературы

1. Cech T.R., Bennett D., Jasny B., Kelner K.L., Miller L.J. // *Science*, 1992.– Vol.258.– P.1861.
2. Hartinger C.G., Jakupec M.A., Zorbas-Seifried S., Groessl M., Egger A., Berger W., Zorbas H., Dyson P.J., Keppler B.K. // *Chemistry & Biodiversity*, 2008.– Vol.5.– P.2140–2155.
3. Tfouni E., Truzzi D.R., Tavares A., Gomes A.J., Figueiredo L.E., Franco D.W. // *Nitric Oxide*, 2012.– Vol.26.– P.38–53.

## ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ НАНОЧАСТИЦ СЕРЕБРА

Н.Д. Сашко, Д.О. Перевезенцева

Научный руководитель – к.х.н., доцент Е.А. Вайтулевич

Национальный исследовательский Томский политехнический университет  
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, rhodamine@tpu.ru

В последнее время материалы на основе наночастиц серебра (AgNs) широко применяются в электронной, оптической промышленности, а также в области фармакологии, косметологии, медицины, где они играют важную роль в качестве субстратов для синтеза, каталитических ма-

териалов, датчиков, проводников, антимикробных покрытий. Известно, что свойства AgNs определяются их размерами, формой, составом, площадью, структурой поверхности. Любой из этих параметров можно контролировать условиями синтеза AgNs.

В данной работе исследовано влияние стабилизирующей добавки полиэтиленгликоля (ПЭГ) на процессы окисления и агрегации AgNs.

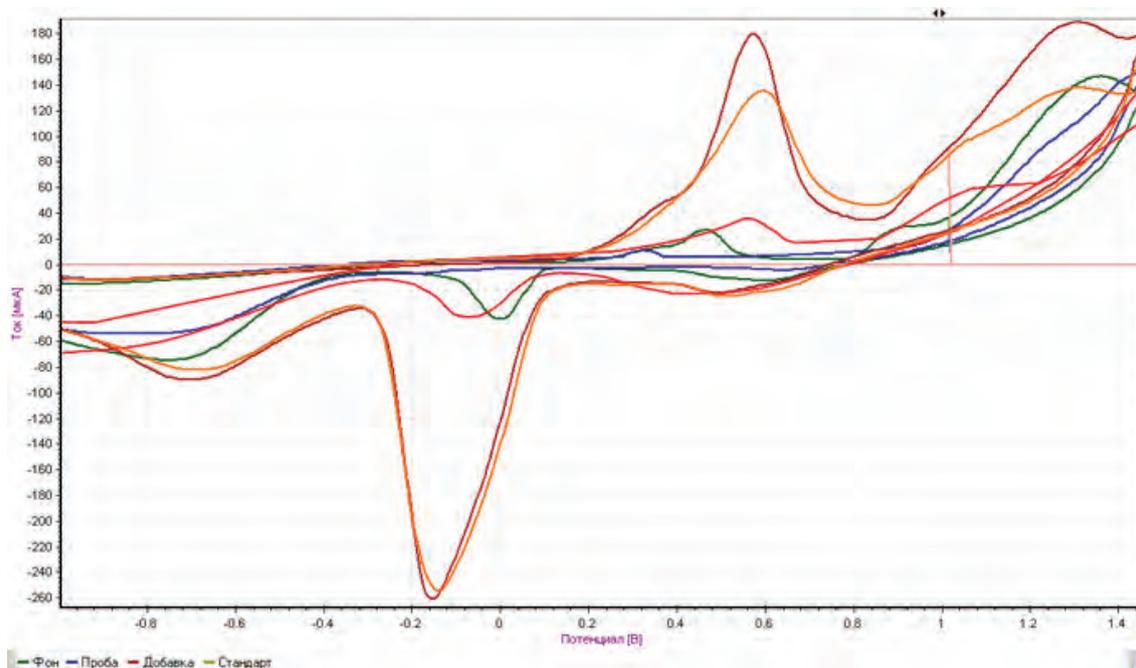
AgNs получали цитратным методом при мольных отношениях  $[Ag] : [C_6H_5O_7^{3-}] = 1 : 1, 1 : 3, 1 : 5$  в отсутствие и присутствии 0,1% ПЭГ. Для управления размером и формой образующихся AgNs на разных стадиях синтеза вводили ПЭГ, применяли: облучение системы видимым светом или ее нагревание, варьируя температуру.

Физико-химические свойства AgNs определяли методами циклической вольтамперометрии (ТА-2), спектрофотометрии (Cary 100).

Для контроля электрохимических свойств полученных AgNs использовали метод вольтамперометрии. В первой серии экспериментов было изучено электрохимическое поведение AgNs в присутствии ПЭГ от мольного соотношения реагентов. Наибольший электрохимический сигнал проявляют AgNs 1 : 5, полученные в избытке восстановителя (рис. 1, коричневая кривая), это обусловлено наличием большего количества ионов  $Ag^+$  в золе Ag.

ее нагревания, затем ПЭГ (рис. 1, зеленая кривая) в 1,1 раз ниже, чем AgNs, полученных при введении реагентов в обратном порядке (красная кривая). Также было показано, что электрохимический сигнал AgNs, полученных при облучении системы видимым светом (оранжевая кривая) в 6,4 раза выше, чем при нагревании, его потенциал наблюдается при  $E_a = 0,55$  В. Потенциал анодного максимума AgNs, полученных при нагревании реакционной смеси, смещается в область более отрицательных потенциалов на 100 мВ, относительно облученных AgNs. Это указывает на образование наиболее стабильных оксидов серебра [1].

Для описания устойчивости золь Ag использовали метод оптической спектрофотометрии. Во всех оптических спектрах наблюдаются полосы поглощения с максимумом  $\lambda_{max}$  в области 400–410 нм, что соответствует плазмонному резонансу AgNs с размерами 5–25 нм, и согласуется с данными просвечивающей электронной микроскопии. Интенсивность полосы поглощения AgNs после нагревания меньше,



**Рис. 1.** Циклические вольтамперограммы AgNs, полученных в присутствии ПЭГ в разных условиях: при мольном соотношении реагентов  $[Ag] : [C_6H_5O_7^{3-}] = 1 : 1$  – синяя, 1 : 3 – зеленая, 1 : 5 – коричневая, при введении первого реагента ПЭГ – красная, при облучении – оранжевая. Условия: 0,1 М NaOH,  $w = 100$  мВ/с

Установлено, что электрохимический сигнал AgNs зависит от порядка введения ПЭГ. Электрохимический сигнал AgNs, полученных при введении в систему сначала восстановителя,

чем при облучении, что связано с увеличением размера частиц, а также их агломерацией. На спектрах AgNs наблюдается сдвиг  $\lambda_{max}$  полосы поглощения в более длинноволновую область (на

6 нм) как при увеличении концентрации восстановителя, так и при облучении системы светом, а также при введении ПЭГ перед цитратом натрия, что говорит об укрупнении частиц. Одновременное увеличение интенсивности спектра свидетельствует об увеличении количества AgNs.

### Список литературы

1. Bansal V., Li V., O'Mullane A.P. and other *Shape dependent electrocatalytic behaviour of silver nanoparticles. // CrystEngComm., 2010.–*

*Vol.12.– P.4280–4286.*

## ПРАКТИКА ИЗВЛЕЧЕНИЯ ПЛАТИНЫ ИЗ РАСТВОРОВ И ТВЕРДОГО СЫРЬЯ СЛОЖНОГО СОСТАВА

А.В. Сиротина

Научный руководитель – к.х.н, начальник отдела материаловедения И.Г. Ефремов

ФГУП «Горно-химический комбинат»

г. Железногорск, ул. Ленина 58а, каб. 22, bondin@mcc.krasnoyarsk.su

На ФГУП «ГХК» проводились работы по нанесению платины на титановое изделие (анод) сложной формы. В результате проведения данных работ образуются следующие виды Pt-содержащих отходов:

1. Маточный раствор после синтеза  $K_2PtCl_6$ ;
2. Маточный раствор после синтеза  $H_2Pt(OH)_6$ ;
3. Промывные воды с содержанием платины 5–500 мг/л;
4. Бумажные отходы.

Цель данной работы заключается в разработке методики комплексной переработки платиносодержащих лабораторных остатков, в том числе маточных и промывных растворов различной концентрации; а также переработка сухих отходов, содержащих платину.

Извлечение платины из промышленных растворов (отходы № 1, 2 и 3) объединили в одну группу, т.к. принципиально метод их переработки одинаковый.

Существует классическая схема извлечения платины из лабораторных остатков муравьиной кислотой при длительном нагревании при температуре 80–90 °С [1]. При этом образующаяся платиновая чернь плохо фильтруется и медленно осаждается. В некоторых случаях наблюдается эффект «серебряного зеркала». Кроме того, для количественного осаждения выделение платины необходимо вести в присутствии дорогостояще-

Таким образом, установлено, что степень окисления AgNs зависит как от концентрации цитрата, так и от способа возбуждения раствора (Т или  $h\nu$ ). Выявлено, что дополнительное возбуждение золя Ag и введение стабилизирующей добавки препятствует агрегации частиц.

го уксуснокислого натрия [2].

В данной работе исследована возможность извлечения платины из щелочных растворов ее комплексных солей гидразин-гидратом. Восстановление проводили в течение 10–15 мин. при температуре 50–60 °С. Исследования показали, что платина количественно восстанавливается из щелочного раствора ее комплексов. Образующийся порошок хорошо осаждается и промывается как декантацией, так и фильтрованием.

Основная часть бумажных отходов (№4) образуется при проливе платиносодержащих растворов, а также при сборе капель уноса с внутренних стен вытяжного шкафа. В связи с особенностями технологического цикла платинирования, кроме платины, в бумажных отходах содержится большое количество щелочи NaOH, а также продуктов коррозии нержавеющей стали, а именно, солей железа, никеля, хрома, меди, марганца.

Классическая схема извлечения платины из бумажных отходов, сводится к их отжигу при температуре 850–900 °С в течение часа, и к последующему длительному кипячению полученного отожженного порошка в царской водке. При этом неизбежен переход в раствор практически всех сопутствующих неблагородных металлов.

Исследования показали, что для нашей технологической цепочки данная схема не применима. Во-первых, большое количество щелочи приводит к повышенному расходу кислоты на ее

нейтрализацию, и, как следствие, к повышенному содержанию солей (хлоридов калия и натрия) в полученной смеси. Во-вторых, показанный выше режим отжига не позволяет количественно удалить золу от продуктов отжига, что также существенно уменьшает эффективность вскрытия.

Нами была предложена следующая схема, лишенная вышеуказанных недостатков.

После сжигания бумажных отходов, зола подвергается кипячению в воде с целью удале-

нию избыточных солей К и Na. Далее проводится процесс твердофазного хлорирования в атмосфере воздуха, в результате чего основная часть платины (до 90%) переходит в водорастворимую форму. После обработки смеси водой, сухой остаток вскрывается в царской водке с целью доизвлечения платины в раствор. Общая степень извлечения при такой схеме 99%. Дальнейшая процедура извлечения платины из раствора аналогична описанной выше.

### Список литературы

1. Гинзбург С.И., Езерская Н.А., Прокофьева И.В., Федоренко Н.В., Шленская В.И., Бельский Н.К. *Аналитическая химия платиновых металлов.* – М.: Наука, 1972.
2. Макаров М.Б., Капитонов В.И., Булдина О.Г., Романова С.О. *Патент на изобретение № 2215800. Способ получения порошка платины,* 2003.

## ШЛАМ СТАНЦИИ НЕЙТРАЛИЗАЦИИ ХИМИЧЕСКОГО ЗАВОДА – ИНТЕНСИФИКАТОР ОБЖИГА ЦЕМЕНТНОГО КЛИНКЕРА

М.К. Ситько, Н.Г. Стародубенко

Научный руководитель – д.т.н., профессор М.И. Кузьменков

*Белорусский государственный технологический университет  
220006, Беларусь, г. Минск, ул. Свердлова 13а*

В Республике Беларусь на ОАО «Гомельский химический завод» образуются многотоннажные промышленные отходы, в числе которых фосфогипс, шлам станции нейтрализации кислых стоков, кремнегель, что создает серьезную экологическую нагрузку в регионе. Проблема утилизации указанных отходов в настоящее время в Республике Беларусь не решена, и на их складирование и хранение предприятие затрачивает порядка 100 тыс. долл. США ежегодно.

Наиболее опасным с экологической точки зрения можно считать шлам станции нейтрализации ввиду высокого содержания в нем фторида кальция. Он образуется в результате нейтрализации известковым молоком кислых стоков из сернокислотных цехов, цеха производства фосфорной кислоты и цеха фтористого алюминия и криолита. Накопление указанного шлама на сегодняшний день составляет более 100 тыс. тонн.

По результатам химического анализа шлам имеет следующий состав, мас. %: CaO – 43,8–46,4; F<sup>-</sup> – 12,3–16,4; SO<sub>3</sub> – 1,8–2,4; P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> – 5,3–8,2; влажность – в пределах 50–60 мас. %.

Ввиду значительного содержания фторида кальция перспективным может стать ис-

пользование указанного шлама в качестве фторсодержащего минерализатора при обжиге портландцементного клинкера. Применение интенсификаторов обжига портландцементного клинкера является одним из действенных способов повышения эффективности цементного производства, которое является весьма энергоемким. Из литературных данных известна высокая эффективность действия фторида кальция в качестве интенсификатора обжига при введении его в количестве около 1% от массы клинкера, что позволяет увеличить производительность вращающихся печей на 3–5% и снизить до 3% удельный расход топлива на обжиг клинкера [1, 2].

На кафедре химической технологии вяжущих материалов Белорусского государственного технологического университета (г. Минск, РБ) проводятся исследования по изучению эффективности использования шлама станции нейтрализации ОАО «Гомельский химический завод» в качестве минерализатора при обжиге цементного клинкера.

В работе использовали сырьевую муку следующего состава, мас. %: CaO – 43,1; SiO<sub>2</sub> – 14,5;

$Al_2O_3 - 3,2$ ;  $Fe_2O_3 - 2,9$ ;  $MgO - 1$ ;  $K_2O - 0,7$ ;  $SO_3 - 0,4$ ;  $Na_2O - 0,2$ ; ППП – 34. В качестве минерализаторов использовали отдельно отфильтрованные шламы: шлам цеха фосфорной кислоты (ЦФК), шлам цеха серной кислоты (ЦСК), шлам цеха фтористых солей (ЦФС).

С целью исключения влияния примесей готовили сырьевую смесь различного состава из реактивных компонентов, которую обжигали в электрической печи в температурном интервале 1300–1440 °С. Оценку минерализующего действия проводили по содержанию свободного оксида кальция в обожженном материале этилглицератным методом.

Согласно полученным экспериментальным данным, все вышеуказанные шламы обладают значительной минерализующей способностью, при этом наибольшим интенсифицирующим действием обладает шлам ЦФС. По степени эффективности действия минерализаторов можно расположить в следующем порядке:

ЦФС > ЦСК > ЦФК. Введение шламов в количестве 0,5–1,5 мас. % от массы сырьевой смеси снижает содержание свободного оксида кальция в клинкере на 50–80% по сравнению с контрольным образцом, что позволит уменьшить температуру обжига клинкера до 1300 °С.

Проведенные исследования показали, что использование шлама станции нейтрализации ОАО «Гомельский химический завод» для интенсификации процесса обжига портландцементного клинкера является перспективным и целесообразным. Снижение температуры обжига портландцементного клинкера на 100–150 °С положительно скажется на работе вращающейся печи в целом и уменьшит тепловые затраты на производство клинкера. Применение шлама станции нейтрализации в качестве минерализатора позволит не только достигнуть теплотехнического эффекта, но и снизить нагрузку на окружающую среду за счет утилизации отхода.

### Список литературы

1. Окорков С.Д. Минерализаторы для интенсификации процесса обжига портландцементного клинкера // Сборник трудов по химии и технологии силикатов, 1957.– С.147–162.
2. Черкасов А.В., Перескок С.А. Использование плавикового шпата для увеличения производительности цементной вращающейся печи // Цемент и его применение, 2014.– №7.– С.24–25.

## ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ДОИЗВЛЕЧЕНИЯ ВОЛЬФРАМА ИЗ ХВОСТОВ ОБОГАЩЕНИЯ

А.А. Стрельцова, А.Д. Соколова  
Научный руководитель – к.т.н., доцент И.В. Фролова

Национальный исследовательский Томский политехнический университет  
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30

Сведения о физико-механических свойствах руд и продуктов обогащения необходимы для принятия решений, связанных с технологией обогащения. На их основе выбираются схемы и аппараты для подготовки руды к обогащению, оборудование для обезвоживания и пылеулавливания, а также устройство складов, бункеров, хвостохранилищ [1].

Объектом исследования в данной работе явились хвосты обогащения вольфрамовых руд Бом-Горхонского месторождения. При обогащении данной руды гравитационным методом накоплены сотни тысяч тон хвостов обогащения с содержанием  $WO_3$  от 0,1 до 0,35%. Таким образом, эти хвосты соответствуют бедным воль-

фрамсодержащим рудам рассыпного типа.

Известно, что жильное месторождение содержит вольфрам преимущественно в виде гюбнерита (74–95%), остальное – шеелит. Из разведанного объема запасов только 13,4 тыс. т. имеют сравнительно высокое качество (содержание  $WO_3$  составляет 0,917%). [2, 3].

Учитывая, что это техногенное месторождение находится на поверхности и в рассыпном виде, т.е. не требует добычи и затрат на грубое и среднее дробление, просматривается экономическая целесообразность по доизвлечению вольфрама даже при таком невысоком его содержании.

Для выполнения исследований использова-

лась представительная технологическая проба лежалых хвостов обогащения вольфрамовых руд. Подготовку проб исследуемого материала осуществляли по ГОСТ 14180-80.

Физико-механические характеристики хвостов обогащения определяли по ГОСТ 25732-88. Влажность исследуемого материала составила 0,82%, насыпная плотность – 1410 кг/м<sup>3</sup>, удельная поверхность – 711 см<sup>2</sup>/г.

Гранулометрический состав руды, определённый методом ситового анализа показал, что исследуемый материал является полидисперсным и представлен как мелкими частицами, так и более крупными агломератами.

Результаты атомно-эмиссионной спектроскопии для каждой фракции руды показали, что вольфрам неравномерно распределен по классам крупности и основное его количество сосредоточено в крупности +2 мм и – 0,25 мм. Минимальное содержание присутствует во фракциях – 0,63+0,25 мм. Неуклонное снижение содержания вольфрама с уменьшением размера фракций показывает постоянное вскрытие вольфрамовых вкраплений по мере измельчения и выход их в самую тонкую фракцию [3].

Полученные результаты подтверждаются исследованиями минералогического анализа отвалов, где вольфрамсодержащие минералы присутствуют в свободных зёрнах и сростках,

причем в большом количестве в самой тонкой фракции.

Необходимым условием обогащения россыпных месторождений является освобождение их от глины. Процесс дезинтеграции глинистого материала фракции – 0,25+0 проводили в воде. По полученному отношению количества глины к пескам (1:20) установили, что исследуемый материал является среднепромывистым. Коэффициент крепости руд месторождения по шкале проф. М.М. Протодяконова колеблется от 10 до 16, что соответствует о средней крепости руды.

На основании проведённых исследований разработана технологическая схема доизвлечения вольфрама из хвостов обогащения, включающая классификацию материала с удалением фракции – 0,63+0,25 в отвал, доизмельчение оставшихся фракций до прохождения через сито 0,1 мм, концентрацию на столах с последующей сушкой и двухстадийную магнитную сепарацию. Сначала осуществляется выделение общей магнитной фракции, а затем её разделение с выделением гюбнерита в слабомагнитную фракцию и магнетита с пиритом в сильномагнитную.

Таким образом, в работе определены основные физико-механические характеристики и технологические свойства исследуемого материала, на основании которых предложена технологическая схема обогащения.

### Список литературы

1. Козин В.З. *Исследование руд на обогатимость.* – Екатеринбург: Изд.-во УГГУ, 2008. – 66с.
2. Frolova I.V., Tikhonov V.V., Nalesnik O.I., Streltsova A.A. // *Procedia Chemistry*, 2014. – Vol.10. – P.364–368.
3. Фролова И.В., Тихонов В.В., Налесник О.И., Соколова А.Д., Стрельцова А.А., Ситников Р.В. *Исследование хвостов вольфрамовых руд Бом-Горхонского месторождения на обогатимость // Известия вузов. Химия и химическая технология*, 2014. – №11. – С.39–41.

## ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ТЕХНОГЕННЫХ ОТХОДОВ ПРИ ИЗГОТОВЛЕНИИ СТРОИТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ

М.Е. Сулейменова, П.А. Осмонов

Научный руководитель – д.т.н., профессор В.А. Лотов

*Национальный исследовательский Томский политехнический университет  
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, chtd@tpu.ru*

В настоящее время основным вяжущим материалом является портландцемент, его широко применяют в различных строительных конструкциях. Но его производство является очень материалоемким и энергозатратным [1]. Реше-

ние данной проблемы – это разработка нового, недорогого и экологически чистого вяжущего материала. Этим материалом является жидкое стекло, но область использования жидкого стекла ограничена, потому что, изделия на его осно-

ве обладают низкой водостойкостью.

Решения проблемы жидкого стекла, является его модифицирование путем введения различных добавок. По доступности и эффективности, является кальцийсодержащие вещества. Сейчас проводятся работы, по решению задач модифицирования с кальцийсодержащими добавками [2, 3].

Кроме того, отдельный интерес вызывает использование зол ТЭС и несортированного боя стекла [1].

Целью данного исследования является исследование возможности получения изделий на основе модифицированного жидкого стекла и техногенных отходов.

Для изготовления композиции использовали: жидкое стекло с силикатным модулем 2,8 и плотностью – 1470 кг/м<sup>3</sup>. В качестве модифицирующей добавки использовали гашеную известь и заполнители: зола ГРЭС (город Северск) и стеклобой [4].

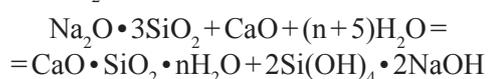
Подбор оптимальных составов проводился с целью получения прочных и водостойких изделий. Предел прочности при сжатии образцов-кубиков размером 25×25×25 мм определяли на прессе ПМ-5МГ4.

В данной работе подготавливали образцы композиционных материалов с заполнителем. В ступку насыпали кальцийсодержащую добавку, перемешивали с небольшим количеством воды, после приливали жидкое стекло. Полученную смесь перемешивали в течение 1 минуты. Затем добавляли заполнитель, также перемешивали в

течение 1 минуты, полученную смесь засыпали в стальную пресс-форму. Образцы размером 25×25×25 мм формовали при давлении 20 МПа. Готовые образцы сушили в сушильном шкафу при температуре 100 °С 2 часа, затем при 200 °С – выдержка 2 часа. Смесь для каждого образца получали отдельно [4].

Состав композиционных материалов на основе рекомендуемого связующего, и данные эксперимента физико-механические свойства образцов в нижеприведенной таблице 1.

В результате взаимодействия CaO и жидкого стекла через промежуточную стадию образования Ca(OH)<sub>2</sub>, протекает следующая реакция [4]:



В результате этого, оксид натрия из жидкого стекла связывается и основную роль в качестве связующего играет кремнегель.

Разработанное связующее твердеет по объему, и на его основе можно изготавливать широкий круг строительных материалов. Образцы быстро схватываются и набирают прочность.

Изучение материала на основе модифицированного жидкого стекла и техногенных отходов, доказывает возможность применения отходов в качестве заполнителей.

Проведенные исследования показали техническую осуществимость, экономическую эффективность и экологическую целесообразность применения золы и стеклобоя в производстве строительных материалов.

Таблица 1. Состав и свойства экспериментальных образцов

Заполнитель	Размер фракции, мм	ρ, г/см <sup>3</sup>	Сод-ние до- бавки, мас. %	Сод-ние вяжу- щего, мас. %	R <sub>сж</sub> , МПа
Стеклобой	0,9	1,68	2,0	24,5	28
		1,60	3,0	24,3	23
		1,64	4,0	24,0	12
Зола ГРЭС (г. Северск)	0,9	3,80	0,7	33,1	40
		3,72	1,3	33,1	30
			2,0	33,1	18

### Список литературы

1. Бутт Ю.М., Сычев М.М., Тимашев В.В. *Химическая технология вяжущих материалов*. – М.: Высшая школа, 1980. – 472с.
2. Гончикова Е.В., Архинчеева Н.В., Доржиева Е.В., Цыремпилова А.В. // *Строительные материалы*, 2010. – №11.
3. Дворкин Л.И., Дворкин О.Л. *Строительные минеральные вяжущие материалы*. – М.: Инфра-Инженерия, 2013. – 544с.
4. Хабибулин Ш.А. *Дис. канд. техн. наук*. – Томск: ИФВТ, 2015. – 137с.

## ПОЛУЧЕНИЕ СЕСКВИКАРБОНАТА НАТРИЯ «СУХИМ» СПОСОБОМ

А.И. Сумич, А.А. Денис

Научный руководитель – д.т.н., профессор Л.С. Ещенко

*Белорусский государственный технологический университет  
220006, Беларусь, г. Минск, ул. Свердлова 13а, sumich@belstu.by*

Сесквикарбонат натрия ( $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{NaHCO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) используют при получении малофосфатных и бесфосфатных синтетических моющих средств (СМС). Как отмечено в [1, 2], данное соединение образуется при «сухой» нейтрализации протонсодержащих соединений, в частности, кислот при их напылении на поверхность порошкообразного  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . При этом параллельно происходит и синтез солей соответствующих кислот, являющихся активными компонентами СМС ввиду их способности устранять общую жесткость воды, регулировать pH моющих растворов, увеличивать поверхностно-активные свойства ПАВ. Синтез таких продуктов в системах  $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{--H}_x\text{An--H}_2\text{O}$  при получении синтетических моющих средств представляет значительный интерес.

Целью данной работы явилось исследование условий образования  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{NaHCO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  и сульфатов в системе  $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{--H}_2\text{SO}_4\text{--H}_2\text{O}$ . Выбор в качестве протонсодержащего реагента  $\text{H}_2\text{SO}_4$  обусловлен тем, что производные данной кислоты – сульфатсодержащие соединения, являются традиционными компонентами моющих средств.

Синтез осуществляли в высокоскоростном blenderе путем напыления на порошкообразный  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  раствора  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Варьируемыми параметрами явились молярное соотношение  $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$  и  $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Фазовый состав определяли с помощью рентгенофазового анализа на дифрактометре ДРОН-3.

Показано, что при смешении реагентов происходит интенсивный разогрев реакционной массы до 45–50 °С вследствие протекания экзотермических процессов нейтрализации кислоты, гидратации карбоната натрия и кристаллизации из жидкостной пленки на поверхности твердых частиц кристаллогидратов карбонатсодержащих и сульфатсодержащих соединений. Отмечено, что продукты синтеза сохраняют сыпучесть при молярных соотношениях  $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$  свыше 2,5 и  $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{CO}_3$  не более 2,0. При других условиях наблюдается образование пастообразного продукта, который после охлаждения каменеет. Согласно рентгенофазовому анализу получен-

ные продукты представляют смесь карбонат- и сульфатсодержащих соединений. Среди карбонатсодержащих соединений отмечено наличие  $\text{NaHCO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{NaHCO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ . При этом фаза  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  является преобладающей. Сульфатсодержащие соединения представлены главным образом  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  и смешанной двойной солью –  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 2\text{Na}_2\text{SO}_4$  (буркеит), образование которой связано с близкой растворимостью  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  и  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Установлено, что с увеличением молярного соотношения  $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$  от 2,5 до 4,0 в исследуемой системе увеличивается содержание  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  и  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 2\text{Na}_2\text{SO}_4$ , сульфата натрия уменьшается, сесквикарбоната натрия практически не изменяется. В то же время содержание  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{NaHCO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  сильно зависит от молярного соотношения  $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{CO}_3$ , определяемого концентрацией серной кислоты. С уменьшением воды от 2,0 до 0,5 моль на моль  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  при использовании растворов с 30,0 и 78,5 мас. %  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , соответственно, на рентгенограммах полученных образцов наблюдается увеличение интенсивности рефлексов, характерных для  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{NaHCO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , и уменьшение высоты пиков, от-вечающих  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Как отмечалось ранее [2], с уменьшением  $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{CO}_3$  в системах  $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{--H}_x\text{An--H}_2\text{O}$  выход сесквикарбоната натрия падает за счет снижения степени гидролиза  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  и концентрации ионов  $\text{HCO}_3^-$  в жидкой пленке на межфазной поверхности. Однако, данная закономерность характерна в случае использования кислот средней силы, таких как  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  и других. Как следует из экспериментальных данных, выход  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{NaHCO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  в системе  $\text{H}_2\text{SO}_4\text{--Na}_2\text{CO}_3\text{--H}_2\text{O}$  имеет обратную зависимость, что объясняется свойствами  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и ее растворов. Взаимодействие разбавленной серной кислоты с  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  протекает с высокой скоростью разложения  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  и выделения в газовую фазу  $\text{CO}_2$ , что не характерно при взаимодействии  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  с кислотой средней силы. Концентрированная серная кислота менее активная и кинетика ее взаимодействия с  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  схожа с кинетикой взаимодействия с  $\text{H}_3\text{PO}_4$ . Более высокий вы-

ход  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{NaHCO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  наблюдается при использовании концентрированных растворов  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

Продукты «сухой» нейтрализации серной кислоты карбонатом натрия представляют рассыпчатые не слеживающиеся порошки с раз-

мером гранул 100–500 мкм, насыпной плотностью 0,75–0,95 г/см<sup>3</sup>, гигроскопической точкой на уровне 72–76% и могут быть использованы в качестве основы для получения бесфосфатных синтетических моющих средств.

### Список литературы

1. Сумич А.И., Ещенко Л.С. // Журн. прикл. химии, 2015.– Т.88.– №5.– С.689–694.
2. Сумич А.И., Ещенко Л.С. // Журн. прикл. химии, 2015.– Т.88.– №12.– С.130–134.

## ИССЛЕДОВАНИЕ ХВОСТОВ ОБОГАЩЕНИЯ МЕДНО-ЦИНКОВЫХ РУД В КАЧЕСТВЕ СЫРЬЯ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ПЕНОСТЕКЛА

А.Ю. Токарева

Научный руководитель – д.т.н., профессор О.В. Казьмина

Национальный исследовательский Томский политехнический университет  
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, tokarevaab@gmail.com

Использование техногенных отходов в качестве сырья является перспективным методом снижения издержек производства строительных материалов. Особо перспективным решением является разработка пористых теплоизоляционных материалов типа пеностекла, которое обладает рядом преимуществ перед другими видами теплоизоляции. Цель работы – исследование хвостов обогащения медно-цинковой руды в качестве исходного сырья для получения гранулированного материала, аналогичного пеностеклу по низкотемпературной технологии без полного плавления шихты.

Объектом исследования выбраны хвосты обогащения медно-цинковых руд Жезказганского месторождения Казахстана. Согласно результатам рентгенофлуоресцентного анализа материал имеет следующий оксидный состав (мас. %):  $\text{SiO}_2$  – 68,4;  $\text{Al}_2\text{O}_3$  – 17,0;  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  – 3,8;  $\text{Na}_2\text{O}$  – 3,5;  $\text{CaO}$  – 3,0;  $\text{MgO}$  – 1,8;  $\text{K}_2\text{O}$  – 1,7;  $\text{TiO}_2$  – 0,5;  $\text{SO}_3$  – 0,2;  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  – 0,1. Минералогический состав, определённый рентгенофазовым анализом на дифрактометре ДРОН-3М в медном излучении ( $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$ ), представлен двумя минералами: кварцем и альбитом. Согласно результатам лазерной дифракции на лазерном дифракционном анализаторе размера частиц (Shimadzu SALD-710), исследуемый отход на 90% представлен частицами с размером менее 55 мкм. Дополнительным компонентом шихты для синтеза стеклокристаллического материала выбрана кальцинированная сода, с содержа-

нием основного вещества  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  в количестве 99 мас.%. В качестве газообразователя использовался технический углерод (сажа). Исследование макроструктуры пористых образцов проводили на цифровом микроскопе (USB Digital Microscope).

Технология получения пористого стеклокристаллического материала состояла из двух этапов [1]. На первом этапе синтезировалась фритта путем термообработки исходной шихты при температурах 800 и 900 °С. На втором – фритта измельчалась с добавлением газообразователя, смесь гранулировалась и вспенивалась до готового продукта при температурах 800, 850 и 900 °С с выдержкой 5, 10 и 15 мин.

Установлено, что вспенивание гранул из фритты, полученной при 800 °С, приводит к появлению пористой структуры только в поверхностном слое, внутри гранулы материал выглядит монолитным. Поэтому дальнейшие исследования проводились на фритте, синтезированной при температуре 900 °С.

Количество кристаллической фазы в готовом пористом материале зависит от режима вспенивания. Установлено, что содержание кристаллической фазы зависит от температуры и времени вспенивания: 25% при 800 °С в течение 5 мин и 10% при 900 °С в течение 10 минут.

Пористый материал с однородной структурой получен при температуре вспенивания 850 °С с выдержкой 10 и 15 минут. Образцы, полученные при температуре 800 и 900 °С, име-

ют неравномерную структуру. Физико-механические свойства полученных образцов определялись по стандартным методикам, результаты приведены в таблице 1.

синтеза фритты 900 °С и температура вспенивания гранул 850 °С с выдержкой 10 минут. Полученный на основе отходов гранулированный материал обладает повышенной прочностью и

**Таблица 1.** Основные физико-механические свойства материала

Режим вспенивания		Предел прочности на сжатие, МПа	Плотность, кг/м <sup>3</sup>		Коэффициент теплопроводности, Вт/(м·К)	водопоглощение, %
температура, °С	выдержка, мин.		средняя	насыпная		
800	10	6,6	650	398	0,123	0,2
800	15	4,5	500	294	0,091	0,2
850	5	3,5	380	224	0,087	0,7
850	10	3,0	350	206	0,085	0,8
850	15	2,8	330	194	0,083	0,9
900	5	2,2	299	176	0,080	0,9
900	10	1,7	250	147	0,070	0,9

В результате проведенных исследований предложено новое направление утилизации хвостов обогащения медно-цинковой руды для получения пеностекольных материалов. Оптимальным режимом установлена температура

низким водопоглощением. По основным свойствам материал удовлетворяет требованиям, предъявляемым к эффективным пористым заполнителям.

### Список литературы

1. Kaz'mina O.V., Vereshchagin V.I., Semukhin B.S., Abiyaka A.N. // *Glass and Ceramics*, 2009. – Vol.66. – P.341–344.

## ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ЗОЛОШЛАКОВЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА МАГНЕЗИАЛЬНОГО ЦЕМЕНТА

А.В. Томшина

Научный руководитель – доцент С.В. Эрдман

*Национальный исследовательский Томский политехнический университет  
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30*

Разработка вяжущих и изделий на их основе с использованием природного сырья – новое направление в исследованиях, как в химии, так и в технологии вяжущих строительных материалов.

Магнезиальные вяжущие вещества, такие как каустический магнезит, обладают рядом несомненных достоинств. Они имеют нейтральный химический состав продуктов твердения, достаточно высокую механическую прочность, относительно средние сроки схватывания. Вместе с тем для них характерна низкая водостойкость и усадочные явления при твердении, что ограничивает их применение [1].

Очень важно то, что магнезиальные вяжу-

щие вещества обладают большой прочностью сцепления с разными видами наполнителей как органических, так и неорганических и позволяют получать водонепроницаемые изделия на их основе [2].

Известно, что топливно-сжигательные установки ТЭС ежегодно производят огромные количества золы, загрязняющей почву и воду регионов. Поэтому использование золы в качестве наполнителя к магнезиальным вяжущим дает возможность не только эффективно использовать золу для улучшения прочности и повышения водостойкости, но и улучшить экологическую ситуацию [3].

**Таблица 1.** Определение прочности магнезиального цемента с разным соотношением магнезита и золы (воздушная среда)

Соотношение (магнезит : зола)	6 : 4	7 : 3	8 : 2	9 : 1
Прочность, МПа	0,330	0,515	0,542	0,793

Объектами исследования являются магнезит Савинского месторождения и золошлаковые материалы Северской ТЭС.

Для исследований использовался каустический магнезит, обожженный при температуре 800 °С, так как содержание в нем активного оксида магния наибольшее.

Также каустический магнезит, обожженный при температуре 800 °С, обладает наибольшей удельной поверхностью.

Затворитель для магнезиального цемента –  $MgCl_2$ .

Время загворения образцов: 7 дней

По результатам определения прочности в

### Список литературы

1. Ваганов А.П. Ксиолит (производство и применение). – М: Металлургия, 1984. – 448с.
2. Легостаева Н.В. Магнезиальные вяжущие и изделия на их основе из магнезитов Савинского месторождения: Автореферат диссертации на соискание степени кандидата технических наук, 2006. – 152с.

**Таблица 2.** Определение прочности магнезиального цемента с разным соотношением магнезита и золы (водная среда)

Соотношение (магнезит : зола)	6 : 4	7 : 3	8 : 2	9 : 1
Прочность, МПа	0,344	0,185	0,172	0,211

**Таблица 3.** Определение коэффициент водостойкости магнезиального цемента с разным соотношением магнезита и золы

Соотношение (магнезит : зола)	6 : 4	7 : 3	8 : 2	9 : 1
Коэффициент водостойкости	1,04	0,36	0,32	0,27

воздушной среде магнезиальный цемент лучше затвердевает при соотношении 9 : 1. Однако в водной среде наилучшее значение прочности определяется в соотношении 6 : 4.

С увеличением содержания золы в цементе коэффициент водостойкости увеличивается.

## ЖИВОПИСНЫЙ ЭФФЕКТ ПАТИНЫ

В.С. Топорова

Научный руководитель – к.т.н., доцент С.Г. Петрова

Санкт-Петербургский государственный морской технический университет  
190008, Россия, г. Санкт-Петербург, ул. Лоцманская 3, nikanorka.05@mail.ru

Технику патинирования металлических изделий применяют с древности и по сей день. За это время случайных и намеренных экспериментов сформировался достаточно большой список применяемых при патинировании красителей. Среди них можно выделить наиболее часто используемые, т.е. те, которые отличаются экономической доступностью, широким территориальным распространением, экологичностью, нетоксичностью, наибольшим спектром цветов. Например, раствор ацетата меди и композиция медного купороса с перманганатом калия.

При проведении эксперимента по выявлению времени выдержки металлического изделия в патинирующем растворе были использованы:

бронзовые литые образцы толщиной 5, 10 и 15 мм, отполированные до зеркального блеска и матированные методом пескоструйной обработки; химические растворы различной концентрации. Эксперимент проходил при комнатной температуре с постепенно возрастающим интервалом.

На меди раствор ярь-медянки, исходя из литературных источников, при выдержке образца в течение нескольких секунд должен окрашивать его в золотисто-красный и оранжевый цвета. На бронзовых же образцах 5 мм толщины 10% раствор уксуснокислой меди не дал никаких результатов. Увеличение концентрации до 15, 30 и 50% также не привело к изменению цвета.

Результаты эксперимента с использованием

композиции медного купороса и перманганата калия следует рассматривать, разделив на две группы: с минимальными значениями химических веществ и максимальными. А также для удобства выделить в подгруппы полированную и матированную поверхности.

При описании этого химического раствора говорится, что в итоге мы можем получить золотисто-коричневый, светло-коричневый и коричневый цвета. Данные нашего эксперимента дали более широкий спектр цветов.

Рассмотрим сначала результаты групп минимального и максимального значений реагентов. Основные цвета в обеих категориях примерно одинаковы: золотистый, светло-коричневый, серебристый, желтый, розовый, коричневый, фиолетовый, темно-коричневый, черный. Многие из них имеют не равномерную окраску – пятна, вкрапления, например, золотистый с розовыми пятнами, золотистый с красными, с розово-зелеными, с розово-синими пятнами, желтый с вкраплениями красного, розовый с фиолетовыми, с зелеными пятнами. А также не чистоту цвета – оттенки, налеты и отливы: серебристый с золотым, розовым отливом, желто-зеленый, коричнево-красный и коричнево-фиолетовый оттенки, золотистый с розовым налетом. Особый интерес представляют «полоски»: розово-зелено-розово-золотого и желто-зеленого с розовыми пятнами. Такие результаты показывают образцы с толщиной стенки 5, 10, и 15 мм, но при разном

времени выдержки в растворе. Так, при 25 мин. выдержке минимальные значения реагентов показывают серебристый, розовый с сине-фиолетовыми пятнами, желтый с вкраплениями красного на полированной и золотистый, коричневый и фиолетовый цвета на матированной поверхности соответственно; максимальные – серебристый с золотистым на конце, золотистый с розовыми пятнами и золотисто-розовый с фиолетово-зелеными пятнами на полированной и коричневый, коричнево-красный и темно-коричневый на матированной. При этом нельзя сказать, что минимум или максимум дает больший спектр цветов, он примерно одинаков, за некоторым исключением.

Что касается различий между полированной и матированной поверхностями, то они значительны, несмотря на то, что окрашивание в обоих случаях начинается с золотистого цвета. Если на полированной поверхности наблюдается неравномерность цвета, о которой говорилось выше, то матированная поверхность отличается лишь некоторым количеством оттенков (коричнево-красный, коричнево-фиолетовый) и налетов (темно-коричневый с розовым налетом).

Таким образом, полученные данные на различных толщинах и при разном характере поверхности можно использовать для достижения более живописного эффекта на изделии. Тем самым как бы рисуя на «холсте» металла картину химическими красками.

### Список литературы

1. Гутов Л.А., Никитин М.К. *Справочник по художественной обработке металлов.* – СПб.: Политехника, 1994. – 435с.
2. Одноралов Н.В. *Декоративная отделка*

*скульптуры и художественных изделий из металла: Учеб. пособие.* – М.: Изобраз. искусство, 1989. – 208с.

## КОЛЛОИДНО-ХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ КВАНТОВЫХ ТОЧЕК НА ОСНОВЕ СУЛЬФИДА СВИНЦА

А.В. Третьяков, Л.В. Шайдаров

Научный руководитель – младший научный сотрудник С.С. Туленин

Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н. Ельцина  
620002, Россия, г. Екатеринбург, ул. Мира 19, [tretyakoff\\_93@mail.ru](mailto:tretyakoff_93@mail.ru)

### Введение

На сегодня квантовые точки, которыми являются частицы материала с размером, близким к длине волны электрона, и в связи с этим

обладающие уникальными свойствами, такими как высокий коэффициент поглощения, высокий квантовый выход, нашли широкое применение в полупроводниковой технике и оптоэлектронике.

### Теоретическая часть

Коллоидными квантовыми точками (ККТ) являются полупроводниковые нанокристаллы с размером в диапазоне 2–10 нм, состоящие из  $10^3$ – $10^5$  атомов, созданные на основе неорганических полупроводниковых материалов, покрытые монослоем стабилизатора. Квантовые точки по своим размерам больше традиционных для химии молекулярных кластеров (~1 нм при содержании не больше 100 атомов). Коллоидные квантовые точки объединяют физические и химические свойства молекул с оптоэлектронными свойствами полупроводников [1].

Особую привлекательность и широкие перспективы для получения ККТ, с точки зрения конечных результатов, имеет метод химического осаждения из водных растворов [2]. Он отличается высокой производительностью и экономичностью, простотой технологического оформления, возможностью нанесения частиц на поверхность сложной формы и различной природы, а также возможностью легирования слоя органическими ионами или молекулами, не допускающими высокотемпературный нагрев.

### Методика эксперимента

Объектами исследования являлись образцы ККТ на основе сульфида свинца. Синтез проводили в реакционной ванне, содержащей ацетат свинца, щелочь и халькогенизатор, в роли которого выступала тиомочевина. Осаждение вели при комнатной температуре. Для ограничения размеров ККТ в раствор вводился стабилизатор (праестол).

Стоит отметить, что помимо основных реагентов, образующих твердую фазу, в раствор вводился комплексообразующий агент, способный связывать ионы металла в прочные ком-

плексы.

Размер полученных ККТ на основе сульфида свинца определяли методом динамического рассеяния света ( $\lambda = 654$  нм) на установке Photocor Compact.

### Результаты и их обсуждение

Важным при синтезе устойчивых коллоидных растворов PbS является подбор концентраций исходных реагентов для достижения необходимого размерного эффекта. На данном этапе было рассмотрено влияние содержания соли свинца на размер ККТ PbS. Нами было показано, что изменение исходной концентрации ацетата свинца значительно влияет на размерный эффект ККТ PbS в растворе.

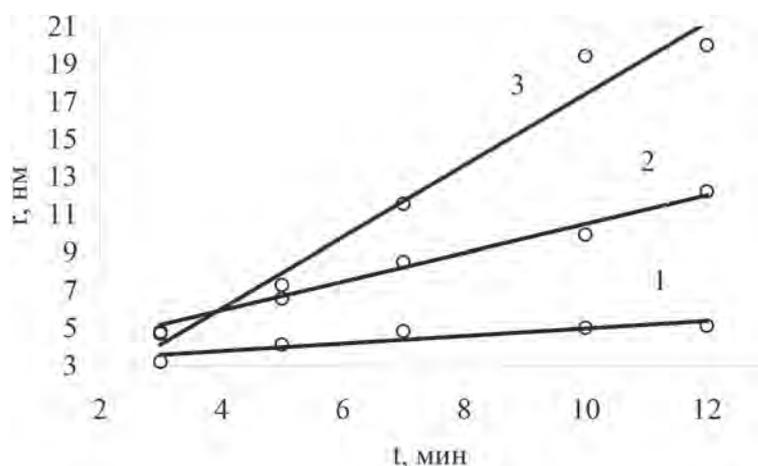


Рис. 1. Зависимость размеров ККТ PbS от времени при  $[PbAc_2]$ , моль/л: 0,05 (1), 0,01 (2), 0,02 (3)

Из рис. 1 видно, что частицы в растворе не склонны к постоянному росту в течение синтеза при концентрации ацетата свинца равной 0,05 моль/л, которую при данных условиях осаждения можно считать оптимальной. При меньших концентрациях соли свинца в растворе (0,01 и 0,02 моль/л) имеет место практически линейный рост размеров частиц.

### Список литературы

1. Александрова О.А., Мошиников В.А., Матюшкин Л.Б. и др. *Наночастицы, наносистемы и их применение. Коллоидные квантовые точки.* – Уфа: Аэтерна, 2015. – 236с.
2. Марков В.Ф., Маскаева Л.Н., Иванов П.Н. *Гидрохимическое осаждение пленок сульфидов металлов: моделирование и эксперимент.* – Екатеринбург: УрО РАН, 2006. – 218с.

## ТАБЛЕТИРОВАНИЕ ПРОДУКТОВ НЕРАВНОВЕСНОГО ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ОКИСЛЕНИЯ МЕДИ И АЛЮМИНИЯ

Н.В. Усольцева

Научный руководитель – д.т.н., профессор В.В. Коробочкин

*Национальный исследовательский Томский политехнический университет  
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, usoltseva.nv@mail.ru*

Отличительная особенность наноматериалов заключается в том, что с уменьшением размеров частиц увеличивается доля поверхностных атомов, проявляющих особенности поверхностных состояний. Кроме того, размеры частиц соизмеримы с физическими параметрами (размер магнитных доменов, длина свободного пробега электрона, дебройлевская длина волны, размер экситона в полупроводниках), определяющими механические, оптические, электрические свойства системы [2]. Это является причиной размерного эффекта, заключающегося в зависимости указанных параметров от размера частиц.

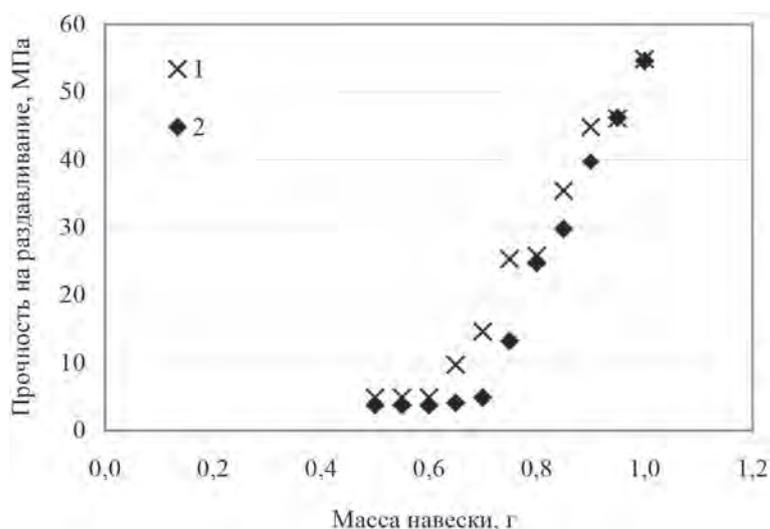
Как известно, эксплуатационные характеристики материала определяются способом его синтеза. Эффективным способом получения высокодисперсной медь-алюминиевой оксидной системы, используемой для осуществления сорбционных и каталитических процессов, является электрохимическое окисление металлов под действием переменного тока [1]. Полученная данным способом оксидная система не может быть использована в промышленности в виде порошка.

Для компактирования продуктов электрохимического окисления меди и алюминия, полученных карбонатным и оксидным способами [3], использовали метод таблетирования. Порошкообразные образцы, синтез которых проводился в растворе хлорида натрия сушили при 110 °С и компактировали без использования связующих в таблетки высотой 1 см и диаметром 1 см. При исследовании влияния давления прессования на прочность таблеток использовали навески образцов от 0,5 г до 1,0 г. Нижний предел обусловлен разрушением таблеток, верхний – объемом пресс-формы. Полученные таблетки прокаливали при температуре, обеспечивающей разложение

продуктов электролиза до оксидов металлов по данным ДСК-ДТА анализа [3].

Установлено, что способ получения, следовательно, фазовый состав образцов влияет на закономерности их компактирования. После термообработки диаметр и высота таблеток, для получения которых использовался продукт синтеза карбонатным способом, уменьшились в равной степени на 2–2,9%, при этом усадка тем больше, чем меньше давление прессования. Прокаливание не влияет на диаметр таблеток из продуктов оксидного способа, но вызывает уменьшение высоты таблеток на 1%. Большая усадка в первом случае обусловлена разложением углеродсодержащих соединений с образованием оксида углерода (IV) и паров воды. О различиях в количестве газо- и парообразных соединений, выделяющихся при термообработке, свидетельствует потеря массы: 16–17 % мас. (карбонатный способ) и 6,5–8 % мас. (оксидный способ).

При разложении карбонатов в процессе термообработки таблеток выделяется в 2 раза больше газов и паров, чем при дегидратации соединений, входящих в состав образца, полученного оксидным способом. Это свидетельствует о фор-



**Рис. 1.** Зависимость прочности на раздавливание от массы навески образца, полученного карбонатным (1) и оксидным (2) способами

мировании развитой пористой структуры, в то же время каркас таблеток является более прочным (выше прочность на раздавливание, рис. 1),

чем каркас более плотных таблеток, полученных оксидным способом.

### Список литературы

1. Усольцева Н.В., Коробочкин В.В., Балмашинов М.А. // *Фундаментальные исследования*, 2013.– №8(3).– С.750–755.
2. *Словарь нанотехнологических и связанных с нанотехнологиями терминов*. Под ред. С. Калюжный.– М.: ФИЗМАТЛИТ.– 528с.
3. Коробочкин В.В., Усольцева Н.В., Балмашинов М.А. // *Известия Томского политехнического университета. Химия*, 2012.– Т.321.– №3.– С.59–63.

## ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ НА ОПРЕДЕЛЕНИЕ ИОНОВ ПЛАТИНЫ В МИНЕРАЛЬНОМ СЫРЬЕ

Э.М. Устинова<sup>1</sup>, Э.В. Горчаков<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Национальный исследовательский Томский политехнический университет  
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30

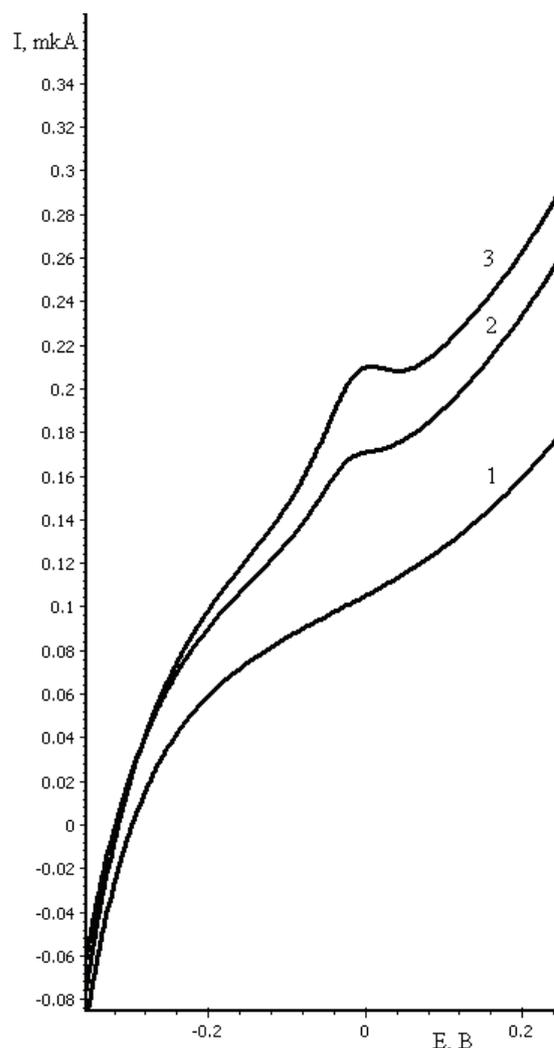
<sup>2</sup>Ставропольский государственный аграрный университет  
355017, Россия, г. Ставрополь, пер. Зоотехнический 12

Ранее нами показано, что определение платины с помощью инверсионной вольтамперометрии можно проводить, если осаждать платину в сплав с металлом-активатором, такими как свинец, ртуть, кадмий, висмут, индий [1, 2, 3] и др. Предполагается, что в присутствии металлов-активаторов платина на поверхности электрода образует не только сплавы с взаимной растворимостью, но и интерметаллические соединения (ИМС) с этими металлами [4].

В данной работе предложено рассмотреть вольтамперометрическое определение платины в присутствии серебра.

Электроосаждение серебра(I) на поверхность графитового электрода, проводилось из 1 М раствора HCl при потенциале  $-0,45$  В. Анодный пик серебра, зависящий от концентрации платины, наблюдается в области потенциалов  $-0,05$  В. На рисунке представлены вольтамперные кривые вольтамперометрического электроокисления серебра совместно с платиной.

Как видно из представленных выше данных, наблюдается равномерный рост между током анодного максимума серебра и концентрацией ионов платины (IV) в растворе на всем



**Рис. 1.** Вольтамперные кривые электроокисления осадка Ag-Pt с поверхности графитового электрода. Условия опытов:  $E_s = -0,45$  В, 1) фон 1 М HCl; 2)  $C_{Ag^+} = 0,5$  мг/дм<sup>3</sup> +  $C = 0,05$  мг/дм<sup>3</sup>, 3)  $C_{Ag^+} = 0,5$  мг/дм<sup>3</sup> +  $C = 0,1$  мг/дм<sup>3</sup>

участке изученных концентраций. Полученный линейный диапазон концентраций может быть использован для определения содержаний пла-

тины в растворах методом инверсионной вольтамперометрии в различных природных объектах.

### Список литературы

1. Устинова Э.М., Горчаков Э.В., Колпакова Н.А. Применение In в качестве металла-активатора для определения платины в золото содержащем сырье // Известия ТПУ. Химия, 2012. – Т.321. – Вып.3. – С.89.
2. Ustinova E., Gorchakov E., Kolpakova N. Anodic stripping determination of Pt(IV) based on the anodic oxidation of In from electrochemically deposited Pt–In alloy phases // J Solid State Electrochemistry, 2012. – Vol.16. – №7. – P.2455.
3. Пат. 2382356 (2010). РФ. МПК G01N27/49. Способ коммутационной хроноамперометрии.
4. Пат. 2426108 (2011). РФ. МПК G01N27/49. Способ определения платины в рудах методом инверсионной вольтамперометрии.

## ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПОЛУЧЕНИЯ РАСТВОРА БИКАРБОНАТА МАГНИЯ

П.В. Фатеев

Научный руководитель – к.т.н., доцент Н.А. Митина

Национальный исследовательский Томский политехнический университет  
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30

Магнезиальное вяжущее вещество, обладая рядом уникальных свойств, такими как повышенная прочность на изгиб, малая усадка, высокая прочность на сжатие, износостойкость, эластичность имеет весьма существенный недостаток – низкую водостойкость.

Для повышения водостойкости сотрудниками кафедры технологии силикатов ТПУ разработан состав жидкости затворения вяжущей композиции на основе бикарбоната магния [1]. Получение раствора основано на искусственной карбонизации суспензий оксида магния при повышенном давлении газа CO<sub>2</sub> [2].

Использование повышенного давления до 9 атм. технологически нецелесообразно, поэтому

необходимо подобрать состав и способ получения раствора бикарбоната магния при пониженном или атмосферном давлением. В качестве основы для приготовления раствора была выбрана высокомагнезиальная порода – гидромагнезит.

В данной работе использован гидромагнезит Халиловского месторождения (Оренбургская область). Химический и минералогический состав гидромагнезита представлен в таблице 1.

Предварительно прокаленные при температурах 400 °С, 500 °С, 600 °С пробы гидромагнезита смешивались с водой и подвергались карбонизации при пониженном давлении газа CO<sub>2</sub> в присутствии добавки карбоната магния. Каустическая сода служит катализатором процесса

**Таблица 1.** Химический и минералогический состав гидромагнезитовой породы Халиловского месторождения

Содержание оксидов, мас. %								Минеральный состав
MgO	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MnO	Δm <sub>пр</sub>	Сумма	
43,32	9,86	0,69	0,52	1,17	0,029	45,33	100,91	Гидромагнезит Mg <sub>5</sub> (CO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> (OH) <sub>2</sub> •4H <sub>2</sub> O Дипингит Mg <sub>5</sub> (CO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> (OH) <sub>2</sub> •5H <sub>2</sub> O Несквингит Mg(HCO <sub>3</sub> )(OH)•2H <sub>2</sub> O Клинохризотил Mg <sub>3</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (OH) <sub>4</sub>

**Таблица 2.** Свойства гидравлического магнезиального вяжущего на основе бикарбоната магния, приготовленного на основе каустического магнезита

№ образца	Температура обжига гидромагнезита, °С	Среда твердения	Плотность, г/см <sup>3</sup>	Предел прочности при сжатии, МПа
4.1	400	Воздух	3,72	4,74
4.2		Возд.-влаж.		15,56
4.3		Вода		17,65
5.1	500	Воздух	3,62	4,77
5.2		Возд.-влаж.		14,03
5.3		Вода		17,28
6.1	600	Воздух	4,11	4,06
6.2				
6.3		Вода		16,69

и участвует в образовании конечных продуктов, тем самым способствуя образованию продукта реакции в виде двойной неустойчивой соли  $\text{Na}_2\text{Mg}(\text{CO}_3)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ . Эта двойная соль, в соответствии с законом равновесных концентраций, при обратимой реакции распадается на исходные компоненты с образованием  $\text{MgCO}_3$  с дефектной структурой, а  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  вновь вступает в реакцию с  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  и  $\text{MgCO}_3$  в присутствии  $\text{CO}_2$ .

В полученных растворах бикарбоната магния определяли концентрации ионов магния  $\text{Mg}^{2+}$  и ионов бикарбоната  $\text{HCO}_3^{2-}$ . Так установлено, что наибольшая концентрация ионов в растворе соответствует термической обработ-

ке гидромагнезитовой породы при температуре 400 °С.

При использовании раствора бикарбоната магния приготовленного из обожженных проб гидромагнезита при получении водостойких магнезиальных композиций установлено, что наибольшая прочность при сжатии наблюдается при твердении образцов в водной среде при температуре обжига гидромагнезита 400 °С. В результате проведенных исследований установлена принципиальная возможность получения раствора БКМ из гидромагнезита в процессе карбонизации при низком давлении газа  $\text{CO}_2$ .

### Список литературы

1. Патент РФ 2404144 Магнезиальное вяжущее / Лотов В.А., Лотова Л.Г.; Заявл. 31.07.2009. Оpubл. 20.11.2010. Бюл. №32.
2. Способ получения ультрадисперсных порошков карбонатов: патент РФ №2374176; заявл. 10.10.2007; Смирнов А.П., Лотов В.А., Архипов В.А., Прохоров А.Н., Резников И.В.; опубл. 27.11.2009, Бюл. № 2374176.– 2с.

## ВЛИЯНИЕ ДОБАВКИ ЗОЛЫ И ШЛАКОВОГО ПЕСКА НА ПРОЧНОСТЬ ПОЛИСТИРОЛБЕТОНА

К.Е. Фефелова

Научный руководитель – к.т.н., доцент О.И. Налесник

Национальный исследовательский Томский политехнический университет  
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, Kef3@tpu.ru

Современное многоэтажное и малоэтажное строительство зданий, особенно жилых, нуждается в строительных материалах экологически чистых, пожаробезопасных и вместе с тем теплоэнергосберегающих.

В качестве таких материалов отлично рекомендовал себя полистиролбетон (ПСБ) [1].

Согласно ГОСТ [2] он является легким бетоном на цементном вяжущем с полистиролом вспененным гранулированным (ПВГ) в качестве заполнителя. Он имеет исключительно малую плотность (10–12 кг/м<sup>3</sup>), т.к. на 98% объем гранул заполнено воздухом. Это позволяет получать легкий полистиролбетон со средней плотностью

250 кг/м<sup>3</sup> и коэффициентом теплопроводности 0,08 Вт/м·°С [3]. Прочность полистирола позволяет отливать элементы самонесущих строительных конструкций. Зданию из полистиролбетона не страшны пожары, наводнения, землетрясения. Блоки из полистиролбетона до 600 кг/м<sup>3</sup> не тонут в воде, при падении с высоты они не лопаются, не ломаются. При отключении источников тепла в зимнее время в домах из полистиролбетона температура опускается в среднем на 1° в сутки. Потери тепла так малы, что компенсируются работающими бытовыми приборами (холодильник, телевизор, электропечь и т.д.) и самими людьми (100–120 Вт/час на человека).

Поскольку теплоизоляционные свойства полистиролбетона избыточны, а ПВГ дорог, было предложено заменить его часть золошлаковым песком. Также предложено заменить часть цемента золой. Благодаря этому строительство станет более экономичным.

**Цель работы** заключается в изучении прочности кубических образцов полистиролбетона на раздавливание при замене части цемента золой уноса и части ПВГ шлаковым песком с золошлаковых отвалов Северской ТЭЦ.

**Методика эксперимента.** Сухую смесь цемента с золой уноса в определенном соотношении перемешивали в пластиковой емкости. Затем добавляли гранулированный полистирол и снова перемешивали. После этого в данную смесь вливали воду с добавлением смолы древесной омыленной (СДО) и перемешивали до получения вязкой однородной массы без расслоения. Полученную массу закладывали в эластичную форму из пентэласта-710, предварительно смазанную маслом, для получения кубиков 5×5×5 см<sup>3</sup>. Через два дня (после схватывания) кубики осторожно извлекали и пропаривали на водяной бане в течение 6 часов. Образцы после сушки испытывали на

раздавливании лабораторным гидравлическим прессом ПГЛ-5. По полученным показаниям манометра производился расчет силы по формуле:

$$F = P \cdot S,$$

где  $P$  – показания манометра,  $S$  – площадь поршня прессы.

Далее рассчитывалась прочность:

$$\sigma = F/S_{\text{куб.}} \cdot 0,098, \text{ МПа}$$

где  $S_{\text{куб.}}$  – площадь грани образца

**Результаты и их обсуждения.** По полученным данным построена зависимость прочности раздавливания ( $\sigma$ , МПа) полистиролбетона от содержания золы уноса в смеси с цементом (рис. 1). Кривая 1 соответствует 100%-содержанию ПВГ, кривая 2 – 90% ПВГ и 10% шлака. С увеличением содержания золы выше 15%, прочность полистиролбетона снижается за счет меньшей прочности золы по сравнению с цементом. Кривая 2 указывает, что прочностные характеристики образцов со шлаком выше (возрастают на 15%). Шлак, в отличие от шариков ПВГ, имеет шероховатую поверхность с неровностями и порами, благодаря этому обеспечивается лучшая схватываемость с цементом с образованием плотной оболочки вокруг наполнителя. Таким образом, прочность шлакополистиролбетона выше по сравнению с золополистиролбетоном.

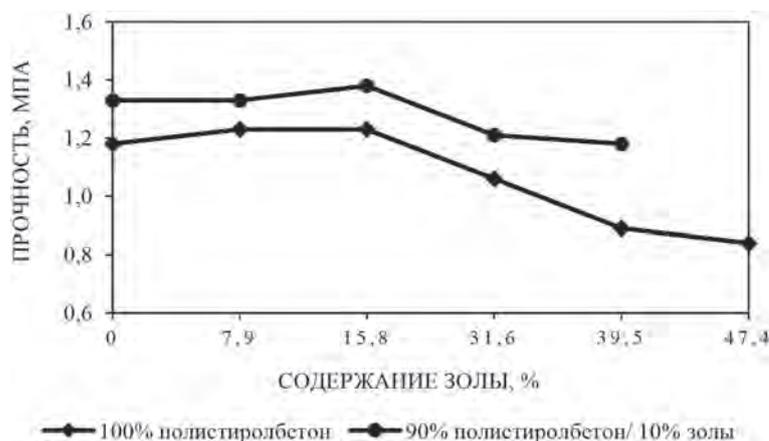


Рис. 1. Зависимость прочности раздавливания от процентного содержания золы

### Список литературы

1. Беляков В.А. Дисс. ... канд. тех. наук. – Уфа: Уфимский гос. нефтяной технический ун-т, 2010. – 153с.
2. ГОСТ Р 51263-2012. Полистиролбетон. Технические условия.
3. <http://poliamid.ru/polistirol>

## ИССЛЕДОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТНЫХ СВОЙСТВ НАПОЛНИТЕЛЕЙ ДЛЯ ПОЛИМЕРНОЙ КОМПОЗИЦИИ

А.Н. Фоменко<sup>1</sup>, Н.В. Николаев  
Научный руководитель – к.т.н., доцент О.К. Семакина

<sup>1</sup>ООО «НК Роснефть» НТЦ  
353000, Россия, г. Краснодар, ул. Красная 54

Национальный исследовательский Томский политехнический университет  
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, SOK@tpu.ru

Разработка технологии получения нового вида композиционных пластмасс связана с необходимостью поиска новых решений экологической безопасности. Современные полимерные композиции – гетерофазные системы, обладающие новыми свойствами, отличными от свойств исходных компонентов, но сохраняющие их индивидуальность. Сочетание полимеров с наполнителями позволяет получать материалы с совершенно новыми технологическими или эксплуатационными свойствами.

Полимерные композиции представляет собой дисперсную систему, состоящую из полимерной матрицы, в которой распределены твердые частицы наполнителя. Свойства такой системы определяются процессами взаимодействия на межфазной границе. Для усиления адгезии полимера к наполнителю последний подвергают модификации гидрофобизирующими поверхностно-активными веществами или аппретами, увеличивающими смачиваемость полимерной дисперсионной средой.

Объектом исследования является полимерная композиция на основе полипропилена, применяемая для кабельной изоляции, состав которой представлен в табл. 1.

**Таблица 1.** Состав полимерной композиции

Состав	Назначение компонентов	Содержание, %
02015-блоксополимер пропилена		56,4
ДБДФО	Антипирен	20
Тальк	Наполнитель	15
Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Антипирен	8
Ирганокс 1010	Стабилизатор	0,2
Стеарат кальция	Стабилизатор	0,4

Целью исследования является определение смачиваемости порошкообразных материалов, входящих в состав композиции, и модифицирование наполнителей с полярной поверхностью.

Для определения смачивания тонкодисперсных частиц нами предложен коэффициент смачиваемости  $K$ , определяемый отношением удельных седиментационных объемов порошка в полярной ( $V_{\Pi}$ ) и аполярной ( $V_a$ ) жидкости:  $K = V_{\Pi} / V_a$ . В качестве полярной жидкости использовали дистиллированную воду, в качестве аполярной – гептан. При значениях  $K > 1$  – поверхность частиц гидрофобная, а при  $K < 1$  – гидрофильная.

Как показали результаты, коэффициент смачивания талька  $K = 0,66$ , значит, его поверхность является гидрофильной. Остальные компоненты обладают гидрофобной поверхностью.

В данной работе в качестве аппретов для талька использовались растворы олеата калия, аминонитропарафина (АНП) и олеиновой кислоты концентрацией от 1% до 10%, а также канифоль (от 0,01 г до 0,05 г). Навеска талька (1 г) модифицировалась 0,5 мл раствора олеата калия различной концентрации, и определялся коэффициент смачивания на основе удельных седиментационных объемов. Результаты представлены в табл. 2.

**Таблица 2.** Коэффициент смачивания талька, обработанного аппретами

Аппрет	K	Аппрет	K
Олеат калия (1%)	1,20	Олеиновая кислота (1%)	1,02
Олеат калия (2,5%)	1,14	Олеиновая кислота (2,5%)	1,32
Олеат калия (5%)	0,63	Олеиновая кислота (5%)	1,22
Олеат калия (7%)	0,92	Олеиновая кислота (7%)	1,47
Олеат калия (10%)	0,42	Олеиновая кислота (10%)	1,24
АНП (1%)	1,00	Канифоль (1%)	0,82
АНП (2,5%)	2,11	Канифоль (3%)	1,21
АНП (5%)	1,29	Канифоль (4%)	1,00
АНП (7%)	2,00	Канифоль (5%)	1,24
АНП (10%)	1,29		

## Выводы

1. Эффективность модификаторов предложено определять по коэффициенту смачивания.
2. Из исследуемых модификаторов поверхности для талька наиболее эффективным

является АНП, оптимальный расход которого составляет 27,5 мг/г талька, при этом значение коэффициента смачивания является наибольшим ( $K=2$ ). Также в качестве аппрета можно использовать олеиновую кислоту при расходе 30 мг/г талька.

## ИССЛЕДОВАНИЕ КОЛИЧЕСТВЕННОГО ВЛИЯНИЯ ДОБАВОК ДИАМИНОСТИЛЬБЕНА НА СВОЙСТВА МЕТАЛЛИЧЕСКИХ НАНОЧАСТИЦ, ПОЛУЧЕННЫХ ХИМИЧЕСКИМ ВОССТАНОВЛЕНИЕМ СЕРЕБРА

Д.А. Хазиева

Научный руководитель – к.х.н., старший преподаватель Е.В. Соловьева

Санкт-Петербургский государственный университет

198504, Россия, г. Санкт-Петербург, Петергоф, Университетский пр. 26, finhctep@mail.ru

Наночастицы благородных металлов перспективны для применения во многих областях медицины, химии и оптики. В последнее время особый интерес вызывают наносубстраты, обладающие так называемым эффектом «горячих точек» (англ. “hot spots”) – зонами, в которых локализованы поверхностные плазмоны, приводящие к резкому усилению электромагнитного поля [1]. Одно из проявлений данного эффекта состоит в значительном увеличении оптического сигнала от молекул, находящихся в зоне «горячих точек», что особенно ценно для колебательной спектроскопии, в частности, метода усиленного поверхностно комбинационного рассеяния (УПКР) [2].

Наличие зон «горячих точек» свойственно для субстратов с близко расположенными наночастицами, расстояние между которыми не превышает нескольких нанометров. Одним из способов получения подобных субстратов является сшивка наночастиц модифицирующими добавками. Как правило, добавки представляют собой соединения с двумя пространственно разделен-

ными функциональными группами, каждая из которых способна взаимодействовать с поверхностью металла. В настоящей работе представлено исследование влияния диаминостильбена (ДАС) на свойства наночастиц серебра. Исследуемые наночастицы серебра получали в виде коллоидного раствора, приготовленного в соответствии с методикой Крайтона восстановлением нитрата серебра борогидридом натрия [3].

На рисунке 1 представлены снимки наночастиц серебра при различных добавках ДАС, полученные методом сканирующей электронной микроскопии. Как видно, концентрация лиганда имеет существенное влияние на свойства получаемых наночастиц. При низких добавках ДАС наблюдается образование агломератов наночастиц, которые исчезают при достижении концентрации ДАС  $5 \cdot 10^{-5}$  моль/л и выше.

Оптическая активность наночастиц серебра при различных добавках ДАС была исследована методом УПКР. На рисунке 2 приведены спектры УПКР, полученные для растворов коллоидного серебра с агломератами наночастиц и без

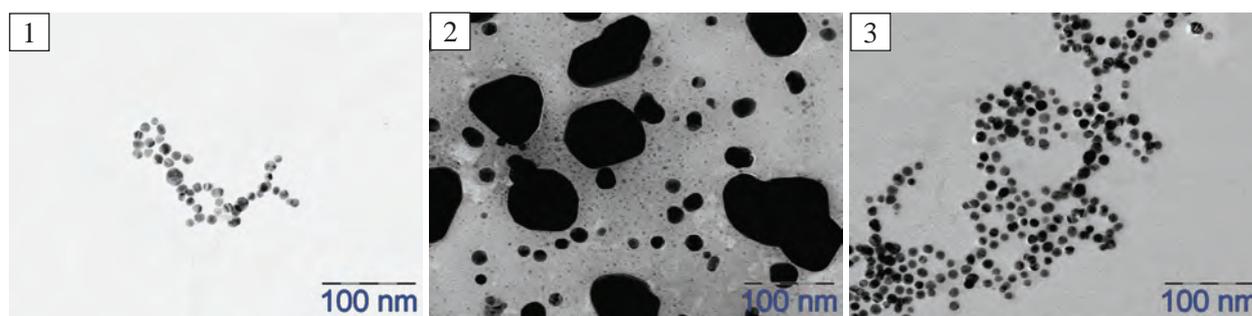


Рис. 1. Наночастицы серебра, полученные при различных добавках ДАС: 1 – без ДАС; 2 – ДАС  $10^{-5}$  моль/л; 3 – ДАС  $5 \cdot 10^{-5}$  моль/л

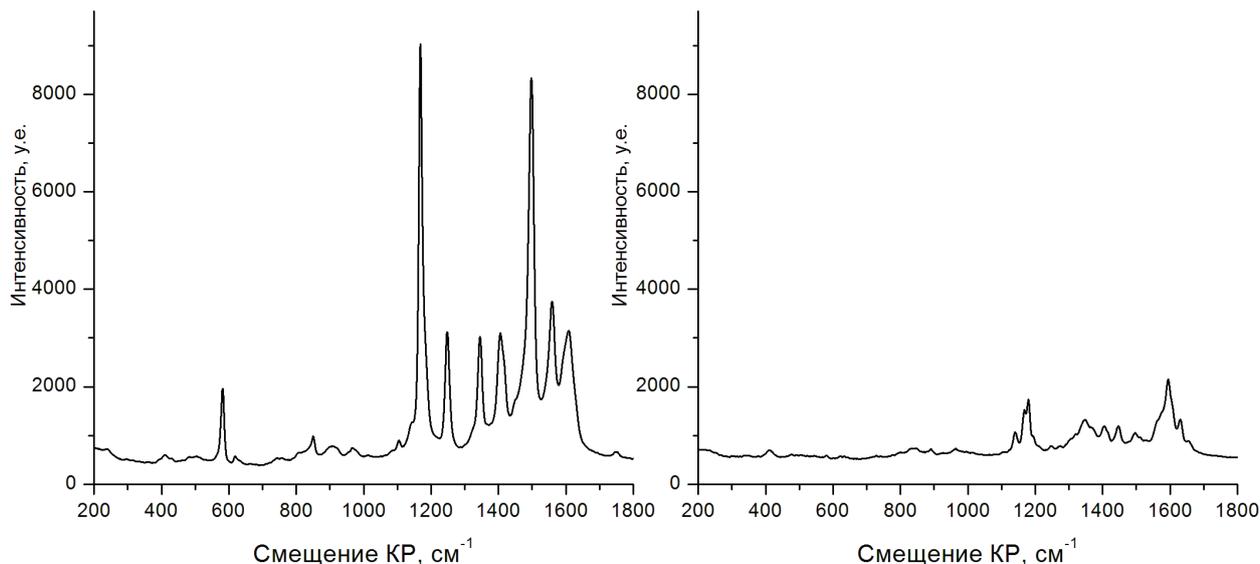


Рис. 2. УПКР спектры лиганда, адсорбированного на наночастицах серебра: слева – ДАС  $10^{-5}$  моль/л; справа — ДАС  $5 \cdot 10^{-5}$  моль/л

них. Для систем, в которых концентрация ДАС превышает значения, для которых характерно образование агрегатов наночастиц, наблюдаются значительно менее интенсивные спектры УПКР.

Таким образом, в системах с агрегатами

наночастиц серебра, по-видимому, существуют зоны «горячих точек». Зависимость свойств наночастиц серебра от концентрации ДАС объясняется постепенным заполнением ближайшего к поверхности монослоя молекулами лиганда.

### Список литературы

1. Kubackova J., Izquierdo-Lorenzo I., Jancura D., Miskovsky P., Sanchez-Cortes S. // *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2014.– Vol.16.– P.11461–11470.
2. Le Ru E., Etchegoin P. *Principles of Surface-Enhanced Raman Spectroscopy and related plasmonic effects*. Amsterdam: Elsevier, 2009.– P.663.
3. Creighton J.A., Blatchford C.G., Albrecht M.G. // *J. Chem. Soc. Faraday Trans.: Mol. and Chem. Physics.*, 1979.– Vol.75.– P.790.

## ЛОКАЛЬНАЯ АКТИВАЦИЯ И ПАССИВАЦИЯ АЛЮМИНИЯ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Л.Р. Хайруллина

Научный руководитель – к.х.н., доцент И.О. Григорьева

Казанский национальный исследовательский технологический университет  
420015, Россия, г. Казань, ул. Карла Маркса 68, lenizka-555@mail.ru

В настоящее время алюминий эффективно используется в качестве растворимого анода в различных технологиях – очистка сточных вод и водоподготовка [1], получение водорода, химические источники тока [2], синтез гидроксидных и оксигидроксидных соединений алюминия, как предшественников оксидной керамики [3]. При этом актуальной задачей является оптимизация анодного процесса, предполагающая с одной стороны активную ионизацию электрода в электролите и максимальный выход продуктов его

растворения, а с другой стороны – торможение и сведение к минимуму коррозии металла.

В работе исследованы закономерности электрохимического поведения алюминия (99,5%) в водных и смешанных средах различной природы, состава и pH в широком диапазоне концентраций ( $10^{-5}$ –1,0 моль/л). Показано влияние условий поляризации, природы и концентрации анионов, катионов и добавок (активаторов, пассиваторов, ингибиторов) на анодное растворение алюминия, процессы его активации и

пассивации, а также коррозионные показатели электрода.

Установлены условия нарушения пассивности и коррозионного поражения электрода при его анодной поляризации в водных солевых растворах различного анионного ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{HPO}_4^{2-}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ) и катионного состава. Показано, что в растворах, содержащих хлорид-ионы, а также в  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  и  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  ( $> 10^{-2}$  моль/л) имеет место язвенная коррозия, преимущественно ориентированная по границам зерен металла. В растворах нитратов значение потенциала активации электрода составляет 1,5–2,0 В и наблюдается бесструктурная сферическая форма питтинга, на размеры которого (диаметр, глубина) существенное влияние оказывает природа, концентрация и катионный состав электролита. Анодный процесс на алюминии в сульфатных растворах, особенно в начальной стадии, можно рассматривать как множественное чередование локального растворения и пассивации по всей поверхности электрода, без характерного глубокого локального поражения. Установлено, что определенная концентрация анионов  $\text{SO}_4^{2-}$  оказывает ингибирующее действие на питтинговую коррозию – либо повышает потенциал активации, либо полностью исключает ее зарождение.

Установлены кинетические закономерности локальной анодной активации и пассивации электрода в растворах галогенидов (КВг, КСl, KF, KI,  $\text{NH}_4\text{I}$ ), а также в двухкомпонентных растворах, содержащих галогениды и катионы металлов ( $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Sn}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ). Показано,

что переход алюминия в активированное состояние (анодно-анионная активация) сопровождается локальным коррозионным поражением электрода в виде питтингов и язв. Установлено, что добавка катионов  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  ( $\leq 10^{-2}$  М) и  $\text{Sn}^{2+}$  ( $\leq 10^{-1}$  М) в раствор NaCl ( $10^{-2}$  М) способствует торможению процесса анодного растворения алюминия. Показано, что при определенных условиях поляризации добавки олова ( $< 10^{-1}$  М) могут быть использованы в качестве ингибиторов анодного растворения алюминия.

Показано, что в смешанных средах на основе NaCl (1,0 моль/л) с добавлением (5,0%) органических модифицирующих веществ активация алюминия обусловлена конкурирующей адсорбцией ионов хлора и молекул ПАВ в порах оксидно-гидроксидной пленки. Установлено, что некоторые модифицирующие добавки являются эффективными ингибиторами коррозии алюминия в хлоридсодержащих растворах без потери активности анодного материала.

Представленные в работе экспериментальные данные позволяют осуществлять целенаправленный выбор оптимальных режимов анодно-анионной активации и/или пассивации алюминиевого электрода для конкретных практических приложений. Они могут быть полезны для решения ряда прикладных задач, в частности, поиск условий торможения локальной коррозии алюминия или оптимизация и интенсификация его анодно-анионной активации в различных перспективных технологиях с использованием растворимого алюминиевого анода.

### Список литературы

1. Дресвянников А.Ф., Дресвянников Ф.Н., Ситников С.Ю. *Электрохимическая очистка воды.* – Казань: ФЭН, 2004. – 207с.
2. Cho Y.J., Park I.J., Lee H.J., Kim J.G. // *J. Power Sources*, 2015. – Vol.277. – №1. – P.370–378.
3. Starowicz M., Starowicz P., Stypula B. // *J. Solid State Electrochem.*, 2014. – Vol.18. – P.3065–3071.

## БИОЦЕМЕНТЫ В СИСТЕМЕ ФОСФАТ КАЛЬЦИЯ – СУЛЬФАТ КАЛЬЦИЯ

Д.Р. Хайрутдинова, О.С. Антонова, С.В. Смирнов, М.А. Гольдберг  
Научный руководитель – к.т.н., в.н.с. В.В. Смирнов

Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН  
119991, Россия, г. Москва, пр. Ленинский 49, [dvd@list.ru](mailto:dvd@list.ru)

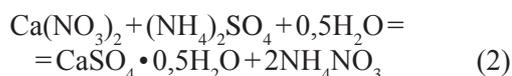
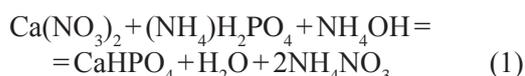
Для сокращения времени восстановления дееспособности человека после резекции костной ткани необходимы цементные материалы с высокой скоростью биорезорбции, способствующие

быстрой регенерации новой костной ткани. К таким материалам, можно отнести брусчатые (дигидрат гидрофосфата кальция – ДКФД,  $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) и гипсовые (дигидрат сульфат

кальция – ДСК,  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) костные цементы. Однако данные цементы имеют существенные недостатки. Брушитовые цементы имеют очень низкую прочность [1, 2], а ДСК большую скорость биорезорбции, что ограничивает их применение, в частности, при заполнении крупных (критических) дефектов костной ткани. Можно ожидать, что создание композиционных материалов на основе ДСК и ДКФД позволит получить цементные материалы с необходимыми свойствами. Так введение ДСК позволит повысить прочность (прочность ДСК выше брушита почти в 10 раз). Использование брушита позволит получить композиционные цементы с различной скоростью биорезорбции для применения их под конкретные задачи в зависимости от возраста пациента и размера дефекта.

Целью работы является получение цементных материалов в системе дикальцийфосфат дигидрат (ДКФ) –  $\text{CaSO}_4$ , содержащие 10, 25 и 50 масс. % сульфата кальция (СК).

Порошки цементов синтезировали исходя из реакций 1 и 2:



Синтез проводили при поддержании pH 5,0–6,5. При выходе за пределы pH синтеза получали порошки, содержащие примесные фазы.

Сушка материалов проводилась начиная с температуры 160 °С и заканчивая 200 °С.

### Список литературы

1. Marc Bohner *Design of ceramic-based cements and putties for bone graft substitution European Cells and Materials V.1. 202010, P.1–12.*
2. Van Lieshout EM, Van Kralingen GH, El – Massoudi Y, Weinans H, Patka P. *Microstructure*

Из разработанных цементных порошков были получены цементные образцы, проведен анализ фазового состава, микроструктуры и прочности при сжатии.

Цементы получали при смешении синтезированных порошков с цементной жидкостью в соотношении 1/1 по массе. Смешение проводили на предметном стекле размером 60×60 мм. В качестве жидкости использовали раствор фосфата магния, содержащий фосфат натрия. Схватывание цементов, полученных с использованием нитрата кальция была в среднем 4–5 минут.

Процесс схватывания проводили в тефлоновых цилиндрических формах, куда после смешения цементных порошков с жидкостью помещали полученный цементный раствор. После схватывания цементные затвердевшие образцы вынимали из формы через 30–40 минут.

После проведенных процедур определяли прочность и исследовали микроструктуру материалов.

В результате работы было выявлено, что температура термообработки порошков имела существенное влияние на конечную прочность цементных материалов. Показано, что цементные материалы, содержащие смесь монетита и СК полуводного, имеют большую прочность по сравнению с материалами, содержащими СК двуводный, брушит и аморфный фосфат кальция.

Работа была выполнена при поддержке РФФИ грант № 15-03-01729А.

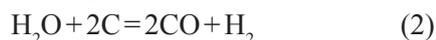
*and biomechanical characteristics of bone substitutes for trauma and orthopaedic surgery BMC Musculoskeletal Disorders, 2011.– P.2–14.*

## ТЕХНОЛОГИЯ АКТИВАЦИИ ПРОДУКТОВ СЖИГАНИЯ РИСОВОЙ ШЕЛУХИ ВЬЕТНАМА

Н.М. Хиеу<sup>1</sup>Научные руководители – д.т.н., профессор В.В. Коробочкин<sup>1</sup>; к.т.н., профессор Н.В. Ту<sup>2</sup><sup>1</sup>Национальный исследовательский Томский политехнический университет  
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, kqhak@yandex.ru<sup>2</sup>Ханойский университет науки и технологии  
Вьетнам, г. Ханой, 1 Dai Co Viet, tunguyenvan@hust.edu.vn

Утилизация рисовой шелухи с получением активированного угля имеет большое значение в защите окружающей среды и так же в производстве активных углей, где поиск новых альтернативных источников сырья является актуальной проблемой. Получение активированного угля из рисовой шелухи в основном состоит из 2-х этапов: карбонизация и активация. Карбонизация проводится с целью повышения содержания углерода и создания предварительной пористой структуры. Активацию проводят с целью развития пористой структуры и придания активированным углям необходимых свойств. В работе [1] были определены оптимальные условия процесса карбонизации. В этой работе фокусируется определение оптимальных условий процесса активации.

Для оценки эффективности процесса активации были использованы физические и химические методы активации, при физической активации, в качестве активаторов используют водяной пар или углекислый газ, которые реагируют с углеродом по следующим реакциям



В ходе экспериментов было исследовано влияние таких параметров полученных углей как температура, расход газа (пара) и время активации на значения удельной поверхности. Результаты показали, что обработка при 850 °С позволяет получить активированный уголь с более высокими значениями удельной поверхности. Оптимальное время активации – 1 час. Активация с использованием паров воды дает результаты лучше, чем активация углекислым газом. Это может объясняться тем, что из-за особенностей геометрических структур молекулы углекислого газа имеют тенденцию реагировать с углеродом на поверхности, в то время, как молекулы воды имеют тенденцию реагировать с углеродом в глубине матрицы.

Химическая активация была проведена с использованием  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$  в качестве актива-

торов, при которой могут протекать следующие реакции:



где М – натрий или калий. Реакция (5) играет роль регулятора в формировании и развитии пористой структуры. В зависимости от парциальных давлений углекислого газа при разложении солей карбонатов, реакция между углекислым газом и углеродом может протекать на поверхности или в глубине углеродной матрицы. Это давление изменяется при варьировании температуры, соотношения соль/уголь и вида солей. Значение парциального давления диоксида углерода при разложении карбонатов показано в таблице 1.

**Таблица 1.** Зависимости парциального давления диоксида углерода от температуры прокалывания, мм рт. ст. [2]

Соль	T=850 °С	T=900 °С
$\text{Na}_2\text{CO}_3$	8	12–15
$\text{K}_2\text{CO}_3$	0,1–0,5	1,8

Для определения оптимальных условий процесса активации была проведена серия экспериментов, в ходе которой было исследовано влияние таких параметров на значение удельной поверхности полученных углей, как температура, время, соотношение соль/уголь. Результаты экспериментов показали, что оптимальные температуры активации составляли 850 °С и 900 °С для карбонатов натрия и калия, что соответствует температурам начала разложения солей. Оптимальное соотношение соль/угля составило 1:13 и 1:10 для карбоната натрия и калия, соответственно. Время активации 1 и 2 часа для карбонатов натрия и калия, соответственно. Активация с использованием карбоната калия дает результаты лучше, чем активация с карбонатом натрия.

## Список литературы

1. Данг Нян Тхонг, Нгуен Мань Хиеу, Коробочкин В.В Анализ процесса сжигания сырья в производстве активированного угля // *Научно-технический и производственный журнал «Наноинженерия»*, 2014.– №11.
2. Nguyễn Đức Vận, *Hóa học vô cơ tập 2, Nhà xuất bản khoa học và kỹ thuật Hà Nội, năm 2001.*

## ПОЛУЧЕНИЕ КОРДИЕРИТСОДЕРЖАЩЕГО МАТЕРИАЛА ИЗ ГЛИНОСЕРПЕНТИНИТОВЫХ ШИХТ

А.И. Черепанова

Научный руководитель – д.т.н., профессор Т.А. Хабас

Национальный исследовательский Томский политехнический университет  
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, ai\_cherepanova@mail.ru

Кордиеритсодержащая керамика широко используется в различных сферах науки и техники, отличительным её свойством является низкий коэффициент термического расширения, что и обуславливает высокую термостойкость. Проблеме синтеза кордиерита ( $Mg_2Al_4Si_5O_{18}$ ) постоянно уделяется много внимания. Эффективность синтеза кордиерита зависит от многих факторов, включая свойства примеряемого сырья и введение активирующих добавок. Целью данной работы является изучение влияния состава сырьевой смеси и метода формования заготовок на эффективность синтеза фазы кордиерита.

Исходными материалами для синтеза кордиерита служили отходы обогащения хромитовых руд (основной минерал – серпентинит), глина, глинозем и боксит. В одну из смесей добавили нанопорошок алюминия (НПАА) в качестве алюмосодержащего сырья и активатора спекания. В отличие от обычного порошка металлического алюминия, нанопорошок при нагревании на воздухе дает высокоактивный оксид алюминия и, практически не образуя капель расплава, сразу вступает в реакцию с образованием более сложных соединений, в данном случае образует кордиерит. Составы шихт (В1, В2, В4) были рассчитаны с учетом получения 100% фазы кордиерита (табл. 1). Образцы приготовлены методом полусухого и пластического формования из увлажненных масс (30% воды). Спекались в воздушной среде до температуры 1200 °С с вы-

держкой при конечной температуре 2 часа.

Для изучения состава композиций после обжига применялся рентгенофазовый анализ.

Практически с одинаковой эффективностью, независимо от вида формования, фаза кордиерита формируется в образце В4 с активной добавкой нанопорошка алюминия. В остальных образцах интенсивность рефлексов кордиерита выше на рентгенограммах керамики, полученной пластическим формованием, в результате которого повышается площадь контакта реагирующих частиц. Самое большое отличие наблю-

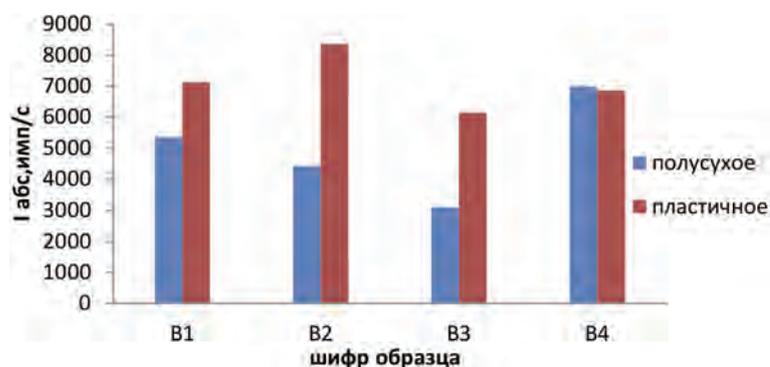


Рис. 1. Сравнительный анализ образования фазы кордиерита при различных видах формования,  $T_{обж} = 1200^\circ\text{C}$

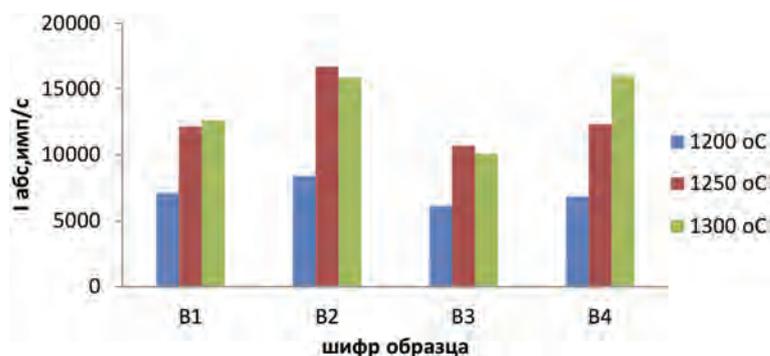


Рис. 2. Влияние термообработки на образование фазы кордиерита при пластическом формовании заготовок

**Таблица 1.** Компонентный состав шихт

Компонент	Шифр и состав шихты, мас. %			
	B1	B2	B3	B4
Серпентинит	28,34	26,71	40	29,12
Глина	66	57,25	20	67,83
Глинозем	5,66	–	–	–
Боксит	–	16,04	40	–
НП Al	–	–	–	3,05

дается в образце B3 (в 2 раза), содержащем в качестве компенсатора недостающей части  $Al_2O_3$  боксит.

Значительный рост фазы кордиерита был выявлен в температурном интервале 1200–1250 °С. Разница количества фазы кордиерита, полученные при обжиге на 1250 и 1300 °С, зна-

чительна только для смеси B4. Увеличение фазы кордиерита в данном температурном интервале составило 23%. Лучшие результаты по формированию фазы кордиерита при температуре 1250 °С достигнуты в смеси глина-серпентинит-боксит (B2).

## ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ МИКРОБИОЛОГИЧЕСКОЙ КОРРОЗИИ

К.Д. Черкашина

Научный руководитель – к.х.н., доцент М.А. Агиевич

*Балтийский Федеральный Университет имени Иммануила Канта  
236016, Россия, г.Калининград, ул. А. Невского 14, post@kantiana.ru.*

### Литературный обзор

Затраты на ликвидацию последствий от коррозионных разрушений наносят большой вред экономике развитых государств. В США согласно последним данным потери от коррозии и расходы на борьбу с ней составляют 3,1% от ВВП. В соответствии с оценками специалистов различных стран эти потери в индустриально развитых странах достигают 2–4% ВВП. При этом потери металлофонда составляют от 10 до 20% годового производства стали [1, 2].

Особенную роль в усугублении коррозионных разрушений играет биокоррозия. По мнению ряда авторов, от 50 до 80% коррозионных повреждений трубопроводов обусловливается жизнедеятельностью микроорганизмов [3].

Особое значение СРБ-иницированная коррозия играет в процессе нефтедобычи. Согласно оценкам специалистов нефтегазовой промышленности, биокоррозия является причиной от 20 до 80% аварий в нефтегазовом комплексе, которые приводят к экономическим потерям и наносят вред окружающей среде [4, 5].

Также большой проблемой является биообрастание. Биообрастание элементов городской канализации является серьезной пробле-

мой приводящей к осложнениям в процессе их эксплуатации: критическим потерям напора во всасывающей системе водозабора, угрозе остановки насосных станций, увеличению затрат на их эксплуатацию, снижению качества очищаемой воды [6–8].

Для защиты от микробиологической коррозии используются ингибиторы – биоцидные вещества. Также используются различные покрытия (гальванические покрытия, полимеры, лакокрасочные покрытия и др.).

### Цели

1) установление связи между структурой исследуемых ОС и их влиянием на скорость коррозии стали, экспонируемой в водно-солевой среде с СРБ;

2) комплексное изучение влияния строения молекул ОС на развитие бактериальной культуры СРБ в водно-солевой среде, продуцирование микроорганизмами сероводорода, рН, окислительно-восстановительный потенциал среды, потенциал стальной пластины;

3) установление биоцидности исследуемых ОС в составе ЛКП на культуру *E. Coli*, вы-

ращенную на среде Эндо.

### Методика эксперимента

#### Сульфатредуцирующие бактерии

Зачищенные стальные пластины помещались в пробирки с коррозионной средой инокулированной СРБ. В пробах измеряли рН, окислительно-восстановительный потенциал среды, потенциал стальной пластины, численность СРБ, концентрацию биогенного сероводорода. Пластины взвешивали до и после эксперимента, по разнице в массе вычислялась скорость коррозии.

#### *Escherichia coli*

В лакокрасочное покрытие вводили исследуемые органические соединения. Покрытую пластину клали на дно чаши Петри, сверху заливали средой Эндо. На застывшую среду Эндо высевали культуру *E. Coli*. После 18 часов экспозиции, визуально определяли эффект исследуемых соединений на культуру бактерий.

### Выводы

1. При введении всех трех исследуемых органических соединений в водно-солевою среду инокулированную СРБ, потенциал пластины смещается в более положительную область, что является показателем торможения анодного про-

цесса электрохимической коррозии.

2. В течение первых 72 ч. эксперимента в пробах с ОС2 значение редокс-потенциала более положительно, чем в контроле. Начиная с 72 ч. эксперимента значения редокс-потенциала во всех пробах с исследуемыми ОС выше, чем в контроле. Наилучшие результаты показало ОС2 в концентрации 2,0 ммоль • л<sup>-1</sup>.

3. Все исследуемые органические соединения влияют на водородный показатель коррозионной среды инокулированной СРБ.

4. ОС2 оказывает значительный биоцидный эффект на СРБ, особенно в концентрации 2,0 ммоль • л<sup>-1</sup>, о чем можно судить по численности бактерий.

5. Все исследуемые ОС снижают содержание биогенного сероводорода в коррозионной среде. Наилучшим образом показало себя ОС2.

6. ОС2 и ОС3 замедляют скорость коррозии. ОС2 в концентрации 2,0 ммоль • л<sup>-1</sup> уменьшает скорость коррозии более чем в 4 раза.

7. Наилучшим защитным ингибирующим эффектом обладает ОС2 в концентрации 2,0 ммоль • л<sup>-1</sup> (Z=72,35%).

8. Все исследуемые ОС в составе лакокрасочного покрытия Эмаль ПФ-115 (ГОСТ 6465-76) оказывают биоцидный эффект на вид бактерий *E. Coli*. Из этого можно сделать вывод, что исследуемые органические соединения обладают антиобрастающими свойствами.

### Список литературы

1. Javaherdashti R. How corrosion affects industry and life // *Anti-corrosion methods and materials.*, 2000.– Т.47.– №1.– С.30–34.
2. Кац Н.Г. Химическое сопротивление материалов и защита оборудования нефтегазопереработки от коррозии: учебное пособие / Н.Г. Кац, В.П. Стариков, С.Н. Парфенова.– М.: Машиностроение, 2011.– 436с.
3. Притула В.А. Защита заводских подземных трубопроводов от коррозии.– М.: Металлургиздат, 1961.– С.37.– Знание, 1980.– 64с.
4. Низамов К.Р. Борьба с коррозией нефтепромыслового оборудования в условиях бактериального заражения. / Липович Р.Н. // *ВНИИСПТнефть*. URL: [http://www.oil-industry.ru/Journal/archive\\_detail.php](http://www.oil-industry.ru/Journal/archive_detail.php) (Дата обращения 28.09.2014).
5. Колесников С.И. Влияние загрязнения нефтью и нефтепродуктами на биологическое состояние нефтью и нефтепродуктами на биологическое состояние чернозема обыкновенного. / Казеев К.Ш. // *Почвоведение*, 2006.– №5.– С.616–620.
6. Hao O.J. et al. Sulfate-reducing bacteria // *Critical reviews in environmental science and technology*, 1996.– Т.26.– №2.– С.155–187.
7. Baker J.S., Dudley L.Y. Biofouling in membrane systems-a review // *Desalination*, 1998.– Т.118.– №1.– С.81–89.
8. Islander R.L. et al. Microbial ecology of crown corrosion in sewers // *Journal of Environmental Engineering*, 1991.– Т.117.– №6.– С.751–770.

## ВЛИЯНИЕ pH НА СКОРОСТЬ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ИЗ ПРОТОТИПА РОТОВОЙ ЖИДКОСТИ ЧЕЛОВЕКА И ЖИДКОЙ ФАЗЫ ЗУБНОГО НАЛЁТА

Е.С. Чиканова

Научный руководитель – д.г.-м.н., профессор О.А. Голованова

*Омский государственный университет им. Ф.М. Достоевского  
644077, Россия, г. Омск, пр. Мира 55А, Chikanova\_es@mail.ru*

**Введение.** Известно, что большинство биологических жидкостей пересыщено по фосфатам кальция (слюна, плазма крови, моча) [1–3]. Случается так, что нарушение определенных условий (pH, ионно-электролитный состав) приводит к протеканию камнеобразования в различных органах и тканях. Поэтому необходимо изучать действие отдельных компонентов на разных этапах кристаллизации (зародышеобразование, рост).

**Цель работы** – исследование кинетики кристаллизации из прототипа ротовой жидкости человека и жидкой фазы зубного налёта (ЖФЗН) при варьировании pH.

**Экспериментальная часть.** Для изучения кинетики ростовых процессов были приготовлены модельные растворы с пересыщением по двуводному гидрофосфату кальция: слюна  $S=30$ , ЖФЗН  $S=20$  [3]. В растворах варьировали pH в физиологическом диапазоне 5,50–8,50.

можно предположить, что в реальных системах при таких условиях патогенного минералообразования в ротовой полости происходить не будет. Увеличение pH до 7,50 сокращает время индукции в обеих системах в десятки и сотни раз: слюна – 30 раз, ЖФЗН – 235 раз. А при  $pH > 7,50$  образование малорастворимых соединений происходит сразу же в момент сливания растворов.

При исследовании кинетических параметров роста графическим методом [3] установлено, что с ростом pH порядок ( $n=0$ ) и константа кристаллизации ( $k$ ) сохраняются, но меняется лишь скорость образования осадка (табл. 1). Так, при  $pH=6,80 \pm 0,01$  скорость кристаллизации на обоих участках для двух систем уменьшается в среднем в 1,3 раза, а при увеличении pH до  $7,10 \pm 0,01$  скорость увеличивается на обеих стадиях в 1,3–1,6 раз, что можно объяснить преобладанием одной из форм фосфат-ионов в растворе.

**Таблица 1.** Кинетические параметры кристаллизации на первом участке («–» замедление, «+» ускорение)

pH	Слюна		ЖФЗН	
	Отн. изменение скорости	$k \cdot 10^3, c^{-1}$	Отн. изменение скорости	$k \cdot 10^3, c^{-1}$
6,80±0,01	«–» 1,2	13,5±3,4	«–» 1,3	35,0±3,7
6,90±0,01	«–» 1,1	15,6±4,7	«–» 1,2	37,7±3,1
7,10±0,01	«+» 1,3	18,1±4,2	«+» 1,4	41,6±2,8

Скорость зарождения кристаллитов определяли по времени периода индукции (визуальный метод), скорость роста – турбидиметрией (КФК-2). Для установления влияния pH на процессы фазообразования в модельных системах провели эксперимент длительностью 24 ч. при одинаковом пересыщении  $S=50$ . Полученные осадки анализировали с помощью РФА (Дрон-3).

**Результаты и обсуждения.** При изучении скорости зарождения кристаллитов установлена устойчивость модельных систем в интервале  $pH=5,50–6,50$ . Кристаллическая фаза в системах со значением  $pH=6,50 \pm 0,01$  начинает образовываться только через сутки. Следовательно,

В работе установлено, что после 24 ч кристаллизации масса осадка увеличивается пропорционально pH для обеих систем. РФА полученных твердых фаз показал, что образуется смесь фосфатов кальция с преобладанием одного. Так, например, при  $pH=6,50$  для модельного раствора слюны преобладающей фазой является  $CaHPO_4 \cdot 2H_2O$  (71,8%), другие фазы – это  $Ca_4H(PO_4)_3 \cdot 2,5H_2O$  (17,9%),  $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$  (10,3%). С ростом pH увеличивается доля гидроксилapatита и октакальция фосфата: при  $pH=8,50$   $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$  – 74,9%,  $Ca_4H(PO_4)_3 \cdot 2,5H_2O$  – 25,1%.

**Заключение.** Таким образом, в работе ис-

следована кинетика кристаллизации (зарождение и рост) из прототипа ротовой жидкости человека и жидкой фазы зубного налёта при варьировании рН. Отмечено, что модельные системы устойчивы до рН=6,50, с увеличением

рН скорость кристаллизации на обеих стадиях увеличивается, при увеличении рН изменяется фазовый состав осадка.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ проект мол\_а № 16-33-00864.

### Список литературы

1. Marsh Ph. D., Do Th., Beighton D., Devine D.A. // *Periodontology*, 2000.– 2016.– Vol.70.– P.80–92.
2. Bretti C., Cigala R.M., Stefano C.D., Lando G., Sammartano S. // *Chemosphere*, 2016.– Vol.150.– P.341–356.
3. Golovanova O.A., Chikanova E.S. // *Crystallography Reports*, 2015.– Vol.60.– №6.– P.970–978.

## ВОЛЛАСТОНИТ-КАЛЬЦИЙФОСФАТНЫЕ ПОКРЫТИЯ НА ПОВЕРХНОСТИ ТИТАНА И СПЛАВА Zr-1%Nb, ПОЛУЧЕННЫЕ МЕТОДОМ МИКРОДУГОВОГО ОКСИДИРОВАНИЯ

А.А. Шинжина<sup>1</sup>

Научный руководитель – д.т.н., с.н.с. М.Б. Седельникова<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Национальный исследовательский Томский политехнический университет  
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30

<sup>2</sup>Институт физики прочности и материаловедения СО РАН  
634021, Россия, г. Томск, пр. Академический 2/4, sh-aiym@mail.ru

Для обеспечения возможности интеграции имплантата с костной тканью на его поверхность различными методами наносят биологически активные покрытия. В качестве материала для таких покрытий используют гидроксиапатит (ГА), являющийся минеральной составляющей костной ткани [1]. Кроме гидроксиапатита высокую биоактивность проявляют биокерамика и биоактивные стекла, к которым относятся и соединения типа CaO-SiO<sub>2</sub> [2, 3]. Также способностью усиливать процесс остеоинтеграции обладает природный волластонит (CaSiO<sub>3</sub>) [4].

В представленной работе покрытия нанесли методом микродугового оксидирования (МДО) на поверхность титана и сплава Zr-1%Nb (Zr-1Nb). Покрытия формировали в электролите на основе 30% водного раствора ортофосфорной кислоты, синтетического ГА. С целью повышения биологической активности и прочностных свойств покрытия в состав электролита добавляли волластонит CaSiO<sub>3</sub>. На изделия подавали импульсное напряжение, под действием которого на поверхности образцов возникали локальные микроплазменные разряды и происходил синтез покрытия. Процесс МДО проводили при следующих параметрах: величина импульсного

напряжения – 150–300 В, длительность импульсов – 100–500 мкс, частота следования импульсов – 50 Гц, длительность процесса – 5–10 мин.

Морфологию поверхности и структуру покрытий исследовали методами растровой (РЭМ) и просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ). Методом рентгенофазового анализа (РФА) определяли фазовый состав покрытий.

В результате проведённых исследований установлено, что основными параметрами, влияющими на структуру и физико-механические свойства покрытий, являются напряжение и длительность процесса нанесения покрытия. Синтез покрытий на поверхности металлических подложек происходит при разных значениях импульсных напряжений, в зависимости от материала основы: для титана напряжение процесса МДО составляет 150–300 В, для сплава Zr-1Nb – от 200 до 300 В.

На поверхности титана и сплава Zr-1Nb при малых напряжениях МДО (150 В) формируются покрытия с тонким кальций-фосфатным (КФ) слоем (толщина покрытия 10–15 мкм). Присутствуют кристаллы волластонита с размерами в интервале 70–150 мкм. При повышении напряжения процесса оксидирования в диапазоне

от 200 до 300 В происходит формирование пористых покрытий толщиной от 40 до 130 мкм, как на поверхности титана, так и сплава Zr-1Nb. Кристаллы волластонита при данных напряжениях оксидирования разрушаются.

Установлено, что толщина, шероховатость и кажущаяся плотность покрытий на титане и на сплаве Zr-1Nb увеличивается с ростом напряжения и длительности процесса оксидирования.

КФ вещество в покрытиях на титане находится в рентгеноаморфном состоянии. Рефлексы, присутствующие на рентгенограммах покрытий, относятся к волластониту и титану

(диффундирующему в покрытие из подложки). Покрытия, нанесённые на поверхность сплава Zr-1Nb, имеют кристаллическую структуру и содержат следующие кристаллические фазы: волластонит  $\text{CaSiO}_3$ ,  $\text{CaZr}_4(\text{PO}_4)_6$ ,  $\text{ZrP}_2\text{O}_7$ ,  $\text{ZrO}_2$ .

В результате проведённых исследований выявлены закономерности формирования структуры и свойств волластонит-КФ покрытий на титане и сплаве Zr-1Nb при различных параметрах процесса МДО. Установлено, что варьирование параметрами процесса МДО способствует формированию покрытий с разными физико-механическими и морфологическими свойствами.

### Список литературы

1. Лясникова А.В., Дударева О.А. // Известия Томского политехнического университета, 2006. – Т.309. – №2. – С.153–158.
2. Liu G.Y., Hu J., Ding Z.K., Wang C. // Materials Chemistry and Physics, 2011. – №130. – P.1118–1124.
3. Легостаева Е.В., Шаркеев Ю.П., Эппле М., Примаков О. // Известия вузов. Физика, 2016. – №56. – P.23–28.
4. Шумкова В.В., Погребенков В.М., Карлов А.В., Козик В.В., Верецагин В.И. // Стекло и керамика, 2000. – №10. – С.18–21.

## ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ В СТРОИТЕЛЬСТВЕ ЗОЛОШЛАКОВЫХ МАТЕРИАЛОВ СЕВЕРСКОЙ ТЕПЛОЭЛЕКТРОЦЕНТРАЛИ

Р.В. Ширей-Седлецкий, В.В. Ширей-Седлецкая  
Научный руководитель – к.х.н., доцент Д.А. Горлушко

Национальный исследовательский Томский политехнический университет  
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, tpu@tpu.ru

Общеизвестно, что золошлаковые отходы (ЗШО) являются источником повышенной экологической опасности, и оказывают негативное воздействие на население (здоровье человека) и окружающую среду, а также являются причиной отчуждения земель, которые практически безвозвратно изымаются из полезного использования. В тоже время ЗШО обладают определенными физико-химическими свойствами, в том числе и вновь приобретенными, которые, при определенных технологических возможностях, можно реально и экономически целесообразно использовать в народном хозяйстве.

Целью исследования был подбор составов для приготовления строительных растворов с различными пропорциями цемента и золошла-

кового материала (ЗШМ).

В качестве объекта исследования был использован золошлаковый материал северской теплоэлектроцентрали (ТЭЦ) крупностью менее 2 мм.

Зола с таким химическим составом соответствует требованиям [1, 2] к ЗШМ, применяемых для производства различных видов бетонов и строительных растворов.

Содержание оксида кальция не превышает 10%, следовательно, изменение объема при твердении раствора будет равномерным.

Помимо ЗШМ, был использован цемент марки П/А-Ш 32,5Б.

Для проведения серии экспериментов были приготовлены 3 смеси с содержанием цемента в

Таблица 1. Химический состав ЗШМ Северской ТЭЦ

Содержание оксидов, мас. %							
SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	Na <sub>2</sub> O	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SO <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>
59,3	23,1	3,0	1,8	2,2	8,4	0,3	0,7

сухой смеси 15, 20 и 25 % масс. соответственно. Сухая смесь была разбавлена водой до достижения требуемой консистенции. В итоге, опытным путем была получена влажность готового раствора 25,7%.

Следующим этапом были приготовлены образцы кубической формы 49×49×49 мм постепенным наполнением полимерной формы на вибростоле в целях удаления пузырьков воздуха из готового продукта.

Для определения прочности на сжатие полученных образцов, была проведена серия испытаний. Результаты представлены в таблице 2.

**Таблица 2.** Результаты экспериментов

Номер смеси	Содержание цемента, % масс. от сухой смеси	Содержание ЗШМ, % масс. от сухой смеси	Плотность затвердевшего раствора, кг/м <sup>3</sup>	Прочность на сжатие, МПа		
				7 дней	14 дней	28 дней
1	15	85	1453	1,92	2,50	4,99
2	20	80	1513	2,26	3,76	5,85
3	25	75	1632	4,53	5,93	7,57

Из представленных выше результатов видно, что прочность затвердевшего раствора прямо пропорциональна увеличению времени выдержки и количеству цемента в смеси. Раствор набирает максимальную прочность при достижении 28 дней после приготовления в соответствии с

[3]. Увеличение количества цемента в смеси и длительный срок выдержки в воздушно-влажной среде приводят к увеличению прочностных характеристик. Испытания полученных образцов по прочности на сжатие показали, что максимальная прочность образцов была получена при 28-дневном сроке выдержки в воздушно-влажной среде смеси с 25%-ным содержанием цемента в сухой смеси и составила 7,57 МПа.

По прочности на сжатие смеси 1 и 2 относятся к марке М50, а смесь с наибольшим содержанием цемента – к М75.

ЗШМ Северной ТЭЦ можно использовать

при возведении кирпичной кладки, приготовлении штукатурных растворов, монтаже сборных конструкций из железобетонных элементов, креплении фундаментальных блоков, выравнивании полов и других ремонтных работах [4].

### Список литературы

- ГОСТ 25818-91. Зола уноса тепловых электростанций для бетонов. Технические условия.– М.: ИПК Изд-во стандартов, 2003.– 12с.
- ГОСТ 25592-91. Смеси золошлаковые тепловых электростанций для бетонов. Технические условия.– М.: Государственный строительный комитет СССР, 1991.– 14с.
- ГОСТ 5802-86. Растворы строительные. Методы испытаний.– М.: ИПК Изд-во стандартов, 2002.– 19с.
- ГОСТ 28013-98. Растворы строительные. Общие технические условия.– М.: МНТКС, 1998.– 22с.

## ИССЛЕДОВАНИЕ ФОРМИРОВАНИЯ ФАЗОВОГО СОСТАВА НАНОПОРОШКОВ ZrO<sub>2</sub> МЕТОДАМИ РАМАНОВСКОЙ И ИНФРАКРАСНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

В.О. Шоков, И.В. Солнышков

Научный руководитель – д.т.н., профессор С.Е. Порозова

Пермский национальный исследовательский политехнический университет  
614990, Россия, г. Пермь, пр. Комсомольский 29, dbnei@mail.ru

При формировании изделий из порошков ZrO<sub>2</sub> используют различные методы, среди которых важное место занимает метод шликерного литья. С его помощью формируют как компактные [1], так и пористые [2] материалы. Для получе-

ния шликера с необходимыми реологическими характеристиками в дисперсную среду вводят диспергаторы – поверхностно-активные вещества, содержащие зачастую значительные количества натрия (например, додецилсульфат на-

трия). При этом натрий неизбежно попадает и в состав полученного изделия. Влияние добавок натрия и максимально допустимые их количества изучены недостаточно. Для проведения исследований в качестве модельной системы может быть использован полученный по золь-гель технологии порошок, в состав которого исследуемая примесь вводится в процессе синтеза композиции.

Цель проведенного исследования – изучение возможности определения наличия натрия в составе твердого раствора  $ZrO_2$ , стабилизированного 3 мол. %  $Y_2O_3$ , методом рамановской и инфракрасной спектроскопии.

Порошки  $ZrO_2$ , стабилизированные  $Y_2O_3$ , синтезировали из растворов соответствующих солей обратным осаждением аммиачным водным раствором. В процессе получения коагулята в дисперсную среду вводили 0,5% от рассчитанной массы порошка NaF. При этом предполагалась, что значительная часть введенного натрия будет адсорбирована коагулятом. Полученные порошки прокалены при 550 °С. Режим прокаливания подобран в соответствии с данными дифференциально-термического анализа, проведенного на дериватографе Q-1500D системы Paulic-Paulic-Erdey до температуры 1000 °С, со скоростью нагрева 5 °С/мин.

Рамановские спектры снимали на многофункциональном спектрометре комбинационного рассеивания света «SENTERA» (Bruker) при длине волны излучающего лазера 532 нм. Порошок  $ZrO_2-3Y_2O_3$  представлен тетрагональной фазой. На спектре второго порошка отмечено появление полос моноклинной модификации. Инфракрасные спектры снимали на Фурье-спектрометре IRPrestige (Shimadzu). Условия регистрации: разрешение 3  $cm^{-1}$ , 100 сканов. Порошок образца смешивали в агатовой ступке с вазелином и наносили тонким слоем на пленку полиэтилена, что позволило сместить длинноволновую границу спектра до 200  $cm^{-1}$  и заре-

гистрировать длинноволновое крыло контура поглощения без искажения. Полученный спектр приводили к нулевой базовой линии и разделяли сложный контур поглощения на индивидуальные компоненты, для каждой из которых определяли волновое число, полуширину, пиковую и интегральную оптические плотности, а также интегральную оптическую плотность в процентах. Для аппроксимации использовали функции Гаусса. По результатам построены диаграммы распределения интегральной интенсивности пиков, полученной для обоих исследованных порошков, с помощью функции распределения Гаусса. Если в качестве среднего значения волнового числа для представленных фрагментов ИК-спектров принять 530–550  $cm^{-1}$ , то можно отметить, что в порошке  $ZrO_2-3Y_2O_3$  максимальная суммарная интенсивность поглощения наблюдается в области волновых чисел выше среднего значения. Для порошка с добавкой NaF характерно равномерное распределение интенсивности поглощения в ИК-спектре. Исследования, проведенные на порошке с добавкой иона лития, показали, что в этом случае максимальная суммарная интенсивность поглощения ниже среднего значения.

Таким образом, если на рамановских спектрах единственным сигналом о наличии примесей может служить появление моноклинной модификации, то на ИК-спектрах отмечается изменение формы кривой поглощения. При проведении ее обработки с помощью стандартного программного обеспечения можно зафиксировать наличие примесей по изменению распределения интегральной интенсивности пиков, полученных с помощью функции распределения Гаусса. Следует отметить, что примеси легких элементов (натрия) плохо фиксируются большинством распространенных методов, например, методом рентгенофлуорисцентного анализа. В случае рентгеноструктурного анализа мала точность метода.

### Список литературы

1. Светличный Е.А. // Сборник научных трудов «Вестник НТУ ХПИ» №52, 2010. URL: <http://archive.kpi.kharkov.ua/View/18475/> (дата обр. 24.03.2016).
2. Studart A.R., Gonzenbach U.T., Tervoort E., Gauckler L.J. // *J. Am. Ceram. Soc.* 89 [6] 1771-1789 (2006).

## ОСОБЕННОСТИ ДЕГИДРАТАЦИИ ПОЛИСУРЬМЯНОЙ КИСЛОТЫ

Ф.А. Ярошенко, Т.В. Вешкина

Научный руководитель – д.ф.-м.н., декан химического факультета В.А. Бурмистров

Челябинский государственный университет

454001, Россия, г. Челябинск, ул. Братеев Кашириных 129, fedor\_yaroshenko@mail.ru

Согласно многочисленным исследованиям [1] полисурьмяная кислота (ПСК) имеет состав  $Sb_2O_5 \cdot nH_2O$  (где  $n=3-5$ ). Количество молекул воды меняется в зависимости от способа получения, влажности среды и температуры.

Термолиз ПСК описан в ряде работ [1, 2]. В тоже время до конца остаются не изученными процессы дегидратации на первых стадиях термолиза, протекающие в интервале 24–200 °С, которые непосредственно влияют на протонную проводимость [3]. По данным одних авторов молекулы воды, образуя с протонами ионы оксония, располагаются в 16d позициях структуры типа пирохлора [1, 4]. Другие считают, что молекулы воды адсорбируются только на поверхности частиц [5]. Это делает необходимым исследования изменения состава ПСК при нагревании.

В связи с этим были изучены процессы дегидратации ПСК в интервале температур 24–200 °С и уточнен состав и структура образующихся фаз.

Образец ПСК был получен по известной методике [2]. Термогравиметрические исследования проводили на дериватографе Q1500 системы Паулик Паулик Эрдей в интервале температур 24–200 °С при скорости нагрева 5 °С/мин.

Параметр элементарной ячейки определили по рефлексам 12.0.0 и 10.6.2 при помощи рентгеновского дифрактометра Bruker D8 Advance.

При нагревании ПСК происходит потеря массы образца, которая составила 6% от исходной. Зависимость ДТГ от температуры имеет максимумы при температурах 85 и 110 °С, что обусловлено различной энергией связи молекул воды с кристаллической решеткой ПСК. Отношение площадей максимумов при 85 и 110 °С составляет 1:2,5, соответственно. Учитывая, что при температуре 200 °С образуется фаза состава  $Sb_2O_5 \cdot 2H_2O$  ( $P_1$ -фаза), рассчитан состав исходного ПСК, который соответствует формуле  $Sb_2O_5 \cdot 3,4H_2O$ , а при 85 °С  $Sb_2O_5 \cdot 3H_2O$ . Наряду с изменением состава фаз наблюдается уменьшение параметра элементарной ячейки, который составляет для исходного образца ПСК 10,369 Å и 10,345 Å для  $P_1$ -фазы.

Полученные экспериментальные данные свидетельствуют о том, что часть молекул воды находится на поверхности частиц ( $n=0,4$ ) и в виде ОН – групп (48f-позиции), другие молекулы воды образуют с ионами оксония диакваводородные ионы и располагаются в 8b позициях структуры типа пирохлора. При нагревании происходит их деструкция, и молекулы воды удаляются из системы. По-видимому, разрушение цепочек водородных связей молекул воды и ионов оксония влияет на протонную проводимость ПСК.

### Список литературы

1. Бурмистров В.А. Структура, ионный обмен и протонная проводимость полисурьмяной кристаллической кислоты: монография.– Челябинск: Изд-во ЧелГУ, 2010.– 247с.
2. Ф.А. Белинская, Э.А. Милицина // Усп. хим., 1980.– Т.49.– №10.– С.1904–1936.
3. F.A. Yaroshenko, V.A. Burmistrov // Russian Journal of Electrochemistry, 2015.– Vol.51.– №5.– P.391–396.
4. D. Klestchov, V. Burmistrov, A. Sheinkman, R. Pletnev / Journal of Solid State Chemistry, 1991.– Vol.94.– P.220.
5. Н.Г. Хайновский, Э.Ф. Хайретдинов // Изв. Сиб. отделения АН СССР. Сер. хим., 1986.– Т.17.– №6.– С.84–89.

## ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ГИДРОТЕРМАЛЬНОГО СИНТЕЗА LiFePO<sub>4</sub> НА СОСТАВ И МОРФОЛОГИЮ ПРОДУКТА

А.Р. Ярчук

Научный руководитель – к.ф.-м.н., с.н.с. Е.А. Карпушкин

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова

г. Москва, Ленинские горы 1, стр. 40, anechka1955@yandex.ru

В настоящее время литий-ионные аккумуляторы занимают лидирующее положение на рынке автономных источников питания. Они широко применяются в военной технике, медицине, измерительных и вычислительных приборах, а также бытовых и промышленных электронных устройствах. Несмотря на большой объем производства литий-ионных аккумуляторов, проблема повышения их эффективности и удешевления до сих пор остается весьма актуальной. Особое внимание уделяется материалам положительного электрода (анода), в промышленном производстве литий-ионных аккумуляторов в основном используется весьма дорогостоящий и токсичный LiCoO<sub>2</sub>. В связи с этим актуальна задача поиска материалов, способных его заменить. Наиболее перспективной альтернативой на сегодняшний день является феррофосфат лития LiFePO<sub>4</sub>, сочетающий в себе высокое напряжение разряда, высокую теоретическую удельную емкость и низкую стоимость; кроме того, методика его синтеза сравнительно проста. Достижение необходимых электрохимических характеристик возможно лишь при условии использования феррофосфата лития в виде наноразмерных частиц заданной морфологии. Такой продукт может быть получен путем гидротермального синтеза, позволяющего в широких пределах изменять условия синтеза, следовательно, свойства продукта. Несмотря на большое количество публикаций по данной тематике, влияние условий синтеза на выход и структуру LiFePO<sub>4</sub> не было изучено систематически. По всей видимости, это связано с большим количеством параметров, потенциально влияющих на результат синтеза (природа прекурсоров, их соотношение и концентрации в реакционной смеси, порядок смешения, исходный pH, скорость нагрева и охлаждения, температура и продолжительность гидротермальной обработки, давление в реакторе, связанное с объемом реактора, объемом реакционной смеси и температурой, а также методы очистки и сушки продукта). Кроме того,

данные из литературных источников не всегда согласуются друг с другом, а зачастую многие из параметров синтеза и вовсе не описаны.

В данной работе начат систематический анализ влияния условий гидротермального синтеза на выход и свойства феррофосфата лития. Для этого, зафиксировав объемы реакционной смеси и реактора, соотношение прекурсоров, содержащих литий, железо и фосфор (3 : 1 : 1), соотношение аскорбиновой кислоты и соли железа (1 : 1 по молям), природу растворителя (вода), скорость нагрева и способ сушки продукта, мы изучили эффекты, связанные с pH реакционной смеси, порядком смешения реагентов, температурой и продолжительностью синтеза. Было установлено, что при отсутствии в реакционной смеси аскорбиновой кислоты продуктами реакции является смесь различных фосфатов Fe<sup>(II)</sup> и Fe<sup>(III)</sup>. Следовательно, аскорбиновая кислота играет важную роль в процессе синтеза, препятствуя окислению Fe<sup>(II)</sup> за счет перехвата растворенного кислорода и связывания ионов железа в устойчивый комплекс. При pH 4 целевой продукт практически не образуется. При pH 6,5–8,5 образуется продукт, рентгенограмма которого соответствует чистому LiFePO<sub>4</sub>. Наиболее выгодной морфологией (пластины толщиной около 200 нм и размером 700 нм) обладают частицы, полученные при pH 8,5. Оптимальным порядком смешения исходных реагентов является добавление раствора сульфата железа к смеси растворов гидроксида лития и фосфорной кислоты; это согласуется с предложенным в литературе механизмом гидротермального синтеза [1]. Чистые образцы с выходом около 100% были получены при температуре синтеза 200 °С и длительности синтеза 6 ч. и более. Снижение температуры или уменьшение времени синтеза приводит к уменьшению выхода продукта. При изменении этих условий синтеза образование побочных продуктов на рентгенограммах не обнаруживается, хотя морфология частиц существенно изменяется.

### Список литературы

1. *Lin Lin, Yaqiong Wen, Junke O, Yong Guo, and Dan Xiao, X-ray diffraction study of  $\text{LiFePO}_4$  synthesized by hydrothermal method, RSC Adv., 2013.– 3.– 14652–14660.*

## Секция 2

**Химия и химическая  
технология органических  
веществ и материалов****СИНТЕЗ, СВОЙСТВА, РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ  
И ПРИМЕНЕНИЕ N,N'-ДИНИТРОМОЧЕВИНЫ**

С.Г. Ильясов, д.х.н., заместитель директора по научной работе ИПХЭТ СО РАН

*Институт проблем химико-энергетических технологий СО РАН  
659322, Россия, Алтайский край, г. Бийск, ул. Социалистическая 1, admin@ipcet.ru*

В настоящее время уделяется большое значение созданию компонентной базы топлив для разработки экологически чистых ракет на основе соединений класса нитраминов, таких как гексоген, октоген, С1-20 и соли динитразовой кислоты. Актуальной темой является разработка методов и технологий получения этих компонентов на базе доступного отечественного и дешевого сырья. В этом аспекте ведутся работы в нашем институте по получению нитраминов и нитрамидов из карбамида через промежуточное соединение динитромочевину.

Впервые N,N'-динитромочевина (ДНМ) была получена нитрованием карбамида серно-азотными смесями [1–2].

ДНМ вследствие высокой реакционной способности рассматривается как реагент получения более ценных целевых продуктов, таких как соли динитразовой кислоты [3].

Стабильной формой ДНМ являются ее соли, которые нашли применение во взрывчатых составах специального назначения.

Нитрамид, способ получения которого разработан из ДНМ [4], является ключевым соединением в синтезе многих известных компонентов смесового твёрдого ракетного топлива (СТРТ) и взрывчатых веществ (ВВ), таких как АДНА и октоген [5].

Из ДНМ разработан способ получения мощного взрывчатого вещества гексанона [6].

Разнообразен ассортимент получаемых нитрамидов и амидов при взаимодействии ДНМ с аминами, гидразином, гидроксиламином.

Так впервые получены 4-нитросемикарбазид, нитрогидроксимочевина и дигидроксимочевина [6].

Наибольший интерес представляет свинцовая соль 4-нитросемикарбазида, которая нашла применение в качестве компонента взрывчатых составов специального назначения.

Производные нитро- и динитромочевины являются высокопроизводительными газогенерирующими веществами, с объемом газов около 1000 л на кг. Среди представленных соединений наибольший интерес вызывает аммониевая соль нитромочевины. Составы на ее основе являются невзрывчатыми газогенерирующими веществами. В настоящее время нами проведены успешные испытания в промышленных карьерах по добыче гранита [7].

Синтез и изучение реакционной способности N,N'-динитромочевины – это относительно новое направление, способствующее развитию химии и технологии высокоэнергетических соединений. Высокая реакционная способность динитромочевины одновременно является ее достоинством и недостатком. Целенаправленная активация реакционных центров молекулы динитромочевины сильно влияет на исход проведения реакции. Так условия, исключая атаку нуклеофилов, позволяют конструировать продукты реакции с сохранением фрагмента динитромочевины. И наоборот, высокополярные среды сильно влияют на химическую устойчивость структуры динитромочевины, но благоприятно способствуют проведению реакций нуклеофильного замещения. Динитромочевина легко распадается под действием эквимолярного количества воды в органическом растворителе на нитрамид. Разработка удобного и доступного способа получения нитрамида из динитромочевины с высоким выходом позволяет надеяться

на развитие этого направления в плане синтеза перспективных и новых высокоэнергетических соединений [5]. Кроме того, широкий ассортимент и доступность получаемых нитрамидов и

нитраминов из динитромочевины стимулирует проведение поисковых исследований выявления новых областей их применения.

### Список литературы

1. Syczewski M., Cieslowska-Glinska I., Boniuk H., *Propellants Explos. Pyrotech.*, 1998.– Vol.34.– №23.– P.155–158.
2. Лобанова А.А., Попов Н.И., Сатаев Р.Р., Ильясов С.Г., *Журн. орган. химии*, 2000.– Т.36.– С.188–191.
3. Лобанова А.А., Ильясов С.Г., Ильясов Д.С., Сакович Г.В. *Боеприпасы и спецхимия*, 2007.– №4.– С.51–53.
4. Lobanova A.A., P'yasov S.G., Popov N.I., Sataev R.R., *Russ. J. Org. Chem.*, 2002.– Vol.38.– №1.– P.11–16.
5. Lobanova A.A., P'yasov S.G., Sakovich G.V. *RUS CHEM. REV.*, 2010.– 79(9).– P.819–833.
6. P'yasov S.G., Sakovich G.V., Lobanova A.A. *Propellants Explos. Pyrotech.*, 2013.– Vol.38.– №3.– P.327–334.
7. Ильясов, Г.В. Сакович, Аверин А.А., Ильясов Д.С., Жаринов Ю.Б. *Вестник научного центра по безопасности работ в угольной промышленности*, 2012.– №1.– С.65–73.

## ИСПОЛЬЗОВАНИЕ РЕАКЦИИ РИТТЕРА В СИНТЕЗЕ АМИНОВ

О.Е. Ахманова

Научный руководитель – к.х.н., доцент В.В. Штрыкова

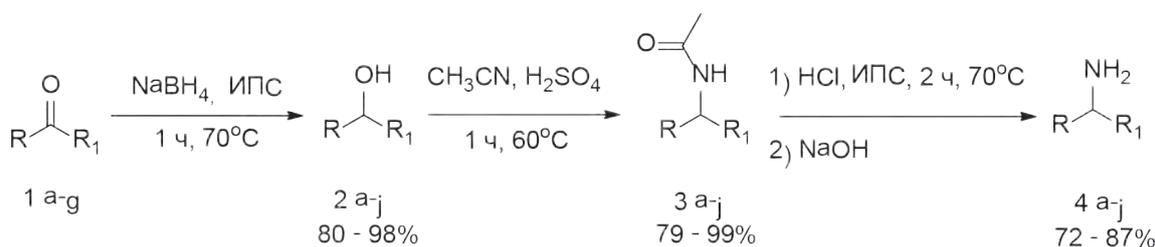
Национальный исследовательский Томский политехнический университет  
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, oahmanova@gmail.com

Амины находят широкое применение в медицине и промышленности. Способы получения аминов разнообразны и, чаще всего, сводятся к реакции восстановления различных классов органических соединений.

Другим методом получения первичных аминов может быть гидролиз амидов. Наиболее часто амиды получают реакцией восстановительного аминирования карбонильных соединений

по Лейкарту-Валлаху.

Простота проведения реакции и доступность исходных веществ, достаточно высокий выход продуктов позволяет широко использовать эту реакцию [1, 2]. Однако, высокая температура процесса (160–200°C), длительность проведения реакции (8–9 часов), осмоление реакционной массы вследствие высокой температуры, побочные реакции, высокий расход ре-



- a, R = o-Br-Ph, R<sub>1</sub> = Ph
- b, R = o-Cl-Ph, R<sub>1</sub> = Ph
- c, R = m-Cl-Ph, R<sub>1</sub> = Ph
- d, R = 2-NH<sub>2</sub>-5-Cl-Ph, R<sub>1</sub> = Ph
- e, R = 2-(CH<sub>3</sub>)NH-5-Cl-Ph, R<sub>1</sub> = Ph
- f, R = CH<sub>3</sub>, R<sub>1</sub> = Ph
- g, R = Ph, R<sub>1</sub> = Ph
- 2h, трет-бутанол
- 2i, трифенилметанол
- 2j, бензиловый спирт

Схема 1. Получение аминов с применением реакции Риттера

агентов, не позволяют активно использовать ее для получения амидов.

Альтернативной заменой реакции Лейкарта-Валлаха может быть реакция Риттера, которая является удобным способом получения N-замещенных амидов карбоновых кислот, заключающимся в алкилировании нитрилов соответствующими карбокатионами [3].

Поскольку получаемые таким образом ацильные производные аминов могут быть гидролизваны до соответствующих аминов, впервые предлагается использовать реакцию Ритте-

ра для получения аминов [4].

В качестве исходных веществ в работе использовались спирты, полученные реакцией восстановления соответствующих карбонильных соединений 1a-1g, а также коммерчески доступные субстраты 2h-2j.

Использование реакции Риттера позволяет проводить процессы при температурах, не превышающих 80 °С в течение 4 ч и получать амины с высокими выходами (схема 1).

Работа выполнена при финансовой поддержке Гос. Задания «Наука», проект № 2387.

### Список литературы

1. Ho, B.; Crider, A.M.; Stables, J. P. // *European Journal of Medicinal Chemistry*, 2001.– 36.– 3.– P.265–286.
2. Muzalevskiy V.M., Nenajdenko V.G., Shastin A.V., Balenkova E.S., Haufe G. // *Journal of Fluorine Chemistry*, 2008.– 129.– P.1052–1055.
3. Smith M.B., *Advanced Organic Chemistry*.– New York: John Wiley & Sons, 2001.– P.1415.
4. Khaksar S., Fattahi E. // *Tetrahedron Letters*, 2011.– 52.– P.5943–5946.

## ПИЛОТНЫЕ ИСПЫТАНИЯ ПРОЦЕССА КАТАЛИТИЧЕСКОЙ ДЕГИДРАТАЦИИ БИОЭТАНОЛА В ЭТИЛЕН НА КАТАЛИЗАТОРЕ НА ОСНОВЕ ОКСИДА АЛЮМИНИЯ

С.П. Банзаракцаева

Научный руководитель – к.т.н., с.н.с. Е.В. Овчинникова

Институт катализа СО РАН

630090, Россия, г. Новосибирск, пр. Ак. Лаврентьева 5, sa\_r\_dana@mail.ru

Прогресс в синтезе полимерных и композитных материалов, в частности, полимерных материалов, модифицированных многослойными углеродными нанотрубками (МУНТ), возобновил интерес к процессам малотоннажного производства этилена путем каталитической дегидратации биоэтанола [1–2]. Благодаря простоте и экономической привлекательности при небольшом сроке реализации проекта в Бразилии, США, Индии процессы переработки биомассы в этилен с последующим получением полимеров реализованы в промышленном масштабе [3–5]. Технология каталитической дегидратации биоэтанола, в сравнении с технологией на основе нефтяного сырья, позволяет получать продукт (биоэтилен) с наименьшим количеством побочных продуктов, гарантирует отсутствие серы, что упрощает и повышает эффективность стадий доведения этилена до требуемого качества.

Перспективными катализаторами дегидратации этанола являются оксиды алюминия (ОА), проявляющие активность в области температур 370–450 °С [6]. Вследствие высокой стабильно-

сти ОА условиях дегидратации концентрированного этанола, их применение экономически обосновано, и может обеспечить длительный срок службы. В ИК СО РАН был разработан катализатор на основе кислотно-модифицированного ОА, получаемого по технологии центробежной термической активации гидраргиллита [7]. Подобная технология отличается простотой, экологичностью, отсутствием водных стоков и меньшей себестоимостью катализаторов [8].

В настоящем докладе приводятся результаты исследования процесса каталитической дегидратации биоэтанола в биоэтилен в масштабе пилотной установки. Исследования выполнены на пилотной установке, включающей следующие основные технологические узлы: узел дозировки сырья; термостатированный реакторный блок с каталитическим трубчатым реактором; узел охлаждения и конденсации жидких продуктов; узел очистки продукта – биоэтилена. Реактор представлял собой U-образную трубку внутренним диаметром 28 мм, длиной 2,8 м и размещенным в центре трубки термопарным

карманом внешним диаметром 6 мм.

Исследования выполнены на пилотной установке с хроматографическим анализом компонентов реакционной смеси на гранулах катализатора в виде трилистников с диаметром описанной окружности 1,6 мм при вариации температуры термостата ( $T_w$ ) 400–420 °С, расхода этанола 1,5–2,5 кг/ч и высоты загрузки катализатора 0,6–1,2 м. Анализ компонентов реакционной смеси проводился хроматографически.

Основными продуктами дегидратации спирта в газовом потоке после реактора были (мол. %): 45  $C_2H_4$ , 53  $H_2O$ , 1,4 оксигенаты (альдегиды, эфиры, спирты), 0,3 алкены и  $H_2$ , 0,1 олефины и 0,03  $CO_x$ . Материальный баланс составил 95–105 мас. %.

Определена параметрическая чувствительность процесса в трубчатом реакторе. Показатели процесса (конверсия этанола и селективность

по основным продуктам), главным образом, определяются средней интегральной температурой по длине слоя ( $T_{cp}$ ). Установлено, что увеличение линейной скорости на 0,1 м/с приводит к повышению значения минимальной температуры ( $T_{x.t.}$ ) на 1,5 °С, тогда как средняя температура  $T_{cp}$  снижается на 11 °С. Увеличение  $T_w$  на 5 °С приводит к росту  $T_{x.t.}$  на 1,9 °С, а  $T_{cp}$  на 6,6 °С.

В результате в условиях пилотного эксперимента лучшие показатели по выходу этилена были достигнуты при времени контакта 2,4–3,0 с и температуре  $T_w$  405–420 °С, при этом селективность по этилену составила 98–99 мол. %, а расходный коэффициент – менее 1,8 кг/кг.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки РФ, уникальный идентификатор проекта RFMEFI60714X0046.

### Список литературы

1. Gandini A., Lacerda T.M. // *Progress in Polymer Science*, 2015.– 48.– P.1–39.
2. Queiroz A.U.B., Collares-Queiroz F.P. // *Polymer Reviews*, 2009.– 49(2).– P.65–78.
3. Morschbaker A. // *Macromolecular Science*, 2009.– 49.– P.79–84.
4. Braskem and Grace form partnership to develop green chemicals // *Focus on catalysts*. Sept., 2012.– P.3–4.
5. Kochar N.K. // *Chem. Eng.*, 1980.– 28(1).– P.80–81.
6. Zhang M., Yu Y. // *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2013.– 52.– P.9505–9514.
7. Исупова Л.А. и др. Заявка № 2015137678, 2015.
8. Яковлева И.С. и др. // *Катализ в промышленности*, 2015.– 16(1).– С.57–73.

## ОДНОРЕАКТОРНЫЙ ТРЕХКОМПОНЕНТНЫЙ СИНТЕЗ НОВЫХ БИОЛОГИЧЕСКИХ АКТИВНЫХ $\alpha$ -АМИНОФОСФОНАТОВ

Г.У. Бегимова<sup>1</sup>

Научный руководитель – д.х.н, профессор, г.н.с. В.К.Ю<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Казахстанско-Британский технический университет  
050000, Казахстан, Алматы, ул. Толе би 59

<sup>2</sup>АО «Институт химических наук им. А.Б. Бектурова»  
050010, Казахстан, Алматы, Ш. Уалиханова 106, zeuner80@mail.ru

$\alpha$ -Аминофосфонаты – структурные аналоги аминокислот, в последние годы привлекают большое внимание исследователей-синтетиков благодаря своей потенциальной биологической и каталитической активности, а также комплексобразующей способности. Некоторые соединения данного класса известны в качестве высокоэффективных экстрагентов, комплексонов, мембранных переносчиков, биологически-активных субстратов, хиральных катализаторов

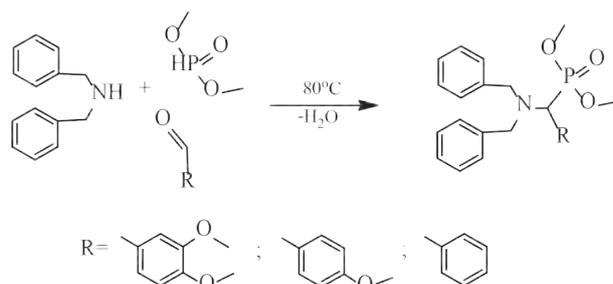
для асимметрического синтеза и ускорителей отверждения эпоксидных олигомеров [1–3]. Однако аминофосфонаты относятся к малоизученному классу гетероатомных веществ, в которых заключен колоссальный потенциал разнообразных свойств, перспективных для практического применения. Поэтому расширение перечня веществ класса аминофосфонатов, разработка методов их синтеза и всестороннее изучение свойств относятся к актуальным задачам тонко-

го органического синтеза.

В основу данной НИР положена задача поиска новых дезинфицирующих средств, отвечать ряду требований, таких как широкий спектр бактерицидного, вирулицидного и фунгицидного действия; низкая токсичность; безопасность для окружающей среды; совместимость с обрабатываемыми материалами; экономичность и др. В качестве стартовых реагентов взяты дешевые промышленно доступные дибензиламин и диметилфосфит, фрагменты которых содержат некоторые средства ветеринарной санитарии.

Для получения вышеуказанных  $\alpha$ -аминофосфонатов использована методика трехкомпонентной одnoreакторной реакции Кабачника-Филдса [4–5]:

Третьим компонентом реакции взяты аро-



матические альдегиды (верартровый, анисовый альдегиды и бензальдегид). Реакция проводится в бензоле при 80 °С с использованием насадки Дина-Старка для одновременной отгонки азетропной смеси выделяющейся воды с бензолом. Состав и строение синтезированных соединений, подтверждены данными микроанализа, ИК спектроскопии, спектроскопии ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  и  $^{31}\text{P}$ .

### Список литературы

1. Gordeev M.F. *Approaches to combinatorial synthesis of heterocycles: Solid phase synthesis of pyridines and pyrido[2,3-d]pyrimidines* / M.F. Gordeev, D.V. Patel, J. Wu, E.M. Gordon // *Tetrahedron Letters*, 1996.– Vol.37.– №27.– P.4643–4646.
2. Gazizov A.S. *One-pot synthesis of novel s-triazine-containing polyphenols and imidazotriazinium salts* / A.S. Gazizov, N.I. Kharitonova, A.R. Burilov, M.A. Pudovik, O.G. Sinyashin // *Monatsh. Chem.*,– 2013.– Vol.144.– №7.– P.1027–1030.
3. Abderrahim O.; Didi M.A.; Moreau B.; Villemin D. *Solv. Extract. Ion Exchange*, 2006.– 24.– 943.
4. Kukhar V.P.; Hudson H.R. *Aminophosphonic and Aminophosphinic Acids, Chemistry and Biological Activity*; J. Wiley & Sons Ltd: New York, 2000.
5. Кабачник М.И., Медведь Т.Я., Дятлова Н.М., Рудомин М.В. *Фосфорорганические комплексоны* // *Усп. Хим.*, 1997.– Т.XLIII.– Вып.9.– С.1554–1574.

## СИНТЕЗ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПЛЕКСОВ НИТРОЗОРУТЕНИЯ ПИРИДИНОВОГО РЯДА

Е.А. Белецкая, М.А. Ильин, Р.Д. Ямалетдинов  
Научный руководитель – к.х.н., н.с. А.Н. Махиня

Институт неорганической химии им. А.В.Николаева СО РАН  
630090, Россия, г. Новосибирск, пр. Лаверентьева 3

Новосибирский государственный университет  
630090, Россия, г. Новосибирск, ул. Пирогова 2, sas.fen@mail.ru

Актуальность изучения свойств и синтеза нитрозокомплексов рутения обусловлена потенциальным применением этих соединений в качестве препаратов для лечения ряда заболеваний, в том числе они выступают в роли противоопухолевых агентов [1, 2]. Также особый интерес представляет способность этих комплексов к образованию долгоживущих светоиндуцированных метастабильных изомеров, различаю-

щихся способом координации нитрозогруппы к атому рутения, при этом образуются долгоживущие метастабильные изомеры MS1 (координация кислородом) и MS2 (координация двумя атомами). Явление обратимой фотоизомеризации открывает перспективу для синтеза гибридных материалов на основе нитрозокомплексов рутения сочетающих фотохромные свойства с электропроводимостью или магнетизмом [3].

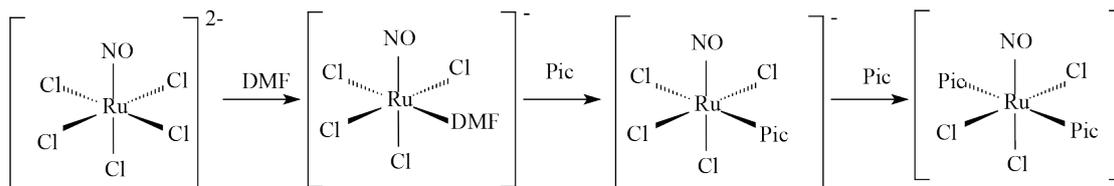


Рис. 1. Схема процессов замещения в комплексе  $K_2[Ru(NO)Cl_5]$  в ДМФА

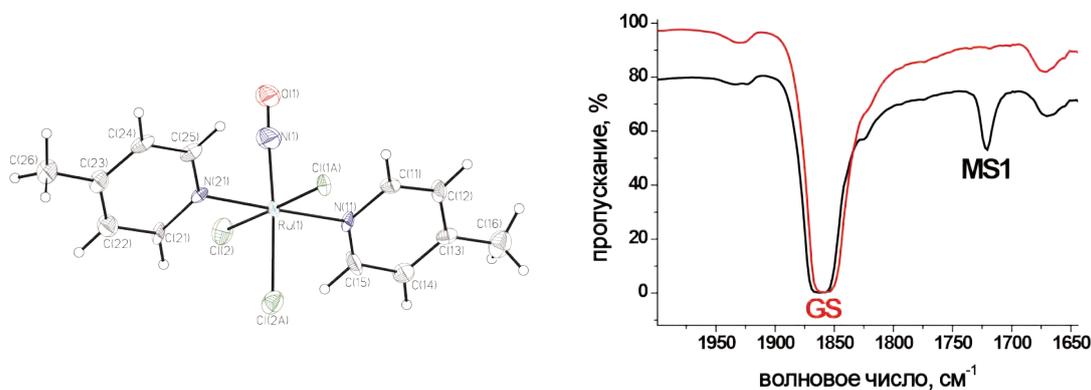


Рис. 2. Строение и ИК-спектры  $os-[Ru(NO)(\gamma\text{-Pic})_2Cl_2(OH)]$ : без облучения (GS) и с облучением (MS1) ( $\lambda = 450$  нм,  $T \sim 80\text{--}150$  К)

На данный момент наиболее высоким выходом фотоиндуцированных изомеров обладает тетрапиридиновый комплекс *транс*- $[Ru(NO)Py_4Cl]$   $(PF_6)_2 \cdot 0,5H_2O$  [4]. Предположительно другие комплексные соединения нитрозорутения пиридинового ряда также обладают хорошей способностью к фотоизомеризации, однако они не изучались, что связано с отсутствием методов синтеза.

Настоящая работа посвящена: разработке методов синтеза комплексных соединений нитрозорутения содержащих одну или две координированные молекулы пиридинового ряда; установлению кристаллического строения; проведению термического анализа с масс-спектрометрической регистрацией газообразных продуктов разложения и изучению способности к

фотоизомеризации полученных соединений.

В качестве исходного рутенийсодержащего соединения для синтеза нитрозопиридиновых и нитрозопиколиновых комплексов был использован  $K_2[Ru(NO)Cl_5]$ , который с высоким выходом может быть получен из торгового  $RuCl_3 \cdot xH_2O$ . Были разработаны методы синтеза  $K[Ru(NO)PyCl_4]$ ,  $K[Ru(NO)(\gamma\text{-Pic})Cl_4]$ ,  $os-[Ru(NO)(\gamma\text{-Pic})_2Cl_3]$  и  $os-[Ru(NO)Py_2Cl_3]$  (рис. 1).

Проведены предварительные исследования фотоизомеризации координированной нитрозогруппы в ряде синтезированных соединений (рис. 2) и МТТ-тесты на раковых клетках.

Все полученные соединения были охарактеризованы методами элементного анализа, ИК-спектроскопии и РФА.

### Список литературы

1. Tfouni E., Truzzi D.R., Tavares A., Gomes A.J., Figueiredo L.E., Franco D.W. // *Nitric Oxide*. 2012. – Vol.26. – P.38–53.
2. Buchel G.E., Gavriluta A., Novak M., Meier S.M., Jakupec M.A., Cuzan O., Turta C., Tommasino J.B., Jeanneau E., Novitchi G., Luneau D., Arion V.B. // *Inorg. Chem.*, 2013. – Vol.52. – P.6273–6285.
3. Schaniel D., Woike T., Kusch L., Yagubskii E. // *Chem. Phys.*, 2007. – Vol.340. – P.211–216.
4. Cormary B., Ladeira S., Jacob K., Lacroix P.G., Woike T., Schaniel D., Malfant I. // *Inorg. Chem.*, 2012. – Vol.51. – P.7492–7501.

## ПОЛУЧЕНИЕ СЛОЖНЫХ ЭФИРОВ МОЛОЧНОЙ КИСЛОТЫ СО СПИРТАМИ

Я.С. Боровикова, Ю.Е. Похарукова, Е.А. Ермакова, Ю.Б. Луговская  
Научный руководитель – к.х.н., доцент В.Т. Новиков

Национальный исследовательский Томский политехнический университет  
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, y.s.borovikova@gmail.com

Поскольку сложные эфиры молочной кислоты и жирных кислот производят антисептическое действие, образуют эмульсии, они используются в бытовой химии: в качестве моющих средств в шампунях и косметике [1], являются высококипящими растворителями для лаков [2], а также широко используются в пищевой промышленности: в качестве пищевых добавок при выпечки хлебобулочных изделий и изготовлении напитков [3].

Кроме того эфиры молочной кислоты используются для получения лактида-сырья для синтеза биоразлагаемого полимера (полилактида), из которого изготавливают экологическую упаковку и биорезорбируемые медицинские изделия [4].

Поэтому исследование синтеза сложных эфиров на основе оксикарбоновых кислот на сегодняшний день является перспективным направлением научных исследований.

Существует несколько способов получения сложных эфиров молочной кислоты (МК) [5].

Например, предложена методика получения изопропилового эфира молочной кислоты путем нагревания изопропилового спирта и молочной кислоты в запаянной трубке при 170 °С [6]. Или из молочнокислого серебра и йодистого изопропила. При непосредственной этерификации молочной кислоты изопропиловым спиртом в присутствии серной кислоты выход около 20% и полученный продукт получается менее чистый.

Более высокий выход эфира даёт этерификации молочной кислоты изопропиловым спиртом в присутствии катализатора с азеотропной отгонкой продуктов [7].

В круглодонной колбе смешивали безводный изопропиловый спирт, 80%-раствор молочной кислоты, бензол и концентрированную серную кислоту. Колбу ставили в воздушную баню на электромагнитную мешалку (КА С-MAG HS 7), и медленно при нагревании отгоняли тройную смесь бензол-изопропиловый спирт-вода, которая кипит при 66,5 °С. Отгонку продолжают до тех пор, пока температура паров не повысится и не остановится на 71–72 °С (бинарная смесь изопропиловый спирт-бензол); отделение воды при этом прекращается. Затем к смеси прибавляли кусочки углекислого кальция и продолжали перегонку до достижения температуры 80 °С, для того чтобы удалить большую часть бензола и избыток изопропилового спирта. После этого содержимое колбы отфильтровывали и перегоняли фильтрат в вакууме, собирая фракции с температурой кипения до 60 °С, 60–75 °С, 75–80 °С и 80–100 °С при 42 мбар. Фракция, кипящая при 75–80 °С, представляет собой изопропиловый эфир молочной кислоты. Для создания и поддержания нужного значения вакуума использовалась вакуумная станция Vacuubrand PC 3001 VARIO. При атмосферном давлении эфир перегоняется при температуре 166–168 °С с небольшим разложением. Общий выход эфира составляет 60–80%.

Структуру полученного эфира молочной кислоты также подтверждали с использованием ИК спектроскопии (ИК-Фурье спектрометр Nicolet 5700).

В результате проделанной работы была отработана технология синтеза изопропилового эфира молочной кислоты.

### Список литературы

1. Belitz H.D., Grosch W., and Schienberle P. (2004a). *Food Chemistry*.– Berlin: Springer.– P.178–179.
2. Богомолова И.В., Макарихина С.С. *Органическая химия*.– М.: ФЛИНТА, 2013.– 365с.
3. Suzue, Shigetoshi. *Novel fatty acid-lactic ester. European patent application, no. 0278370 A2, 1988.*
4. Марычев С.Н., Калинин Б.А. *Полимеры в медицине: Учеб.пособие / Владим. гос. ун-т, Владимир, 2001.– 68с.*
5. Charles H Fisher, Martin L. Fein., *Esters of acylated hydroxycarboxylic acid. United states patent office, No. 152,269-1950.*
6. *Синтез органических препаратов: Сборник 2 / А. Конант, А. Марвел, А. Ноллер и др.–*

Москва: Издательство иностранной литературы, 1949.– 604с.

7. Okumura H, J. Oleo . Determination of Sucrose

Fatty Acid Esters by High Performance Liquid Chromatography.– No.50(4), 2001.– P.254.

## РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ФЕНИЛАЛАНИНА

Е.А. Голева

Научный руководитель – д.х.н., профессор, В.И. Васильева

Воронежский государственный университет

394006, Россия, г. Воронеж, ул. Университетская площадь 1, vorobjeva\_ea@mail.ru

При сорбции аминокислот ионообменными материалами возможно сверхэквивалентное поглощение сорбата [1, 2]. Особый вклад в селективную сорбцию аминокислот вносит наличие в их структуре ароматических колец. Причины сверхэквивалентной сорбции ароматических аминокислот объясняются ориентированной укладкой присоединяющихся ионов аминокислоты с образованием новой структурной единицы и дальнейшим поглощением за счет взаимодействий с новыми сорбционными центрами – противоионами аминокислоты. Так между сорбированными ионами и биполярными ионами фенилаланина в растворе внутриспорового пространства сульфокатионообменной мембраны представляется вероятным образование сложных компактных ассоциативных структур [3] за счет водородных, дисперсионных связей и межплоскостного  $\pi$ - $\pi$  взаимодействия (стэкинг-взаимодействия) ароматических колец, что объясняет сверхэквивалентное поглощение фенилаланина из внешнего раствора. Аргументом возможности образования ассоциатов фенилаланина являются результаты вискозиметрического анализа его водных растворов.

Для определения динамической вязкости водных растворов фенилаланина использовали капиллярный вискозиметр с висющим уровнем Уббелодде при диаметре капилляра 0,37 мм. При определении вязкости растворов фенилаланина измеряли время истечения объемов растворителя и исследуемого раствора через капилляр вискозиметра при заданной постоянной температуре 20 °С.

Зависимость реологических свойств раство-

ров фенилаланина от концентрации носит сложный характер (рис. 1). В области разбавленных растворов наблюдается линейная зависимость, что свидетельствует о процессе образования димеров и более крупных ассоциатов фенилаланина. Известна способность фенилаланина к мицеллообразованию [4] за счет образования водородных связей между аминокарбоксильными группировками и молекулами воды с ориентацией гидрофобных радикалов аминокислоты наружу. В области выше критической концентрации ассоциации ( $KKA=22$  ммоль/дм<sup>3</sup>), наблюдается плато, указывающее на формирование устойчивых конфигураций ассоциатов.

Дальнейшее увеличение приведенной вязкости соответствует области дальнейшего роста количества частиц в ассоциате. После достижения максимального значения наблюдается резкое уменьшение величины приведенной вязкости, что свидетельствует о компактизации образованных аминокислотных ассоциатов.

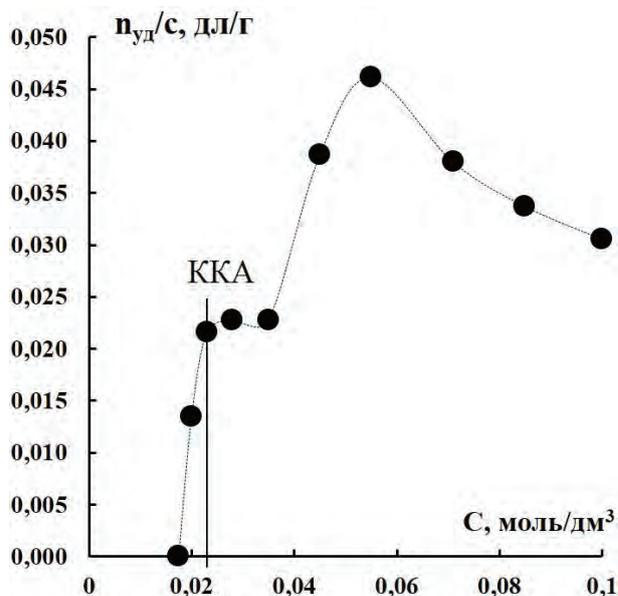


Рис. 1. Зависимость приведенной вязкости от концентрации растворов фенилаланина

## Список литературы

1. Котова Д.Л., Селеменов В.Ф., Крысанова Т.В., Зяблов А.Н. // Журн. физ. химии, 1998.– Т.72.– №9.– С.1676.
2. Самсонов Г.В., Меленевский А.Т. Сорбционные и хроматографические методы физико-химической биотехнологии.– Л: Наука, 1986.– 229с.
3. Goleva E.A. *Equilibrium sorption of alkylaromatic amino acid by the profiled sulfocation-exchange membrane // Ion transport in organic and inorganic membranes: Intern. Conf.: conf. proceed. Krasnodar-Sochi, 25–30 may 2015.– P.93–94.*
4. Карлашова Т.С., Трунаева Е.С., Хохлова О.Н., Хохлов В.Ю. // Сорбционные и хроматографические процессы, 2014.– Т.14.– Вып.4.– С.648.

## ЭТЕРИФИКАЦИЯ МЕТАКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ МЕТИЛОВЫМ ЭФИРОМ ТРИЭТИЛЕНГЛИКОЛЯ

Ю.В. Демидова, П.А. Демидов

Научные руководители – д.х.н., зав.кафедрой В.В. Потехин; д.х.н., профессор В.М. Потехин

Санкт-Петербургский технологический институт

190013, Россия, г. Санкт-Петербург, Московский проспект 26, yuliya.041090@mail.ru

В последние годы в строительной практике при изготовлении бетонов нового поколения все большее применение находят высокоэффективные поликарбоксилатные суперпластификаторы или поликарбоксилаты [1]. Это название подчеркивает общность их основы: полимерная цепь, полученная из  $\alpha, \beta$ -ненасыщенных кислот (акриловой, метакриловой, малеиновой, фумаровой и других кислот), частично этерифицированных метоксиполиэтиленгликолями.

Одним из наиболее распространенных в промышленности методов получения поликарбоксилатов является сополимеризация ненасыщенных кислот с макромономером, получаемого этерификацией (мет)акриловой кислоты метоксиполиэтиленгликолями. Известно [2], что в процессе получения макромономера образуются побочные продукты, приводящие к снижению качества пластификатора.

Ранее нами были установлены термодинамические и кинетические параметры процесса этерификации метакриловой кислоты метоксиполиэтиленгликолем и показано, что константа скорости прямой реакции не зависит от степени оксиэтилирования метоксиполиэтиленгликоля [3].

Для дальнейшего исследования побочных процессов, протекающих при получении метакрилового макромономера, в качестве модели

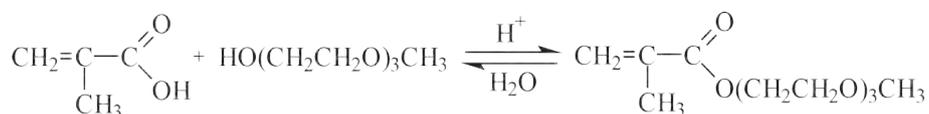
метоксиполиэтиленгликоля был выбран монометилвый эфир триэтиленгликоля (МТЭГ).

Получение метакрилового эфира метоксиполиэтиленгликоля описывается следующей реакцией:

Хромато-масс-спектрометрический анализ реакционной смеси, полученной при этерификации метакриловой кислоты (МАК) метоксиполиэтиленгликолем при катализе *p*-толуолсульфокислотой, показал, что основными побочными продуктами являются диметакриловые эфиры этиленгликолей различной степени оксиэтилирования, которые в дальнейшем выступают в качестве сшивающего агента на конечной стадии получения поликарбоксилата (полимеризации).

В ходе исследований было доказано, что за образование побочных продуктов ответственны диспропорционирование и ацидолиз целевого продукта и последующая этерификация полученного монометакрилата.

Для выявления влияния типа катализатора были проведены опыты в условиях гомогенного катализа в присутствии серной и различных сульфокислот (метан-, бензол-, нафталин- и толуолсульфокислоты), а также гетерогенного катализа на сильноокислом катионите Amberlyst 35 WET. Этерификацию проводили при непрерывной азеотропной отгонке воды, образующейся в результате реакции. В качестве растворителя



был использован толуол.

Установлено, что катионит неэффективен из-за низкой активности и селективности. Гомогенные катализаторы проявляют высокую

активность, однако использование серной кислоты приводит к образованию значительных количеств нежелательных побочных продуктов.

### Список литературы

1. Изотов В.С. Химические добавки для модификации бетона.– М: Палеотип, 2006.– 244с.
2. Glos M. Pat. US 7767769 (2010) DE//European Patent Office.
3. Яковлева Ю. В., Демидов П.А., Потехин В.В., Потехин В.М. // Известия СПбГТИ (ТУ), 2015.– №29.– С.31–35.

## ИССЛЕДОВАНИЕ РЕАКЦИЙ ФОСФОРИЛИРОВАНИЯ ТЕТРА-N-МЕТИЛОЛГЛИКОЛУРИЛА

А.А. Жортарова<sup>1</sup>, Е.К. Тайшибекова<sup>1</sup>, С.Ю. Панышина<sup>2</sup>,  
Е.В. Минаева<sup>1</sup>, Д.Ю. Горбач<sup>1</sup>, Б.К. Макин<sup>1</sup>

Научные руководители – д.х.н., профессор Л.К. Салькеева<sup>1</sup>; к.х.н. доцент Е.А. Мамаева<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Карагандинский государственный университет  
100028, Казахстан, г. Караганда, ул. Университетская 28, electrochemistry99@mail.ru

<sup>2</sup>Национальный исследовательский Томский политехнический университет  
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, elena2009mamaeva@yandex.ru

Гликолурил(I), являясь по своей природе бициклической бисмочевинной, может вступать по аналогии с мочевиной в сходный процесс поликонденсации с формальдегидом, давая в последующем полимерные продукты. Но, в отличие от мочевины – гликолурил полифункционален и представляет собой каркасное соединение, следовательно он будет давать полимеры с принципиально новыми свойствами, изучение которых может привести к созданию нового поколения полимеров [1].

В настоящее время наименее изучены бициклические бисмочевины, которые в своей структуре содержат N-метилольные группы. N-метилпроизводные бициклических бисмочевин прежде всего привлекательны тем, что благодаря высокой их реакционной способности они могут выступать с одной стороны синтонами для новых гетероциклических систем, а с другой стороны – превосходными мономерами для новых полимеров [2].

Эффективные стабилизаторы для природных и синтетических полимерных продуктов N-гидроксиметилгликолурил легко образуется взаимодействием гликолурила и формальдегида в щелочной среде. Исследователи [3] показали, что гликолурил(I) при взаимодействии с 40%-ным водным раствором формалина при температуре 50 °С в присутствии NaOH до установления показателя pH 9–10 и перемешивании в течение

2 ч. с достаточно высоким выходом (70%) образуется тетраметилолгликолурил(II).

Необходимо отметить, что тетра-N-метилолгликолурил является водорастворимым, что отличает его от большинства производных 2,4,6,8-тетраазабицикло[3.3.0.]октан-3,7-диона, но плохо растворим в большинстве органических растворителях.

Ранее [4–5] нами была показана возможность фосфорилирования 2-амино-4-фенилтиазола реакцией переамидирования тетраэтилдиамдо-трет-бутилфосфитом. Проведение аналогичной реакции переамидирования с тетра-N-метилолгликолурилом представляло значительный интерес. Реакцию фосфорилирования тетра-N-метилолгликолурила тетраэтилдиамдо-трет-бутилфосфитом проводили в среде этилацетата с одновременной отгонкой диэтиламина. В ходе реакции нами были установлены условия фосфорилирования. Выделенный в процессе получения диэтиламин был идентифицирован с помощью пропускания сухого HCl. Полученный гидрохлорид диэтиламина соответствует стехиометрии реакции, это значит что реакция фосфорилирование протикает по двум атомам водородам.

В результате был выделен маслянистый продукт 2,6-ди-(N-диэтиламиндометилфосфато)-2,4,6,8 тетра азобицикло[3.3.0.] октан-3,7 дион(III). В ходе подборки растворителя для

кристаллизации была использована смесь этилацетата и этилового спирта в соотношении 1:1. В ИК-спектре соединения полученного вещества присутствуют полосы поглощения в области  $1100\text{ см}^{-1}$  и  $1274\text{ см}^{-1}$ , что соответствует валентным колебаниям C–O–C и P=O связей соответственно. Полоса поглощения C=O проявляется в области  $1700\text{ см}^{-1}$ , а в области  $2573\text{ см}^{-1}$  проявляется полоса поглощения P–H связи. Колебания N–H связи отнесена полоса поглощения в области  $3109\text{ см}^{-1}$ , температура плавления полученного соединения составляет  $168\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

Реакции замещения наиболее характерны для хлорангидридов кислот трехвалентного фосфора. Эти реакции чрезвычайно легко протекают с большинством обычных нуклеофильных реагентов: спиртов, меркаптанов, фенолов и аминов. Необходимо отметить, что взаимодействие хлор ангидридов кислот трехвалентного фосфора и соединений типа P–Э (где Э = N, O, S) имеют противоположные зависимости легкости протекания от нуклеофильности реагента.

С целью дальнейшего изучения реакционной способности тетра-N-метилолгликолурила в реакциях фосфорилирования проведено взаимодействие исходного вещества с треххлористым фосфором. Фосфорилирование приводилось в достаточно мягких условиях в среде гексана при нагревании. Учитывая предположительный экзотермический эффект, который возможен при реакциях такого типа нами было принято решение начать прикапывание треххлористого фосфора в охлажденный от 0 до  $10\text{ }^{\circ}\text{C}$  раствор тетра-N-метилолгликолурила в гексане. В ходе реакций был замечен незначительный экзотермический эффект. Реакцию проводили до полного растворения

полученного вещества в гексане.

Контроль реакции вели методом ТСХ. В ИК-спектре полученного вещества (IV) присутствует полоса поглощения в области  $1242\text{ см}^{-1}$ , что соответствует валентным колебаниям P=O. Полоса поглощения в области  $1700\text{ см}^{-1}$  свидетельствует о присутствии C=O связи. В области  $2250\text{ см}^{-1}$  обнаруживается полоса поглощения, соответствующая полосе поглощения, отнесенная к колебаниям P–H.

Более детальный подход к подборке условий реакции позволил нам провести реакцию в течение 2-х недель. Было выделено кристаллическое вещество желтого цвета 2,6-ди-(N-метилхлорфосфато)-4,8-хлорметил-2,4,6,8-тетраазобицикло[3.3.0]октан-3.7-дион (IV), температура плавления которого  $240\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

#### **Методика получения 2,6-ди(N-диэтиламидометиллолфосфато)-2,4,6,8 тетраазобицикло-[3.3.0.] октан-3.7 дион (IV)**

К  $3,77\text{ г}$  ( $0,0152\text{ моль}$ ) тетраэтилдиамидо-трет-бутилфосфита добавляли  $6\text{ г}$  ( $0,0076\text{ моль}$ ) тетра-N-метилолгликолурил в  $500\text{ мл}$  этилацетата. Реакционную смесь нагревали до полной отгонки выделяющегося диэтиламина, количество которого соответствует стехиометрии реакции  $1\text{ г}$  (93%). Выделяющийся диэтиламин был идентифицирован в виде гидрохлорида диэтиламина с т.пл.  $222\text{ }^{\circ}\text{C}$  (справочные данные  $221\text{ }^{\circ}\text{C}$ ). Свободный диэтиламин был получен нейтрализацией щелочью с т.кип.  $54\text{--}55\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $n_{\text{d}}^{20}=1,3894$  (справочные данные т. кип.  $55,5\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $n_{\text{d}}^{20}=1,3873$ ). Полученное вещество очищали перекристаллизацией из бензола. Выход продукта составил  $2,6\text{ г}$  (80%), т. пл.  $168\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

#### **Список литературы**

1. Тайшибекова Е.К. Фосфорорганические производные на основе аминотиазолов и гликолурила. Дисс. на соиск. учен. степ. д-ра. филос. (PhD) по напр. химия.– Караганда: Карагандинский гос. университет им Е.А.Букетова, 2015.– 167.с.
2. Акыев Д., Лебедев О.В., Пивина Т.С. Пространственное строение бициклических бисмочевин // Изв.АН СССР. Серия «Химия», 1989.– №9.– С.2024–2028.
3. Салькеева Л.К., Тайшибекова Е.К., Шибеева А.К. Синтез некоторых полифункциональных производных гликолурила – удобных синтонов для препаративного получения новых азаетероциклов // Вестник КазНУ. Серия химическая, 2013.– №2(70).– С.86–91.
4. Салькеева Л.К., Нурмаганбетова М.Т., Минаева Е.В. Новые эфирамида кислот Р (III) на основе 2-амино-4-фенилтиазола // ЖОХ, 2005.– Т.75.– №12.– С.2065–2066.
5. Салькеева Л.К., Нурмаганбетова М.Т., Минаева Е.В., Кокжалова Б.З. Реакции диэтиламино-(4-фенилтиазолил-2-амидо)-трет-бутилфосфита с электрофильными реагентами // ЖОХ, 2006.– Т.76.– №9.– С.1456–1459.

## РАЗРАБОТКА НОВЫХ ИММУНОМОДУЛЯТОРОВ В РЯДУ ПРОИЗВОДНЫХ 1-АЛКОКСИАЛКИЛПИПЕРИДОНА-4

С.С. Жумакова<sup>1</sup>, Т.Г. Бимурзаева<sup>2</sup>, Ж.Н. Кадыр<sup>1</sup>

Научный руководитель – д.х.н., профессор, в.н.с. Т.К. Исакова

<sup>1</sup>Казахстанско-Британский технический университет  
050000, Казахстан, г. Алматы, ул. Толе би 59, symba\_t@mail.ru

<sup>2</sup>Казахский национальный педагогический университет им. Абая  
050010, Казахстан, г. Алматы, пр. Достык 13

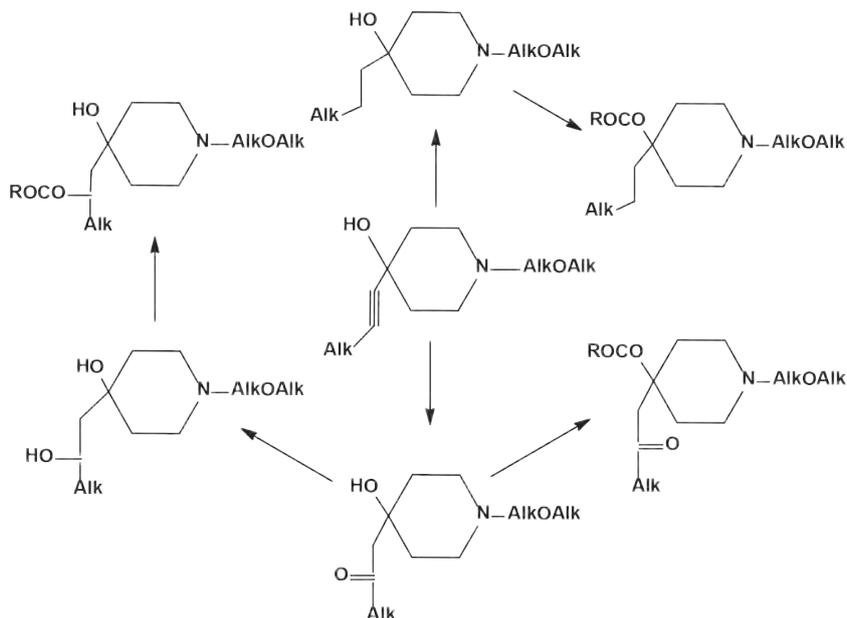
В результате негативного влияния вредных факторов (стрессы, загрязнение окружающей среды, применение ряда лекарств, продуктов бытовой химии и т.д.) страдает иммунная система, что, в свою очередь, обуславливает небывалое распространение аллергий, онкозаболеваний, случаев нефизиологической (вредной для организма) иммунной дискоординации [1, 2]. В такой ситуации трудно переоценить значение лекарственных средств из группы иммуномодуляторов, арсенал которых весьма ограничен.

Поиск новых иммуностимуляторов в ряду производных 1-алкоксиалкилпиперидина инициировал тот факт, что анальгетик просидол (гидрохлорид 1-(2-этоксиэтил)-4-фенил-4-пропионилоксипиперидина) в незначительной степени обладал вышеуказанным действием. С целью создания новых высокоэффективных и безвредных иммуностимулирующих средств были синтезированы новые 4-алкинил-, 4-алкил- и 4-(алкан-2-он)-производные 1-(2-этоксиэтил)-4-ацилоксипиперидина.

Реакция Фаворского ( $C_4$ - $C_9$ )алкинов-1 с алкоксиалкилпиперидонами в присутствии КОН оказалась высокоэффективным процессом, применимым к самым разнообразным кетонам

и алкинам. Образующиеся при этом 4-алкинилпиперидолы были использованы в качестве строительных блоков для последовательности превращений, ведущих к потенциально фармакологически активным соединениям. Известно, что полное насыщение тройной связи приводит к увеличению обезболивающей активности [3]. Это обстоятельство открыло подход к синтезу 4-алкилпиперидолов. Образующиеся при гидратации тройной связи в условиях реакции Кучерова 4-(алкан-2-он)пиперидолы использовали в качестве исходных соединений синтеза диолов. Ацилирование третичных спиртов прив к соответствующим сложным эфирам.

Первичный фармакологический скрининг показал, что комплексы  $\beta$ -циклодекстрина с пропионовым эфиром 1-(2-этоксиэтил)-4-гексилпиперидола-4 (БИВ-9), уксусным эфиром 1-(2-этоксиэтил)-4-нонилпиперидола-4 (БИВ-11) и 1-(2-этоксиэтил)-4-(пентан-1-он)-пиперидолом-4 (БИВ-17) являются активными иммуностимуляторами клеточного, гуморального иммунитета, фагоцитарной активности гранулоцитарных лейкоцитов и не нарушают баланс иммунных клеток в организме. Общий показатель лейкоцитов после применения данных соедине-



ний практически вернулся к нормальному значению всего за 10 дней. Указанные комплексы превосходили препарат сравнения левамизол по показателю лейкоцитов в 1,8–1,9 раза.

Следует отметить, что самой высокой иммуностимулирующей активностью среди испытанных соединений обладал БИВ-9, превосходивший левамизол по стимулированию иммунопоэза в 1,9 раза, по активированию сопротивляемости организма – в 3 раза, по усилению клеточного и гуморального иммунитета – в 2,1 и 1,2 раза, соответственно, и по фагоцитарной активности организма – в 2,5–3 раза. Оксалат уксусного эфира 1-(2-этоксипиперидола)-4-нонилпиперидола-4 (БИВ-11) и комплекс 1-(2-этоксипиперидола)-4-(пентан-2-он)пиперидола-4 (БИВ-17) по стимулированию иммунопоэза не-

сколько уступали БИВ-9, но превосходили препарат левамизол, выбранный в качестве стандарта, в 1,8 раза. БИВ-11 активно стимулировал сопротивляемость организма и был эффективнее левамизола в 3 раза. Примечательно, что все комплексы обладали низкой токсичностью: среднелетальная доза БИВ-11 была примерно в 42, БИВ-17 – в 5, а БИВ-9 в 3 раза меньше, чем у левамизола.

Показано, что 4-алкинилпиперидолы также обладают иммуностимулирующим действием. Так,  $\beta$ -циклодекстриновые комплексы пропионового (БИВ-71) и бензойного эфиров (БИВ-81) 1-(2-этоксипиперидола)-4-(октин-1-ил)-4-гидроксипиперидина были менее токсичны, чем левамизол, и по ряду показателей превышали иммуностимулирующую активность последнего.

### Список литературы

1. В.А. Алмазов, Б.В. Афанасьев, Зарицкий А.Ю. Лейкопении.– Ленинград: Медицина, 1981.– 240с.
2. Воробьев А.И., Бриллиант М.Д. Патогенез и терапия лейкозов.– Москва: Медицина, 1977.– 353с.
3. Искакова Т.К. О зависимости анальгетического действия от химического строения некоторых производных 4-пиперидолов // Изв. НАН РК. Сер. хим., 2007.– №1.– С.78–83.

## МОДЕЛИРОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ХЛОРФЕНОЛОВ С ГРАФЕНОМ И УГЛЕРОДНОЙ НАНОТРУБКОЙ

Д.А. Заев

Научный руководитель – д.х.н., профессор И.И. Михаленко

Российский университет дружбы народов

Россия, г. Москва, FyodorovD1994@yandex.ru, imikhalenko\_ii@pfur.ru

Задачей работы было проведение расчётов с помощью программного комплекса HyperChem 8.0.8 для оптимизации геометрии молекул фенола, 3- и 4-хлорфенола (3ХФ, 4ХФ), 2,4-дихлорфенола (2,4-ДХФ), 2,4,6-трихлорфенола (2,4,6-ТХФ), а также углеродных кластеров (плоскость графита – графен, двухслойный графен, открытая углеродная нанотрубка – УНТ), не содержащих и содержащих органические молекулы.

Расчетные процедуры включали два этапа: 1) оптимизация геометрии молекул методом *ab initio* Хартри-Фока с базисами STO-3G, small"3-21G", medium"6-31G\*"; 2) моделирование адсорбционного взаимодействия с помощью метода РМЗ. Фрагмент графена построен из 13 колец (3×2×3×2×3). В двухслойном графене, моделирующем шелевидную пору, расстояние между слоями задано 3,45 Å. Молекулы ХФ распола-

гались параллельно плоскости на расстоянии 1,49 Å. Модель УНТ – 5×5 с диаметром 6.9 Å.

Установлено, что геометрия однослойного, двухслойного графена и УНТ в адсорбционной системе искажается (рис. 1, 2).

На гистограмме (рис. 3) сопоставлены рассчитанные энергии связи фенола и хлорфенолов с модельными углеродными сорбентами в расчете на один атом углерода.

Видно, что Есвязи в большей степени зависит от вида углеродной поверхности, но в меньшей от субстрата. Значения энергии связи фенола и хлорфенолов в двухслойном графене на 8–12 ккал/моль ниже, чем в УНТ. У однослойной модели более высокие  $E_{\text{связи}}$  и есть тенденция роста в ряду фенол < 4ХФ  $\approx$  2,4ДХФ < 3ХФ < 2,4,6ТХФ.

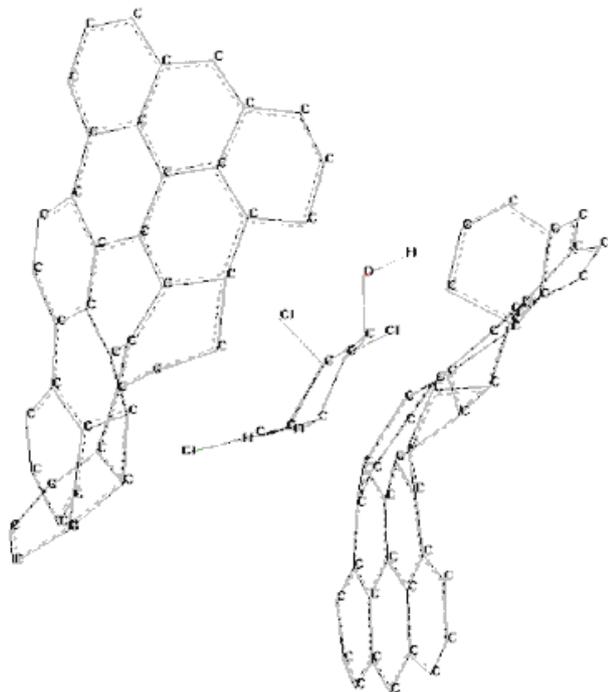


Рис. 1. 2,4,6-трихлорфенол между графеновыми плоскостями

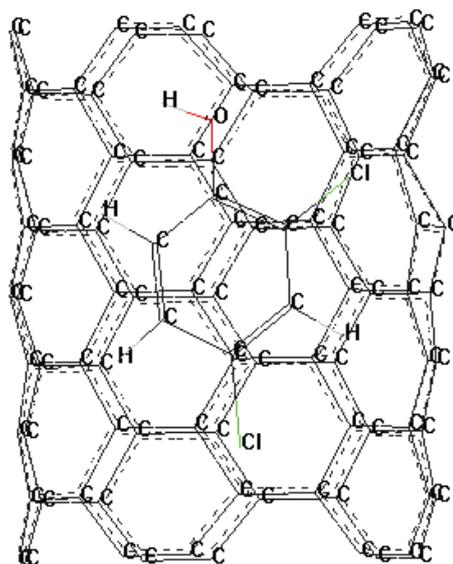


Рис. 2. 2,4-дихлорфенол внутри углеродной нанотрубки

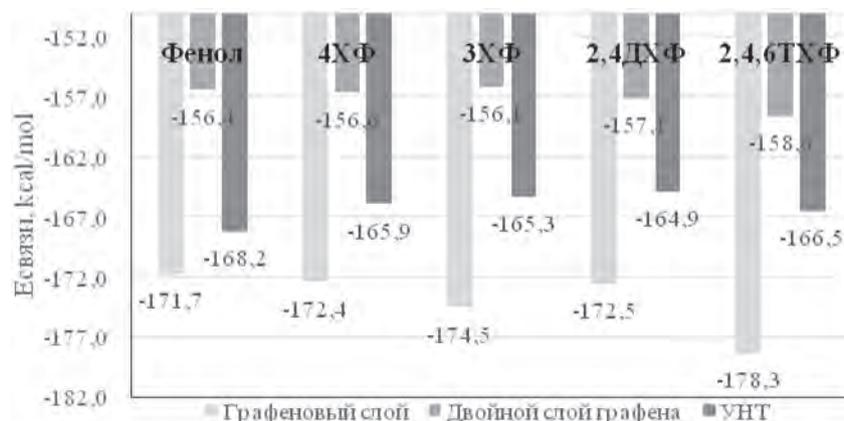


Рис. 3. Энергии связи, отнесённые к одному атому углерода

## АЛЛОБЕТУЛИН КАК ОСНОВНОЙ ПРОДУКТ ТЕРМИЧЕСКОЙ ПЕРЕГРУППИРОВКИ БЕТУЛИНА

С.С. Калиева<sup>1</sup>, Е.Е. Нурпейис, М.К. Заманова<sup>3</sup>  
 Научные руководители – д.х.н., профессор А.А. Бакибаев<sup>2</sup>;  
 к.х.н. Е.А. Мамаева<sup>3</sup>; д.х.н., профессор А.К. Ташенов<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Евразийский национальный университет имени Л.Н. Гумилева

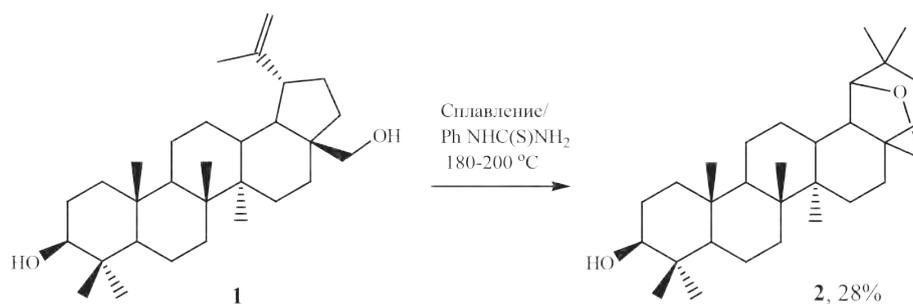
<sup>2</sup>Национальный исследовательский Томский государственный университет  
 634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 36

<sup>3</sup>Национальный исследовательский Томский политехнический университет  
 634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, enlik.nurpeis.94@mail.ru

В настоящее время исследователи уделяют большое внимание изучению биологической активности природных тритерпеноидов, которые потенциально могут обладать высокой противо-

вирусной, противоопухолевой, противовоспалительной, антиоксидантной и гепатопротекторной активностями [1].

Выделяемый из внешней коры березы (бе-



ресты) тритерпеноид – бетулин проявляет широкий спектр биологической активности. Учитывая доступность в природе и потенциальную фармацевтическую ценность бетулина и его производных, поиск новых способов получения соединений на основе бетулина, остается по-прежнему актуальным. Одним из таких соединений является аллобетулин, обладающий выраженной биологической активностью.

При этом, известно, что содержание аллобетулина в природных источниках значительно меньше, чем других доступных тритерпеноидов, например самого бетулина [2]. Известны одно- и двухстадийные способы получения аллобетулина. Одностадийные способы получения: путем воздействия на бетулин ортофосфорной кислоты, диметилсульфата,  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ , *p*-толуолсульфокислоты, трифторуксусной кислоты. Двухстадийные методы получения: под действием муравьиной или уксусной кислоты на бетулин в присутствии серной кислоты с последующим щелочным омылением 3-ацильного производного до аллобетулина [3].

Основной целью нашей работы было изучение термической устойчивости бетулина при высоких температурах.

Бетулин 1 (3 $\beta$ ,28-дигидрокси-20(29)-лупен или луп-20(29)-ен-3 $\beta$ ,28-диол) получали и выде-

ляли по методу [4].

Нами было установлено, что при нагревании бетулина 1 в присутствии добавок фенилтиомочевины при температуре 180–200 °С в течение 2,5 часов происходит образование аллобетулина 2 с неоптимизированным 28%-ным выходом.

Образование аллобетулина 2 на основе бетулина 1 достоверно установлено с использованием современных физико-химических методов анализа (ЯМР  $^1\text{H}$ , ИК-спектроскопии, хромато-масс-спектрометрии). Контроль реакции проводили методом тонкослойной хроматографии с использованием элюирующей системы гексан:этилацетат = 1:1, детектирование пятен осуществляли модифицированным реактивом Эрлиха (п-диметиламино-бензальдегид:  $\text{H}_2\text{SO}_4$ :  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ).

Показано, что в результате термической трансформации бетулина 1 при повышенных температурах в присутствии фенилтиомочевины происходит образование изомерного бетулину соединения – аллобетулина 2, обладающего выраженной противовирусной активностью.

Работа выполнена на базе национально исследовательского Томского политехнического университета при финансовой поддержке стипендии International PLUS.

### Список литературы

1. Толстиков А.Г., Флехтер О.Б., Шульц Э.Э., Балтина Л.А. // *Химия в интересах устойчивого развития*, 2005.– №3.– С.1–30.
2. Кислицын А.Н. // *Химия древесины*, 1994.– №3.– С.3–28.
3. Пат. RU 2402561 / Казакова О.Б., Медведева Н.И., Казаков Д.В., Толстиков Г.А.
4. Кузнецова С.А., Скворцова Г.П., Маляр Ю.Н. и др. // *Химия растительного сырья*, 2013.– №2.– С.93–100.

## СИНТЕЗ ИОДГЕТЕРОЦИКЛОВ ЧЕРЕЗ ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНОЕ ДИАЗОТИРОВАНИЕ- ИОДИРОВАНИЕ АМИНОГЕТЕРОЦИКЛОВ

А.Ж. Касанова, А.Н. Санжиев, А.А. Чудинов  
Научный руководитель – д.х.н., профессор Е.А. Краснокутская

*Национальный исследовательский Томский политехнический университет  
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, mr.nuts1993@gmail.com*

Иодгетероциклы – важные строительные блоки тонкого органического синтеза. Они используются в качестве полупродуктов в синтезе практически важных веществ (например, биологически активных веществ).

Одним из методов получения иодгетероциклов является реакция диазотирования. Однако, этот подход практически непригоден для электронодефицитных аминогетероциклов (аминопиридинов, аминохинолинов), поскольку образующиеся в этом случае соли диазония крайне нестабильны, быстро распадаются, что и обуславливает низкий выход целевых иодгетероциклов [1, 2, 3].

Впервые показано, что использование системы  $t\text{-BuNO}_2/\text{HOSO}_2\text{Camph}/\text{THF}:\text{AcOH}$  приводит к образованию относительно устойчивых солей диазония как из электронизбыточных, так и из электрондефицитных аминогетероциклов. Последующая обработка реакции водным рас-

твором KI приводит к образованию соответствующих иодгетероциклов (схема 1).

2-аминопиридин в описанных условиях образует соответствующие иодпиридин, пиридинилкамфоросульфонат и продукт с молекулярной массой  $m/z$  150, предположительно образующийся в результате взаимодействия с THF. Замена THF на MeCN (растворитель, часто используемый при диазотировании) не привела к желаемому результату – основным продуктом является N-(2-пиридил)ацетамид. Использование в качестве растворителя  $t\text{-BuOH}$  приводит к образованию 2-гидроксипиридина.

Таким образом, нами показано, что иодгетероциклы (за исключением 2-иодпиридина) могут быть успешно получены реакцией диазотирования – иодирования под действием системы  $t\text{-BuNO}_2/\text{HOSO}_2\text{Camph}/\text{THF}:\text{AcOH}$  с хорошими выходами.

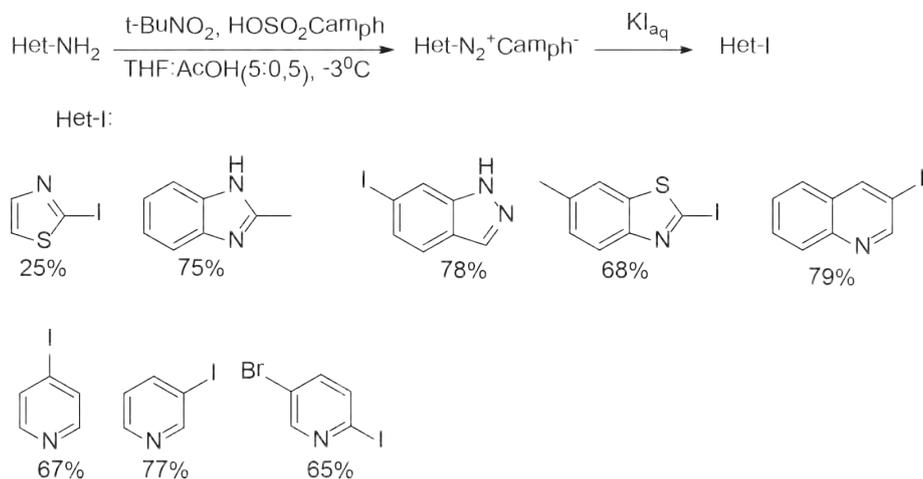


Схема 1.

### Список литературы

1. Е.А. Краснокутская, N.I. Semenischeva, V.D. Filimonov, Paul Knochel // *Synthesis.*, 2007.– P.81–84.
2. Е.А. Краснокутская, А.Ж. Касанова, М.Т. Estaeva, V.D. Filimonov // *Tetrahedron Lett.*, 2014.– 55.– 3771.
3. А.Ж. Касанова, Е.А. Краснокутская, P.S. Beisembei, V.D. Filimonov // *Synthesis*, 2016.– 48.– 256.

## СИНТЕЗ МУЛЬТИТОПНЫХ ЛИГАНДОВ – ПРОИЗВОДНЫХ ИМИДАЗОЛА И ТРИАЗОЛА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ФЕНИЛЕНОВОГО ЛИНКЕРА

М.А. Ключенко

Научный руководитель – д.х.н., профессор А.С. Потапов

*Национальный исследовательский Томский политехнический университет  
634050, Россия, Томск, пр. Ленина 30, klyuchenkomaksim@mail.ru*

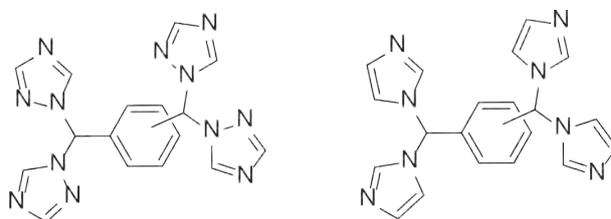
Координационные полимеры и металлорезирующие каркасы [1], в просторечии известный как MOFs, представляют собой междисциплинарная область с его происхождением в неорганической и координационной химии, которая расширилась быстро за последние два десятилетия, и в настоящее время также привлекает интерес химической промышленности. Соединения, имеющие несколько гетероциклических фрагментов, могут выступать в качестве мультидентатных лигандов для MOFs [2]. Неизменная структура MOFs обуславливает их высокой способностью к хранению газа [3], фото-физическим свойствам [4], возможностями использовать в качестве сенсоров [5] и обладают превосходной каталитической активности [6]. В наших предыдущих исследованиях мы разработали метод синтеза для простейшего битопного тетра(пиразолил) производного – 1,1,2,2-тетра(пиразол-1-ил)этана и определили кристаллическую структуру ее меди (II) молекулярный комплекс [7]. В этом материале мы сообщают о синтезе новых битопных лигандов на основе имидазола и триазола с использованием фениленового линкера (рис. 1).

Для этого, в качестве исходного компонента для линкера нами был использован орто-ксилол и пара-ксилол 1-2. Которые были радикально бромированы по боковым цепям, с получением 1,3-бис(бромметил)бензола и 1,4-бис(бром-

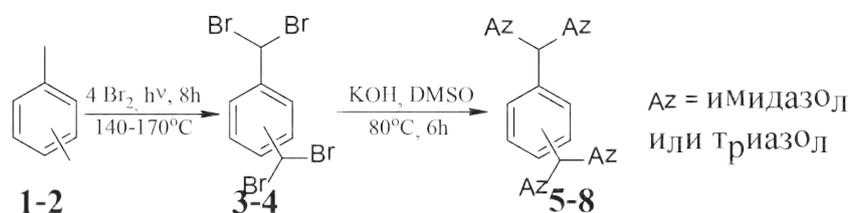
метил)бензол 3-4. Полученные выше бромированные ксилолы подвергали реакции элиминирования с имидазолом или 1,2,4-триазолом с использованием суперосновной среды (гидроксид калия - диметилсульфоксид) (рис. 2). Далее удаляли под вакууме ДМСО при 100°C. Остаток обрабатывают с помощью этилацетата в аппарате Сокслета для извлечения органических продуктов. Полученные структуры анализировали с помощью метода ЯМР.

Таким образом, мы получили битопные лиганды 5-8 1,4-бис(ди(имидазол-1-ил)метил)бензол, 1,3-бис(ди(имидазол-1-ил)метил) бензол, 1,4-бис(ди(1,2,4-триазол-1-ил)метил)бензола и 1,3-бис(ди(1,2,4-триазол-1-ил)метил)бензол (рис. 1).

Исследование выполнено при поддержке Российского научного фонда, проект №15-13-10023.



**Рис. 1.** Битопные лиганды производные имидазола и триазола с использованием фениленового линкера



**Рис. 2.** Схема синтеза битопных лигандов производных имидазола и триазола

### Список литературы

1. Rowsell J.L.C., Yaghi O.M. *Microporous Mesoporous Mater.*, 2004. – T.3. – P.73.
2. Potapov A.S., Nudnova E.A., Khlebnikov A.I., Ogorodnikov V.D., Petrenko T. V., *Inorg. Chem. Commun.*, 2015. – Vol.53. – P.72–75.
3. Eddaoudi M., Kim J., Rosi N., Vodak D., Wachter J., O’Keeffe M. *Science.*, 2002. – Vol.295. – P.469.

4. Cui Y., Yue Y., Qian G., Chen B. *Chem. Rev.*, 2012.– 112.– P.1126–62.
5. Kreno L.E., Leong K., Farha O.K., Allendorf M., Van Duyne R.P., Hupp J.T. *Chem. Rev.*, 2012.– Vol.112.– P.1105–25.
6. Chughtai A.H., N. Ahmad, Younus H.A., Laypkov A., Verpoort F. *Chem. Soc. Rev.*, 2015.– Vol.44.– P.6804–49.
7. Potapov A.S., Nudnova E.A., Khlebnikov A.I., Ogorodnikov V.D., Petrenko T.V. *Inorg. Chem. Commun.*, 2015.– Vol.53.– P.72–75.

## 1,2-АЗОЛЬНЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ ФЕРРОЦЕНА И ЦИМАНТРЕНА

И.А. Колесник, А.В. Клецков

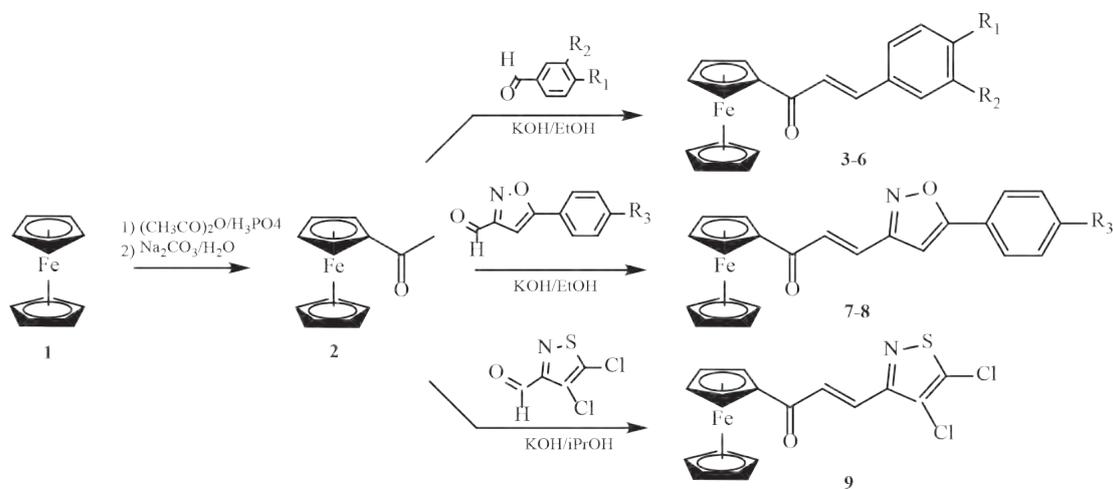
Научный руководитель – к.х.н., с.н.с. Е.А. Дикусар

Институт физико-органической химии Национальной академии наук Беларуси  
220072, Беларусь, г. Минск, ул. Сурганова 13, dikusar@ifoch.bas-net.by

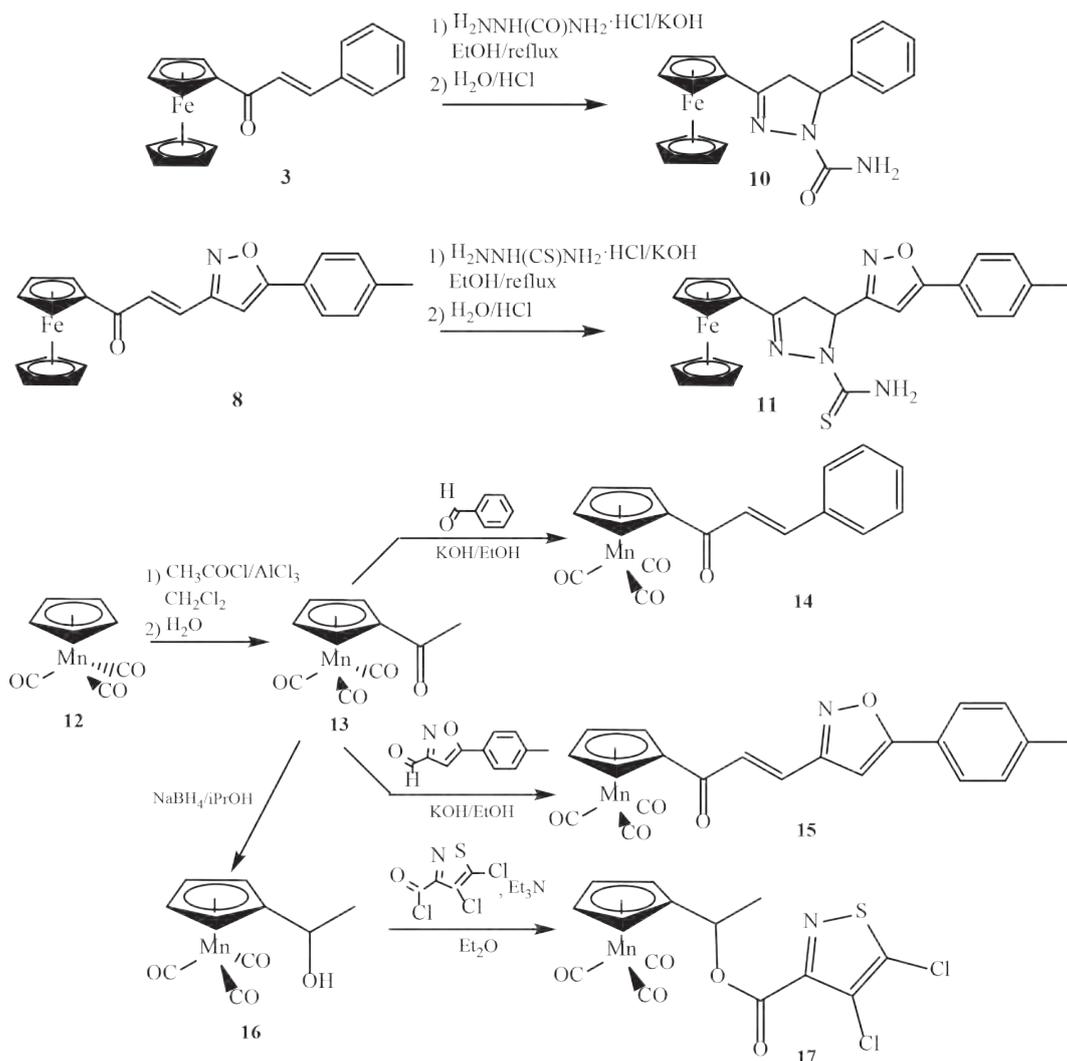
Многие производные ферроцена [1] обладают высокой биологической активностью [2–4]. К производным ферроцена сохраняется устойчивый интерес, обусловленный широким спектром их химических превращений и разнообразными путями практического использования [1]. Соединения ферроценового ряда находят применение в качестве регуляторов горения, эффективных катализаторов, в том числе хиральных, компонентов сенсорных устройств и электрохимических датчиков. Особого внимания заслуживают исследования по применению ферроценовых производных в биологии и медицине. К настоящему времени синтезированы конъюгаты ферроцена с различными биомолекулами, включая аминокислоты, пептиды, ДНК, углеводы, дендримеры, стероиды, гормоны, а

также с полифункциональными органическими соединениями, ряд из которых проявил высокую биологическую активность. В частности, было установлено, что ферроценилалкенилазолы обладают противоопухолевой активностью, сравнимой с известным препаратом цисплатин. Таким образом, представляется актуальным синтез новых производных ферроцена и цимантрена, содержащих в своей структуре 1,2-азольные фрагменты – 7–11, 14–17, которые и были получены с выходами ~70–85%.

Работа выполнена при финансовой поддержке Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований (гранты X15CO-006, X15M-029) и СО РАН (грант СО РАН №4).



3: R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> = H; 4: R<sub>1</sub> = NO<sub>2</sub>, R<sub>2</sub> = H; 5: R<sub>1</sub> = OMe, R<sub>2</sub> = H; 6: R<sub>1</sub> = OH, R<sub>2</sub> = OMe; 7: R<sub>3</sub> = H; 8: R<sub>3</sub> = Me.



### Список литературы

1. Несмеянов А.Н. Химия ферроцена. Избранные труды. – М.: Наука, 1969. – 594с.
2. Жуковская Н.А., Дикусар Е.А., Поткин В.И., Широкий В.Л., Петкевич С.К. // Журн. общ. химии, 2009. – Т.79. – Вып.8. – С.1301–1303.
3. Жуковская Н.А., Дикусар Е.А., Поткин В.И., Петкевич С.К., Зверева Т.Д., Зубенко Ю.С., Рудаков Д.А., Широкий В.Л. // Журн. общ. химии, 2013. – Т.83. – Вып.3. – С.489–491.
4. Дикусар Е.А., Суша Ю.О., Петкевич С.К. // Журн. общ. химии, 2015. – Т.85. – Вып.8. – С.1313–1318.

## ИЗУЧЕНИЕ ФОТОДЕГРАДАЦИИ 5-МОП В ЭТАНОЛЬНОМ И ВОДНО ЭТАНОЛЬНОМ РАСТВОРЕ В ПРИСУТСТВИИ ОКИСЛИТЕЛЯ $H_2O_2$

В.С. Краюхина

Научные руководители – к.ф-м.н. Н.Г. Брянцева; д.ф-м.н., профессор О.Н. Чайковская

Национальный исследовательский Томский государственный университет  
634034, Россия, г. Томск, пр. Ленина 36, <http://www.tsu.ru>

Кумарины, в частности, псоралены (фурокумарины) находят широкое применение в различных областях науки и техники. Так, например, многие кумарины обладающие интенсивной

флуоресценцией, используется для создания флуоресцентных меток, оптических отбеливателей, лазерно-активных сред и органических светодиодов. Распространено применение псо-

раленов в медицине. Еще одно весьма интересное применение с экологической точки зрения для очистки воды. Эффективность деградации зависит как от условий её проведения, так и от характера самих соединений.

Водные или этанольные растворы 5-МОП при концентрации  $5,5 \cdot 10^{-5}$  моль  $\cdot$  л $^{-1}$  облучали KrCl и XeBr эксилампами.

По результатам данного эксперимента были построены следующие графики:

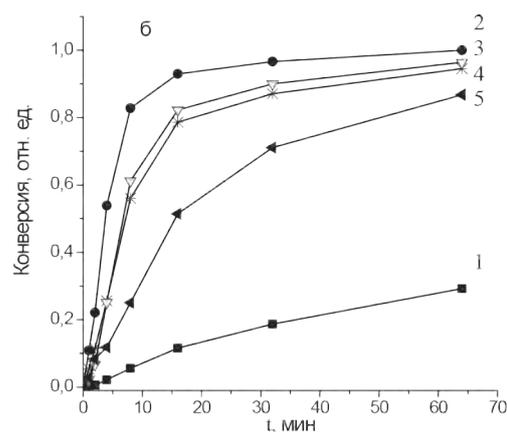
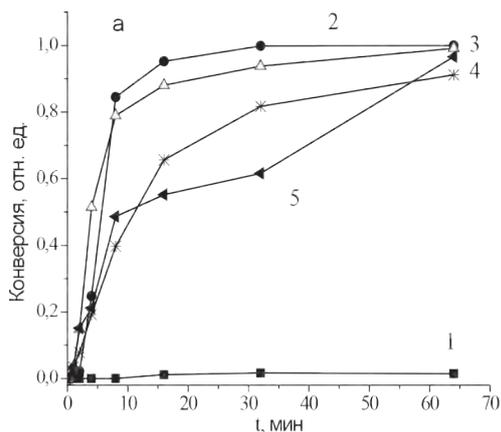


Рис. 1. Зависимость конверсии 5-МОП в водно-этанольном растворе от времени облучения XeBr эксилампой (а) и KrCl эксилампой (б) в присутствии  $H_2O_2$ : 1–0; 2– $1,44 \cdot 10^{-4}$  М; 3– $2,88 \cdot 10^{-4}$  М; 4– $5,76 \cdot 10^{-4}$  М; 5– $1,15 \cdot 10^{-3}$  М

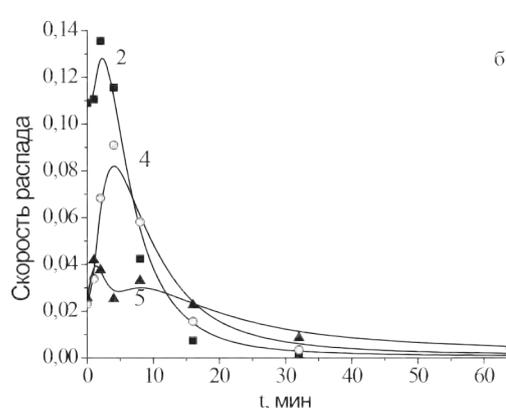
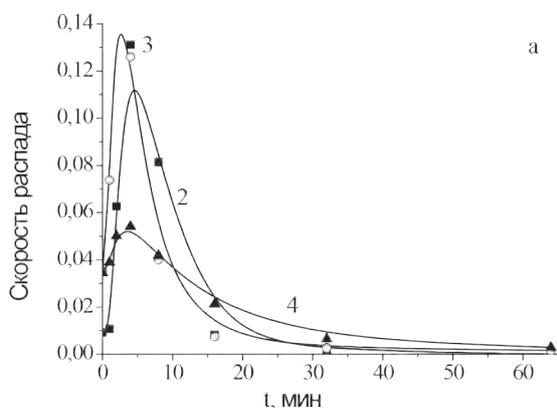


Рис. 2. Скорость распада 5-МОП в водно-этанольном растворе после облучения XeBr (а) и KrCl (б) эксилампами в присутствии  $H_2O_2$ : 1–0; 2– $1,44 \cdot 10^{-4}$  М; 3– $2,88 \cdot 10^{-4}$  М; 4– $5,76 \cdot 10^{-4}$  М; 5– $1,15 \cdot 10^{-3}$  М

Из анализа характера полученных кривых (рис. 2) видно, что максимальная скорость наблюдается при воздействии XeBr излучения. Вид кривых – это обычная зависимость для кинетики в статической системе: сначала скорость увеличивается, проходит максимум и плавно спадает во времени. Увеличение количества воды в системе способствует увеличению эффективности фототрансформации 5-МОП (рис. 2).

В данной работе проведено исследование

эффективности фоторазложения 5-МОП в присутствии  $H_2O_2$ . Экспериментальные данные показали, что при воздействии излучением XeBr ( $\lambda_{изл} = 283$  nm) эксилампы в присутствии  $H_2O_2$  формируется первичный фотопродукт трансформации 5-МОП в реакции, соответствующей кинетической модели на основе первого порядка кинетики. Максимальное удаление 5-МОП происходит при соотношении начальных концентраций  $[5-МОП]:[H_2O_2] = 1:3$  после 60 мин.

облучения. При воздействии излучением KrCl ( $\lambda_{изл} = 222$  nm) эксилампы механизм распада 5-МОП соответствует кинетической модели на основе псевдопервого порядка кинетики за счет появления в системе фотопродукта, который за время облучения распадается на вторичные соединения. Тем не менее, удаление 5-МОП происходит при соотношении начальных концентраций  $[5-МОП]:[H_2O_2] = 1:10$  после 60 мин. облучения.

## РАЗРАБОТКА НОВЫХ МЕСТНОАНЕСТИЗИРУЮЩИХ СРЕДСТВ НА ОСНОВЕ ПРОИЗВОДНЫХ 3,7-ДИАЗАБИЦИКЛО[3.3.1]НОНАНА

А.Е. Малмакова<sup>1</sup>, А.Ж. Исмагулова<sup>2</sup>, М.А. Дюсенгалиева<sup>2</sup>  
Научный руководитель – д.х.н., профессор, в.н.с. Т.К. Искакова

<sup>1</sup>Казахский национальный университет им. аль-Фараби  
050040, Казахстан, г. Алматы, пр. аль-Фараби 71, [malmakova@mail.ru](mailto:malmakova@mail.ru)

<sup>2</sup>Казахстанско-Британский технический университет  
050000, Казахстан, г. Алматы, ул. Толе би 59

Местные анестетики представляют собой сложные соединения, которые вызывают временное прекращение передачи нервного импульса по аксонам нервных клеток. Структура большинства синтетических производных содержит три основные функциональные единицы: гидрофильная и липофильная части соединены цепочкой, которая представляет собой сложный эфир или амид. Однако нами было показано, что не содержащие заместителей при C<sub>9</sub> 3,7-дизамещенные 3,7-диазабицикло[3.3.1]нонаны являются малотоксичными соединениями и обладают высокой местноанестезирующей активностью [1, 2].

Реакцией конденсации Манниха, в которой использованы 1-алкоксиалкилпиперидоны-4, параформ и первичные амины, синтезированы 3,7-диазабицикло[3.3.1]нонан-9-оны, образование которых подтверждено наличием синглета карбонильной группы при 215 м.д., дублетов C<sub>1,5</sub> в области 46–47 м.д. и триплетов C<sub>2,4</sub> и C<sub>6,8</sub> при 58–59 м.д. в спектрах ЯМР <sup>13</sup>C. Достоинством данного метода является то, что с его помощью открывается достаточно простой и удобный переход к бициклическим системам.

Для получения потенциальных местноанестезирующих средств осуществлено восстановление биспидинов по Кижнеру-Вольфу. Выделение и очистка всех продуктов превращений производились колоночной хроматографией на

оксида алюминия.

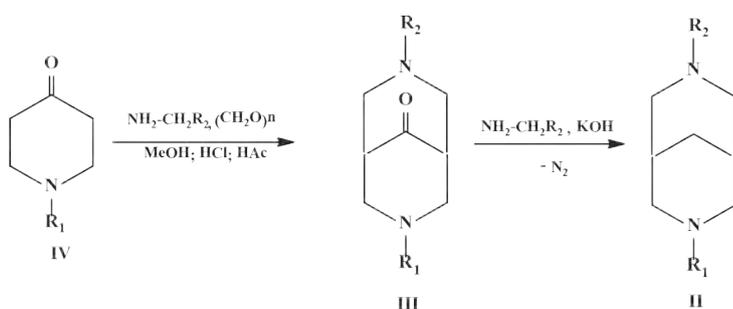
Образование биспидинов доказывают ЯМР спектры, где исчезает синглет карбонильного атома углерода и появляется триплетный сигнал метиленовой группы C<sub>9</sub> при 30–32 м.д. Дублетные сигналы C<sub>1,5</sub> проявляются в сильнополюсной области спектра.

Так как 3,7-диазабицикло[3.3.1]нонаны представляют собой маслообразные продукты, а, как известно, для удобства проведения фармакологических испытаний желателен получение твердых форм препаратов, возникла необходимость получения комплексов с β-циклодекстрином, которые также решают вопросы, связанные с повышением растворимости веществ в воде, снижения токсичности и др. Так, сравнение токсического действия комплексов биспидинов с эталонными препаратами показало, что все изученные соединения низкотоксичны.

Была изучена местноанестезирующая активность циклодекстринов комплексов 3-циклопропилметил-7-(3-изопропоксипропил)- (МAB-176), 3-[3-(морфолин-4-ил)пропил]-7-(3-этоксипропил)- (МAB-177) и 3-циклопропилметил-7-(3-этоксипропил)-3,7-диазабицикло-[3.3.1]нонана (МAB-178), комплекс 3-[2-(пиридин-2-ил)этил]-7-(3-этоксипропил)- (МAB-182) 3,7-диазабицикло[3.3.1]нонанов. При инфльтрационной анестезии максимальной индекс соответствовал соединениям МAB-178 и МAB-177, а по длительности полной анестезии все соединения, кроме МAB-176, превышали действие стандартных препаратов.

При проводниковой анестезии соединения оказались малоактивными, и только МAB-176 и МAB-182 действовали аналогично новокаину.

Необходимо отметить, что замена морфолиноэтильного остатка в молекуле 3-(2-этоксиэтил)-7-морфолиноэтил-3,7-диазабицикло[3.3.1]нонана на



R<sub>1</sub> = C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>OiC<sub>3</sub>H<sub>7</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>,

R<sub>2</sub> = H<sub>2</sub>C—(triangle), CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>—N(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>O, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>—(pyridine ring).

морфолинопропильную, циклопропилметильную и (пиридин-2-ил)этильную группы наряду с удлинением и разветвлением алкоксиалкиль-

ного заместителя несколько снижает активность соединений.

### Список литературы

1. Пичхадзе Г.М., Кадырова Д.М., Насырова С.Р., Имашова Ш.О., Амиркулова М.К., Пралиев К.Д., Ю В.К., Исакова Т.К., Ахметова Г.С. Изучение местноанестезирующей активности новых производных пиперидина // Вестник НАН РК, 2010.– №4.– С. 52–55.
2. Предпатент 11198 РК, 2002.– Бюл. №2.

## СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ АДДУКТОВ ПРИСОЕДИНЕНИЯ ГЛИОКСАЛЯ К НЕКОТОРЫМ АЗОЛАМ

В.В. Матвеевская

Научный руководитель – д.х.н., профессор А.С. Потапов

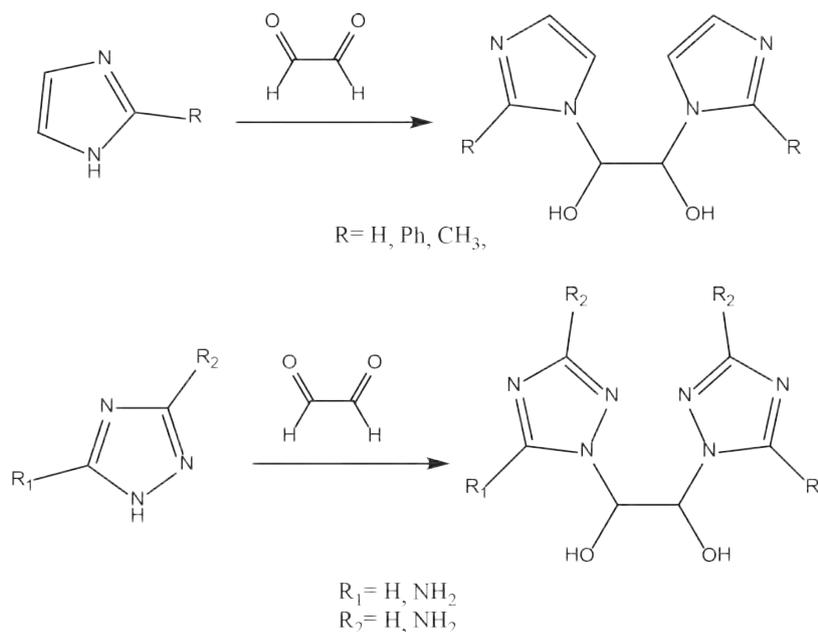
Национальный исследовательский Томский политехнический университет  
634050, Россия, Томск, пр. Ленина 30, Vladislava-sun@mail.ru

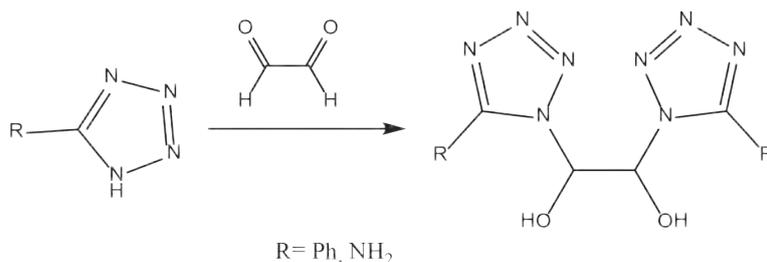
Азолсодержащие соединения широко используются во многих областях. Так, многие из них обладают биологической активностью различного рода. Известно, что азотсодержащие гетероциклические соединения способны вступать в реакцию с карбонильной группой альдегидов. [1] Данная работа посвящена изучению реакции некоторых азолов с одним из представителей класса диальдегидов – глиоксалем. Ранее в нашей лаборатории была исследована реакционная способность некоторых производных имидазола, триазола и тетразола при взаимодействии с глиоксалем. Данная работа посвящена расширению ряда диолов, содержащих азолиль-

ные фрагменты, и изучению их свойств.

Взаимодействие производных азолов с глиоксалем приводит к образованию 1,2-бис(азол-1-ил)-1,2-этандиола, которые являются полупродуктами для получения дихлорпроизводных. Последние, в свою очередь, могут быть использованы для получения широкого ряда координационных соединений переходных металлов [2].

С целью получения 1,2-бис(азол-1-ил)-1,2-этандиола мы исследовали присоединение глиоксаля к имидазолам, триазолам и тетразолам. Нами были выделены продукты присоединения азолов по карбонильной группе. Реакции были





проведены в этаноле при двукратном мольном избытке тетразолов.

Полученные соединения были охарактери-

зованы методом колебательной спектроскопии, масс-спектрометрии, данными элементного анализа.

### Список литературы

1. Trofimenko S. *Geminal poly(1-pyrazolyl) alkanes and their coordination chemistry* // *J. Am. Chem. Soc.*, 1970.– Vol.92(17).– P.5118–5126.
2. Galyna A. Anosova, Vladislava V. Matveevskaya, Nurgul A. Pirmanova, and Andrei S. Potapov. *Synthesis and Characterization of Transition Metal Complexes of 1,2-Bis(3,5-dimethylpyrazol-1-yl)-1,2-ethanediol* // *Key Engineering Materials*, 2016.– Vol.685.– P.754–758.

## СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ПИРИДИНОВЫХ КОМПЛЕКСОВ НИТРОЗОРУТЕНИЯ

А.Н. Махиня, Р.Д. Ямалетдинов

Научный руководитель – к.х.н., доцент М.А. Ильин

Институт неорганической химии им. А.В.Николаева СО РАН  
630090, Россия, г. Новосибирск, пр. Ак. Лаверентьева 3

Новосибирский государственный университет  
630090, Россия, г. Новосибирск, ул. Пирогова 1, sas.fen@mail.ru

Нитрозокомплексы рутения интересны своей устойчивостью к действию высоких температур и кислот, однако в биологических условиях под действием восстановителей обратимо выделяют биологически активный монооксид азота, участвуя в регуляции его концентрации в организме. Соединения нитрозорутения снижают кровяное давление столь же эффективно как нитропруссид натрия, однако обладают меньшей токсичностью [1]. Высвобождение NO в таких комплексах также происходит под действием УФ-излучения, на чем основаны исследования фотодинамической терапии в лечении рака [2]. Ранее была обнаружена выраженная противоопухолевая активность некоторых соединений рутения по отношению к различным клеточным линиям рака [3], а также активность против *Trypanosoma cruzi* – возбудителя болезни Чагаса [4].

Интересной особенностью нитрозокомплексов рутения является их способность к изменению способа координации нитрозогруппы

к рутению при облучении видимым светом. При этом образуются долгоживущие метастабильные изомеры MS1 (координация кислородом) и MS2 (координация двумя атомами). Явление обратимой фотоизомеризации открывает перспективу для синтеза гибридных материалов на основе нитрозокомплексов рутения сочетающих фотохромные свойства с электропроводимостью или магнетизмом [5].

Целью нашей работы являлась разработка простых и эффективных методов синтеза ряда нитрозохлорокомплексов рутения с числом молекул пиридина от 1 до 4, их характеристика различными физико-химическими методами (элементный анализ, РСА, <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C, ЯМР- и ИК-спектроскопия, термогравиметрия, термический анализ с масс-спектрометрической регистрацией газообразных продуктов разложения), а также изучение их химических превращений и предварительные исследования некоторых физических свойств (фотоизомеризация фрагмента NO) и биологической активности.

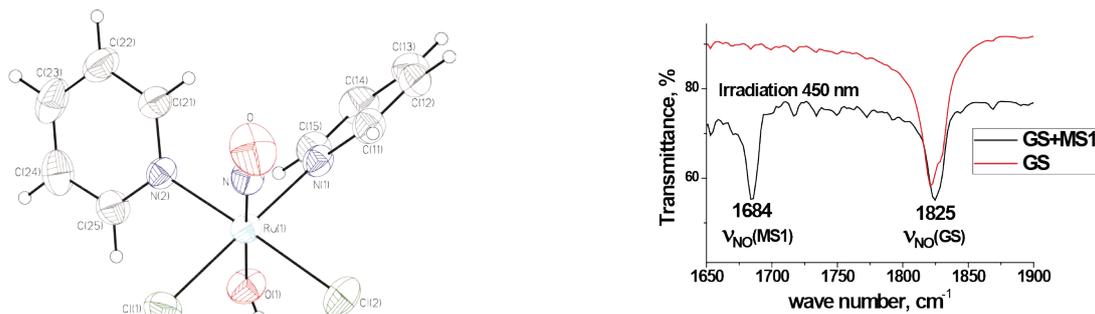


Рис. 1. Структура и ИК-спектры *цис*-[Ru(NO)Py<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>(OH)]: без облучения (GS) и с облучением (MS1) ( $\lambda = 450$  нм,  $T \sim 80-150$  K)

Были разработаны методы синтеза соединений содержащих комплексные частицы [Ru(NO)PyCl<sub>4</sub>]<sup>-</sup>, *гран*- и *ос*-[Ru(NO)Py<sub>2</sub>Cl<sub>3</sub>], *ос*-[Ru(NO)Py<sub>3</sub>Cl<sub>2</sub>]<sup>+</sup>, *транс*-[Ru(NO)Py<sub>4</sub>Cl]<sup>2+</sup>, *цис*- и *транс*-[Ru(NO)Py<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>(OH)], *ос*-[Ru(NO)Py<sub>3</sub>Cl(OH)]<sup>+</sup> и *транс*-[Ru(NO)Py<sub>4</sub>(OH)]<sup>2+</sup>.

Обнаружены процессы изомеризации соединений *гран*-[Ru(NO)Py<sub>2</sub>Cl<sub>3</sub>] и *цис*-[Ru(NO)Py<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>(OH)] в *ос*-[Ru(NO)Py<sub>2</sub>Cl<sub>3</sub>] и *транс*-[Ru(NO)Py<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>(OH)] соответственно. Изучен

процесс термического разложения всех синтезированных соединений в инертной атмосфере, установлено, что конечным продуктом является мелкодисперсный металлический рутений, заключенный в матрицу из аморфного углерода.

Проведены предварительные исследования фотоизомеризации координированной нитрозо-группы в ряде синтезированных соединений и МТТ-тесты на раковых клетках линии HeLa.

### Список литературы

1. Tfouni E., Truzzi D.R., Tavares A., Gomes A.J., Figueiredo L.E., Franco D.W. // *Nitric Oxide*, 2012.– Vol.26.– P.38–53.
2. Sawaia M.G., Lima R.G., Tedesco A.C. and Silva R.S. // *J. Am. Chem. Soc.*, 2003.– Vol.125.– P.14718–14719.
3. Buchel G.E., Gavriluta A., Novak M., Meier S.M., Jakupec M.A., Cuzan O., Turta C., Tommasino J.B., Jeanneau E., Novitchi G., Luneau D., Arion V.B. // *Inorg. Chem.*, 2013.– Vol.52.– P.6273–6285.
4. Silva J.J., Osakabe A.L., Pavanelli W.R., Silva J.S., Franco D.W. // *Br. J. Pharmacol.*, 2007.– Vol.152.– P.112–121.
5. D. Schaniel, T. Woike, L. Kusch, E. Yagubskii, *Chem. Phys.*, 2007.– Vol.340.– P.211–216.

## ПРЕВРАЩЕНИЕ ДИАЦЕТАТА БЕТУЛИНА ПОД ДЕЙСТВИЕМ АРИЛИДОЗОКАРБОКСИЛАТОВ

Е.Е. Нурпейис<sup>1</sup>, С.С. Калиева<sup>2</sup>, М.К. Заманова<sup>1</sup>

Научные руководители – д.х.н., профессор А.А. Бакибаев<sup>3</sup>; к.х.н. Е.А. Мамаева<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Национальный исследовательский Томский политехнический университет  
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30

<sup>2</sup>Евразийский национальный университет имени Л.Н. Гумилева

<sup>3</sup>Национальный исследовательский Томский государственный университет  
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 36, enlik.nurpeiis.94@mail.ru

Внешняя часть коры березы – береста – служит источником целого ряда ценных органических соединений. В экстрактах бересты преобладают циклические тритерпеноиды ряда лупана и β-амирина. Широкий спектр биологической активности природных тритерпеноидов (противовоспалительной, противоопухолевой, противовирусной, и т.д.) [1], доступные методы

выделения и наличие в их структуре реакционноспособных функциональных групп определяют перспективность использования соединений этого класса в качестве исходных веществ для различных химических трансформаций.

Химическая модификация природных биологически активных соединений приводит в ряде случаев к интересным результатам – новые



## ИССЛЕДОВАНИЕ ОКИСЛЕНИЯ НЕКОТОРЫХ ПИРАЗОЛСОДЕРЖАЩИХ ТИОЭФИРОВ

Н.А. Пирманова

Научный руководитель – д.х.н, профессор А.С. Потапов

Национальный исследовательский Томский политехнический университет  
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, nurgul\_p\_a@bk.ru

Тиоэфиры являются полезным классом органических соединений и находят универсальное применение в качестве основных реагентов в органическом синтезе, биоорганической, гетероциклической и медицинской химии [1].

Окисление тиоэфиров в сульфоксиды и сульфоны может быть достигнуто за счет использования различных окислителей и катализаторов, включая соединения галогенов в высших степенях окисления и соединения переходных металлов [2], среди которых перекись водорода является наиболее универсальным и зеленым [3].

Пиразолсодержащие дитиоэфиры были приготовлены через реакцию О-тозилата 1-(2-гидроксиэтил)-3,5-диметилпиразола с дитиолатом, образованным *in situ* из соли диизотиоурония с 1,2-дибромэтаном. Предлагаемый способ синтеза имеет преимущество над ранними [4], так как он не предусматривает использование имеющих специфический запах и нестабильного дитиолов (схема 1).

В целях оптимизации условий реакция окисления 1-(2-(этилтио)этил)-3,5-диметилпиразола в присутствии  $H_2O_2$  была рассмотрена в

качестве модельной.

Мы проводили окисление тиоэфира до сульфоксида одним молем пероксида водорода в уксуснокислой среде при комнатной температуре. Реакция завершалась за 2 ч. с выходом 74% (схема 2).

В более жестких условиях – при использовании избытка  $H_2O_2$  в течение 8 ч. – окисление приводит к сульфону с выходом 77% (схема 2). При этом, в зависимости от условий, окисление протекало высокоселективно, примесей других продуктов не обнаруживалось.

Пиразолсодержащий тиоэфир с двумя атомами серы оказался менее активным в реакции окисления с пероксидом водорода, так как при действии одного моля перекиси в уксусной кислоте при комнатной температуре в течение 7 ч. образуется смесь продуктов. Повышение температуры до температуры кипения уксусной кислоты ( $118^\circ C$ ), а также с использованием избытка пероксида водорода может привести к образованию сульфонов, также с образованием примесей (схема 3).

Структура полученных соединений была подтверждена ИК- и ЯМР-спектрами, масс-спек-

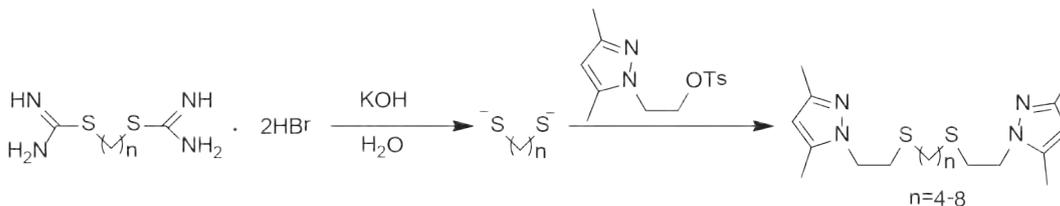


Схема 1.

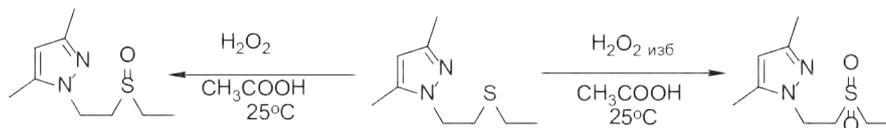


Схема 2.

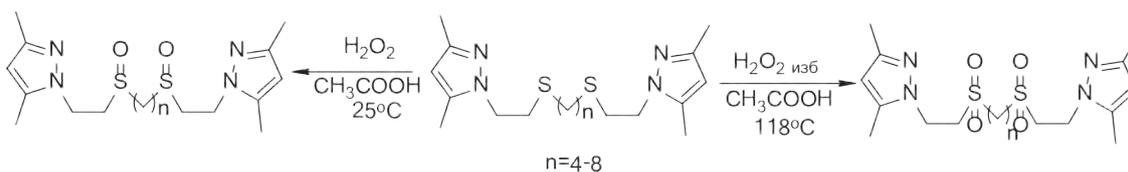


Схема 3.

троскопией, а также элементным анализом.  
Исследование выполнено при поддержке

Российского научного фонда, проект №15-13-10023.

### Список литературы

1. *Cremlyn R.J. An Introduction to Organosulfur Chemistry.* – Wiley: Chichester, 1996. – 262 p.
2. *Kowalski P., Mitka K., Ossowska K., Kolarska Z. // Tetrahedron, 2005. – P.1933–1953.*
3. *Kaczorowska K., Kolarska Z., Mitka K., Kowalski P. // Tetrahedron, 2005. – P.8315–8327.*
4. *Haanstra W.G., Driessen W.L., Reedijk J., Turpeinen, U. Hamalainen R. // Chem. Soc., Dalton Trans., 1989. – P.2309–2314.*

## КАТАЛИЗ ИОДАРЕНАМИ, РАСЩЕПЛЕНИЕ ЦИКЛОКЕТОНОВ

В.В. Подрезов<sup>1</sup>, Е.В. Подрезова<sup>1</sup>, М.С. Ларькина<sup>2</sup>  
Научный руководитель – д.х.н., профессор М.С. Юсубов

<sup>1</sup>Национальный исследовательский Томский Политехнический Университет  
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, mashinistonpz@gmail.com

<sup>2</sup>Сибирский государственный медицинский университет  
634050, Россия, г. Томск, Московский тракт 2

В настоящее время алифатические циклические кетоны играют неотъемлемую роль в нефтехимическом синтезе, так как они являются крупнотоннажными, коммерчески доступными, не обладающие токсичностью субстратами, на основе которого получают ценный ряд продуктов [1, 2]. Важнейшим циклическим кетоном является циклогексанон.

Однако, представляет интерес применение циклогексанона для получения ω-производных (иод-, фтор-, amino-, меркапто) гексановой кислоты и ее эфиров, которые применяют в качестве прекурсоров для синтеза лекарственных веществ и радиофармацевтических препаратов.

Способов получения иодалифатических карбоновых кислот и их эфиров, которые бы отвечали принципам «зеленой химии» (Green Chemistry), известно немного [3, 4, 5].

В нашей работе для получения 6-иодгексановой кислоты и ее метилового эфира нами был выбран способ, основанный на окислительном расщеплении алифатических циклических ке-

тонов действием пероксида водорода в присутствии иода и солей меди (I) (схема 1) [6].

На примере циклогексанона мы показали, что при его расщеплении в среде метилового спирта образуется два продукта: кислота и ее метиловый эфир, с выходами 5–10% и 60–70%, соответственно.

Эфир и кислоту получают высокой чистоты, не требующей дополнительной очистки.

Однако недостатком данного способа является длительность по времени реакции расщепления в указанных условиях (14–18 часов) и использование избытка перекиси водорода (4,5 мл).

Мы предположили, что окислительное расщепление циклических кетонов в присутствии каталитических количеств иодбензола будет приводить к увеличению выходов продуктов, а также к уменьшению времени реакции и к уменьшению объема перекиси водорода (схема 2).

В ходе исследования экспериментальным

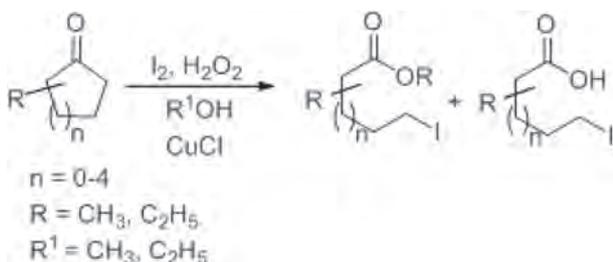


Схема 1. Общая схема окислительно-го расщепления циклических кетонов

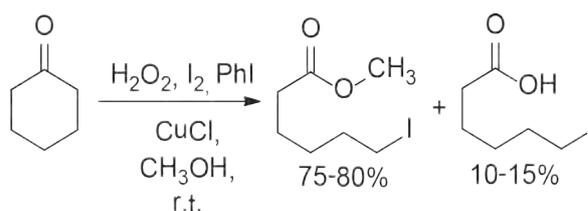


Схема 2. Получение метилового эфира ω-иодгексановой кислоты в присутствии иодбензола

путем с использованием метода ГХ-МС было установлено, что добавление 10% иодбензола сокращает время реакции до 8 часов, а также

приводит к уменьшению объема перекиси водорода и к увеличению выходов продуктов.

### Список литературы

1. P. Maël, *Direct asymmetric aldol reaction cocatalyzed by L-proline and group 12 elements Lewis acids in the presence of water* // *Tetrahedron Letters*, 2011.– Vol.67.– P.159–162.
2. T. Hua, *Proline-based dipeptides as efficient organocatalysts for asymmetric aldol reactions in brine* // *Tetrahedron*, 2011.– Vol.67.– P.1074–1080.
3. C. Hardoin, M.J. Kelso, F.A. Romero, T.J. Rayl, D. Leung // *J.Med. Chem.*, 2007.– 50.– 5.3359.
4. P. Kraft, R. Cadalbert. *The Thia-Analog Of Ambrettolide. Synthesis and Odor of 1,8-oxathiacyclohexadecan-2-one* // *Synlett*, 1997.– №5.– P.600–602.
5. Г.И. Никишин, А.В. Александров, А.В. Игнатенко, Е.К. Старостина. *Синтез ω-галогеналифатических карбоновых кислот разложением циклоалкан гидропероксидов ионами меди* // *Известия АН СССР, Серия химическая*, 1984.– №11.– С.2628–2630.
6. Пат. 2404812 Российская Федерация, МПК8: C07C55/00 *Способ получения ω-иодалифатических карбоновых кислот и их эфиров* / Юсубов М.С., Жданкин В.В., Ларькина М.С., Дрыгунова Л.А.; заявитель и патентообразователь Сибирский государственный медицинский университет.– №2012136163/04.– заявл. 21.08.2012.– опубл. 27.09.2013.– Бюл. №27.

## ИСПОЛЬЗОВАНИЕ НЕКОТОРЫХ ИОДСОДЕРЖАЩИХ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ В КАЧЕСТВЕ ПРЕКУРСОРОВ ДЛЯ СИНТЕЗА РАДИОФАРМАЦЕВТИЧЕСКИХ ПРЕПАРАТОВ

Е.В. Подрезова<sup>1</sup>, В.В. Подрезов<sup>1</sup>, М.С. Ларькина<sup>2</sup>  
Научный руководитель – д.х.н., профессор М.С. Юсубов

<sup>1</sup>Национальный исследовательский Томский политехнический университет  
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, katerina.podrezova06@mail.ru

<sup>2</sup>Сибирский государственный медицинский университет  
634050, Россия, г. Томск, Московский тракт 2

В связи с ежегодным ростом числа онкологических заболеваний, которые продолжают оставаться в списке лидеров причин смертности населения промышленно развитых стран, необходимо наличие препаратов, которые позволяют проводить диагностику на ранних этапах заболевания. В качестве таких препаратов выступают РФП (радиофармпрепараты).

Как известно, разработка и создание высокоэффективных РФП носит междисциплинарный характер, но основой всего является выбор радионуклидов с оптимальными ядерно-физическими характеристиками, а также введение в структуры биологически активных веществ лиганд с высокой хелатирующей способностью для прочного связывания с радионуклидом (радиоизотопом). Проанализировав существующие подходы к синтезу хелатных комплексов для

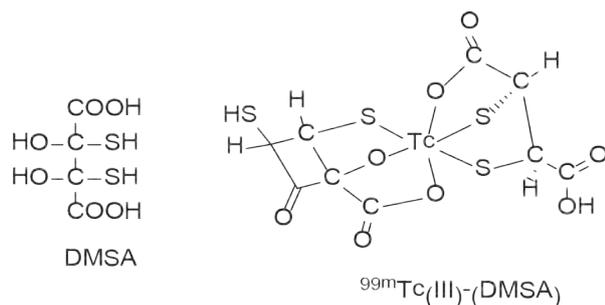
связывания с металлами, прочными, стабильными и устойчивыми являются комплексы, связанные с атомом азота, серы и кислорода [1].

Известно, что ДМСК (димеркаптосукциновая кислота, DMSA) часто используется в качестве РФП для лечения отравления токсическими тяжелыми металлами. В своем составе ДМСК содержит две карбоновые и две тиоловые группы, т.е. атом серы и кислорода (схема 1) [2].

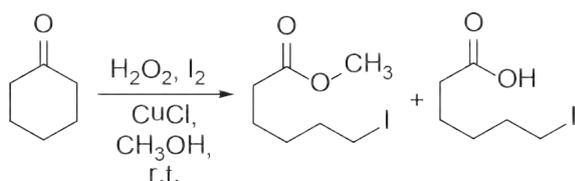
Мы же в качестве хелатного центра, содержащего серу, выбрали сульфгидрильную группу, а именно 6-тиогексановую кислоту.

Для ее синтеза в качестве исходного субстрата был использован метил 6-иодгексаноат, полученный окислительным расщеплением циклогексанона (схема 2) [3].

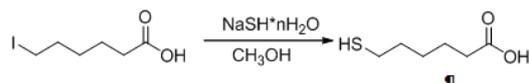
Для получения 6-тиогексановой кислоты мы использовали метил 6-иодгексаноат и натрия



**Схема 1.** Структура ДМСК и  $^{99m}\text{Tc(III)}$  – ДМСК



**Схема 2.** Получение метилового эфира  $\omega$ -иодгексановой кислоты и  $\omega$ -иодгексановой кислоты



**Схема 3.** Получение 6-тиогексановой кислоты

гидросульфид. Подобранные условия позволили значительно снизить содержание побочного продукта – тиоэфира до 10%.

Следующей etapом было получение 6-тиогексановой кислоты. Для этой цели был использован метил 6-тиогексаноат. Гидролиз проводили в смеси ацетонитрил-вода. В данном случае происходит окисление эфира с образованием побочного продукта (дисульфида 40%).

Поэтому для получения 6-тиогексановой кислоты целесообразнее использовать 6-иодгексановую кислоту, действуя на нее натрия гидросульфидом (схема 3).

Таким образом, по данным  $^1\text{H}$ -ЯМР-спектра в таких условиях образование побочного продукта – тиоэфира уменьшается (до 5%).

## Список литературы

1. M.S. Ardestani, Novel and facile methods for the synthesis of DTPA-mono-amide: a new completely revised strategy in radiopharmaceutical chemistry // *J Radioanal Nucl Chem.*, 2010. – Vol.283. – P.447–455.
2. W. Kieviet, Technetium Radiopharmaceuticals: Chemical Characterization and Tissue Distribution of Tc-Glucoheptonate Using Tc-99m and Carrier Tc-99 // *J Nucl Med.*, 1981. – Vol.22. – P.703–709.
3. Пат. 2404812 РФ, МПК8:С07С55/00 Способ получения  $\omega$ -иодалифатических карбоновых кислот и их эфиров / Юсубов М.С., Жданкин В.В., Ларькина М.С., Дрыгунова Л.А. – № 2012136163/04. – заявл. 21.08.2012. – опубл. 27.09.2013. – Бюл. №27.

## ПОЛУЧЕНИЕ N-КАРБАМОИЛ-N'-БЕНЗГИДРИЛАМИНОКИСЛОТ

Е.А. Поспелова, В.Ю. Куксенюк

Научный руководитель – к.х.н., доцент В.В. Штрыкова

Национальный исследовательский Томский политехнический университет  
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, e.a.pospelova@mail.ru

Известно, что бензгидрилмочевины (БГМ) обладают выраженной противосудорожной активностью [1]. Наибольшую активность в ряду БГМ проявляет м-хлорБГМ (оригинальный препарат галодиф).

Одним из направлений по созданию новых лекарственных препаратов является создание структур, содержащих в своём составе фрагменты уже известных лекарственных средств. Наиболее интересными производными БГМ могут быть N-карбамоил-N'-бензгидриламинокислоты, содержащие в структуре остатки природных

$\alpha$ -аминокислот. Аминокислоты, как известно, обладают различной биологической активностью, адаптированы к человеческому организму и, кроме того, являются оптически активными соединениями. Поэтому включение их в структуру препарата может усилить его терапевтический эффект.

Нами была разработана схема синтеза N'-алкилированных производных N-карбамоиламинокислот (1-6), заключающаяся в получении соединений (1-6) реакцией взаимодействия соответствующих аминокислот с  $\text{NaNCO}$  и их

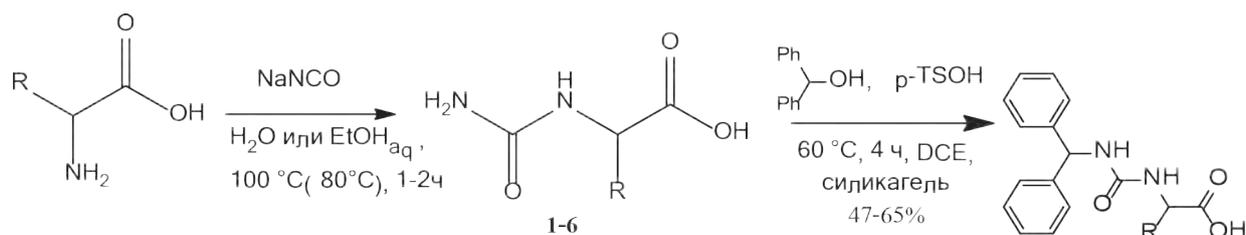


Схема 1.

последующим алкилированием бензгидролом в среде пара-толуолсульфокислоты и силикагеля, в качестве водоотнимающего агента. (схема 1).

Получение карбамоиламинокислот 1-3 происходило по известной методике [2], для получения соединений 4-6, обладающих высокой растворимостью в воде, была проведена замена растворителя на этанол (таблица 1).

Контроль за ходом реакции проводился методом ВЭЖХ. Структура полученных N-карбамоил-N'-бензгидриламинокислот была доказана методом ЯМР <sup>1</sup>H спектроскопии.

Таким образом, разработанным нами методом были впервые получены N-карбамо-

Таблица 1. Получение N-карбамоиламинокислот

Продукт	R	Растворитель	Время, ч.	Выход, %
1	H	H <sub>2</sub> O	1	94
2	CH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>		1	87
3	CH <sub>2</sub> SH		1	67
4	CH <sub>3</sub>	EtOH <sub>aq</sub>	2	80
5	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> COOH		2	73
6	CH <sub>2</sub> -(p-OH-Ph)		2	84

ил-N'-бензгидриламинокислоты. Найденный способ позволит получить N-карбамоил-производные противосудорожного препарата галодиф.

Работа выполнена при финансовой поддержке Гос. задания «Наука», проект № 2387.

### Список литературы

1. Шушпанова Т.В., Новожеева Т.П., Семке В.Я. // Сборник Человек и лекарство, 2011.– 363с.
2. A.N. Kravchenko, E.Yu. Maksareva, P.A.

Belyakov // Russian Chemical Bulletin, International Edition, 2003.– Vol.52.– №1.– P.192–197.

## СИНТЕЗ ИОДПИРИДИНОВ ИЗ ПИРИДИЛТРИФЛАТОВ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ЙОДИСТОВОДОРОДНОЙ КИСЛОТЫ

М.И. Потапова, А.Н. Санжиев, А.Ж. Касанова  
 Научный руководитель – д.х.н., профессор Е.А. Краснокутская

Национальный исследовательский Томский политехнический университет  
 634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, marinapotapova1994@mail.ru

Иодпиридины всегда привлекали к себе значительный интерес. Они являются важными строительными блоками и структурными фрагментами для синтеза биологически активных веществ, мономеров для современных полимерных материалов, лигандов для металлокомплексного катализа.

Однако методы синтеза иодпиридинов весьма ограничены и представляют собой диазотирование аминопиридинов [1–2], нуклеофильное замещение хлорпиридинов [3], а также получа-

емых in situ пиридилтрифлатов [4]. Данные методы, как правило, не обеспечивают хороших выходов целевых иодпиридинов.

На кафедре Биотехнологии и органической химии Национального исследовательского Томского политехнического университета был разработан удобный метод получения широкого

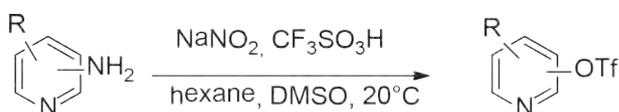


Схема 1.

ряда пиридилтрифлатов (пиридил трифторметансульфонатов) [5] (схема 1).

Известно, что трифлатная группа – хорошо уходящая группа. Таким образом, целью нашей работы является замещение трифторметансульфонатной группы в пиридилтрифлатах на иодид анион под действием иодистоводородной кислоты в ацетонитриле (схема 2).

На примере аминопиридинов (1a-c) показано, что последовательное проведение диазотирования и иодирования (без промежуточного

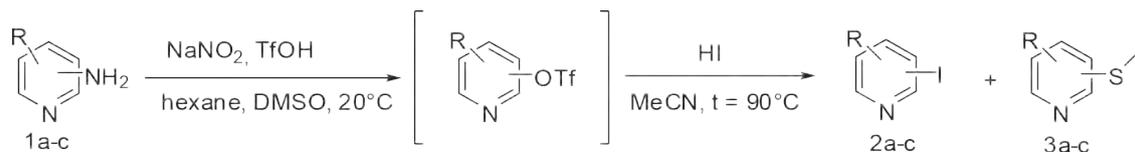


Схема 3.

выделения трифлата) приводит к образованию побочных продуктов тиометилирования (3a-c) (схема 3).

Таким образом, было показано, что заме-

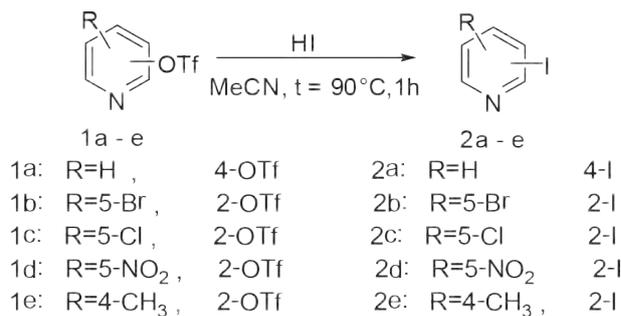


Схема 2.

щенные иодпиридины могут быть легко получены из соответствующих пиридилтрифлатов под действием иодистоводородной кислоты в ацетонитриле.

### Список литературы

1. Третьяков А.Н. // *Материалы XIV молодежной конференции по органической химии, 2011.*
2. Tretjakov A.N., Krasnokutskaya E.A., Lesina Y.A., Ogorodnikov V.D. // *Fundamental research, 2013.* – №8.
3. Bissemer A.C., Banwell M.G. // *J. Org. Chem., 2009.* – Vol. 74. – №13.
4. Maloney K.M., Nwakupada E., Kuethe J.T., Yin J. // *J. Org. Chem., 2009.* – 74. – 5111–5114.
5. Krasnokutskaya E.A., Beysembay P, Kassanova Ass. Zh. // *Synthesis, 2015.*

## СИНТЕЗ НОВЫХ АЗА-ГЕТЕРОЦИКЛОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИФТОРИРОВАННЫХ 1,2-ДИАМИНАРЕНОВ

Д.О. Прима

Научные руководители – д.х.н. А.В. Зибарев; к.б.н. Е.В. Воронцова

Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова СО РАН  
630090, Россия, г. Новосибирск, пр. Лаверентьева 9

Институт молекулярной биологии и биофизики СО РАН  
630117, Россия, г. Новосибирск, ул. Тимакова 2/12, prima.darya@gmail.com

Фторорганические, в том числе аза-гетероциклические, соединения вызывают повышенный интерес в качестве реальных или потенциальных лекарственных средств, обусловленный тем, что замещение атомов Н атомами F, как правило, уменьшает фармакокинетическую токсичность веществ и, во многих случаях, усиливает их полезное биологическое действие [1, 2]. Перспективно и присутствие атомов разных галогенов, например, F и Cl, в одной молекуле [3]. Селективное введение атомов F в молекулы

органических соединений является, однако, серьезной проблемой [4]. В НИОХ СО РАН предложен и успешно реализуется альтернативный подход, основанный на селективном нуклеофильном замещении атомов F в легко доступных полифторированных производных (см., например, [5]), позволяющий, наряду с избавлением от «избытка» атомов F, вводить в состав молекул дополнительные фармакофорные группы.

В настоящей работе на основе полигалогенированных (F, Cl) 1,2-диаминобензолов син-

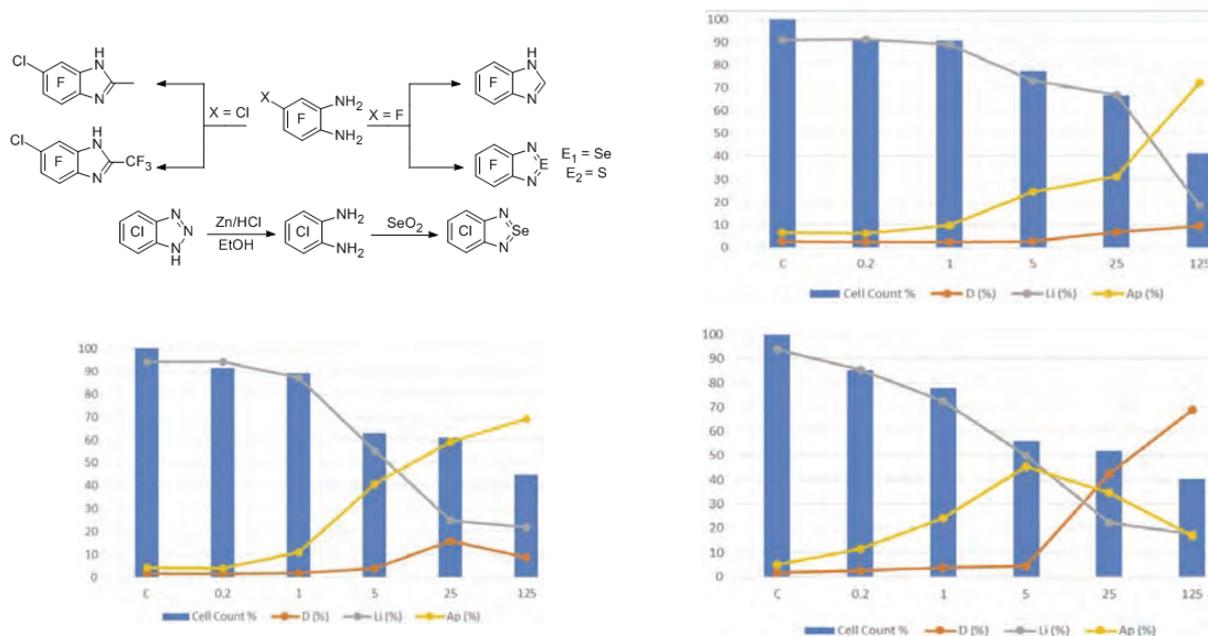


Схема 1.

тезированы новые 1,3-бензодиазолы, 1,2,3-бензотриазолы и 2,1,3-бензотиа/селенадиазолы (некоторые примеры приведены на схеме 1) и изучена их противораковая активность, в том числе в сравнении с ранее полученными 1,4-бензодиазинами (хиноксалинами) [5]. Обнаружено, что синтезированные вещества в низких концентрациях (0,20–25 мМ) индуцируют апоптоз раковых клеток человека HepG2 (рак печени), Hep2 (рак гортани) и U937 (лейкоз) как в пер-

вые, так и во вторые сутки эксперимента (некоторые примеры, относящиеся к 1,3-бензодиазолам, приведены на рисунке).

Примечательно, что высокой противораковой активностью обладают и исходные полигалогенированные 1,2-диаминобензолы.

Апоптоз клеток Hep2 под действием 3,4,5,6-тетрафтор-1,3-бензодиазола (вверху слева), его 2-метил-6-хлор- (вверху справа) и 2-трифтометил-6-хлор- (внизу) производных.

### Список литературы

1. Prakash Reddy V. // *Organofluorine Compounds in Biology and Medicine*. Elsevier, 2015.
2. Wang J., Sanchez-Rosello M., Acena J.L., Del Pozo C., Sorochinsky A.E., Fustero S., Soloshonok, V.A., Liu H. // *Chem. Rev.*, 2014.– 114.– 2432–2500.
3. Ford M.C., Ho P.S. // *J. Med. Chem.*, 2016.– DOI: 10.1021/acs.jmedchem5b00997.
4. Liang T., Neumann N.C., Ritter T. // *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2013.– 52.– 32.– 8214–8264.
5. Mikhailovskaya T.F., Makarov A.G., Selikhova N.Yu., Makarov A.Yu., Pritchina E.A., Bagryanskaya I.Yu., Vorontsova E.V., Ivanov I.D., Tikhova V.D., Gritsan N.P., Slizhov Yu.G., Zibarev A.V. // *J. Fluor. Chem.*, 2016.– 183.– 44–58.

## СИНТЕЗ НЕСИМЕРТИЧНЫХ ДИФЕНИЛАЦЕТИЛЕНОВ И ИСПОЛЬЗОВАНИИ ИХ В КЛИК-РЕАКЦИИ

К. Пудпади, М.А. Морозова

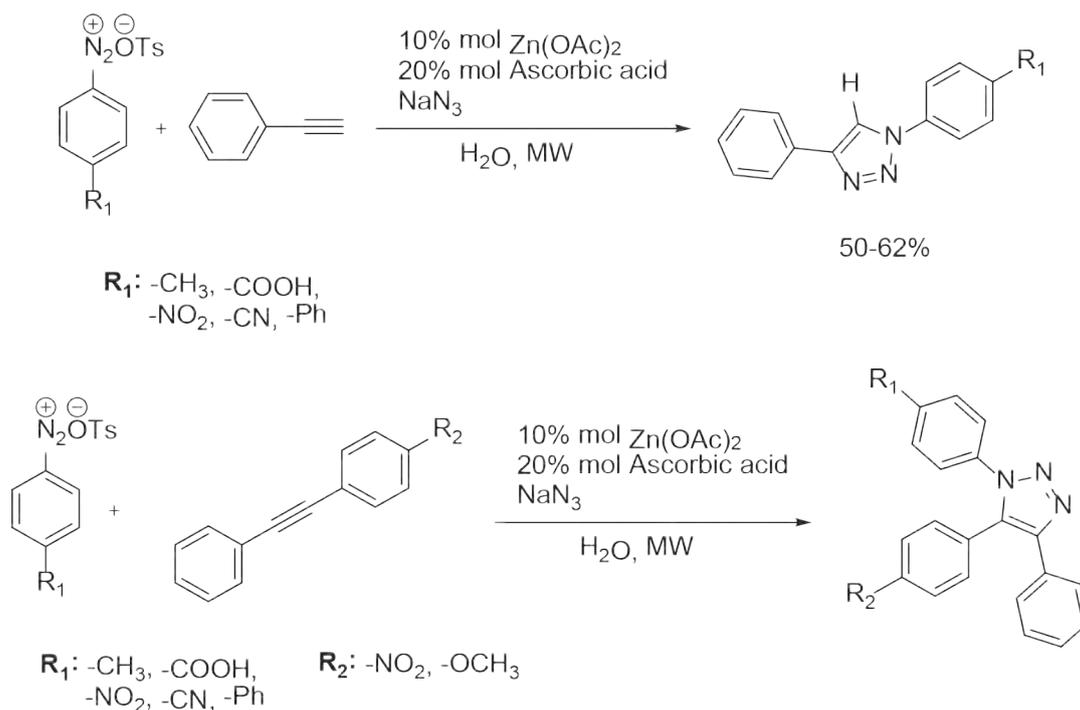
Научный руководитель – к.х.н, инженер-исследователь М.Е. Трусова

Национальный исследовательский Томский политехнический университет  
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, kittiya-aor@hotmail.com

1,4-замещенные-1,2,3-триазолы применяются во многих областях, например в фармацевтике [1] в качестве лекарственных препаратов, орга-

нической химии [2], материаловедении [3, 4], агрохимии [2] и т.д.

Существующие методы синтеза 1,4-заме-



**Схема 1.** 1,3-дипольная циклизация ароматических азидов с бифункциональными ацетиленами

щенные-1,2,3-триазолов предполагают использования Cu-катализаторов (на пример,  $\text{Cu}(\text{OAc})$ ,  $\text{CuSO}_4$ , наноматериалы и цеолиты содержащие в своей структуре медь) в среде органических или водно-органических растворителей (DMSO, DMF, THF [5–7]). Данные методы эффективны, однако имеется одно очень серьезное ограничение, а именно наличие «кислого» протона в структуре ацетилена. Кроме того, использование Cu-катализаторов влечет за собой необходимость отделения продукта реакции от катализаторов.

Нами разработан универсальный метод синтеза 1,4-замещенных-1,2,3-триазолов основанный на использовании  $\text{Zn}(\text{OAc})_2$  в воде. На примере фенилацетилена показано, что метод

имеет общий характер и во взаимодействия могут вступать различные ареназидоний тозилаты, содержащие как донорные, так и акцепторные заместители. Процесс протекает через промежуточное образование ароматических азидов. Кроме того, нами определено, что добавки аскорбиновой кислоты и СВЧ-облучение ускоряют процесс и время реакции составляет 2–3 часа.

Нами впервые показано, что в присутствии  $\text{Zn}(\text{OAc})_2$  позволяет провести сочетание и с бифункциональными ацетиленами (схема 1). В результате образуются соответствующие 1,4-замещенных-1,2,3-триазолы с высокими выходами

В результате мы разработали мягкий эффективный метод позволяющий синтезировать широкий ряд триазолов.

### Список литературы

1. Wang G.S., Mocharla V.P., Lin R.J., Phelps M.E., Kolb H.C., Tseng H.R. // *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2006. – №45. – 5276–5281.
2. Kumar D., Reddy V.B. // *Synthesis*, 2010. – №10. – 1687–1691.
3. Lutz J.F. // *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2007. – №46. – 1018–1025.
4. Zarei A. // *Tetrahedron Letters*, 2012. – №53. – 5176–5179.
5. Chen Y., Zhuo Z.J., Cui D.M., Zhang C. // *Journal of Organometallic Chemistry*, 2014. – №749. – 215–218.
6. Chassainget S., Sani Souna Sido A., Alix A., Kumarraja M., Pale P., Sommer J. // *Chem. Eur. J.*, 2008. – №14. – 6713–6721.
7. Tao C., Cui X., Li J., Liu A., Liu L., Guo Q. // *Tetrahedron Letters*, 2007. – №48. – 3525–3529.

## ВЛИЯНИЕ ОМИЧЕСКОГО НАГРЕВА НА ИНТЕНСИВНОСТЬ ЭКСТРАКЦИИ САХАРОЗЫ ИЗ ЯГОДНОГО СЫРЬЯ

К.А. Рассанова

Научный руководитель – к.т.н., доцент Н.В. Тихонов

Национальный исследовательский Томский политехнический университет  
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30

Под воздействием нестабильных политических взаимоотношений в России активно рассматривается вопрос по импортозамещению большинства продуктов сельского хозяйства. А как следствие и их переработки.

Наиболее распространённым у нас методом концентрирования растительного сырья является выпаривание. На западе достаточно развито выпаривание под воздействием электрического тока – омический нагрев. Имеет смысл развивать данный метод в отечественной практике.

Омический нагрев является одним из наиболее перспективных методов концентрирования. Он представляет собой способ обработки растительного сырья, в котором переменный электрический ток пропускают через образец вещества. Что приводит к равномерному нагреванию непосредственно самого вещества, а не частей аппарата.

За основу данных исследований было взято утверждение, что большая часть растительного

сырья содержит ионные компоненты, такие как соли и кислоты, что позволяет проводить электрический ток. Таким образом нагрев материалов происходит исключительно быстрыми темпами, без использования нагревающей среды или поверхности.

Для эксперимента использовались размороженные ягоды черной смородины, добавленные в чистую питьевую воду в соотношении 1 к 5 по объему. Ключевой задачей эксперимента являлось определить влияние омического нагрева на процесс экстракции сухих веществ (в частности сахарозы) из ягодного сырья. Для сравнения использовался процесс поверхностного нагрева ягодного сырья в воде (выпаривание).

Исходные параметры процессов представлены в таблице 1.

Был сделан пробоотбор растворов с определенным шагом по содержанию воды. Полученные пробы исследованы на рефрактометре AR12 для определения содержания сахарозы. Резуль-

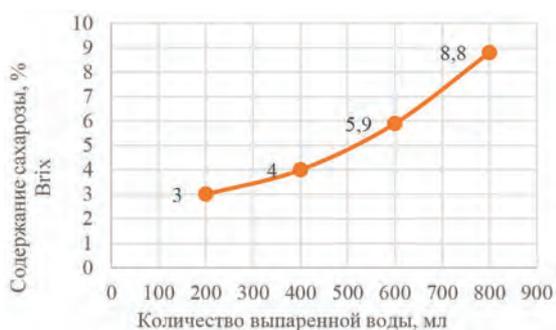


Рис. 1. Содержание сахарозы от объема выпаренной воды при выпаривании



Рис. 2. Содержание сахарозы от объема выпаренной воды при омическом нагреве

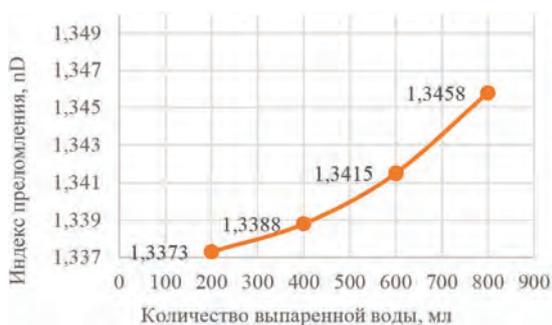


Рис. 3. Показатель преломления от объема выпаренной воды при выпаривании



Рис. 4. Показатель преломления от объема выпаренной воды при выпаривании

таты приведены на рис. 1–4.

Процесс выпаривания дал видимые результаты начала экстракции уже через 20 мин. процесса (легкое окрашивание воды). Через 40 минут температура стабилизировалась на уровне 97 °С и не менялась на протяжении всего эксперимента. Омический нагрев протекал практически без видимых эффектов 90 минут, низкая сила тока обусловлена, по-видимому, низкой проводимостью кожуры целых ягод. После чего процесс резко ускорился, возросла сила тока до 2,8 А и начался бурный процесс кипения. Вероятно, это вызвано электродинамическим накопительным воздействием тока на клетки ягод, в результате чего произо-

**Таблица 1.** Исходные параметры процессов

Выпаривание		Омический нагрев	
Параметр	Значение	Параметр	Значение
Температура воды, °С	20	Температура воды, °С	20
Объем воды, мл	1000	Объем воды, мл	1000
Объем сырья, мл	200	Объем сырья, мл	200
Мощность тэна, Вт	500	Сила тока, А	0,3
		Напряжение, В	100

шел внезапный разрыв клеток и тканей ягод при нагреве и расширении межклеточной жидкости.

В целом оба процесса выпаривания воды дают соизмеримые показатели экстракции сахарозы, однако омический нагрев извлекает на 2–3% больше при прочих равных условиях.

## СИНТЕЗ НИТРОЗОКОМПЛЕКСОВ РУТЕНИЯ В СРЕДЕ ДИМЕТИЛФОРМАМИДА

Е.Д. Речицкая, М.А. Ильин

Научный руководитель – к.х.н., научный сотрудник А.Н. Махиня

Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН  
630090, Россия, г. Новосибирск, пр. Ак. Лаврентьева 3

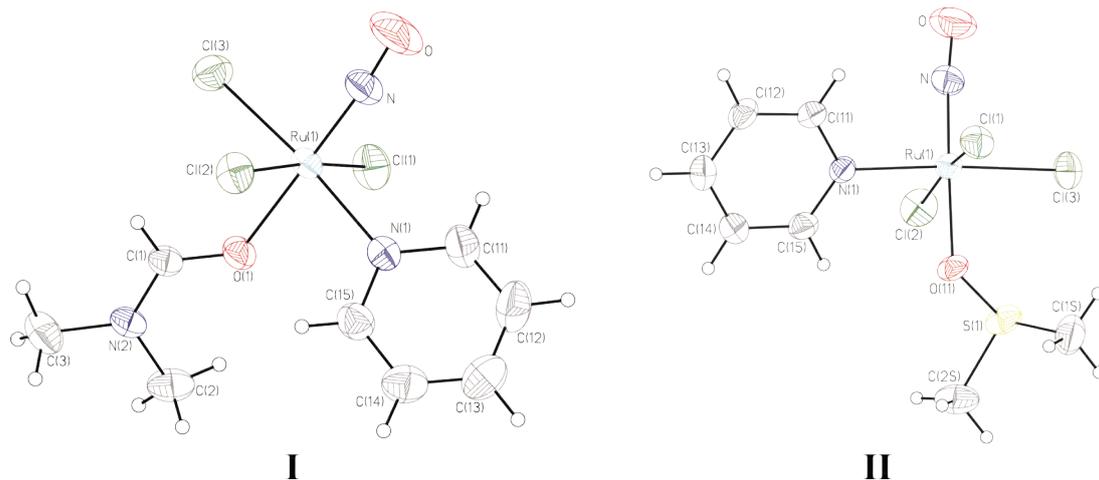
Новосибирский государственный университет  
630090, Россия, г. Новосибирск, ул. Пирогова 2, sas.fen@mail.ru

В 1992 г. журнал Science назвал оксид азота (II) молекулой года, что было вызвано открытием чрезвычайной важности этой молекулы для таких биологических процессов, как передача нервных импульсов, регуляция кровяного давления, поддержание иммунитета [1]. Ранее известный как вредный компонент, загрязняющий атмосферу, в малых количествах оксид азота (II) оказался незаменимым биохимическим медиатором.

Изменение локальных концентраций NO в теле человека может быть лечебным, такое вмешательство осуществимо с помощью специальных молекул-переносчиков и молекул-захватчиков. Комплексные соединения Ru(II) и Ru(III) с NO являются хорошими кандидатами на эту роль. Показана их способность снижать кровяное давление, активность против лейшманиоза, трипаносомоза, рака различных видов, некоторые такие препараты уже проходят клинические испытания [2]. Их эффективность, токсичность и растворимость могут изменяться в зависимости от лигандов (кроме NO), которые связываются с атомом рутения [3].

При нагревании *гран*-[Ru(NO)Pu<sub>2</sub>Cl<sub>3</sub>] с диметилформамидом происходит замещение одной молекулы пиридина и, вероятно, изомеризация комплекса, в результате которой образуется неизвестное ранее соединение I, содержащее координированную молекулу диметилформамида. Соединение I обладает высокой устойчивостью к нагреванию и действию кислот, вследствие чего вызывает интерес для дальнейшего изучения соединений такого типа, т.к. прочность образующейся связи с ДМФА возможно позволит функционализировать поверхности, содержащие амидные группы нитрозокомплексами рутения.

Мы предположили, что подобные соединения могут образовываться с другими кислородсодержащими лигандами, такими как ДМСО. В ходе работы были проведены два параллельных эксперимента, в одном из которых *гран*-[Ru(NO)Pu<sub>2</sub>Cl<sub>3</sub>] нагревали в ДМСО, в другом – в растворе ДМСО с добавлением ДМФА (в пропорции 9:1). Методами РФА, <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C ЯМР- и ИК-спектроскопии было установлено что, в первом случае замещения лигандов не происходит, во



втором случае образуется соединение II, содержащее координированную молекулу ДМСО.

В результате работы были разработаны методики синтеза *ос*-[Ru(NO)Py(DMF)Cl<sub>3</sub>] (I) и *ос*-

[Ru(NO)Py(DMSO)Cl<sub>3</sub>] (II) с выходами ~70%. Строение соединений было установлено методом рентгеноструктурного анализа.

### Список литературы

1. Cech T.R., Bennett D., Jasny B., Kelner K.L., Miller L.J. // *Science*, 1992.– Vol.258.– P.1861.
2. Hartinger C.G., Jakupec M.A., Zorbas-Seifried S., Groessl M., Egger A., Berger W., Zorbas H., Dyson P.J., Keppler B.K. // *Chemistry & Biodiversity*, 2008.– Vol.5.– P.2140–2155.
3. Tfouni E., Truzzi D.R., Tavares A., Gomes A.J., Figueiredo L.E., Franco D.W. // *Nitric Oxide*, 2012.– Vol.26.– P.38–53.

## СИНТЕЗ ЧАСТИЧНО АЦЕТИЛИРОВАННЫХ ГЛИКОЗИДОВ

Д.А. Романова

Научный руководитель – к.х.н, старший преподаватель Е.В. Степанова

Национальный исследовательский Томский политехнический университет  
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, тел. (3822)-444-555, da.romanova.93@gmail.com

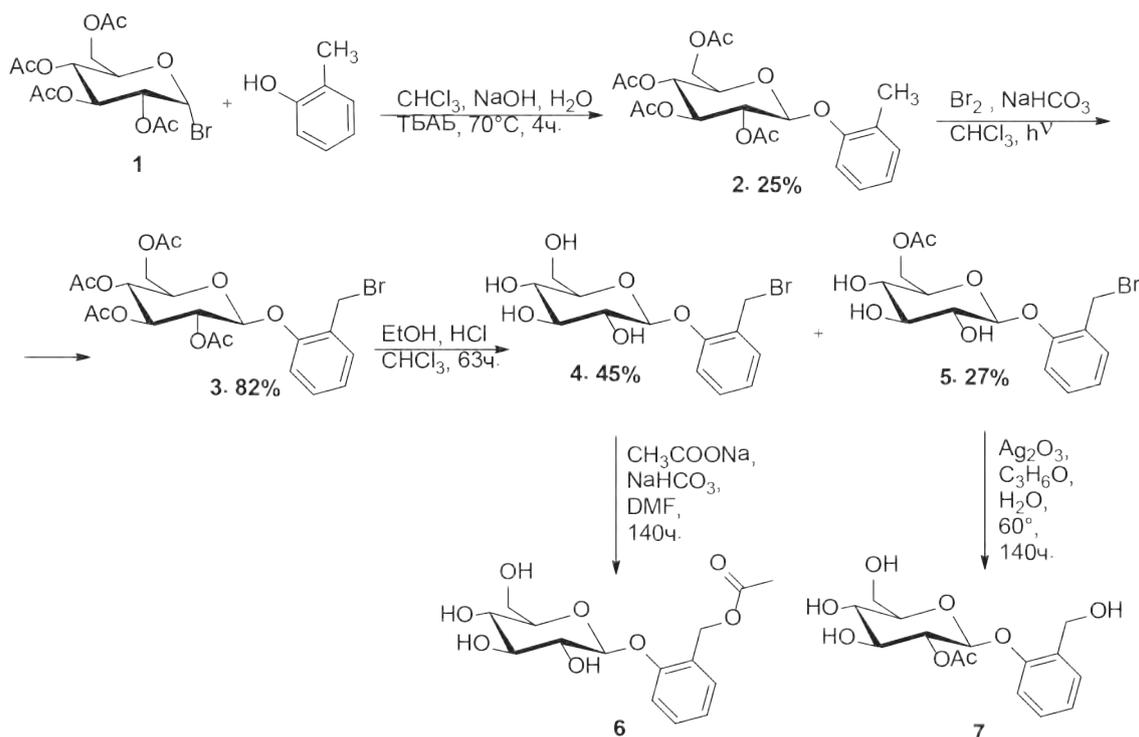
Фенолгликозиды широко распространены в растительном мире и обладают большим спектром биологической активности. Большим спектром полезных веществ обладает осина обыкновенная, на ее основе изготавливаются масса средств, которые обладают противовоспалительными, жаропонижающими и мочегонными качествами.

Наиболее распространенным среди фенолгликозидов является салицин. Он содержится в растениях семейства Ивовые и обладает широким спектром биологической активности. Благодаря своим антиоксидантным и противовоспалительным свойствам находит широкое применение в медицине: используется как индивидуальный препарат, так и в виде экстрактов [1].

Как известно, введение галогенов в препараты может значительно увеличивать и

изменять биологическую активность [2]. Поэтому целью нашей работы является получение бромтиленовых производных фенолгликозидов с последующим замещением брома на другие функциональные группы. Это становится возможным с применением селективной системы для снятия ацетильных групп [3]. Конечным результатом было замещение брома на ацетильную группу в гликозиде без ацетильных групп 4 и на гидроксильную группу в моноацетате 5.

Стадии получения соединений 6 и 7 начинаются с получения ацетобромглюкозы 1, после чего провели гликозилирование *о*-крезола с использованием КФП (тетрабутил аммоний бисульфат) в двухфазной системе. Затем полученный гликозид 2 бромировали радикально на свету, с получением монобромпроизводного 3. Далее проводили удаление ацетильных групп, при этом, посредством колоночной хромато-



графии, было выделено два продукта: гликозид без ацетильных групп 4 и гликозид с одной ацетильной группой во втором положении 5. Далее проводили реакции замещения брома на другие функциональные группы. В первом слу-

чае провели реакцию с гликозидом 4 в ДМФА с ацетатом натрия, тем самым заменили бром на ацетильную группу. Во втором случае провели замещение брома в моноацетате 5 на гидроксигруппу.

### Список литературы

1. Lee, H.S., et al. *Bull Kor Chem Soc*, 2012.– 33(9).– 3004.
2. Галкина И.В. *Основы химии биологически активных веществ. Учеб. Пособие / Казань*, 2009.– 151с.
3. Stepanova, E.V., et al. *Carbohydr. Res.*, 2014.– 388.– 105.

## ИЗУЧЕНИЕ РЕАКЦИЙ НЕКОТОРЫХ 4-АМИНО-1,2-НАФТОХИНОНОВ С НИТРОЗИЛСЕРНОЙ КИСЛОТОЙ И ГИДРОКСИЛАМИНОМ

Т.А. Руковец, Д.С. Талдыкина

Научные руководители – д.х.н., профессор Л.М. Горностаев; к.х.н., доцент Е.В. Арнольд

Красноярский государственный педагогический университет им. В.П. Астафьева  
660049, Россия, Красноярск, ул. Ады Лебедевой 89, tatyana\_xim@mail.ru

Азотсодержащие производные 1,2 – и 1,4-нафтохинонов перспективны для практического использования; в последнее время они исследуются в связи с различными видами биологической активности [1]. Известно также, что хиноидные соединения, содержащие в своей структуре феназиновые фрагменты, обладают биологической активностью. Так, недавно обнаружено, что производные бензо[а]фена-

зин-5,6-диона, в частности, диимины, могут использоваться как лиганды, образующие родиевые и рутениевые комплексы и обладающие избирательной противораковой активностью [2]. В связи с этим целью нашей работы является изучение возможностей гетероциклизации на основе 4-ариламино-1,2-нафтохинонов. Данные соединения синтезированы нами по известной методике [3] путем нуклеофильного замещения

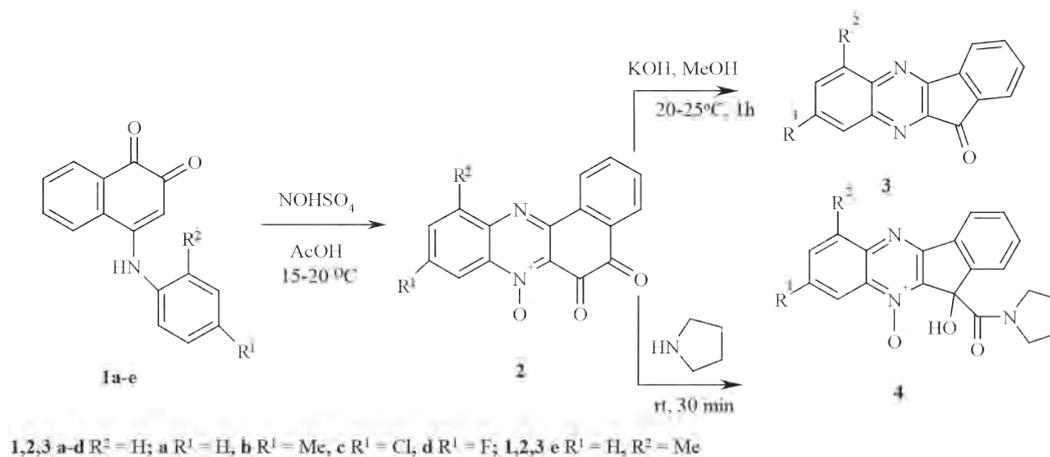


Схема 1.

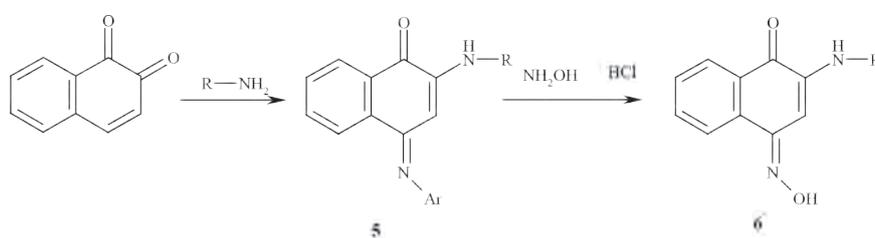


Схема 2.

атома водорода в 1,2-нафтохиноне. Найдено, что 4-ариламино-1,2-нафтохиноны (1a-e) при обработке нитрозилсерной кислотой в среде уксусной кислоты превращаются в новые вещества, которым на основании спектральных данных была приписана структура 7-оксидов бензо[а]феназин-5,6-дионов (2) (схема 1).

Установлено, что азиноксиды (2) легко и по-разному реагируют с пирролидином и спиртовым раствором щелочи, образуя продукты (3,4), также перспективные на предмет испытания их биологической активности.

В связи с появлением новых данных об ан-

тираковой активности оксимов полициклических хинонов [4] нами изучены особенности оксимирования диаминафтохинонов. На основе 1,2-нафтохинона, а также 6-бром-1,2-нафтохинона (бонафтона) и первичных алифатических и ароматических аминов нами синтезированы аминопроизводные (5), которые оксимируются избирательно в положение 4 (схема 2).

Установлено, что вещества (6) существуют именно в 1,4-хиноноксимной форме и обладают ярко выраженной противоопухолевой активностью.

### Список литературы

1. Zhuo S.-T., Li C.-Y., Hu M.-H., Chen S.-B., Yao P.-F., Huang S.-L., Ou T.-M., Tan J. H., An L.-K., Li D., Gu L.-Q., Huang Z.-S. // *Org. Biomol. Chem.*, 2013.– Vol.11.– P.3989.
2. Komor A.C., Schneider C.J., Weidmann A.G., Barton J.K. // *J.Am. Chem. Soc.*, 2012.– Vol.134.– P.19223.
3. Harmon R.E., Phipps L.M., Howell J.A., Gupta S.K. // *Tetrahedron*, 1969.– Vol.25.– P.5807.
4. Tseng C.-H., Chen Y.-L., Yang S.-H., Peng S.-I., Cheng C.-M., Han C.-H., Lin S.-R., Tzeng C.-C. // *M. Bioorg. Med. Chem.*, 2010.– Vol.18.– P.5172.

# СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ АРИЛИОДИНИЕВЫХ СОЛЕЙ В ПРИСУТСТВИИ НАНО-РАЗМЕРНЫХ ЧАСТИЦ МЕДИ

В.В. Садовский

Научный руководитель – к.х.н., доцент Р.Я. Юсубова

Национальный исследовательский Томский политехнический университет  
634050, Россия, Томск, пр. Ленина 30, vvs8@tpu.ru

Иодониевые соли, являются представителями соединений поливалентного иода, используемыми в качестве строительных блоков в органическом синтезе [1, 2]. Иодониевые соли отличаются высокой стабильностью, низкой токсичностью и безопасностью, что делает их более привлекательными по сравнению с солями диазония.

Целью данных исследований является синтез диарилиодоний тозилатов и трифлатов и

исследование их реакционной способности в реакциях восстановительного элиминирования в присутствии азиды натрия и наноразмерных частиц меди.

В работе были синтезированы соединения 1 и 2 действием диацетоксиидобензола с соответствующими ароматическими субстратами в присутствии серной кислоты и трифторметансульфокислоты при комнатной температуре.

В дальнейшем была исследована реакцион-

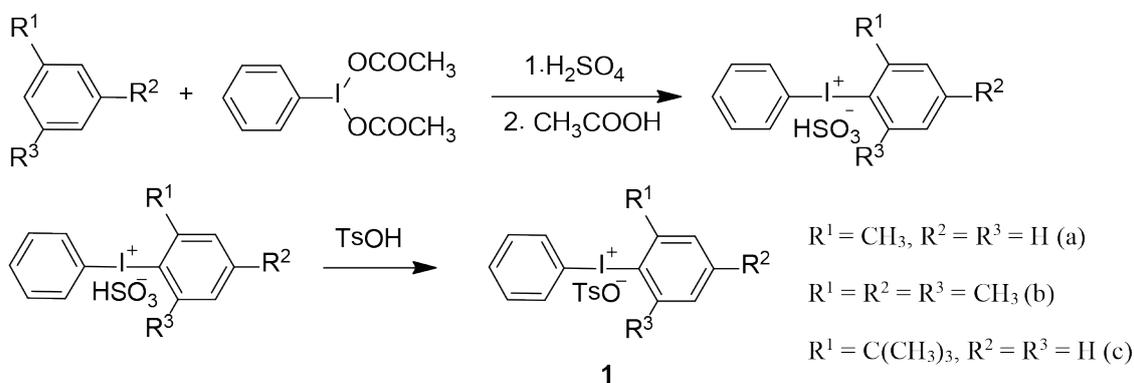


Схема 1. Синтез диарилиодоний тозилатов 1

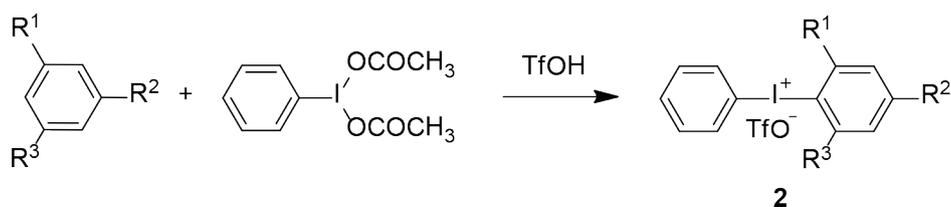


Схема 2. Синтез диарилиодоний трифлатов 2

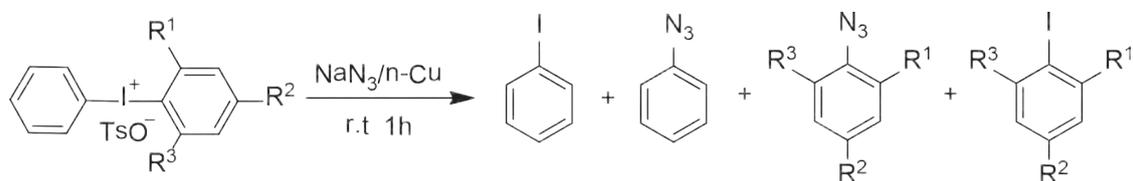


Схема 3. Реакция азиды натрия с диарилиодоний тозилатами 1

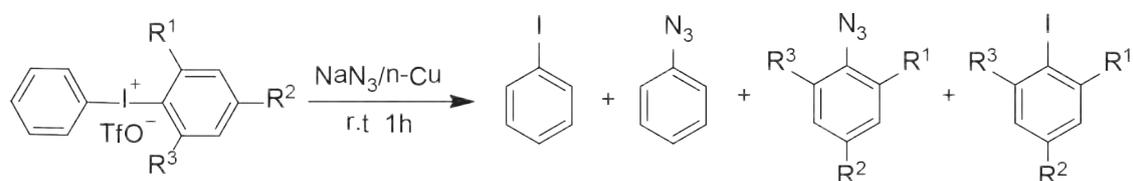


Схема 4. Реакция азиды натрия с диарилиодоний трифлатами 2

ная способность полученных иодониевых солей в реакции восстановительного элиминирования действием азидов натрия в присутствии наноразмерных частиц меди. Было показано, что диарилиодониевые соли 1 и 2 претерпевают реакцию ароматического нуклеофильного замещения при комнатной температуре, приводящих к образованию ароматических азидов. Следует отметить, что азид натрия инертен к иодониевым солям 1 и

2 в присутствии  $\text{CuCl}_2$ . Анализ полученных продуктов был проведен с использованием метода ГХ-МС и  $^1\text{H}$  ЯМР спектроскопии.

Таким образом, впервые показано использование наноразмерных частиц меди в реакции восстановительного элиминирования диарилиодоний тозилатов и трифлатов в присутствии азидов натрия.

### Список литературы

1. Yusubov M.S.; Maskaev A.V.; Zhdankin V.V. // *Iodonium salts in organic synthesis. ARKIVOC*, 2011.– (i).– 370–409.
2. Yusubov M.S.; Svitich D.Y.; Larkina M.S.;

Zhdankin V.V. // *Applications of iodonium salts and iodonium ylides as precursors for nucleophilic fluorination in Positron Emission Tomography. ARKIVOC*, 2013.– (i).– 364–395.

## ТИОМОЧЕВИННЫЕ И ТИОСЕМИКАРБАЗИДНЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ НА ОСНОВЕ АЛКАЛОИДА АНАБАЗИН

Ж.Б. Сатпаева

Научные руководители – д.х.н, профессор О.А. Нуркенов; д.х.н, профессор С.Д. Фазылов

Институт органического синтеза и углекислоты

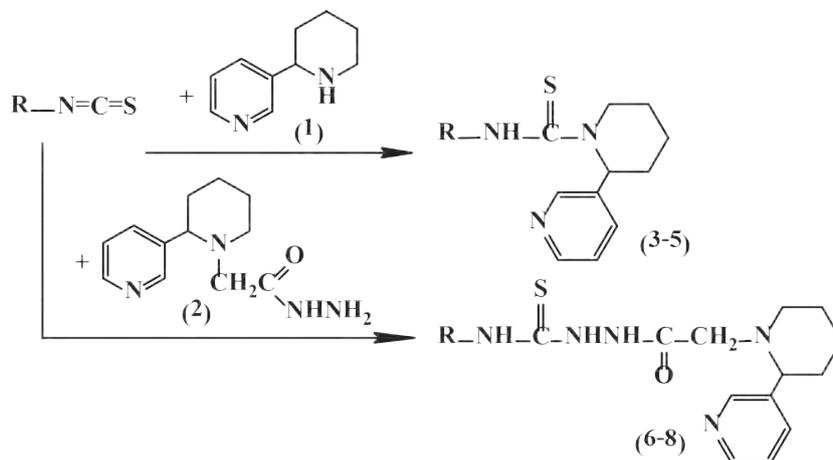
100008, Казахстан, г. Караганда, ул. Алиханова 1, satpaeva\_zh@mail.ru

Тиомочевинные производные обладают рядом ценных и практически полезных свойств, широко применяются не только в органическом синтезе, но и в промышленности, сельском хозяйстве, медицине [1]. А многие тиосемикарбазидные производные, ярким представителем которых является известный противовирусный препарат тиоацетозон (тиосемикарбазон пара-ацетоминобензальдегида) обладают бактериостатической и противовирусной активностью [2].

Ранее [3] нами были проведены исследования по синтезу тиомочевинных производных

на основе некоторых алкалоидов, поскольку было установлено, что наличие серосодержащих фрагментов в структуре природного соединения довольно часто приводит к усилению терапевтической активности и к снижению токсичности соединений. Многие тиосемикарбазидные производные являются интересными синтонами при получении гетероциклических производных [4].

С целью расширения арсенала новых биологически активных веществ на основе алкалоида анабазин и полученного по методике [3] на его основе гидразида N-анабазинилуксусной кис-



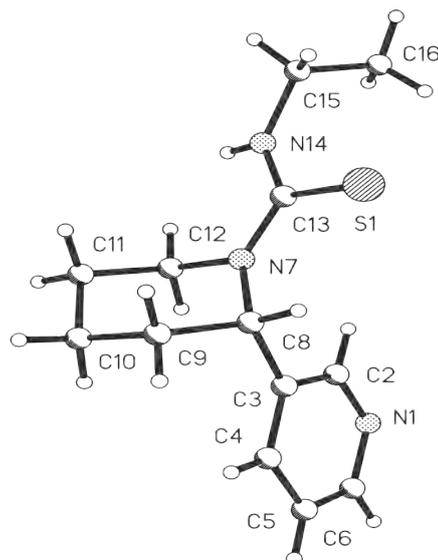
$\text{R} = \text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-$  (3, 6);  $\text{C}_6\text{H}_5-$  (4, 7);  $\text{CH}_3\text{CH}_2-$  (5, 8)

лоты с тио-мочевинным и тиосемикарбазидным фрагментом, нами было осуществлено присоединение в спиртовой среде алкалоида анабазина, и гидразида N-анабазинилуксусной кислоты к аллил-, фенил- и этил-лизоцианату.

Синтезированные соединения представляют собой кристаллические вещества, умеренно растворимые в органических растворителях. Выходы целевых продуктов составляют 57–85%. Строение синтезированных соединений (3-8) доказано методом ИК-, ЯМР <sup>1</sup>H спектроскопии.

Для установления пространственного строения молекулы анабазина этил-тиомочевины (5) было проведено его рентгеноструктурное исследование (рисунок).

Таким образом, нами на основе физиологически активных производных алкалоида анабазин и его гидразидного производного, их нуклеофильным присоединением к изотиоцианатом,



получены весьма перспективные в биологическом плане тиомочевинные и тиосемикарбазидные производные.

### Список литературы

1. Садыков А.С. *Химия алкалоидов Anabasis Arphilla.* – Ташкент, 1950. – 160с.
2. Машковский М.Д. *Лекарства XX века.* – М.: Новая волна, 1998. – 320с.
3. Нуркенов О.А., Фазылов С.Д., Кулаков И.В., Мусина Л.А., *Алкалоид анабазин и его производные.* – К.: Гласир, 2010. – 224с.
4. Нуркенов О.А., Фазылов С.Д., Сампаева Ж.Б., Смакова Л.А. // *ЖОХ.*, 2013. – Т.83. – Вып.9. – С.1581–1582.

## 1,2-АЗОЛЬНЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ ГАЛОИДАРИЛОВ

Е.А. Семенова, А.В. Клецков

Научный руководитель – к.х.н., с.н.с. Е.А. Дикусар

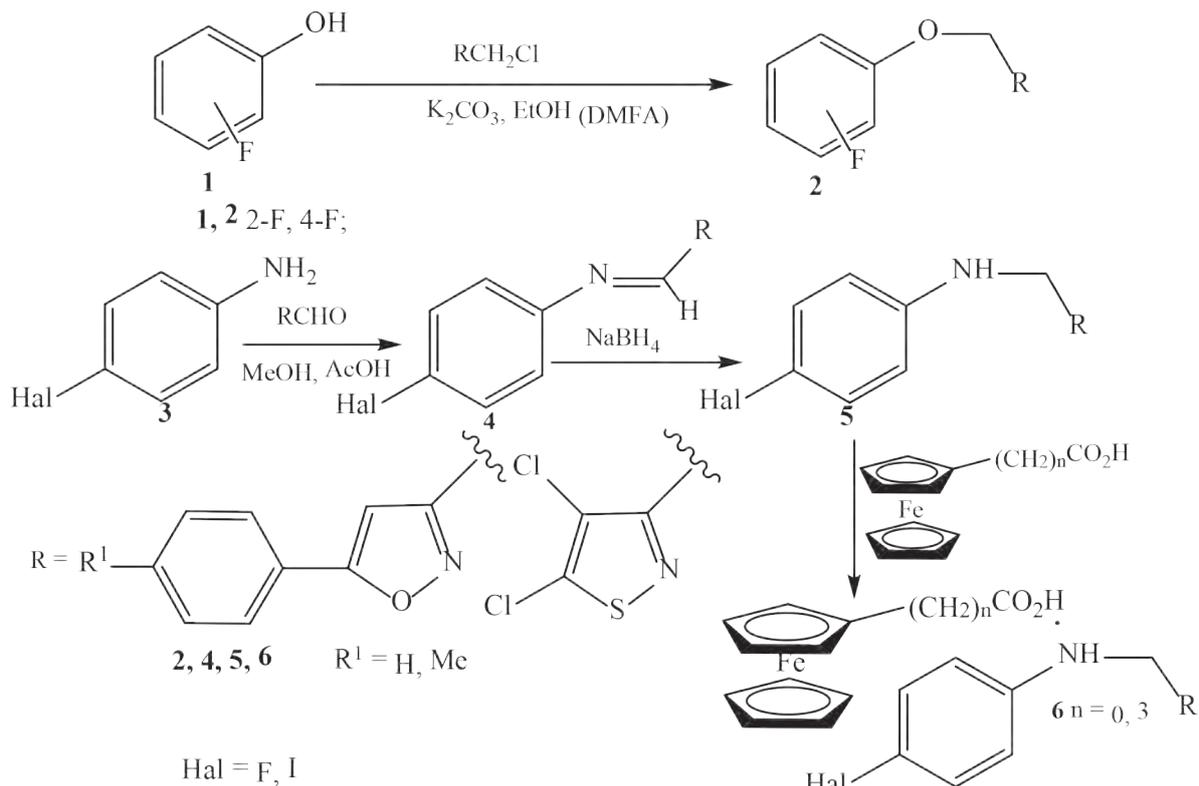
*Институт физико-органической химии Национальной академии наук Беларуси  
220072, Беларусь, г. Минск, ул. Сурганова 13, dikusar@ifoch.bas-net.by*

Доля фтор- и хлорсодержащих пестицидов в общем объеме средств химической защиты растений постоянно растет, что связано с высокой эффективностью их действия. Введение галогидсодержащих заместителей в состав заведомо фармакофорных гетероциклических соединений обычно приводит к усилению их биологической активности [1, 2]. В этой связи представляет интерес синтез фтор- и иодзамещенных производных 1,2-азолов ряда изотиазола и изоксазола 2, 4, 5, поскольку эти соединения активно используются в качестве биоактивных продуктов различного спектра действия. Особое значение имеет способность некоторых изотиазолов усиливать действие пестицидов, что позволяет снизить нормы их расхода и преодолеть резистентность к ним некоторых насекомых-вредителей.

Ранее было установлено, что анилид

4,5-дихлоризотиазол-3-карбоновой кислоты и ее 4-фторфенилфениловый эфир при добавке всего 3–10% – в несколько раз увеличивают действие пиретроидного инсектицида циперметрина в отношении личинок и имаго колорадского жука и блох. Поэтому новые фторсодержащие производные 2, 4, 5 перспективны для их исследования и биотестирования в смесях с инсектицидами пиретроидного, никотиноидного [4] и неоникотиноидного рядов в отношении насекомых-вредителей и переносчиков возбудителей особо опасных инфекций или заболеваний. Галогидсодержащие амины 5 также способны образовывать аммонийные соли с ферроценкарбоновыми кислотами 6, биологическая активность которых должна быть еще выше.

Синтезированные галогидсодержащие ариламины 5 могут служить лигандами, способны-



ми образовывать комплексы с палладием, которые являются эффективными катализаторами высокоселективных реакций кросс-сочетания и найти применение при получении полифункциональных биариллов, арилированных олефинов, ацетиленовых соединений и их гетероцикличе-

ских аналогов [5–7].

Работа выполнена при финансовой поддержке Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований (гранты X15CO-006, X15M-029, проект № X15CO-006) и СО РАН (грант СО РАН №4).

### Список литературы

1. Дикусар Е.А., Поткин В.И., Козлов Н.Г., Петкевич С.К., Ковганко Н.В. // *Хим. природ. соед.*, 2006. – №3. – С.212–215.
2. Дикусар Е.А., Козлов Н.Г., Поткин В.И., Ювченко А.П., Тлегиенов Р.Т. // *Весці НАН Беларусі. Сер. хім. навук*, 2007. – №2. – С.62–64.
3. Дикусар Е.А. // *Журн. общей хим.*, 2005. – Т.75. – Вып.12. – С.2030–2035.
4. Гаджилы Р.А., Дикусар Е.А., Алиев А.Г., Мамедова Г.М., Поткин В.И., Алиева Ш.К. // *Журн. органич. химии*, 2015. – Т.51. – Вып.8. – С.1185–1188.
5. Бумагин Н.А., Клецов А.В., Петкевич С.К., Дикусар Е.А., Поткин В.И. // *Свиридовские чтения: сб. ст. – Минск: БГУ, 2015. – Вып.11. – С.201–209.*
6. Бумагин Н.А., Зеленковский В.М., Клецов А.В., Петкевич С.К., Дикусар Е.А., Поткин В.И. // *Журн. общей хим.*, 2016. – Т.86. – Вып.1. – С.75–88.
7. Бумагин Н.А., Дикусар Е.А., Клецов А.В., Петкевич С.К., Поткин В.И. // *Весці НАН Беларусі. Сер. хім. навук*, 2015. – №4. – С.34–41.

# ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ МОДИФИКАЦИЯ ПОВЕРХНОСТИ ГРАФИТОВЫХ ДИСКОВ АРЕНДИАЗОНИЙ ТОЗИЛАТАМИ ДЛЯ ОКИСЛЕНИЯ ПРОИЗВОДНЫХ БЕНЗИЛОВОГО СПИРТА

П.В. Сидоренко, Н.С. Сургутская

Научный руководитель – к.х.н., инженер-исследователь М.Е. Трусова

Национальный исследовательский Томский политехнический университет  
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, pasha.sidorenko2015@yandex.ru

Как известно, поверхностная модификация материалов веществами, обладающими уже известными свойствами в индивидуальном состоянии, позволяет получать композиты с заданными свойствами для решения конкретных задач. [1]

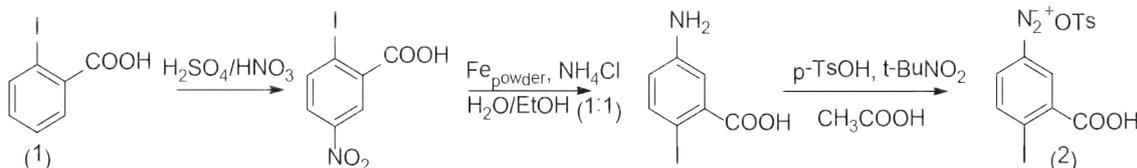
Пришивка органических групп через образование ковалентных связей на поверхности в большинстве случаев проводится с использованием ароматических солей диазония. Данные соли способны вступать в реакции ковалентной модификации материалов на основе графита (наночастицы и нанотрубки), в том числе используется электрохимическая модификация в ароматическими солями диазония. При этом электрохимический метод зачастую имеет ряд преимуществ за счет образования органических полислоев и как следствие увеличения количества активных центров на поверхности материала. Данный метод может быть применен для создания катализаторов на поверхности инертных материалов, которые могут быть использованы как материалы для создания микрореакторов [2].

В данной работе нами представлена возможность проведения электрохимической модификации графитовых дисков *o*-иодбензойной кислотой для создания микрореактора окисли-

ты (1) по схеме.

Процесс электрохимической модификации графитовых дисков с использованием АДТ (2) проводился в воде при комнатной температуре. Для подбора оптимальных условий процесса в качестве электродов использовали графитовые бруски размерами 3×1×0,4 см. В процессе модификации нами варьировались: сила тока, время процесса и концентрация соли диазония в растворе. Оптимальные параметры для функционализации составляли: ток – 25 мА, концентрация соли диазония – 1 ммоль/л, время модификации – 30 мин. После процесса все материалы промывались водой, спиртом и ацетоном. Метод ИК-спектроскопии однозначно доказал наличие на поверхности модификатора (характерные полосы колебания связей NO<sub>2</sub>-группы при 1400 см<sup>-1</sup>, 1250 см<sup>-1</sup> и CH<sub>2</sub>-групп бензольного кольца при 2900 см<sup>-1</sup>).

Из полученного модифицированного графитового материала нами был собран реактор проточного типа, состоящий из двух модифицированных полу дисков и оборудованный каналами ввода и вывода реакционной смеси и полиэтиленовой прокладкой, содержащей канал для прохождения смеси по реактору (схема 1). Подача реакционной смеси осуществлялась при



тельных процессов.

В качестве основной реакции была выбрана реакция окисления спиртов до соответствующих альдегидов или кислот с использованием *o*-иодбензойной кислоты и оксона [3].

Для этого нами была получен 3-карбокси-4-иодбензолдиазоний тозилат (2) из *o*-иодбензойной кисло-

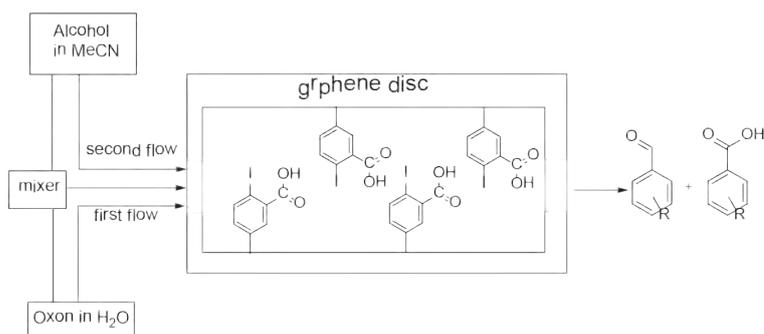


Схема 1. Принципиальная схема проточного реактора

помощи шприцевого насоса

Таким образом, нами разработана схема синтеза 3-карбоки-4-иодбензолдиазоний тозилат (2) используемого для электрохимической модифи-

кации графитового материала. Кроме того, нами разработана принципиальная схема проточного реактора для проведения окислительных процессов (на примере, окисления спиртов)

### Список литературы

1. Jean Pinson and Fetah Podvorica // *The Royal Society of Chemistry*, 2005.– Vol.34.– P.429–439.
2. Philippe Allongue, Id Michel Delamar // *Journal of the American Chemical Society*, 1997.– Vol.119.– P.201–207.
3. Arun P. Thottumkara, Michael S. Bowshe. // *Org. Lett.*, 2005.– Vol.7.– №14.– P.2933–2936.

## О ВВЕДЕНИИ АЗИДОГРУППЫ В НАФТО[1,2,3-cd]ИНДОЛ-6(2H)-ОНЫ

Д.А. Тропина, А.С. Кузнецова

Научный руководитель – к.х.н., доцент Т.И. Лаврикова

Красноярский государственный педагогический университет имени В.П. Астафьева  
660060, Россия, г. Красноярск, ул. А. Лебедевой 89, gornostaev@kspu.ru

Известно, что нафто[1,2,3-cd]индол-6(2H)-оны (пирролантроны) перспективны в качестве люминофоров [1]. Сравнительно новым направлением использования производных пирролантронов является создание на их основе электролюминесцентных композиций [2]. Кроме того, производные антрахинона, содержащие пиррольный цикл, проявляют различные виды биологической активности, в том числе противоопухолевую активность [3].

С другой стороны известно также, что некоторые вещества, обладающие люминесцентными свойствами, перспективны для использования в качестве биолюминесцентных меток. Особенно удобными для использования являются метки, которые способны ковалентно связываться с биохимическими объектами, с помощью клик-реакции. В этой связи нами изучены возможности введения азидогруппы в молекулы пирролантронов.

Установлено, что в 1-нитропирролантроне (1) нитрогруппа подвергается нуклеофильному

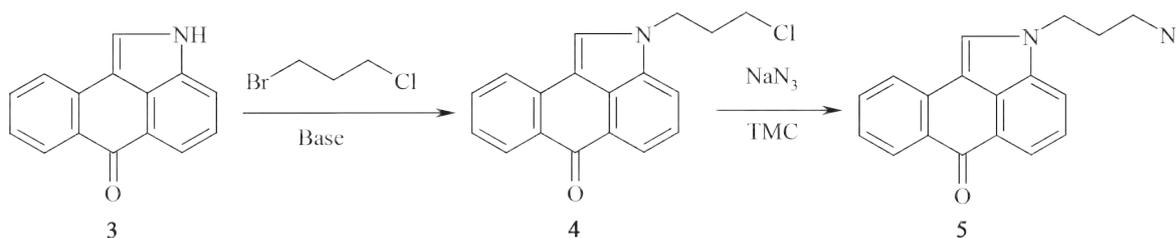
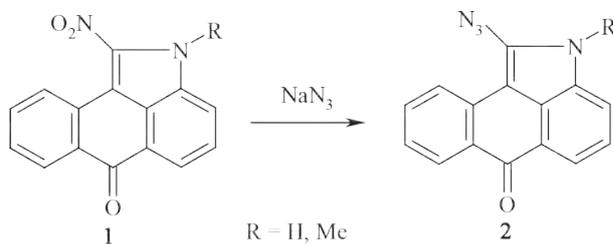
замещению азид-ионом. Однако образующиеся при этом 1-азидопирролантроны (2) малоустойчивы и вступают в дальнейшие превращения.

Более перспективным на наш взгляд оказался синтез азидов, в молекулах которых азидогруппа находится в боковой алкильной цепи. В частности, нами получен 2(3-азидопропил)нафто[1,2,3-cd]индол-6(2H)-он (5), который отличается интенсивной люминесценцией и достаточно высокой химической устойчивостью.

Синтез целевого азида осуществляется по следующей схеме.

Исходный пирролантрон (3) был синтезирован по известной методике [4].

Строение полученных продуктов подтверждено физико-химическими методами.



### Список литературы

1. Казанков М.В. Сужение гетероцикла в 1-диазоантрапиридоне / М.В. Казанков, Н.П. Макшанова, Е.Г. Кузнецова // ХГС, 1977.– №8.– С.1103–1105.
2. Пат. №200683 (Яп.) Organic el element / Н. Takahashi, Y. Iizumi // Jpn. Futaba corp. С. А., 2000.– Vol.133.– №12.– 220.
3. Щекотихин А.Е. Гетероциклические аналоги 5,12-нафтаценхинона. Синтез, свойства, биологическая активность (монография). LAP Lambert Academic Publishing GmbH, Saarbrücken, Germany, 2011.– 500с.
4. Горностаев Л.М., Каргина О.И., Лаврикова Т.И. Способ получения нафто[1,2,3-сд]индол-6(2H)-онов. Заявитель и патентообладатель: КГПУ им. В.П. Астафьева. Заявка №2013146993/04 от 21.10.2013. Патент №RU 2552521. Опубл. 10.06.2015. Бюл. №16.

## ЭФФЕКТИВНЫЙ СИНТЕЗ АРИЛБОРОНОВЫХ КИСЛОТ ИЗ АРЕНДИАЗОНИЙ ТРИФЛАТОВ

В.А. Федорова, А.Ж. Касанова

Научный руководитель – д.х.н, профессор В.Д. Филимонов

Национальный исследовательский Томский политехнический университет  
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, Fedorvalya1006@mail.ru

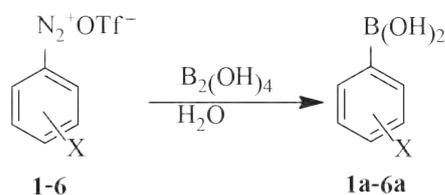
Арилбороновые кислоты являются важными субстратами в сочетаниях Сузуки-Мияура, Чана-Лама [1–4] и используются в синтезах многих практически важных соединений.

Наиболее распространенным методом синтеза арилбороновых кислот является взаимодействие арилмагнийгалогенидов с диалкил аминобораном или триметилловым эфиром борной кислоты [5–6]. Метод обеспечивает высокий выход целевого продукта, но имеет ряд недостатков. Недавно [7] предложен альтернативный подход к получению арилбороновых кислот реакциями арендиазоний тетрафторборатов или хлоридов с тетрагидроксиборанами хорошими выходами целевых продуктов, однако использование данных солей диазония небезопасно в виду их нестабильности, пожаро- и взрывоопасности.

Таким образом, целью данной работы является получение арилбороновых кислот из устойчивых, пожаро- взрывобезопасных арендиазоний трифторметансульфонатов.

Мы впервые исследовали взаимодействие арендиазоний трифторметансульфонатов  $\text{XC}_6\text{H}_4\text{N}_2^+\text{TfO}^-$  1-6 с тетрагидроксибораном и

показали, что реакция может эффективно осуществляться в воде при температурах близких к комнатным, т.е. в Зеленых условиях (схема). Неоптимизированные выходы целевых арилбороновых кислот 1а-6а составляют 28–98%.



X = 4 - NO<sub>2</sub> (1) 98%, 4 - OCH<sub>3</sub> (2) 58%, 4 - Br (3) 28%,  
4 - CO<sub>2</sub>H (5) 64%, 3 - NO<sub>2</sub> (6) 74%

Схема 1. Принципиальная схема проточного реактора

Таким образом, нами впервые показана перспективность использования стабильных и безопасных арендиазоний трифлатов в получении ценных арилбороновых кислот в мягких условиях.

### Список литературы

1. Suzuki-Miyaura cross-coupling reaction of aryl bromides catalyzed by palladium(II) pyridoxal hydrazone complexes Pandiarajan, D.; Ramesh, R. J. Organomet. Chem., 2012.– 708–709.– 18–24.
2. Palladium-Catalyzed Heck-Type Reactions of Allylic Esters with Arylboronic Acids or Potassium Aryltrifluoroborates Yao, B.; et al. Adv. Synth. Catal. 6th ed., 2012.– 354.– 1069–1076.
3. Ligand-free copper-catalyzed coupling of nitroarenes with arylboronic acids Zhang, J.; et

- al. *Green Chem.* 4th ed., 2012.– 14.– 912–916.
4. *Copper-mediated aerobic fluoroalkylation of arylboronic acids with fluoroalkyl iodides at room temperature.*
  5. Bailey, Christopher L.; Murphy, Chris L.; Clary, Jacob W.; Eagon, Scott; Gould, Naomi; Singaram, Bakthan, *Heterocycles*, 2012.– Vol.86.– №1.– P.331–341.
  6. Hessel; Hofmann; Loewe; Meudt; Scherer; Schoenfeld; Werner *Organic Process Research and Development*, 2004.– Vol.8.– №3.– P.511–523.
  7. Erb, William; Hellal, Akila; Albin, Mathieu; Rouden, Jacques; Blanchet, Jerome, *Chemistry – A European Journal*, 2014.– Vol.20.– №22.– P.6608–6612.

## ВЛИЯНИЕ ТЕРМООБРАБОТКИ НА УСТОЙЧИВОСТЬ К ОКИСЛЕНИЮ РАПСОВОГО МАСЛА

О.И. Хаванская

Научные руководители – к.т.н., доцент Ж.В. Бондаренко; к.т.н., доцент Г.Г. Эмелло

Белорусский государственный технологический университет  
220006, Беларусь, г. Минск, ул. Сверлова 13а, bondarenko\_zhanna@belstu.by

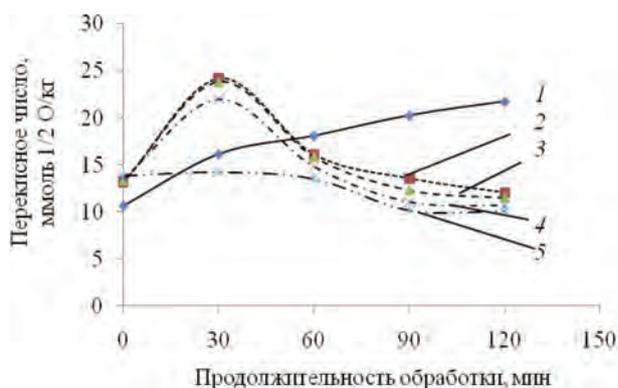
Растительные масла широко применяются в составе косметических продуктов. Они обогащают кожу биологически активными компонентами, повышают эластичность и мягкость кожи, способствуют регенерации клеток кожи и др. Но, из-за высокого содержания ненасыщенных жирных кислот, масла легко окисляются и скорость данного процесса возрастает при повышении температуры, а термообработка практически всегда используется при получении косметических средств. Исследования, направленные на снижение окисления растительных масел и продуктов, их содержащих, являются актуальными.

Цель работы заключалась в изучении влияния продолжительности термообработки на устойчивость к окислению рапсового масла (рафинированного дезодорированного), содержащего масла жожоба.

Термообработку рапсового масла проводили при температуре 75–80 °С в течение 30, 60, 90 и 120 мин. в условиях непрерывного перемешивания на магнитной мешалке (600 мин<sup>-1</sup>). Количество масла жожоба в рапсовом масле составляло 0,0–2,0%. Оценка устойчивости рапсового масла к окислению проводили на основании перекисного и кислотного чисел. Перекисное число (ПЧ) отражает накопление в масле первичных продуктов окисления (перекисей и гидроперекисей), а кислотное число (КЧ) свидетельствует о присутствии в системе кислот, которые являются одними из вторичных продуктов окисления.

Исследования показали, что ПЧ рапсового масла зависит как от продолжительности термического воздействия, так и от количества при-

сутствующего в нем масла жожоба (рисунок). Увеличение продолжительности термообработки его без масла жожоба (линия 1) приводит к повышению ПЧ и свидетельствует о накоплении в системе перекисей и гидроперекисей. Зависимость перекисного числа от времени близка к прямолинейной, за указанный временной интервал показатель возрастает практически в 2 раза. При введении в рапсовое масло масла жожоба характер зависимости более сложный. При содержании данного компонента 0,5–1,5% через 30 мин. обработки показатель возрастает и его значение превышает ПЧ для рапсового масла, после 60 мин. обработки ПЧ снижается до близкого к исходному значению, а при дальнейшем увеличении продолжительности воздействия (от 60 до 120 мин.) изменяется незначительно. При введении масла жожоба в количестве 2,0% ПЧ изменяется незначительно в течение 30–120



Содержание масла жожоба, %: 1 – 0,0; 2 – 0,5; 3 – 1,0; 4 – 1,5; 5 – 2,0

Рис. 1. Зависимость перекисного числа рапсового масла от продолжительности термообработки

мин. обработки и его значение ниже показателя для рапсового масла.

Кислотное число рапсового масла также зависит от продолжительности температурной обработки и количества присутствующего в нем масла жожоба. Можно отметить, что при увеличении продолжительности термообработки рапсового масла имеется тенденция к повыше-

нию КЧ, а при присутствии в системе масла жожоба показатель имеет тенденцию к снижению. Для всех изученных систем КЧ достаточно близко и находится в интервале 0,31–0,43 мг КОН/г.

Таким образом, полученные данные свидетельствуют о положительном влиянии масла жожоба на устойчивость рапсового масла к окислению при термообработке.

### Список литературы

1. Пучкова Т.В. Основы косметической химии. Базовые положения и современные ингредиенты / Т.В. Пучкова [и др.]. – М.: ООО «Школа косметических химиков», 2011. – 408с.
2. Каспаров Г.Н. Основы производства парфюмерии и косметики. – М.: «Агропромиздат», 1988. – 287с.
3. Лабораторный практикум по химии жиров / Н.С. Арутюнян [и др.]; под ред. Н.С. Арутюняна и Е.П. Корненой. – СПб.: ГИОРД, 2004. – 264с.

## НОВЫЕ ПОДХОДЫ К СИНТЕЗУ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ СОЛЕЙ ДИАЗОНИЯ ИЗ $\pi$ -ДЕФИЦИТНЫХ АМИНОГЕТЕРОЦИКЛОВ

А.А. Чудинов, А.Ж. Касанова, Р.С. Довбня

Научный руководитель – д.х.н., зав. кафедрой Е.А. Краснокутская

Национальный исследовательский Томский политехнический университет  
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, tpu@tpu.ru

Соли диазония имеют широкое применение в различных областях химии: в качестве строительных блоков в тонком органическом синтезе, функционализации органических молекул и поверхностей, получение нано- и макро размерных композитных материалов<sup>1–3</sup>. Как известно, гетероциклические соли диазония крайне неустойчивы, быстро распадаются в ходе диазотирования, а потому малодоступны<sup>4</sup>. В то же время, разработка надежных методов получения гетероароматических солей диазония открывает

принципиально новые возможности создания практически важных веществ.

Впервые показано, что диазотирование – 3 и – 4 аминопиридинов в присутствии камфорсульфонокислоты приводит к образованию относительно устойчивых солей диазония, образование которых доказывалось опосредованно через получение соответствующих иодпроизводных (схема 1).

При диазотировании 2-аминопиридина соль диазония не фиксируется, а основным продук-

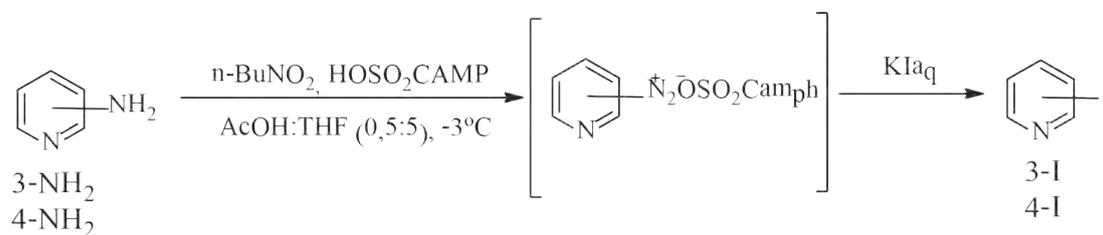


Схема 1.

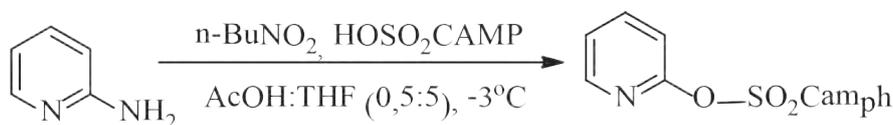
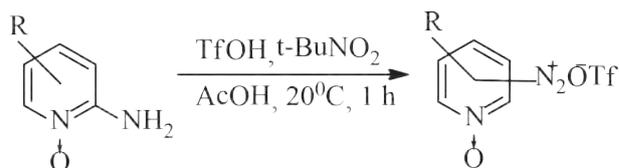


Схема 2.

том реакции является соответствующий камфорат (схема 2).

Известно, что N-окисдование пиридинов приводят к понижению электрофильного влияния атома азота цикла, вследствие чего N-оксиды пиридинов являются более реакционноспособными при взаимодействии с электрофильными реагентами, чем сами пиридины<sup>5-6</sup>.

Мы впервые показали, что N-оксиды аминопиридинов диазотируются под действием триф-



R=H;

R=5-Cl

Схема 3.

торметансульфокислоты с образованием устойчивых солей диазония (схема 3).

### Список литературы

1. Roglans A. et al. // *Chem.Rev.*, 2006.– 106.– 4622.
2. Cheng K. et al. // *Tetrahedron Lett.*, 2013.– 54.– 6211.
3. Price, K. et al. // *J. Am. Chem. Soc.*, 2005.– 127.– 1486.
4. Butler R.N. // *Chem. Rev.*, 1975.– 75.– 241.
5. Джоуль Дж. Миллс К. *Химия гетероциклических соединений. 2-е переработан.изд. Пер. с англ. Ф.В. Зайцевой и А.В. Карчава.*– М.: Мир, 2004.– С.468.
6. Katritzky A., J. // *Chem Soc.*, 1957.– 88.– 191.

## СИНТЕЗ МАННОЗИДОВ ФЕНОЛОВ ИЗ ПРОСТЫХ СУБСТРАТОВ

А.Э. Шаршеева, М.О. Нагорная

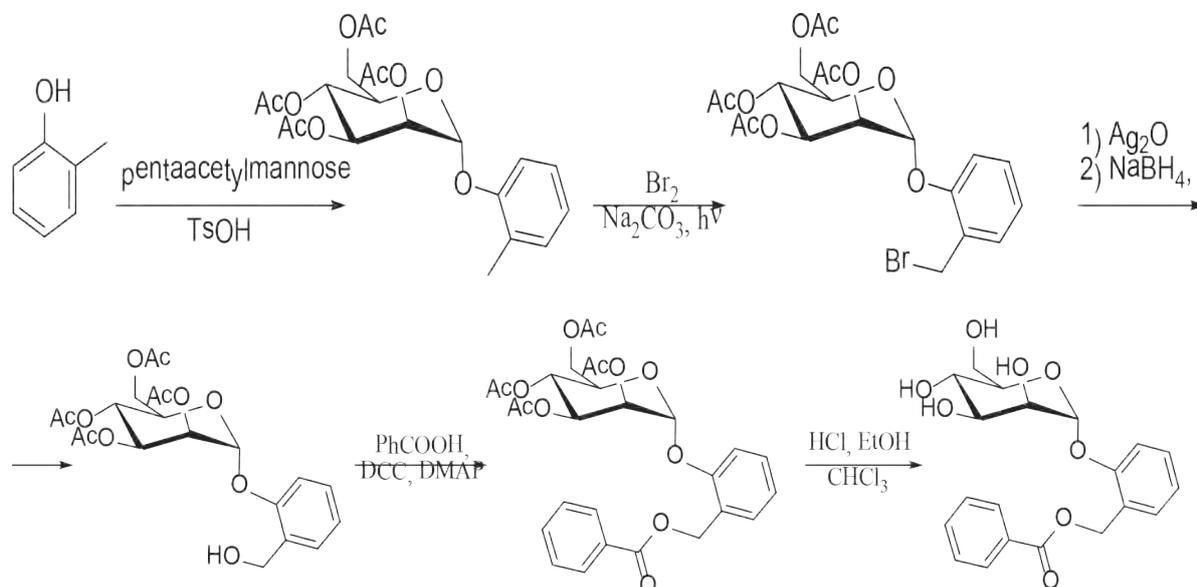
Научный руководитель – к.х.н., ст. преподаватель Е.В. Степанова

Национальный исследовательский Томский политехнический университет  
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, aziza510@icloud.com

Известно, что фенолгликозиды, содержащиеся в лекарственных растениях, обладают биологической активностью [1]. Большинство из них в углеводной части содержат глюкозу. Выделение данных веществ из растений требует больших затрат, связанных с небольшим содержанием гликозидов и особыми технологиями

переработки. Альтернативой может стать химический синтез, который облегчит получение фенолгликозидов и позволит синтезировать их в нужном количестве.

В рамках данной работы нами была разработана полная схема синтеза [2] сложных фенольных гликозидов, которые в углеводной ча-



сти содержат в качестве углеводного фрагмента маннозу. Они являются аналогами природных, однако в растениях ранее не встречались. Мы предполагаем, что замена сахарного остатка может значительным образом повлиять на свойства и биологическую активность, а также увеличить биодоступность активного компонента. В то же

время, в литературе нет упоминаний о синтезе фенольных маннозидов.

Таким образом, нами было впервые разработана полная схема синтеза гликозидов, где в качестве углеводного фрагмента выступает манноза.

### Список литературы

1. G.A. Boeckler et al. // *Phytochem*, 2011.– 72.– 1497–1509.
2. Stepanova E.V., Belyanin M.L., Filimonov V.D.

*Synthesis of acyl derivatives of salicin, salirepin, and arbutin // Carbohydr. Res.*, 2014.– 388.

## ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ 1,4-ДИАЛКИЛАМИНО-9,10-АНТРАХИНОНОВ С НИТРОЗИЛСЕРНОЙ КИСЛОТОЙ

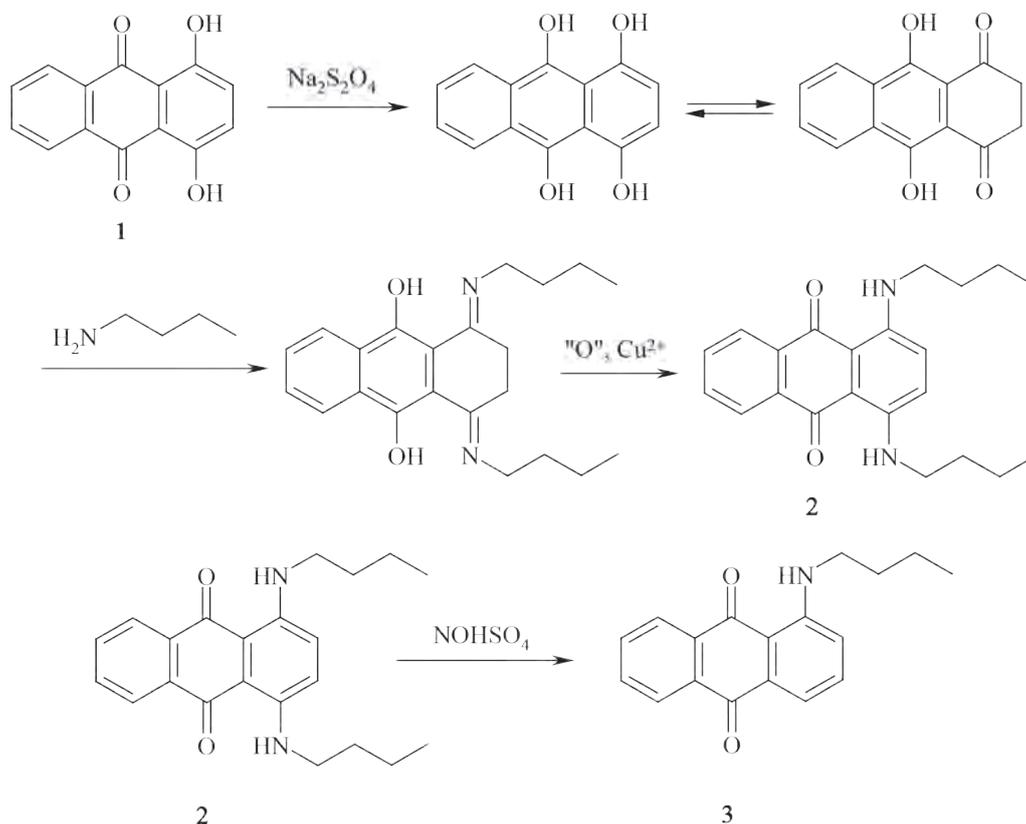
А.В. Якуненок, Ю.Г. Халявина

Научный руководитель – д.х.н., профессор Л.М. Горностаев

Красноярский государственный педагогический университет им. В.П. Астафьева  
660060, Россия, г. Красноярск, ул. А. Лебедевой 89, gornostaev@kspu.ru

Известно, что 1,4-диалкил(арил)амино-9,10-антрахиноны являются хорошими красителями синего и сине-зеленого цвета и широко используются в промышленности [1]. С другой стороны, было найдено, что некоторые диалкиламиноантрахиноны обладают противоопухолевой активностью и используются в хи-

миотерапии [2,3]. В связи с этим представляет интерес изучение отношения 1,4-диалкиламино-9,10-антрахинонов к действию нитрующих и нитрозирующих реагентов. Изучение таких реакций может позволить получить представления о механизме противоопухолевой активности диалкиламинопроизводных 9,10-антрахинона.



Нами синтезированы 1,4-диалкиламино-9,10-антрахиноны и изучено их отношение к нитрозилсерной кислоте (NOHSO<sub>4</sub>). Синтез диалкиламиноантрахинонов проводился на основе 1,4-дигидрокси-9,10-антрахинона (хинизарина) (1) по следующей схеме [4].

На примере 1,4-бисбутиламино-9,10-антрахинона (2) установлено, что подобные соединения действительно чувствительны к действию нитрозилсерной кислоты. В частности, при обработке 1,4-бисбутиламино-9,10-антрахинона (2) нитрозилсерной кислотой в качестве главно-

го продукта выделен 1-бутиламино-9,10-антрахинон (3).

По видимому, превращение 2→3 протекает по радикальному пути. Возможно, что взаимодействие такого рода позволит объяснить механизм противоопухолевой активности 1,4-диалкиламино-9,10-антрахинонов. Структура исследованных в данном сообщении исходных веществ – 1,4-диалкиламино-9,10-антрахинонов, а также конечных продуктов их взаимодействия с нитрозилсерной кислотой подтверждена физико-химическими методами анализа.

### Список литературы

1. Горелик М.В. Химия антрахинонов и их производных / М.В. Горелик. – М.: Химия, 1983. – 296с.
2. Zee-Cheng R.K.Y., Podrebarac E.G., Menon C.S., Cheng C.C. Structural modification study of bis(substituted aminoalkylamino) anthraquinones. An evaluation of the relationship of the [2-[(2-hydroxyethyl)amino]ethyl]amino side chain with antineoplastic activity. – *J. Med. Chem.*, 1979. – Vol.22. – №5. – P.501–505.
3. Murdock K.C., Child R.G., Fabio P.F., Angier R.D., Wallace R.E., Durr F.E., Citarella R.V. Antitumor agents. I. 1,4-Bis[(aminoalkyl)amino]-9,10-anthracenediones. – *J. Med. Chem.*, 1979. – Vol.22. – №9. – P.1024–1030.
4. Лабораторный практикум по синтезу промежуточных продуктов и красителей: учеб. пособие для вузов / под. ред. А.В. Ельцова. – Л.: Химия, 1985. – 352с. – С.73.

## ВЛИЯНИЕ РАСХОДА ХЛАДАГЕНТА В ПРОЦЕССЕ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ НА ГРАНУЛОМЕТРИЧЕСКИЙ СОСТАВ СУЛЬФАМИНОВОЙ КИСЛОТЫ

А.Г. Ященко, Ю.В. Пугачева, Н.В. Пятакова  
Научный руководитель – к.т.н., доцент Н.В. Орлова

Тамбовский государственный технический университет  
392000, Россия, г. Тамбов, ул. Советская 106, yashenkoalla@mail.ru

В промышленности производство сульфаминовой кислоты представляет собой сложный технологический процесс, состоящий из нескольких стадий, в результате которых получается готовый продукт. Кристаллизация сульфаминовой кислоты из водных растворов является одной из важных стадий в производстве, так как именно она определяет качества готового продукта [1, 2].

Изменяя факторы, влияющие на скорость образования зародышей и скорость их роста, можно регулировать размеры кристаллов. Быстрое охлаждение, перемешивание раствора, высокая температура и низкий молекулярный вес инициирует получение кристаллов. Наоборот, медленное охлаждение, неподвижность раствора, низкая температура и высокий молекулярный вес способствуют процессу роста и

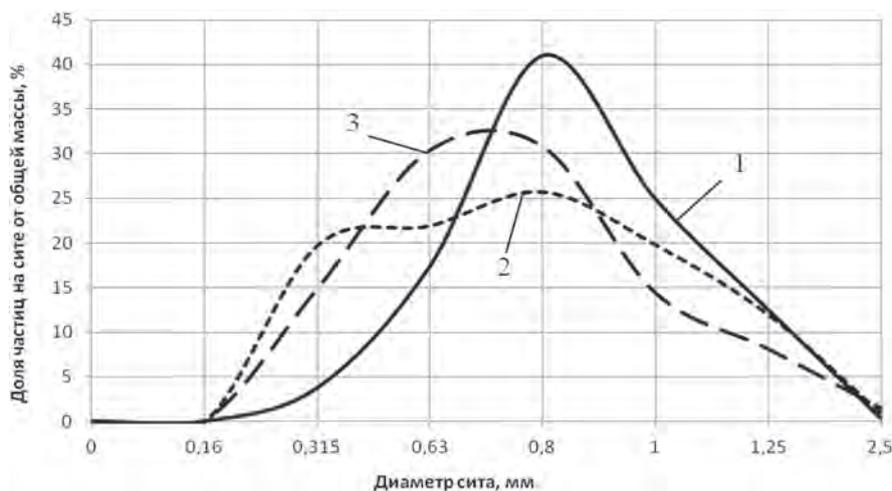
получению крупных кристаллов. Кристаллизация может быть ускорена внесением заправки мелких частиц кристаллизующегося вещества, которые и являются зародышами кристаллов.

Целью настоящей работы является исследование влияния расхода хладагента в процессе кристаллизации на гранулометрический состав целевого продукта.

Для исследования кинетики процесса кристаллизации была разработана лабораторная установка, включающая в себя стеклянный реактор с рубашкой, термостат с термометром, мешалку с частотным регулятором.

Исследование влияния расхода хладагента на гранулометрический состав сульфаминовой кислоты проводили при 18, 36 и 54 л/ч и частоте вращения мешалки 40 об/мин (рис. 1).

При расходе хладагента 18 л/ч график рас-



**Рис. 1.** Зависимость распределения кристаллов сульфаминовой кислоты при частоте вращения мешалки 40 об/мин и расходе охлаждающей воды: 1 – 18 л/ч; 2 – 36 л/ч; 3 – 54 л/ч

предела кристаллов смещен в сторону крупнокристаллического продукта и содержание частиц с диаметром  $> 1,0$  мм превышает допустимое значение на 17%.

При расходе хладагента 36 л/ч три фракции кристаллов (0,315–0,63, 0,63–0,8 и 0,8–1,0 мм) имеют приблизительно равные процентные составы. Продукт с таким фракционным составом не отвечает ещё одному критерию, предъявляемому к сульфаминовой кислоте – сыпучесть.

Готовый продукт, полученный при расходе хладагента 54 л/ч и частоте вращения мешалки 40 об/мин, отвечает всем предъявляемым требованиям.

Насыпная плотность и сыпучесть зависят, в первую очередь, от размера и однородности

кристаллов, поэтому для них сохраняются аналогичные зависимости, что и для гранулометрического состава. Оптимальные параметры процесса кристаллизации, определенные для гранулометрического состава, так же являются оптимальными для достижения требуемой насыпной плотности и сыпучести. Экспериментальные данные это подтверждают.

Таким образом, готовый продукт, обладающий необходимыми качественными характеристиками (насыпная плотность не менее  $1200 \text{ кг/м}^3$ , сыпучесть не более 5 с, размеры частиц:  $> 1$  мм – не более 30%,  $< 0,1$  мм – не более 15%) был получен при расходе хладагента 54 л/ч и частоте вращения мешалки 40 об/мин.

### Список литературы

1. Яценко, А.Г. Исследование процесса кристаллизации сульфаминовой кислоты / Яценко А.Г., Орлова Н.В., Пятакова Н.В. // *Theoretical & Applied Science*, 2014.– №7(15).– С.43–45.
2. Совершенствование стадии кристаллизации в производстве сульфаминовой кислоты / Н.В. Орлова [и др.] // *Вестник Тамбовского государственного технического университета*, 2014.– Т.20.– №4.– С.780–786.

## Секция 3 | Теоретические и прикладные аспекты физической и аналитической химии

### ВКЛАД КАФЕДРЫ ФИЗИЧЕСКОЙ И АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ В РАЗВИТИЕ ТОМСКОГО ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО УНИВЕРСИТЕТА

Н.А. Колпакова, д.х.н., профессор кафедры ФАХ

Г.Б. Слепченко, д.х.н., профессор кафедры ФАХ

*Национальный исследовательский Томский политехнический университет  
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30*

Кафедра физической и аналитической химии (ФАХ) организована в 1999 году путем объединения ранее существовавших самостоятельных кафедр физической и коллоидной химии и кафедры аналитической химии.

Кафедра физической и аналитической химии сегодня – это штат высококвалифицированных профессоров, преподавателей, научных сотрудников, инженеров, достойно представляющих Томский политехнический университет на различных мероприятиях всероссийского и международного уровней. Высокая публикационная активность и открытость сотрудников кафедры позволяют находить новые научно – педагогические контакты не только с представителями российского научного сообщества, но и с коллегами за рубежом. Научные и технические разработки кафедры физической и аналитической химии неоднократно становились призерами на различных конкурсах и выставках, а портативный вольтамперометрический анализатор, созданный на базе кафедры, положительно рекомендовал себя в ряде зарубежных научных исследований.

Вклад кафедры в развитие Томского политехнического университета неразрывно связан с именами великих ученых, таких как Армин Генрихович Стромберг, Анатолий Александрович Каплин, Юрий Александрович Карбаинов и многих других.

#### **Армин Генрихович Стромберг**

В 1962 году профессор А.Г. Стромберг, работая заведующим кафедрой физической и коллоидной химии Томского политехнического ин-

ститута, организовал уникальную лабораторию, которая называлась «Проблемная лаборатория микропримесей» (ПЛМ). Основным направлением исследований лаборатории было развитие нового высокочувствительного метода анализа, который в то время назывался амальгамная полярография с накоплением (АПН). В лаборатории занимались всем: разрабатывалась новая аппаратура, создавались новые способы и приемы анализа, проводилось экспериментальное определение элементов и органических веществ в материалах, продуктах и окружающей среде (контроль производств и мониторинг). Эти теоретические и экспериментальные исследования А.Г. Стромберга и его сотрудников внесли существенный вклад в решение одной из наиболее важных задач современной аналитической химии, а именно задачи повышения чувствительности физико-химических методов анализа.

Сотрудниками ПЛМ и кафедры ФАХ опубликовано более 800 научных статей, в том числе около 250 статей и обзоров – в центральных изданиях, подготовлено и защищено 100 кандидатских и 8 докторских диссертаций, большая часть которых (87) под непосредственным руководством А.Г. Стромберга. Также,

А.Г. Стромберг принимал активное участие в научной и общественной деятельности кафедры физической и аналитической химии ТПУ, был членом Совета по защите диссертаций по аналитической химии.

**Анатолий Александрович Каплин**

Доктор химических наук, профессор Томского политехнического университета, известный ученый в области физико-химических методов анализа, а именно, электрохимических методов, является одним из основателей Томской научной школы химиков – аналитиков, работы которой широко известны как в нашей стране, так и за рубежом.

А.А. Каплин активно участвовал в общественной работе, избирался членом месткома ТПИ, председателем профбюро Химико-технологического факультета (ХТФ), являлся заместителем научного руководителя проблемной лаборатории физико-химических методов анализа полупроводников, а в 1982–1983 гг. выполнял обязанности зам.декана ХТФ по научной работе на общественных началах. В качестве заместителя председателя Оргкомитета участвовал в организации и проведении в ТПИ Всесоюзных конференций: «Амальгамная полярография и ее применение в народном хозяйстве» (1973 г.), «Электрохимические методы анализа» (1981 г.) и Всесоюзной школы «Аналитическая химия полупроводников» (1974 г.).

За более чем 25-летний период научной деятельности А.А. Каплиным опубликовано свыше 200 научных статей. Среди его учеников 20 кандидатов наук. Новые, принципиально важные разработки, сделанные этим ученым в науке и технике эксперимента, дали существенный толчок в развитии ряда направлений электроаналитической химии.

**Юрий Александрович Карбаинов**

Выпускник химико-технологического факультета ТПУ, доктор химических наук, профессор, известный ученый-электрохимик и электроаналитик, автор свыше 210 научных трудов и 3-х учебных пособий. Вся трудовая деятельность Ю.А. Карбаинова связана с Томским политехническим университетом. С 1972 по 1975 гг. он заведует кафедрой аналитической химии, с 1983 по 1988 гг. – кафедрой технологии электрохимических производств, а с 1988 по 1999 гг. – объединенной кафедрой аналитической химии и технологии электрохимических производств. С 1983 по 1988 гг. Ю.А. Карбаинов – декан химико-технологического факультета.

Для повышения качества подготовки инженерных кадров на основе единства учебно-воспитательной и научно-исследовательской деятельности студентов, преподавателей и научных сотрудников в 1985 г. на Химико-технологическом факультете Томского политехнического университета был организован учебно-научный комплекс «Вольтамперометрия», председателем совета которого с момента его организации являлся профессор Ю.А. Карбаинов. В 1990 г. профессор Ю.А. Карбаинов одним из первых в ТПУ организовал на договорной основе «средняя школа – ВУЗ» углубленную подготовку выпускников средних школ г. Томска для поступления в ТПУ. Занесен в Галерею почета ТПУ 2007 г.

**ЭЛЕКТРООКИСЛЕНИЕ НАНОРАЗМЕРНЫХ БИНАРНЫХ ОСАДКОВ С ПОВЕРХНОСТИ ГРАФИТОВЫХ ЭЛЕКТРОДОВ**

Н.А. Колпакова

*Национальный исследовательский Томский политехнический университет  
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, nak@tpu.ru*

В последние годы в электрохимических методах анализа часто используются модифицированные металлами графитовые электроды (ГЭ). Как правило указывается, что модификаторы повышают чувствительность определения элемента. Очень редко исследуется роль модификатора. Он может просто увеличивать общую поверхность электрода, может оказывать влияние на скорость переноса электрона, может адсорбировать определяемую примесь, способствуя образованию адсорбционных пиков. Очень часто образование бинарного осадка (мо-

дификатор + определяемый элемент) приводит к образованию новых фазовых структур на поверхности ГЭ. Электроокисление компонентов из этих структур приводит к появлению дополнительных сигналов на вольтамперных кривых, природа которых неизвестна, как и возможность использовать их в аналитических целях в методе инверсионной вольтамперометрии. Свойство таких электродов, модифицированных наночастицами металлов, изучены мало, потому что оценить состав наноразмерных фазовых структур известными рентгеноструктурными методами

не представляется возможным.

Целью данной работы было исследовать процессы электроокисления компонентов бинарного электролитического осадка с поверхности графитового электрода, а также разработать методику изучения фазового состава наноразмерных бинарных осадков с использованием различных электрохимических методов.

Исследование процессов электроосаждения и электроокисления осадков металлов на поверхность композитных электродов проводилось с использованием вольтамперометрических анализаторов ТА-4 (ООО «НПП «ТомьАналит», г. Томск) в комплекте с персональным компьютером. Для определения размеров наночастиц на поверхности графитового электрода использовался метод растровой электронной микроскопии. Исследование процессов электроокисления бинарных осадков проводилось методом инверсионной вольтамперометрии и кулонометрии. Методом инверсионной и адсорбционной вольтамперометрии, а также хроноамперометрии оценивалась площадь поверхности модифицированного электрода.

В результате исследований разработана методика оценки фазовой структуры осадка, наблюдаемого на вольтамперной кривой его электроокисления. Установлено, что характер вольтамперной кривой при электроокислении бинарного электрохимического осадка зависит от фазовой структуры осадка, а также от того происходит электроокисление компонента из осадка селективно или равномерно. При селективном электроокислении компонента из бинарного осадка смещение потенциала пика электроокисления электроотрицательного компонента зависит от мольной доли компонента в сплаве и может быть описано уравнением:

$$\Delta E_{\text{ПА}} = E_{\text{ПА}} - E_{\text{ПА}}^{\text{см}} = \frac{RT}{zF} \ln X_{\text{Me}} - \frac{(1 - X_{\text{Me}})^2}{zF} \epsilon_{\text{см}},$$

где  $\Delta E_{\text{ПА}}$  – потенциал анодного пика с поверхности графитового электрода в чистой фазе,  $E_{\text{ПА}}$  – потенциал анодного пика при его селективном электроокислении из бинарного электролитического осадка;  $\epsilon_{\text{см}}$  – интегральная теплота смешения компонентов при образовании твердого раствора или интерметаллического соединения;  $X_{\text{Me}}$  – мольная доля электроотрицательного компонента в сплаве;  $F$  – постоянная Фарадея;  $R$  – газовая постоянная;  $T$  – температура, К;  $z$  – количество электронов. Теплота смешения  $\Delta \epsilon_{\text{см}}$  при образовании электрохимического сплава рассчитывалась с помощью корреляционного уравнения Полинга.

Проведены исследования по электроокислению бинарных электролитических осадков: Fe-As, Au-As, Pd-Au, Pt-Hg, Pt-Bi, Pt-In, Rh-Bi, Rh-Hg, Rh-Pb и др.

В системе Fe-As образование на поверхности электрода твердых растворов или ИМС не влияет на потенциал пика электроокисления мышьяка. В системе Pd-Au наблюдаются вольтамперные кривые селективного электроокисления палладия из твердого раствора с золотом. Электролитические осадки платина-металл и родий-металл представляют собой фазовые структуры с интерметаллическими соединениями. Полученные данные использованы для оценки качества изготавливаемых электродов для вольтамперометрических измерений, для теоретического обоснования выбора модификатора и для определения ряда элементов на модифицированных металлами ГЭ, которые не имеют собственных пиков электроокисления.

Работа выполнена при поддержке Государственного задания «Наука» № 3805 (1.1488.2015).

# КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ ПРОИЗВОДНЫХ ГИДРАЗИНОКАРБОТИОИЛБЕНЗАМИДА С ИОНАМИ $\text{La}^{3+}$ , $\text{Y}^{3+}$ , $\text{Nd}^{3+}$ , $\text{Eu}^{3+}$ В ВОДНО-ОРГАНИЧЕСКИХ РАСТВОРАХ

Ф.С. Абдикен, А.С. Уали

Научный руководитель – д.х.н., профессор Ш.К. Амерханова

Карагандинский государственный университет имени Е.А. Букетова

100028, Казахстан, г. Караганда, ул. Университетская 28, amerkhanova\_sh@mail.ru

## Введение

Развитие высокотехнологичных отраслей промышленности непосредственным образом оказывает влияние на рост добычи различных полезных ископаемых, в частности редкоземельных металлов. Известно много публикаций, описывающих состояние и свойства редкоземельных элементов в водных и водно-органических растворах, однако процессы сольватации и комплексообразования РЗЭ в органических растворителях средней и низкой полярности практически не изучены.

## Теоретическая часть

Резко возросший в последнее время интерес к физико-химическому изучению систем с совместным присутствием ионов редкоземельных элементов (РЗЭ), карбоновых кислот и основных ионов морских и природных вод обусловлен значительной важностью комплексов РЗЭ с карбоновыми кислотами в геохимических миграциях и трансформациях РЗЭ в природных флюидах различного ионного состава [1].

## Методы эксперимента

Производные гидразинокрботиоилбензамида были получены в лаборатории синтеза биологически активных веществ ИОСУ РК. рН-метрическое титрование было проведено на рН-метре марки 827 Lab (Metrohm), по методу Бьеррума. В работе приведены результаты исследования комплексообразования солей  $\text{La}^{3+}$ ,  $\text{Y}^{3+}$ ,  $\text{Nd}^{3+}$ ,  $\text{Eu}^{3+}$  с N-(2-(морфолинацетил)гидразинокрботиоил)бензамидом и N-2-(2-гидроксibenzoил)гидразинокрботиоилбензамидом водно-органической среде (вода-диоксан). В интервале температур 298–318 К, при ионной силе 0,1 (фоновый электролит  $\text{NaNO}_3$ ).

## Результаты и обсуждение

Анализ термодинамических функций комплексообразования в растворах дает возможность наиболее полно охарактеризовать протекание процессов в системе, определить направление процесса и характер взаимодействия различных веществ. По значениям термодинамических функций возможно различить внутри- и внешне-сферные комплексы [2]. Результаты расчетов термодинамических величин комплексообразования приведены в таблице 1.

При повышении температуры экзотермич-

**Таблица 1.** Термодинамические параметры процессов комплексообразования в системе  $\text{La}^{3+}$ ,  $\text{Y}^{3+}$  – N-2-(2-гидроксibenzoил)гидразинокрботиоилбензамид в водно-органической среде (соотношение 50 : 50 (вода-диоксан)), ионная сила  $I=0,1$

	298 К	308 К	318 К
	$-\Delta_r H_r^0$ , кДж/моль		
$\text{Eu}^{3+}$	105,98	113,20	120,42
$\text{Nd}^{3+}$	455,95	468,60	493,87
$\text{La}^{3+}$	669,76	692,55	738,13
$\text{Y}^{3+}$	1292,72	987,31	681,89
	$-\Delta_r S_r^0$ , кДж/(моль • К)		
$\text{Eu}^{3+}$	1579,02	1583,66	1588,01
$\text{Nd}^{3+}$	1765,59	1822,55	1884,34
$\text{La}^{3+}$	1978,55	2130,41	2358,74
$\text{Y}^{3+}$	4060,81	3143,80	2157,75

ность реакций формирования комплексов лантана (III), европия (III), неодима (III) возрастает, повышение температуры в случае ионов иттрия (III), приводит к превалирующему влиянию энергетического фактора на устойчивость комплексов. Высокие отрицательные величины энтропии позволяют судить о формировании донорно-акцепторных связей с атомами азота

и электростатических с атомами кислорода гидроксогруппы в молекуле лиганда. Указанные эффекты связаны с особенностями электронного строения ионов металлов подгруппы иттрия и лантаноидов, обладающих высокой жесткостью и образованием преимущественно ионных связей.

### Список литературы

1. *Спицын В.И., Мартыненко Л.И. Координационная химия редкоземельных элементов.* – М.: Химия, 1974. – 273с.
2. *Захарова Т.В. Дисс. ... канд. хим. наук.* – Киев. *Ин-т общей и неогран. химии, 1977.* – 25с.

## КИНЕТИКА УСТОЙЧИВОСТИ ПЕН, ПОЛУЧЕННЫХ ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ АНИОННОГО И НЕИОНОГЕННОГО ПАВ

Н.Ю. Адамцевич

Научные руководители – к.т.н., доцент Г.Г. Эмелло; к.т.н., доцент Ж.В. Бондаренко

*Белорусский государственный технологический университет  
220006, Беларусь, г.Минск, ул. Сверлова 13а, bondarenko\_zhanna@belstu.by*

Анионные поверхностно-активные вещества (АПAB) обладают большей пенообразующей способностью по сравнению с неионогенными [1], поэтому являются основными при получении гигиенических моющих средств (ГМС). Тем не менее, неионогенные ПАВ добавляются в ГМС с целью снижения дерматологического действия на кожу АПАВ, солюбилизации нерастворимых компонентов и др.

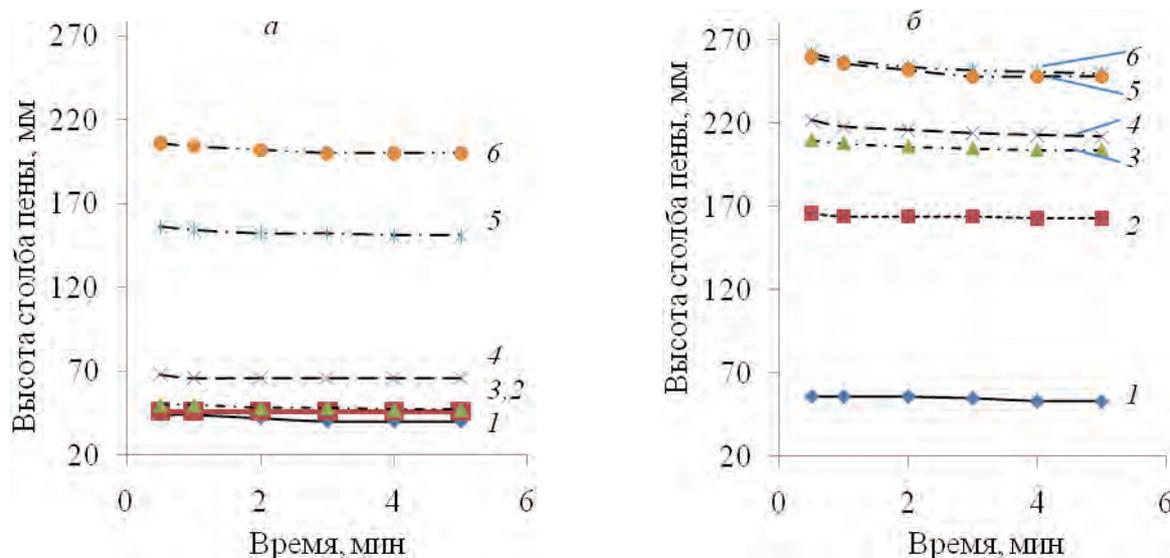
Препарат COMPERLAN KD (диэтиламида жирных кислот кокосового масла) представляет собой смесь поверхностно-активных веществ с общей формулой  $C_nH_{2n+1}C(O)N(CH_2CH_2OH)_2$ , где  $n=7-17$ . Ранее были изучены поверхностно-активные и коллоидные свойства препарата, его способность к пенообразованию [2]. Установлено, что препарат проявляет высокие стабилизирующие свойства, является хорошим солюбилизатором, образует пены, удовлетворяющие требованиям по устойчивости, плотности и кратности, что объясняет целесообразность его присутствия в составе ГМС. Но невысокая пенообразующая способность препарата требует его применения совместно с АПАВ. В качестве анионного компонента выбран препарат ПАВ GENAPOL LRO – смесь диэтоксиллаурилсульфата и диэтоксимиристилсульфата натрия. Исследование его свойств показало, что он обладает высоки-

ми поверхностно-активными свойствами, хорошей пенообразующей способностью, которая практически не зависит от присутствия солей жесткости [3].

Целью работы явилось изучение кинетики устойчивости пен, образованных в водных растворах смеси препаратов COMPERLAN KD и GENAPOL LRO при соотношениях 1:3 и 1:5. Исследования проводили на приборе Росс-Майлса при температуре 22 °С [4]. Концентрации водных растворов смесей препаратов ПАВ варьировали в интервале 0,050–15,00 г/л. Изучение кинетики устойчивости пен проводили в течение 5 мин. На рисунке представлены зависимости высоты столба пен, полученных из водных растворов неионогенного и анионного препаратов ПАВ, от времени их существования.

Полученные экспериментальные данные подтверждают, что препарат GENAPOL LRO (АПAB) способствует пенообразованию в системе. Например, в растворах с концентрациями ПАВ 15 г/л (линии б) при соотношении COMPERLAN KD и GENAPOL LRO 1:3 (рис. 1а) высота столба пены в начальный момент времени составила 206 мм, а при соотношении 1:5 (рис. 1б) – 260 мм.

Пены, полученные в изученном диапазоне параметров, являются высокоустойчивыми, независимо от соотношения анионного и неионо-



Концентрация растворов смесей ПАВ, г/л: 1 – 0,05; 2 – 0,25; 3 – 0,50; 4 – 2,50; 5 – 10,00; 6 – 15,00.

**Рис. 1.** Зависимость высоты столба пен, полученных из растворов ПАВ при соотношении COMPERLAN KD и GENAPOL LRO 1:3 (а) и 1:5 (б)

генного ПАВ в системе. Это позволяет сделать вывод о большем влиянии на данный параметр неионогенного препарата COMPERLAN KD.

Все пены по устойчивости соответствуют требованиям СТБ 1675-2006 (не менее 80% через 5 мин. существования).

### Список литературы

1. Ланге К.Р. Поверхностно-активные вещества: синтез, свойства, анализ, применение. – СПб: Профессия, 2007. – 240с.
2. Ивинская П.В. Изучение пенообразования в водных растворах препарата COMPERLAN KD // Сб. мат-лов 65-ой СНТК БГТУ, Минск, 21–26 апреля 2014 г. – Минск: БГТУ, 2014. – Ч.2. – С.267–269.
3. Эмелло Г.Г., Бондаренко Ж.В., Фирсова Л.Д. // Материалы VIII МНПК «Найновите постижения на европейската наука 2012». – София, «БялГРАД-БГ» ОДД, 2012. – Т.15. – С.36–40.
4. Средства моющие синтетические. Метод определения пенообразующей способности: ГОСТ 22567.1-77. Введ. 02.06.77; продл. 29.06.84. – М.: Изд-во стандартов, 1986. – 7с.

## ФЛУОРИМЕТРИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ПИЩЕВЫХ КРАСИТЕЛЕЙ

И.С. Аладышев

Научный руководитель – инженер Е.В. Булычева

Национальный исследовательский Томский политехнический университет  
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, [suprematic.cube@gmail.com](mailto:suprematic.cube@gmail.com)

Индигокармин (индиготин, Е132) – синтетический краситель индигоидной группы, используемый в пищевой, косметической и фармацевтической промышленности для придания продуктам окраски как самостоятельно, так и в сочетании с другими красителями, а также в медицине для проведения диагностических процедур. Применяется в производстве кондитерских изделий, ароматизированных кисломолочных продуктов, алкогольных и безалкогольных на-

питков, биологически активных добавок к пище, при окрашивании таблеток и капсул в фармацевтике, в производстве ополаскивателей для волос в косметологии, а также при окрашивании шерсти и хлопка в текстильной промышленности.

По официальным исследованиям индигокармин считается безопасной нетоксичной пищевой добавкой, у которой отсутствует канцерогенный эффект. Допустимое суточное потребление согласно российским нормативным

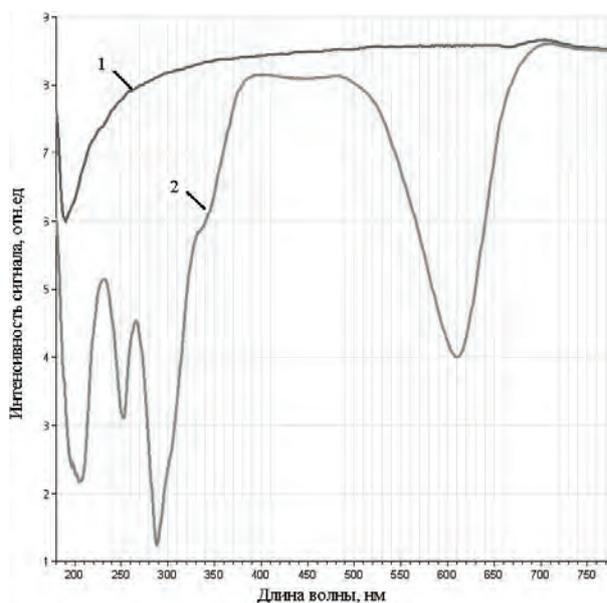
документам составляет 5 мг/кг массы тела в день. Альтернативные источники связывают вред, наносимый красителем, с возможными аллергическими реакциями, провоцированием приступов астмы, заболеваний сердца, гиперактивности у детей.

Традиционными методами определения данного красителя являются тонкослойная хроматография, высокоэффективная жидкостная хроматография и спектрофотометрия. Постоянное совершенствование физико-химических методов анализа позволяет создавать новые высокочувствительные, экспрессные и простые методики определения пищевых красителей. Одним из наиболее активно развивающихся методов анализа является метод флуориметрии.

Электронные спектры поглощения и флуоресценции служат основными экспериментальными результатами, на основе которых удается установить точную структуру вещества, смещение электронной плотности внутри молекулы, электронные состояния, геометрическую конфигурацию молекулы и различные физико-химические величины [1]. Флуоресценция – излучательный переход с самого нижнего подуровня возбужденного состояния на один из подуровней нижнего уровня основного состояния. Не все вещества имеют флуоресценцию, но ее наличие позволяет определять концентрации в растворах с точностью до нескольких мкг/мл.

Все исследования проводились на спектрофлуориметре «Флюорат 02 Панорама». Многофункциональность спектрофлуориметра позволяет получать не только спектры возбуждения и регистрации флуоресценции, но и спектры

пропускания исследуемых веществ. На рисунке 1 представлен спектр пропускания раствора красителя индигокармина в концентрации 0,01 % масс.



**Рис. 1.** Спектры пропускания: 1 – дистиллированная вода; 2 – раствор индигокармина

Из рисунка видно, что максимумы пропускания раствора индигокармина соответствуют длинам волн 252, 289 и 610 нм, что согласуется с литературными данными [2]. Полученные длины волн были выбраны в качестве возбуждающих флуоресценцию красителя. Количественное определение индигокармина производилось путем измерения интенсивности его флуоресценции.

## ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ ТРАНСДЬЮСЕРА НА АНАЛИТИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ТВЕРДОКОНТАКТНЫХ НИТРАТ- СЕЛЕКТИВНЫХ ЭЛЕКТРОДОВ

А.А. Алексеев<sup>1,2</sup>, В.С. Шендюков<sup>2</sup>

Научный руководитель – д.х.н., профессор В.В. Егоров

<sup>1</sup>Белорусский государственный университет  
220030, Беларусь, г. Минск, ул. Ленинградская 14, лаб. 104

<sup>2</sup>Учреждение Белорусского государственного университета  
«Научно-исследовательский институт физико-химических проблем»  
Беларусь, г. Минск, leshkaa0@gmail.com

В последнее время усилия исследователей направлены на разработку твердоконтактных (ТК) электродов, в которых ионселективная

мембрана непосредственно либо через промежуточный токопроводящий слой контактирует с электронным проводником. Очевидным досто-

инством таких электродов является легкость миниатюризации, что особенно важно при проведении медицинских исследований, а также при их использовании в мультисенсорных интеллектуальных системах типа «электронный язык». Имеются также потенциальные возможности существенного удешевления производства таких электродов и улучшения воспроизводимости их свойств за счет применения планарных технологий их изготовления, в частности, техники трафаретной печати [1]. В настоящей работе было изучено влияние природы токопроводящей подложки на аналитические характеристики ТК нитрат-селективных электродов с поливинилхлоридной сенсорной мембраной на основе нитрата тетрадециламмония.

Для изготовления ТК-СЭ использовались различные токопроводящие подложки: медь, медь с химически осажденным покрытием NiB

3 электрода каждого типа.

В течение 40 дней исследовались следующие свойства электродов: наклон электродной функции, нижний предел обнаружения (НПО), воспроизводимость потенциала в 0,1 М растворе нитрата калия, коэффициенты селективности по отношению к основным мешающим ионам (хлорид-ион, сульфат-ион). С целью исключения влияния хлорид-ионов на потенциал нитрат-СЭ, вместо хлорид-серебряного электрода в качестве электрода сравнения использовали лантан-фторидный электрод, для поддержания стабильного потенциала которого все растворы готовили на фоне  $1 \cdot 10^{-4}$  М фторида натрия. Параллельно определяли соответствующие характеристики традиционного нитрат-селективного электрода с внутренним заполнением с целью сопоставления. Типичные результаты приведены в таблице 1.

**Таблица 1.** Основные характеристики электродов

Вид электрода	Cu-C-мембрана	Cu-NiB-C-мембрана	Cu-NiB-Au-C-мембрана	Традиционный
$\theta$ , мВ/декада	56,8	57,9	57,8	57,9
$K_{NO_3^-, Cl^-}^{pot} \cdot 10^3$	3,4	3,2	3,4	3,2
$K_{NO_3^-, NO_4^{2-}}^{pot} \cdot 10^5$	7,7	7,3	6,8	7,6
НПО $\cdot 10^6$ , М	2,8	2,5	2,5	3,4
Среднее значение $E$ , мВ	435,4	231,3	200,5	428,7
Средний дрейф за 40 дней $\Delta E$ , мВ	32,1	19,9	19,5	6,1

толщиной 12 мкм и медь с покрытием NiB и Au (0,4 мкм). На каждую из поверхностей наносили суспензию, содержащую стекловидный углеродный порошок сферической формы размером 2–12 мкм производства Sigma-Aldrich, высокомолекулярный поливинилхлорид (ПВХ) и о-нитрофенилоктиловый эфир (о-НФОЭ) в соотношении 5:65:30, диспергированную в тетрагидрофуране (2,5 мл растворителя на 210 мг смеси) и оставляли на 24 часа для испарения растворителя. Затем на полученную поверхность наносили ионселективную мембрану, содержащую ПВХ (33%), анионообменник тетрадециламмоний нитрат (0,1 М в расчете на объем мембраны), о-НФОЭ (оставшееся по массе), растворенные в тетрагидрофуране, и высушивали в течение суток. Для изучения изготовили по

Видно, что наклон электродной функции, а также коэффициенты селективности ТК электродов по отношению к анионам хлорида и сульфата сопоставимы с соответствующими характеристиками традиционного нитрат-селективного электрода, при этом имеет место некоторое улучшение НПО ТК электродов, по сравнению с традиционным. Природа металлической подложки обуславливает абсолютные значения потенциала ИСЭ, которые для медной подложки примерно на 250 мВ выше, чем для электродов с подложкой Cu-NiB-Au, и практически не влияет на остальные характеристики.

Значения абсолютного дрейфа потенциала за все время исследований несколько уменьшаются в ряду: Cu > Cu-NiB > Cu-NiB-Au.

## Список литературы

1. J. Bobacka // *Electroanal.*, 2006. – №1. – P.7–18.

## СТАТИЧЕСКАЯ ОБМЕННАЯ ЁМКОСТЬ СУЛЬФОЭТИЛИРОВАННЫХ ПОЛИАМИНОСТИРОЛОВ ПО ГИДРОКСИД-ИОНАМ

Л.М. Алифханова<sup>1</sup>, А.В. Пестов<sup>2</sup>

Научные руководители – к.х.н., асс.-иссл. Ю.С. Петрова<sup>1</sup>; к.х.н., зав. кафедрой Л.К. Неудачина<sup>1</sup>

<sup>1</sup>УрФУ имени первого Президента России Б.Н. Ельцина  
620002, Россия, г. Екатеринбург, пр. Мира 19;

<sup>2</sup>Институт органического синтеза им. И.Я. Постовского УрО РАН  
620990, Россия, г. Екатеринбург, ул. С.Ковалевской 22, alifkhanova@rambler.ru

В настоящее время интенсивно разрабатываются новые методы разделения, выделения и концентрирования различных элементов и их соединений. Перспективными материалами для этих целей являются комплексообразующие сорбенты. Важной характеристикой любого сорбента, определяющей количество групп, способных к комплексообразованию, является его емкость.

Настоящая работа посвящена определению емкости новых комплексообразующих сорбентов по гидроксид-ионам в статическом режиме, а также исследованию их степени набухания.

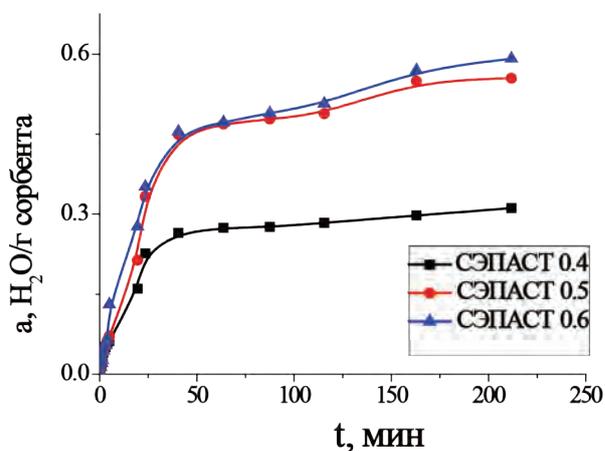
Значения статической обменной ёмкости (СОЕ) сорбентов по гидроксид-ионам определяли методом обратного кислотно-основного титрования с потенциометрической индикацией конечной точки титрования. Определение степени набухания сорбентов производили весовым методом до установления постоянной массы сорбента. По результатам эксперимента строили зависимость степени набухания от времени (рис. 1). Результаты исследования приведены в таблице 1.

Из полученных данных (табл. 1) видно, что

**Таблица 1.** Значения СОЕ и степени набухания сульфэтилированных полиаминостиролов с различными степенями модифицирования

Степень замещения атомов водорода аминогрупп СЭПАСТ	Содержание N, ммоль/г (по данным элементного анализа)	СОЕ <sub>ОН<sup>-</sup></sub> , ммоль/г	Степень набухания, гН <sub>2</sub> О/г сорбента
0,4	6,71	2,32	0,31
0,5	5,85	2,59	0,55
0,6	5,13	2,38	0,59

Объектом исследования является сульфэтилированные полиаминостиролы (СЭПАСТ) со степенями замещения атомов водорода аминогруппы 0,4, 0,5 и 0,6 (по отношению к общему содержанию элемента азота). Сорбенты синтезированы в лаборатории органических материалов Института органического синтеза УрО РАН путем полимераналогичных превращений полистирола. Для приготовления сорбентов дополнительную сшивку не проводили, поскольку в процессе модифицирования на стадии восстановления происходит сшивка полимера путем образования иминогрупп. Состав и строение полученных образцов СЭПАСТ характеризовали данными элементного анализа, ИК-Фурье спектроскопии.



**Рис. 1.** Зависимость степени набухания СЭПАСТ с различными степенями модифицирования от времени

значения  $COE_{OH^-}$  СЭПАСТ близки между собой. Содержание азота по данным элементного анализа превышает значения статической обменной емкости сорбентов.

По сравнению с изученными ранее сорбентами на основе N-2-сульфоэтилхитозана, для которых  $COE_{OH^-}$  лежит в интервале СЭПАСТ 1,46–1,87 ммоль/г [1], статическая емкость СЭПАСТ принимает большие значения.

### Список литературы

1. Petrova Yu.S.; Pestov A.V.; Usoltseva M.K.; Neudachina L.K. // *Selective adsorption of silver(I) ions over copper(II) ions on a sulfoethyl derivative of chitosan* // *J. Hazard. Mater*, 2015.– Vol.299.– P.696–701.

## ИНДИКАТОРНЫЙ МЕТОД ИССЛЕДОВАНИЯ ПОЛИМЕРНОЙ СТРУКТУРЫ ЦИРКОНИЯ В РАСТВОРАХ

М.В. Астафурова

Научный руководитель – к.х.н., ведущий научный сотрудник В.И. Астафуров

ГБОУ Гимназия № 1542

119620, Россия, г. Москва, ул. Авиаторов 8, корп. 2, [astafurova.maria@mail.ru](mailto:astafurova.maria@mail.ru)

Научно-технический центр радиационно-химической безопасности и гигиены ФМБА России  
123182, Россия, г. Москва, ул. Щукинская 40, [vastafurov@mail.ru](mailto:vastafurov@mail.ru)

### Введение

При проведении реакции Гияра в водном растворе образуется практически нерастворимый диоксид марганца, выпадающий в осадок [1]. Однако при проведении этой реакции в растворе, содержащем нитрат циркония, образующийся Mn(IV) при определенных условиях не выпадает в осадок, удерживаясь в составе жидкой фазы [2].

В результате изучения данного эффекта было показано, что образующаяся в растворе система Zr(IV)–Mn(IV) является физико-химической системой типа «молекула в клетке», где «молекулами» являются ассоциаты гидратированного диоксида марганца, а «клетками» – ячейки трехмерной полимерной структуры полиядерных гидроксокомплексов циркония [3]. Предварительные исследования показали, что между ассоциатами диоксида марганца и гидроксокомплексами Zr(IV) отсутствует химическая связь; эти структуры являются автономными, и взаимодействие между ними обусловлено только стерическими факторами и силами Ван-дер-Ваальса.

Как видно из рисунка 1, начиная с определенного времени степень набухания становится постоянной. Показано, что с увеличением степени модифицирования исследуемых сорбентов увеличивается степень их набухания.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 16-33-00110 мол\_а.

### Обоснование метода

Интенсивно окрашенный Mn(IV), удерживаемый в растворе полимерной структурой Zr(IV), может являться индикатором химического состояния циркония в растворе. При этом осуществление контроля по аналитическому сигналу Mn(IV) не будет оказывать влияние на динамику процессов полимеризации и деполимеризации циркония и равновесие его форм в растворе. Предлагаемый метод позволит проводить исследование полимерной структуры циркония в растворах с различной кислотностью и различным солевым составом и процессов деполимеризации полиядерных комплексов циркония.

### Примеры использования метода.

Исследована динамика разрушения полимерной структуры циркония, сформированной в растворе с низкой кислотностью (~0,2 моль/л HNO<sub>3</sub>), при увеличении кислотности до 2–10 моль/л. Описание эксперимента: аликвоту 0,25 мл исходного седиментационно устойчивого раствора Zr(IV)–Mn(IV) разбавляли (2–10) моль/л раствором азотной кислоты, переносили

полученный раствор в стеклянную кювету и измеряли оптическую плотность ( $D$ ) раствора при 750 нм, фиксируя изменение величины  $D$  во времени. Возрастание величины  $D$  по сравнению с ее начальным значением обусловлено образованием твердой фазы диоксида марганца, что свидетельствует о начале процесса разрушения (перестройки) полимерной структуры циркония (табл. 1). Указанное время  $t = t_1 - t_0$  является интервалом от момента разбавления исходного раствора ( $t_0$ ) до момента возрастания величины  $D$  ( $t_1$ ).

В других экспериментах определены интервалы кислотности, в которых происходит перестройка полимерной структуры циркония в азотнокислых растворах с кислотностью 0,01–0,8 моль/л.

### Заключение

Предложен новый метод исследования полимерной структуры циркония в растворах. Индикатором состояния циркония является

### Список литературы

1. Лайтinen Г.А. *Химический анализ*. – М.: Химия, 1966. – С.397.
2. Астафуров В.И., Ваишман А.А., Коляда Н.С. // *Авт. свид. на изобретение 1117285 (СССР)*. –

**Таблица 1.** Зависимость времени  $t$ , характеризующего начало процесса разрушения полимерной структуры циркония, от кислотности раствора

Кислотность, моль/л	10	8	6	4	2
Время $t$ , мин	~3,8	7,5	19	29	~180

$Mn(IV)$ , удерживаемый в растворе полимерной структурой циркония.

Преимущества метода: экспрессность, возможность исследования растворов во всем диапазоне концентраций циркония, отсутствие влияния на динамику процессов полимеризации и деполимеризации циркония. Применение метода позволяет получить информацию о составе и динамике формирования и разрушения полиядерных гидроксокомплексов циркония. Полученные данные могут быть использованы при разработке химико-технологических процессов и в аналитической химии.

*Заявл. 18.02.1983. Класс С 01 G 45/08.*

3. Астафуров В.И. *Стабилизация азотнокислых растворов марганца (IV) нитратом циркония* // *ФЭН-НАУКА*, 2012. – №12. – С.5–7.

## КОМПЛЕКСООБРАЗУЮЩИЕ СВОЙСТВА N,N-БИС(2-ГИДРОКСИЭТИЛ)ТАУРИНА

Е.И. Багазеева<sup>1</sup>, А.В. Пестов<sup>2</sup>

Научные руководители – к.х.н., асс.-иссл. Ю.С. Петрова<sup>1</sup>; к.х.н., зав. кафедрой Л.К. Неудачина<sup>1</sup>

<sup>1</sup>УрФУ имени первого Президента России Б.Н. Ельцина  
620002, Россия, г. Екатеринбург, пр. Мира 19

<sup>2</sup>Институт органического синтеза им. И.Я. Постовского УрО РАН  
620990, Россия, г. Екатеринбург, ул. С. Ковалевской 22 / Академическая 20, bagazeeva.e@gmail.com

Ранее нами исследованы селективные свойства сорбентов на основе N-2-сульфоэтилхитозанов и показано, что данные материалы селективны к серебру (I) и меди (II) [1]. В составе подобных сорбентов наряду с моноссульфоэтиллированными фрагментами появляются дисульфозетилированные глюкозаминовые звенья [1]. Для интерпретации селективных свойств исследуемых сорбентов определен интерес представляет изучение комплексообразующих свойств их мономолекулярных аналогов. Ранее [2] изучены комплексообразующие свойства

2-аминоэтансульфокислоты (таурина), показано, что данный реагент образует наиболее устойчивые комплексы с ионами меди (II) и серебра (I). Объектом настоящего исследования является реагент, содержащий в отличие от таурина две гидроксизетильные группы.

Определение констант диссоциации функциональных групп реагента и констант устойчивости комплексов, образуемых им с ионами металлов, проводили методом потенциометрического титрования при постоянной ионной силе  $\mu = 0,01$  моль/дм<sup>3</sup>, KCl(KNO<sub>3</sub>), T = 298 ± 2 К в

инертной атмосфере азота. Изучены растворы, содержащие 10 ммоль/дм<sup>3</sup> реагента в присутствии и в отсутствии 1 ммоль/дм<sup>3</sup> соли металла с предварительным добавлением 0,2018 моль/дм<sup>3</sup> HCl(HNO<sub>3</sub>), используя иономер И-160МИ, оснащенный стеклянным комбинированным электродом ЭСК-10601/7. В качестве титранта использовали свободный от карбонатов 0,2116 моль/дм<sup>3</sup> раствор гидроксида калия. Константу диссоциации функциональной аминогруппы рассчитывали по уравнению Гендерсона-Гассельбаха [3]. Значение показателя константы кислотной диссоциации реагента составило 7,68. Так, по сравнению с таурином, рK<sub>a</sub> аминогруппы которого составляет 8,93 [2], аминогруппа в составе N,N-бис(2-гидроксиэтил)таурина обладает меньшей основностью. Для расчета значений констант устойчивости комплексов, образуемых N,N-бис(2-гидроксиэтил)таурином с ионами металлов, использовали уравнение Ирвинга-Россотти [3]. Значения констант устойчивости комплексов реагента с ионами металлов состава 1:2 (lg β<sub>2</sub>) приведены в табл. 1.

Отметим, что ионы переходных металлов могут образовывать два хелатных цикла с участием amino- и гидроксиэтильных групп, что повышает устойчивость соответствующих комплексов по сравнению с таурином. По значениям констант устойчивости ионы располагаются

### Список литературы

1. Петрова Ю.С., Бухарова А.В., Неудачина Л.К. и др. // *Высокомолекулярные соединения. Серия Б.*, 2014. – Т.56. – №4. – С.429–436.
2. Петрова Ю.С., Неудачина Л.К. // *Журнал неорганической химии*, 2013. – Т.58. – №5. – С.697–701.

**Таблица 1.** Логарифмы констант устойчивости комплексов N,N-бис(2-гидроксиэтил)таурина с ионами металлов, C(реагент)=0,01 моль/дм<sup>3</sup>, C(Me)=0,001 моль/дм<sup>3</sup>, V=25,0 см<sup>3</sup>, T=298±2 К, μ=0,01 моль/дм<sup>3</sup>, KCl(KNO<sub>3</sub>)

Металл	lg β <sub>2</sub> , реагент	lg β <sub>2</sub> , таурин [2]
Ag (I)	5,70	6,41
Zn (II)	5,98	5,00
Cu (II)	7,89	6,52
Ni (II)	6,39	5,37
Co (II)	6,00	5,52
Ba (II)	5,60	6,17
Mg (II)	5,81	6,28
Ca (II)	5,98	6,25
Sr (II)	5,94	6,18
Cd (II)	6,15	5,28

в ряд, соответствующий ряду Ирвинга-Вильямса. Для ионов серебра(I) наблюдается понижение устойчивости комплексного соединения по сравнению с таурином. Это может объясняться тем, что для данного иона характерно образование комплексов линейного строения в отличие от остальных ионов металлов, которые в соединениях имеют координационное число 4 или 6.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта №16-33-00110 мол\_а.

3. Альберт А., Серженет Е. *Константы ионизации кислот и оснований.* – М.: Химия, 1964. – 180с.

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ГЕРМАНИЯ И РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В ЛИГНИТЕ И ДРУГОМ МИНЕРАЛЬНОМ СЫРЬЕ

Е.С. Балакчина<sup>1,2</sup>, С.А. Копыткова<sup>2</sup>, О.И. Подкопаев<sup>2</sup>, А.Ф. Шиманский<sup>1</sup>  
Научный руководитель – д.х.н., профессор В.Н. Лосев<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Сибирский федеральный университет  
660041, Россия, г. Красноярск, пр. Свободный 79, balakchina87@mail.ru

<sup>2</sup>АО «ГЕРМАНИЙ»  
660027, Россия, г. Красноярск, Транспортный проезд 1/107, gelkr@mail.ru

Стандартная методика анализа углей, антрацитов, углистых аргиллитов и алевролитов включает несколько стадий: озоление исследуемого материала при температуре 550–575 °С в течение

4 ч.; разложение золы в смеси трех кислот (азотной, фтористоводородной и ортофосфорной) при нагревании [1]. Содержание германия определяют фотоколориметрическим методом с ис-

пользованием фенилфлуорона, предварительно отделив мешающие элементы путем экстракции четыреххлористым углеродом. Время проведения анализа составляет 20 ч. и требует применения токсичного четыреххлористого углерода с последующей его утилизацией. Предложенная методика определения содержания германия в лигните и другом минеральном сырье включает следующие операции: озоление сырья при температуре 550–575 °С в течение 4 ч., разложение зольной пробы в смеси концентрированных азотной и фтористоводородной кислот с использованием системы пробоподготовки Hot Block (Environmental Express), определение германия в растворе методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой (АЭС-ИСП) с использованием спектрометра iCAP 6300 Duo (Thermo Scientific). Время, необходимое для разложения пробы при температуре 100–120 °С, составляет 2–4 ч. Для защиты кварцевых деталей спектрометра от воздействия остатков HF, добавляют 3–5 см<sup>3</sup> 10%-ого раствора борной кислоты. В качестве внутреннего стандарта используют раствор кадмия. Разработанная методика определения содержания германия, по сравнению со стандартной, позволяет сократить время анализа до 10 ч., уменьшить расход реагентов, исключить использование вредного химического вещества – четыреххлористого углерода, и операцию его последующей утилизации. Предложенная методика пробоподготовки в сочетании с методом АЭС-ИСП позволяет также проводить количественный элементный анализ лигнита и другого минерального германийсодержащего сырья. Рассчитаны метрологические характеристики методики по результатам определения содержания германия в пробах различного минерального сырья с содержанием германия от 50 до 300 г/т. Стандартные отклонения повторяемости и промежуточной прецизионности определены для двух участков диапазона: с содержанием германия менее 150 г/т и 150–300 г/т, и составили: стандартное отклонение повто-

ряемости – 1,4 и 3,0 г/т; стандартное отклонение промежуточной прецизионности – 2,4 и 5,4 г/т соответственно. При этом относительная погрешность определения содержания германия не превышает 4 и 2% для диапазона содержания германия менее 150 г/т и 150–300 г/т соответственно.

Лигнит является одним из перспективных видов сырья для получения германия [2], а также содержит скандий и редкоземельные элементы (РЗЭ) такие, как лантан, церий, неодим, иттрий. Процедура пробоподготовки для определения РЗЭ аналогична описанной выше процедуре для определения германия. Отличие заключается в использовании других соотношений реагентов для разложения: к озоленной пробе материала сначала добавляют концентрированную азотную кислоту, а затем смесь концентрированной соляной и фтористоводородной кислот в соотношении 7 : 3.

Поскольку минеральное сырье отличается сложным матричным составом, наблюдаются спектральные наложения (СН) на линии РЗЭ. В связи с этим, главной задачей становится подбор линий свободных от СН или учет СН при проведении количественного определения содержания РЗЭ в сырьевых материалах. Определены основные матричные элементы, оказывающие наибольшие СН: Mn, Fe, Ti, Cr. Учет влияния СН в качестве введения коэффициента СН проведен для аналитических линий следующих РЗЭ: Dy, Eu, Gd, Ho, La, Lu, Pr, Sc, Sm, Tm, Yb. Для линий Ce, Er, Nd, Tb, Y подобраны аналитические линии свободные от СН. Рассчитаны пределы обнаружения РЗЭ в минеральном сырье по представленной методике. Также проведен сравнительный анализ определения содержания РЗЭ в золе лигните методом АЭС-ИСП и рентгенофлуоресцентным методом.

Таким образом, представленная методика позволяет количественно определять более 40 элементов в составе лигнита и другого минерального сырья.

### Список литературы

1. ГОСТ 10175-75. Угли бурые, каменные, антрациты, углистые аргиллиты и алевролиты. Метод определения содержания германия. – М.: Изд-во стандартов, 1975. – 8с.
2. Макаров В.А. // Журн. Сибирского федерального университета. Серия «Техника и технологии», 2014. – Т.7. – №7. – С.862–871.

# ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ НАНОСТРУКТУРНЫХ НЕМЕТАЛЛИЧЕСКИХ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ СЛОЖНОГО СОСТАВА В МИКРОПЛАЗМЕННОМ РЕЖИМЕ

Т.А. Баранова, А.К. Чубенко, В.А. Мамаева  
Научный руководитель – д.х.н., профессор А.И. Мамаев

*Национальный исследовательский Томский государственный университет  
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 36, konstantinova.ta9@gmail.com*

В связи с широким применением электрохимического оксидирования в промышленности, важным является понимание роста оксидной пленки. Также для практического применения важно представлять, как изменяется количество пор в процессе роста покрытия – становится возможным рассчитать сквозную и поверхностную пористость, оценить количество вещества и его распределение по толщине покрытия при введении в поры функциональных добавок.

В данной работе рассмотрены процессы роста покрытия в гальваностатическом режиме. Ранее рассмотрена задача роста покрытия в импульсном потенциостатическом режиме, который позволяет регулировать размер образующегося зерна и количество нитевидных каналов [1].

Для понимания динамики изменения количества нитевидных каналов [1] в процессе роста покрытия, необходимо понимать какие физические и химические процессы происходят не только в единичном канале [2], но и в соседних каналах, происходящих при увеличении их длины. Изменение длины нитевидного канала приводит к изменению скорости их роста, количества на единицу поверхности и проявлению эффекта «взаимовлияния» пор друг на друга [3].

Так как в нитевидном канале образуется нерастворимое вещество [2], происходит уменьшение количества каналов. Уменьшается скорость отвода выделяющегося кислорода с границы раздела металл – оксид на дне нитевидного канала и перевод металла на границе оксид

– металл в активное состояние, аналогично процессам, описанным в [4], после чего реализуется химическая реакция взаимодействия металла с выделившимся кислородом с образованием оксидов.

Из анализа модели, описывающей динамику изменения количества нитевидных каналов, представленной в [3], ясно, что условием начала «взаимовлияния» нитевидных каналов при их росте, является:

- а) исчезновение металла в месте пересечения оксидных слоев, находящегося между нитевидными порами;
- б) объединение кислорода, выделившегося между соседними порами;
- в) и как следствие, начало взаимодействия пор.

То есть «взаимовлияние» нитевидных каналов оказывает влияние на количество пор.

В процессе роста нитевидные каналы влияют друг на друга, что в свою очередь, приводит к прекращению роста некоторых нитевидных каналов [3].

Таким образом, в работе определены физические и химические процессы, происходящие при анодировании в гальваностатическом режиме. Определены условия, при которых происходит «взаимовлияние» нитевидных каналов. Закономерности роста нитевидных каналов и динамика изменения их количества дают возможность прогнозировать структуру и строение покрытия.

## Список литературы

1. *Мамаев А.И., Мамаева В.А., Беletzкая Е.Ю., Чубенко А.К., Константинова Т.А. // Russian Physics Journal: Volume 56, Issue 8 (2013), Page 959–969. SpringerLink DOI 10.1007/s11182-013-0124-3:*
2. *Мамаев А.И., Мамаева В.А., Коленчин Н.Ф., Чубенко А.К., Ковальская Я.Б., Долгова Ю.Н., Беletzкая Е.Ю. // Russian Physics Journal, December, 2015.– Vol.58.– №8.– (Russian Original №8, August, 2015).*
3. *Мамаев А.И., Мамаева В.А., Коленчин Н.Ф., Чубенко А.К., Ковальская Я.Б., Константинова Т.А., Долгова Ю.Н., Белецкая Е.Ю. // Известия вузов. Физика, 2015.– Т.58.– №12.– С.46–51.*
4. *Fetter K. Electrochemical kinetic Chemistry Moscow, 1967.– P.856.*

## АВТОМАТИЗАЦИЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ КОНЦЕНТРАЦИИ ХЛОРИД-ИОНОВ В ВОДНЫХ ОБЪЕКТАХ МЕТОДОМ ИОНОМЕТРИИ

А.Ю. Башарова

Научный руководитель – к.х.н., доцент А.Н. Вторушина

*Национальный исследовательский Томский политехнический университет  
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30*

Охрана и рациональное использование водных ресурсов представляют собой важнейшую проблему в современном мире. При использовании воды в производственных технологических процессах и в быту она загрязняется различными неорганическими и органическими веществами, как в дисперсном, так и растворенном состоянии, т. е. образуются сточные воды, требующие очистки и обезвреживания для повторного использования в замкнутых системах водоснабжения или при сбросе в естественные водоемы [1].

В настоящее время процесс контроля параметров сточных вод до очистных сооружений и после очистных мероприятий проводят в основном вручную. Отбор проб, пробоподготовка, проведение анализа, обработка результатов требуют определенных временных ресурсов и высокой квалификации персонала. Перечень контролируемых параметров сточных вод достаточно широк и регламентирован нормативной документацией [2]. Однако в связи с серьезным ужесточением требований по воздействию на окружающую среду (сброс сточных вод и т.д.) становится актуальной задача автоматизации контроля параметров сточных вод [ФЗ-219]. В данной работе рассмотрен вопрос возможности автоматизации контроля содержания хлорид-ионов в проточных системах.

Спектр методов по определению хлорид-ионов в водной среде достаточно широк: различные варианты титрования (йодометрия, меркуриметрия, аргентометрия), применение ионитов, метод Пейлина, ионометрический метод и др.

В современном мире переход на автоматизированные системы контроля за параметрами водной среды наиболее актуальная задача. Однако не все методы могут быть реализованы в автоматизированном режиме. Например, по причине сложности нивелирования мешающих факторов при анализе конкретного объекта, невозможности проведения анализа без участия оператора и т.д. Применительно к решению за-

дачи контроля хлорид-ионов в водной среде по возможности автоматизации и дешевизне наиболее подходит метод ионометрии.

Метод ионометрии – вариант потенциометрического анализа, в котором напрямую измеряется активность иона в растворе. Измерения производят при помощи пары электродов, погружаемых в анализируемый раствор. Один из электродов – измерительный (ионоселективный), другой – электрод сравнения [3]. Ионометрия удобный, простой и экспрессный современный метод: продолжительность анализа определяется временем подготовки пробы, поскольку на само измерение тратится не более 1–2 мин. От других физико-химических методов ионометрия отличается, прежде всего, простотой и дешевизной измерительных приборов.

При реализации ионометрии в автоматическом режиме встает ряд основных задач: определять работоспособность ионселективного электрода (датчика) и концентрацию контролируемого элемента и т.д. В данной работе рассматривается возможность определения концентрации хлорид-ионов в водных средах с помощью устройства, содержащего установленные в корпусе погруженного датчика измерительный ионоселективный электрод и вспомогательный электрод сравнения. В качестве электрода сравнения используется идентичный измерительному ионоселективный электрод, расположенный в герметичной ёмкости, заполненной раствором малорастворимого соединения, имеющего постоянную концентрацию хлорид-ионов, определяемую произведением растворимости используемой соли. В электроде сравнения расположена пористая мембрана, исключая перемешивание анализируемой среды и раствора малорастворимого соединения. Работоспособность датчика определяется в автоматическом режиме путем генерирования определенного количества хлорид-ионов в замкнутом объеме, где находится ионселективный электрод, и последующей регистрацией датчиком полученной концентрации хлорид-ионов.

В данной работе была показана возможность автоматизации контроля концентрации хлорид-ионов в сточных водах методом ионометрии. Предложена конструкция погружного

датчика, позволяющая проводить автокалибровку датчика в исследуемом растворе. Показана возможность определения работоспособности датчика в автоматическом режиме.

### Список литературы

1. *Инженерная защита водной среды* / А.Г. Ветошкин – Изд-во «Лань», 2014. – 416с.
2. *Инженерная защита поверхностных вод от промышленных стоков* / Д.А. Кривошеин, П.П. Кукин, В.Л. Лапин. – М.: Высшая школа, 2003. – 344с.
3. *Справочник инженера-эколога* / А.И. Булатов, П.П. Макаренко, В.Ю. Шеметов. – Изд-во «Недра», 1999. – Ч.1. – Вода. – 732с.

## ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ АСКОРБИНОВОЙ КИСЛОТЫ

М.М. Бирюков

Научный руководитель – к.х.н, доцент Е.В. Михеева

Национальный исследовательский Томский политехнический университет  
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, mikhailbiryukov1997@gmail.com

Аскорбиновая кислота – органическое соединение с брутто-формулой  $C_6H_8O_6$  (рис. 1). Выполняет важные функции в организме человека в качестве витамина С.

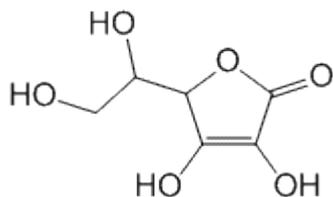


Рис. 1. Структурная формула аскорбиновой кислоты

Аскорбиновая кислота представляет собой белый порошок с кислым вкусом; растворяется в воде, хуже – в спиртах. Чувствительна к нагреванию.

**Химические свойства.** Является двухосновной кислотой, но чаще рассматривается, как одноосновная, так как константа диссоциации по первой ступени значительно больше, чем по второй:  $K_{д1} = 7,94 \times 10^{-5}$ ,  $K_{д2} = 1,62 \times 10^{-12}$ . Кислота легко отщепляет протон –ОН группы при третьем атоме углерода. При окислении обратимо переходит в дегидроаскорбиновую кислоту (эта реакция используется во многих методах определения).

**Получение.** Существует множество методов получения аскорбиновой кислоты. В промышленности используют метод получения из D-глюкозы, превращая её в спирт D-сорбит, ко-

торый окисляется уксуснокислыми бактериями до L-сорбозы. Завершающей стадией является получение аскорбиновой кислоты путем обработки ацетоном сорбозы и гидролиза продукта этой реакции.

**Биологическая роль.** Витамин С – незаменимое для организма человека вещество. Недостаток его в организме человека вызывает тяжелое заболевание – цингу. Биологическая роль витамина С изучена не полностью, но некоторые функции все же известны. Так, этот витамин участвует в синтезе коллагена, адреналина, принимает участие в окислительно-восстановительных реакциях, повышает активность лейкоцитов и сопротивляемость организма инфекционным заболеваниям. Из-за невозможности синтеза витамина С в организме возникает проблема обеспечения человека его достаточным количеством (суточная потребность составляет 50 мг и более). Витамин С содержится во многих растениях, но в настоящее время также выпускается множество лекарственных препаратов и биологически активных добавок, содержащих аскорбиновую кислоту. Количественное определение витамина С в лекарственных препаратах и пищевых продуктах – важная задача химии, необходимая для контроля качества продукции.

**Определение витамина С.** Химические свойства аскорбиновой кислоты изучены достаточно подробно, поэтому существует большое количество методик по определению её в продуктах питания, фармацевтических препаратах.

В качестве объекта исследования были выбраны биологически активные добавки, содержащие аскорбиновую кислоту, разных производителей. В ходе работы провели определение витамина С титриметрическими методами.

В большинстве исследуемых объектов, помимо аскорбиновой, присутствуют и другие кислоты, поэтому алкалометрическое титрование не дает достоверных результатов. По этой причине использовали сначала йодатометрическое, а затем – йодометрическое титрование. Та-

блетки БАДов растворяли в воде, фильтровали и титровали раствором йода до появления желтого окрашивания.

**Выводы.** Йодометрический метод оказался намного точнее метода йодатометрического. По сравнению с заниженным в три раза содержанием аскорбиновой кислоты во втором случае, получили слегка завышенное в первом. Возможно, производители специально завышают содержание, чтобы компенсировать потери при хранении.

### Список литературы

1. Девис М. Витамин С: химия и биохимия: Пер. с англ. – М.: Мир, 1999. – 176с.
2. Авакумов В.М. Современное учение о витаминах. – М.: Химия, 1991. – 214с.
3. Витамины и методы их определения. – Горький, ГГУ, 1981. – 212с.
4. Марри Р. Биохимия человека / Р. Марри, Д. Греннер, П. Мейес. В. Родуэлл. Пер. с англ. – М.: Мир, 1993. – 415с.
5. Реестр лекарственных средств. Аскорбиновая кислота. Режим доступа: <http://reles.ru/cat/drugs/Ascorbic%20acid/>.

## ИССЛЕДОВАНИЕ ГУМИНОВЫХ КИСЛОТ ВЕРХОВЫХ ВИДОВ ТОРФА СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИМИ МЕТОДАМИ

К.В. Бочарова<sup>1</sup>, И.П. Слезко<sup>1</sup>, К.А. Братишко<sup>1</sup>, А.Д. Курманов<sup>1</sup>, С.В. Кривошеков<sup>1,2</sup>  
Научный руководитель – к.фарм.н., доцент М.В. Зыкова

<sup>1</sup>Сибирский государственный медицинский университет  
634050, Россия, г. Томск, Московский тракт 2

<sup>2</sup>Национальный исследовательский Томский политехнический университет  
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, [kristina\\_bocharova\\_1995@mail.ru](mailto:kristina_bocharova_1995@mail.ru)

Целью работы является исследование гуминовых кислот (ГК) верховых видов торфа Томской области различного генеза методами электронной и молекулярной спектроскопии, и оценка возможности использования данных методов для разработки диагностических показателей ГК. Было отобрано четыре репрезентативных образца верхового торфа с различных участков Большого Васюганского болота: сосново-пушицевый, сфагново-мочажинный, фускум и магелланикум, выделяли 0,1 н раствором NaOH. Регистрацию электронных спектров поглощения 0,001 %-ных водных растворов ГК проводили на спектрофотометре Unicо 2800 (США) в диапазоне длин волн 190–800 нм в кварцевой кювете толщиной 1 см. Определяли показатели оптической плотности при 465 нм ( $A_{465}$ ) и 665 нм ( $A_{665}$ ) и вычисляли коэффициент цветности  $Q_{4/6}$ . Регистрацию ИК-спектров проводили на ИК–Фурье–спектрометре ФСМ 1201 (Россия). Анализ проводили по методу прессования с КВг в соотношении (1 : 200), в интервале

значений частоты от 400 до 4000 см<sup>-1</sup>.

Абсорбционные спектры ГК в УФ-области выглядят как пологие кривые, имеют сплошное поглощение в интервале от 220 до 800 нм, резко возрастающее в коротковолновую сторону. Для ГК характерна высокая интенсивность поглощения света, которая определяется величиной оптической плотности, обусловленной наличием сопряженных двойных углерод-углеродных, углерод-кислородных и углерод-азотных связей и коррелирует со степенью ароматичности молекулы ГК и содержанием в ней функциональных групп [1]. Оптическая плотность ГК обусловлена соотношением количеств углерода, входящего в конденсированные ароматические ядра, поглощающие свет, и углерода боковых радикалов, прозрачных в видимой области спектра (–СН=СН–СООН; –СН=СН–СО–). Такая трактовка позволяет оценивать степень ароматичности ГК путем сравнения коэффициентов экстинкций, которые составили: сосново-пушицевый – 2,9082±0,0179; сфагново-мочажин-

ный –  $2,8496 \pm 0,0455$ ; фускум –  $2,9056 \pm 0,0243$ ; магелланикум –  $3,1705 \pm 0,0065$ . Коэффициент цветности зависит от особенностей химического строения ГК. Известно, что чем больше степень конденсированности ароматических звеньев в макромолекулах ГК, тем меньше коэффициент цветности. Для исследуемых образцов, самое высокое значение коэффициента цветности характерно для ГК магелланикум торфа, что может указывать на меньшую степень конденсированности ароматических звеньев и меньшую молекулярную массу, а также меньшее содержание углерода и большее содержание кислорода в ГК.

ИК-спектры исследованных ГК имеют высокую степень подобия, что указывает на близость их химической структуры [1–2], они содержат ароматические углеродные ядра и периферические алифатические цепи, и связанные с ними кислород- азотсодержащие функциональные группы. Для сравнительной ИК-спектральной характеристики ГК выбран метод оценки отношений оптических плотностей полос поглощения (ОППП) при различных дли-

нах волн [3]:  $3375 \text{ см}^{-1}$  – валентные колебания связи О–Н гидроксильных групп,  $2925 \text{ см}^{-1}$  – валентные колебания алифатических фрагментов структуры,  $1720 \text{ см}^{-1}$  – валентные С=О колебания карбонильных групп,  $1640 \text{ см}^{-1}$  – валентные колебания ароматических фрагментов структуры. Эти полосы поглощения более стабильны, т.к. практически не подвержены взаимному влиянию деформационных и валентных колебаний, которые могут приводить к появлению новых полос поглощения. Из отношений ОППП следует, что в ГК сосново-пушицевого торфа преобладают в основном замещенные карбоксильные и окси- группы (сложные и простые эфиры), в ГК сфагново-мочажинного торфа – фенольные и алифатические фрагменты, в ГК фускум торфа – спиртовые группы. Содержание кислородсодержащих групп выше числа алифатических фрагментов для ГК различных видов торфа. Таким образом, исследуемые ГК различных видов торфа обладают сходным характером абсорбционных и ИК-спектров, в результате чего можно заключить о целесообразности их использования показателем для идентификации.

### Список литературы

1. Орлов Д.С. Гумусовые кислоты почв и общая теория гумификации. – М.: МГУ, 1990. – 325с.
2. Комиссаров И.Д. Гуминовые препараты. – Тюмень, 1974. – 267с.
3. Гордон А., Форд Р. Спутник химика. Физико-химические свойства, методики, библиография. Пер. с англ. – М.: Мир, 1976. – 542с.

## АВТОМАТИЗИРОВАННЫЙ ЭКОЛОГИЧЕСКИЙ КОНТРОЛЬ НИТРАТ ИОНОВ

К.А. Булыгина, А.А. Рязанцев

Научные руководители – к.х.н., доцент Е.В. Ларионова; к.х.н. научный сотрудник Э.С. Романенко

Национальный исследовательский Томский политехнический университет  
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, [evl@tpu.ru](mailto:evl@tpu.ru)

Соединения азота относятся к биогенным веществам, содержащимся в сточных водах. Источники поступления нитратов могут быть сточные производственные воды и хозяйственно-бытовые воды.

В настоящее время процесс контроля параметров сточных вод до и после очистных мероприятий проводят в основном вручную. Отбор проб, пробоподготовка, проведение анализа, обработка результатов требуют определенных временных ресурсов и высокой квалификации персонала [1]. Поэтому одним из основных требований к современным системам мони-

торинга является возможность автоматизированного процесса слежения за параметрами водной среды. По нашему мнению, наиболее перспективным методом с точки зрения автоматизации определения нитрат-ионов является метод ионометрии [2]. Ионометрия – простой и экспрессный метод, использующий недорогие аналитические средства. Метод не требует многостадийной пробоподготовки, сложного лабораторного оборудования, и обработки результатов, а также высококвалифицированного персонала. Продолжительность анализа не превышает более 1–2 мин. [3, 4].

Цель данной работы – разработать систему автоматизированного потенциометрического контроля содержания нитрат-ионов в проточных условиях. Конструкция измерительного устройства предполагает его установку в проточную систему. При реализации ионометрии в автоматическом режиме необходимо решить следующие задачи: разработать конструкцию ионометрического датчика; изучить стабильность и влияние мешающих факторов, таких как температура, содержание сульфат и хлорид ионов.

В данной работе предложена система из двух ионоселективных датчиков в качестве рабочего электрода и электрода сравнения. Предложена следующая конструкция электрода сравнения: ионоселективный электрод опущен в раствор малорастворимого соединения анализируемого иона для создания постоянной концентрации иона в растворе сравнения. В качестве малорастворимого соединения предложено использовать нитрат висмута.

Для подтверждения работоспособности предложенной системы была измерена градуировочная характеристика в диапазоне концентрации. Показано, что линейность градуировочного графика наблюдается во всем исследуемом диапазоне концентраций.

В работе изучено стабильность работы датчика в течение 24 часов и 30 дней. Ионометрические датчики работают стабильно продолжительное время, погрешность не превышает 10%.

В работе изучено влияния различных мешающих факторов на определения содержания нитрат-ионов (температура, присутствие мешающих ионов, перемешивание). Раствор с нитратами определенной концентрации (62 мг/л) постепенно нагревали от 5 °С до 40 °С. Найдено, что чем выше температура, тем значения датчика ниже. Для данной зависимости получено аппроксимационное уравнение, на основе которого в программном комплексе к датчику будет компенсироваться погрешность, связанная с изменением температуры в системе.

Раствор с нитрат-ионами в течение 1 часа перемешивали и непрерывно измеряли показания датчика. Выяснилось, что при перемешивании показания датчика завышаются на 16%.

Также рассматривалось влияние сульфатов и хлоридов на определение содержания нитрат-ионов. Выяснили, что при превышении сульфатов и хлоридов в 10, 20, 30 раз разность потенциалов уменьшается.

В данной работе была предложена конструкция измерительного датчика для контроля содержания нитрат-ионов в проточных условиях. Данный датчик подходит для измерения концентраций в пределах ПДК (45 мг/л), выше и ниже значения ПДК. Изучены влияния разных мешающих факторов на определение содержания нитрат-ионов. Эти факторы в дальнейшем будут учитываться при измерении концентрации нитратов.

### Список литературы

1. *Основы аналитической химии: практическое руководство: учебное пособие / под ред. Ю.А. Золотова.* – 2-е изд., испр. – Москва: Высшая школа, 2003. – 463с.
2. *Справочник инженера-эколога / А.И. Булатов, П.П. Макаренко, В.Ю. Шеметов.* – Изд-во «Недра», 1999. – Ч.1. – Вода. – 732с.
3. *Электроаналитические методы. Теория и практика / Под ред. Ф. Шольца; Пер. с англ. В.Н. Майстренко.* – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2006. – 326с.
4. *Камман К. Работа с ионоселективными электродами Перевод с нем.* – М.: Мир, 1980. – 285с.

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ ГЕПАРИНА МЕТОДОМ ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНО-ИМПУЛЬСНОЙ КАТОДНОЙ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИИ

Д.А. Вишенкова

Научный руководитель – д.х.н., профессор Е.И. Короткова

Национальный исследовательский Томский политехнический университет  
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, vishenkova\_darya@mail.ru

Гепарин является антитромбическим средством и антикоагулянтом, применяемым уже около 100 лет в клинической практике. На сегодняшний день в клинических лабораториях при анализе биологических жидкостей на присутствие гепарина проводится его косвенное определение либо по ингибированию активности Ха фактора свёртываемости крови, либо по степени удлинения тромбинового времени свёртывания [1, 2]. В связи с этим возникает необходимость разработки специфических методов качественного и количественного определения гепарина.

В методе дифференциально-импульсной вольтамперометрии (ДИВА) на линейную развертку потенциала с определённой скоростью непосредственно перед отрывом каждой капли накладывают дополнительный импульс потенциала фиксированной величины. Широкое применение ДИВА обусловлено низкими значениями отношения емкостного/фонового токов. Это достигается выборкой тока дважды: перед наложением импульса и в его конце. Двойная выборка тока позволяет аналитикам обнаружить анализируемое вещество в растворе с концентрацией ниже 0,05 мкмоль/л [3].

Исследования методом дифференциально-импульсной катодной вольтамперометрии (ДИКВ) проводились на анализаторе Mini and Microelectrode system УМ $\mu$ Е (Чехия) с трёхэлектродной системой, включающей ртутный индикаторный электрод типа «висячая капля» (РЭВК), хлорид серебряный электрод (ХСЭ) сравнения и вспомогательный платиновый электрод.

Анализируемый раствор фонового электролита (0,005 М NaCl+0,001 М HCl) объемом 10 см<sup>3</sup> количественно переносили в электрохимическую ячейку, деаэрировали в течении 10 минут газообразным азотом, с целью устранения мешающего влияния кислорода на аналитический сигнал, затем добавляли гепарин.

В работе были проведены исследования по прямому электрохимическому определению гепарина с использованием ДИКВ на РЭВК в диапазоне потенциалов от –0,02 В до –1,20 В со скоростью развёртки потенциала  $W=125$  мВ/сек. Однако из-за сложности конструкции и токсичности применяемого в исследовании типа индикаторного электрода использование предлагаемого подхода для создания автоматизированной тест-системы на определение гепарина в биологических жидкостях представляется невозможным. Вследствие чего был предложен метод косвенного определения гепарина основанный на его комплексообразующей способности, реализующейся в результате электровалентного взаимодействия катионных групп природных и синтетических соединений с анионными группировками полисахарида. Предполагается использование ДИКВ на РЭВК в качестве референтного метода определения гепарина к разрабатываемым вольтамперометрическим методикам с применением сенсоров на основе красителей катионной природы (метилового голубого, малахитового зелёного, фуксина основного) [4, 5].

Работа выполнена при финансовой поддержке Государственного задания «Наука»

### Список литературы

1. *Электронный ресурс: <http://www.renam.ru>. НПО РЕНАМ Инструкция к набору «Реахром гепарин».*
2. *Электронный ресурс: [http://art-medika.com/gallery/product/1032/677\\_1.pdf](http://art-medika.com/gallery/product/1032/677_1.pdf). Технология стандарт. Инструкция по применению набора реагентов для определения тромбин-гепаринового времени свёртывания крови.*
3. *Бонд А.М. Электроаналитические методы. Теория и практика // А.М. Бонд, и др.; Ред. Ф. Шольц.– М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2006.– 326 с.*
4. *Vishenkova D.A. , Korotkova E.I. , Dorozhko E.V. Electrochemical determination of heparin in pharmaceuticals with using malachite green // Advanced Materials Research, 2014.–*

*Vol.1040.– P.292–296.*

5. Вишенкова Д.А., Короткова Е.И., Дорожко Е.В. *Вольтамперометрическое определение*

*гепарина в комплексе с красителем метиленовым голубым // Фундаментальные исследования, 2013.– №8–3.– С.561–564.*

## **ВОЗМОЖНОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКОГО И ФОТОМЕТРИЧЕСКИХ МЕТОДОВ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СОДЕРЖАНИЯ НИТРАТ-ИОНОВ В ВОДАХ РАЗЛИЧНОГО ТИПА**

А.Р. Газизянова

Научный руководитель – к.х.н., доцент С.П. Чернова

*Удмуртский государственный университет*

*426034, Россия, г. Ижевск, ул. Университетская 1, chsp@uni.udm.ru*

В системе охраны природы и здоровья населения проблема контроля качества воды занимает особое, определяющее место. С каждым годом в России растет число потребителей бутилированной питьевой и минеральной воды. Одним из важнейших показателей качества воды является массовая концентрация нитрат-ионов. Повышенное содержание данных ионов нежелательно, так как оно является потенциально опасным для здоровья людей.

Измерение содержания нитрат-ионов в питьевой воде, в минеральных питьевых лечебных, лечебно-столовых и природных столовых водах можно проводить фотометрическим, потенциометрическим, флуориметрическим, кондуктометрическим и другими методами.

Цель данного исследования заключалась в установлении возможностей потенциометрического и фотометрического определения нитрат-ионов в присутствии различного количества хлорид- и сульфат-ионов.

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи: 1) установление содержания нитрат-ионов в пробах минеральных питьевых лечебных вод различных производителей, в пробах питьевой воды; 2) определение открываемого минимума нитрат-ионов в присутствии различного количества хлорид-ионов потенциометрическим методом; 3) определение влияния сульфат-ионов на получаемые концентрации нитрат-ионов потенциометрическим и фотометрическим методами; 4) определение влияния хлорид-ионов на получаемые концентрации нитрат-ионов фотометрическим методом.

Те или иные показатели качества воды определяются по методикам измерений. В данном исследовании использовали следующие норма-

тивные документы: ГОСТ 23268.9- 78, ПНД Ф 14.1:2.4-95 [1, 2].

Для установления содержания нитрат-ионов потенциометрическим методом применяли ионоселективный пленочный электрод марки ЭЛИС-121NO<sub>3</sub>, иономер И-160МИ. Для сопоставления результатов измерений использовался нитратомер ИТ-1201. Фотометрические измерения выполняли на спектрофотометре UNICO 1200/1201. В качестве реагента использовался салицилат натрия.

Концентрации нитрат-ионов определялись в водах различных производителей, а также в питьевой воде. В исследуемых рабочих пробах содержание нитрат-ионов не превышало 10 мг/дм<sup>3</sup> – концентрации, которая является нижней границей диапазона измерений методики потенциометрического определения. При концентрации меньше 10 мг/дм<sup>3</sup> был проведен статистический эксперимент, для которого использовались растворы с определенной концентрацией нитрат-ионов ( $C_1=2,58$  мг/дм<sup>3</sup>,  $C_2=4,96$  мг/дм<sup>3</sup>,  $C_3=7,44$  мг/дм<sup>3</sup>,  $C_4=9,92$  мг/дм<sup>3</sup>) и различным содержанием хлорид-ионов.

Установлено, что потенциометрическим методом в присутствии различных количеств хлорид-ионов при устранении их мешающего влияния можно определить нитрат-ионы в концентрациях менее 10 мг/дм<sup>3</sup>. При увеличении концентрации хлорид-ионов наблюдается незначительное смещение минимально измеряемой концентрации нитрат-ионов.

Результаты определения нитрат-ионов с помощью ионоселективного электрода в присутствии сульфат-ионов не выходят за границы погрешности при  $C(\text{NO}_3^-) > 10$  мг/дм<sup>3</sup>, а при  $C(\text{NO}_3^-) < 10$  мг/дм<sup>3</sup> занижение результатов составляет 13%. Более высокую точность имеют

результаты определения нитрат-ионов при концентрации сульфат-ионов выше  $1400 \text{ мг/дм}^3$ . Вероятно, это связано со стабилизацией ионной силы.

С помощью фотометрического метода можно определять низкие концентрации нитрат-ио-

нов, но анализ является более продолжительным по времени. Мешающее влияние на содержание нитрат-ионов оказывают хлорид-ионы. Установлено, что начиная с  $C(\text{Cl}^-) = 240 \text{ мг/дм}^3$  наблюдается занижение результатов измерений.

### Список литературы

1. ГОСТ 23268.9-78. Воды минеральные питьевые лечебные, лечебно-столовые и природные столовые. Методы определения нитрат-ионов. Сб. Государственный контроль качества минеральной воды и напитков. – М.: ИПК Издательство стандартов, 2003. – С.400–408.
2. ПНД Ф 14.1:2.4-95. Методика выполнения измерений массовой концентрации нитрат-ионов в природных и сточных водах фотометрическим методом с салициловой кислотой. – М.: ФБУ «ФЦАО», 2004. – С.18.

## ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ТИОЛОВЫХ СОЕДИНЕНИЙ НА ЗОЛОТЫХ АНСАМБЛЕВЫХ ЭЛЕКТРОДАХ

А.С. Гашевская, Е.В. Дорожко

Научный руководитель – д.х.н., профессор Е.И. Короткова

Национальный исследовательский Томский политехнический университет  
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, asg30@tpu.ru

Важную роль для жизнеспособности клетки играет контроль метаболизма и процессов развития, в значительной степени осуществляемый за счет тиол-дисульфидного обмена. Они играют важную роль в физиологических и биохимических процессах в организме человека и животных. На основе серосодержащих соединений создан целый ряд синтетических антиоксидантов для защиты клеток от окислительного стресса; радиопротекторов; лекарственных препаратов, применяемых при терапии атеросклероза, ишемической болезни сердца, интоксикации [1]. Поэтому, постоянный контроль над содержанием тиоловых соединений в организме является актуальной задачей медиков, биохимиков для усовершенствования терапевтической системы лечения и профилактики различных заболеваний.

В работе исследовались электрохимические свойства глутатиона, цистеина на углеродсодержащих золотых ансамблевых электродах. На углеродсодержащие электроды электрохимическим способом были нанесены пленки золота из стандартного раствора  $\text{HAuCl}_4$   $100 \text{ мг/л}$  при следующих условиях:  $W = 5 \text{ мВ/с}$ , в диапазоне потенциалов от  $-0,1 \text{ В}$  до  $+0,05 \text{ В}$ . Перед исследованием катодных свойств исследуемых веществ удаляли кислород путем внесения  $0,25 \text{ мл}$   $2\text{N}$

раствора сульфита натрия.

Было замечено, что при введении исследу-

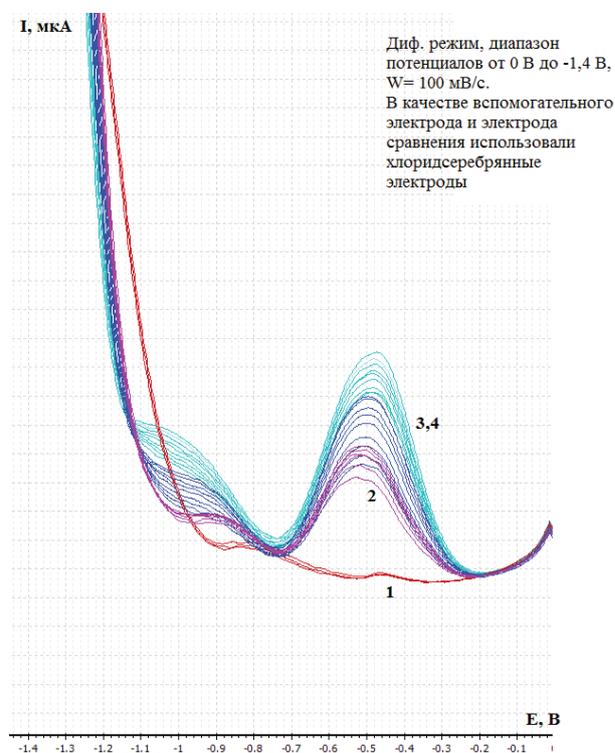


Рис. 1. Катодная вольтамперограмма восстановления кислорода. 1 – фон (боратный буфер,  $\text{pH } 9,18$ ) +  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ ; 2 – добавка GSH ( $6,6 \cdot 10^{-6} \text{ M}$ ), 3, 4 – от времени эксперимента

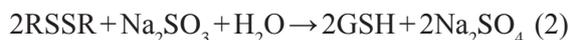
дуемых образцов в ячейку (концентрация  $6,6 \cdot 10^{-6} \text{ M}$ ) увеличивается ток восстановления кислорода при потенциале  $-0,6 \text{ В}$ , с увеличением времени эксперимента (рис. 1, 2).

Известно, что GSH и цистеин являются антиоксидантами, которые связываются с радикалами кислорода. Таким образом, при введении раствора исследуемого образца в ячейку происходит связывание его с кислородными радикалами по механизму:



Что приводит к образованию  $\text{O}_2^-$ , который восстанавливается при  $E = -0,6 \text{ В}$  на углеродсодержащих золотых ансамблевых электродах.

По механизму (1)  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  восстанавливает окисленный RSSR до GSH, который опять перехватывает супероксид ион радикал с образованием  $\text{O}_2$  (2).



### Список литературы

1. Дорожко Е.В. Диссертация кандидата химических наук. – Томск: Томский политехнический университет, 2010. – 152с.

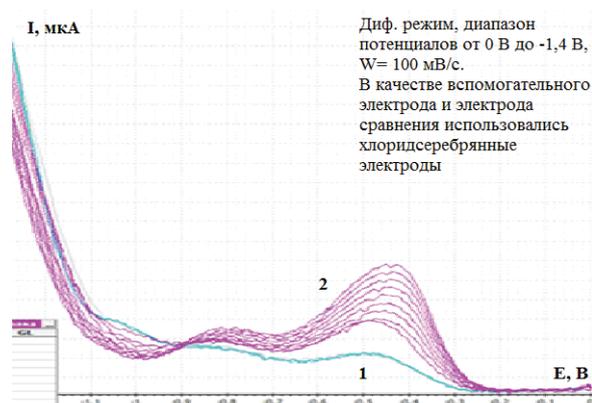


Рис. 2. Катодная вольтамперограмма восстановления кислорода. 1 – фон (боратный буфер, pH 9,18) +  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ ; 2 – добавка цистеина ( $6,6 \cdot 10^{-6} \text{ M}$ )

Таким образом, мы можем наблюдать рост кислорода при потенциале  $-0,6 \text{ В}$  от времени эксперимента.

## КИНЕТИКА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ОБЕСЦВЕЧИВАНИЯ ТЕКСТИЛЬНЫХ КРАСИТЕЛЕЙ В СЕРНОКИСЛЫХ РАСТВОРАХ

О.А. Глинская

Научные руководители – к.т.н., ассистент Е.О. Богдан; ассистент А.К. Болвако

Белорусский государственный технологический университет  
220006, Беларусь, г. Минск, ул. Свердлова 13а, bolvako@belstu.by

Среди методов очистки сточных вод от токсичных органических примесей, содержащих устойчивые ароматические соединения, наряду с традиционными методами (озонирование, воздействие электрохимически генерированным реактивом Фентона и др.) все большую значимость приобретает анодная электрохимическая окислительная деструкция. Одним из наиболее активных электродов для такого процесса является электрохимически синтезированный  $\text{PbO}_2$ . Электроды на основе  $\text{PbO}_2$  характеризуются простотой изготовления, высокой электрокаталитической активностью, большим ресурсом работы и значительной устойчивостью в агрессивных средах при высоких анодных потенциалах.

С использованием анодов на основе  $\text{PbO}_2$  достигнута высокая эффективность минерализации

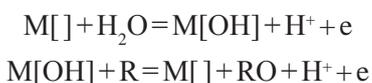
многих устойчивых органических соединений, таких как бензол, фенол, метил-п-аминофенол и др. Модификация  $\text{PbO}_2$  катионными и анионными допантами позволяет повысить электрокаталитические свойства  $\text{PbO}_2$  в анодном процессе.

Целью настоящей работы являлось установление кинетических закономерностей процессов обесцвечивания текстильных активных и кислотных органических красителей («Bezema», Швейцария) при анодной электрохимической обработке с использованием модифицированных анодов на основе  $\text{PbO}_2$ .

Аноды синтезировались электрохимическим методом в соответствии с [1]. Разложение модельных растворов исследуемых красителей осуществлялось в электрохимической ячейке

при непрерывном перемешивании с помощью магнитной мешалки при комнатной температуре. В качестве катода использовались Ni пластины. Степень обесцвечивания модельных растворов красителей определяли по данным фотометрического анализа путем отбора проб через определенные промежутки времени. Доверительные границы неисключенной систематической погрешности при фотометрическом определении красителей не превышали 5%.

Процесс электрохимической деструкции красителей осуществляли с использованием фоновых электролитов  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  и  $\text{H}_2\text{SO}_4$  с концентрацией 0,1–0,5 моль/дм<sup>3</sup>. Возможный механизм анодного процесса может быть представлен схемой

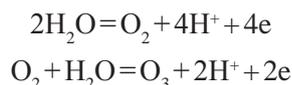


где  $\text{M}[\ ]$  – незаполняемое поверхностное место на  $\text{PbO}_2$ ,  $\text{M}[\text{OH}]$  – заполняемое место, R – окисляемое соединение и RO – продукт окисления, образующийся в результате переноса одного атома кислорода. Суммарное уравнение можно представить следующим образом:



На основании анализа концентрационных зависимостей установлено, что процесс разложения красителей Bezema (Bezactiv Rot S-matrix 150, Bemacid Rot F-GS, Bezactiv Blau S-matrix 150, Bemacid Orange F-GR, Bezactiv Gelb

S-matrix 150, Bemacid Blau E-TL) описывается кинетическим уравнением реакции первого порядка с величиной квадрата смешанной корреляции от 0,85 до 0,99. Сопоставление полученных констант скоростей позволило установить, что при электрохимической обработке различается поведение активных и кислотных красителей, обусловленное, по нашему мнению, присутствием различных функциональных групп в их составе. Так, константы скорости процесса обесцвечивания красителей Bezactiv Blau S-matrix 150 и Bemacid Blau E-TL на фоне 0,1 моль/дм<sup>3</sup>  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  составляют соответственно  $4,90 \cdot 10^{-4}$  и  $3,62 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$  и аналогичная закономерность наблюдается для растворов, содержащих в качестве фонового электролита  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Установлено, что понижение pH от 4,0 до 2,0 способствует увеличению скорости процесса обесцвечивания, что может быть обусловлено изменением механизма анодного процесса и увеличением выхода по току реакции образования озона по схеме



После проведенной электрохимической обработки модельных растворов красителей величина ХПК, определенная методом Кубеля, не превышала 15 мг/дм<sup>3</sup>, что удовлетворяет требованиям, предъявляемым к воде, отводимой в водные объекты хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования.

### Список литературы

1. Болвако А.К., Черник А.А., Жарский И.М. // Вести Национальной академии наук Беларуси. Серия химических наук, 2010.– №4.– С.50–54.

## НЕФЕРМЕНТАТИВНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ХОЛЕСТЕРИНА НА МОДИФИЦИРОВАННОМ ЭЛЕКТРОДЕ

К.В. Дёрина, Е.В. Дорожко

Научный руководитель – к.х.н., профессор Е.И. Короткова

Национальный исследовательский Томский политехнический университет  
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, [derinakv@tpu.ru](mailto:derinakv@tpu.ru)

Холестерин в организме человека выполняет ряд важнейших функций: структурную, синтетическую, защитную и антиоксидантную [1]. Известно наличие корреляции между повышенным содержанием холестерина в крови пациента и развитием сердечно-сосудистых за-

болеваний (ССЗ). В связи с чем, шкала общеевропейская S.C.O.R.E. (Systematic COronary Risk Evaluation), применяющаяся для оценки риска развития ССЗ, включает в качестве одного из параметров содержание общего холестерина [2]. Таким образом, контроль содержания холесте-

рина в крови человека играет важнейшую роль в ранней диагностике и прогнозировании ССЗ.

К настоящему моменту известны различные методики определения холестерина. Наиболее часто в клинической практике применяются ферментативные наборы, основанные на применении принципов «сухой химии» [3]. Однако использование ферментативных методик затруднено, в связи с высокой чувствительностью ферментов к условиям хранения и проведения анализа. Также часто применяются спектрофотометрические методики, которые, несмотря на простоту исполнения и экспрессность, требуют проведения длительной пробоподготовки. В данной работе в качестве основного метода была выбрана вольтамперометрия, что обусловлено простотой исполнения, экспрессностью, наряду с высокой чувствительностью метода. Кроме того, применение данного метода к холестерину позволяет значительно упростить процесс подготовки пробы к анализу.

В силу своей природы, холестерин требует приложения значительных перенапряжений к ячейке, что значительно осложняет регистрацию аналитического сигнала. В связи с чем, вольтамперометрическое определение холестерина требует применения модифицированных электродных материалов: ферментов, способных к прямому электронному переносу, наночастиц металлов, выступающих в качестве электрокатализаторов, или медиаторов электронного переноса, способных к челночному переносу электрона между молекулой аналита и электродной поверхностью. В данной в качестве модификатора применялась ди-2,6-N-ацетил-2,4,6,8-тетразабицикло[3.3.0] октан-3,7-дион-дифосфо-

новая кислота.

Исследования в данной работе проводились с применением трехэлектродной ячейки, состоявшей из модифицированного углеродсодержащего электрода, качестве индикаторного электрода, и двух хлорид серебряных электродов, использовавшихся в качестве электрода сравнения и вспомогательного электрода. Нанесение модификатора проводилось двумя способами: электрохимически и посредством физической адсорбции. В качестве рабочего электролита применялся фосфатный буфер, приготовленный из стандарт-титра (рН=6,86). Получен пик холестерина, имеющий потенциал +1,06 В.

Проведено исследование влияния материала подложки, природы электролита, рН среды, способа нанесения модификатора, скорости развертки потенциала и мешающего влияния нецелевых аналитов на получаемый аналитический сигнал. Проведен подбор рабочих условий определения холестерина. Получен широкий диапазон линейности зависимости тока пика от концентрации холестерина в ячейке. Проведено исследование кинетических и термодинамических параметров электрохимического процесса.

Полученные результаты использованы для анализа образцов сыворотки крови (гепаринизированной и без антикоагулянтной добавки), предоставленных ФГБНУ «Научно-исследовательский институт психического здоровья» (Томск, Россия) и ФГБНУ «Научно-исследовательский институт кардиологии» (Томск, Россия).

Данная работа поддержана Российским фондом фундаментальных исследований (грант РФФИ №16-33-00319 мол\_а «Мой первый грант»).

### Список литературы

1. V. Vučić, Z. Cvjetković. *Cholesterol: Absorption, Function and Metabolism / Encyclopedia of Food and Health. Netherlands: Elsevier, 2016. – P.47–52.*
2. Мусеев В.С., Мухин Н.А., Смирнов А.В., Кобалава Ж.Д., Бобкова И.Н., Виллевалде С.В., Ефремовцева М.А., Козловская Л.В., Швецов М.Ю., Шестакова М.В. // *Российский кардиологический журнал, 2014. – Т.8. – №112. – С.7–37.*
3. T. Dinh, L. Thompson *Cholesterol: Properties, Processing Effects, and Determination / Encyclopedia of Food and Health. Netherlands: Elsevier, 2016. – 60–69 pp.*

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ РОДИЯ (III) МЕТОДОМ ИНВЕРСИОННОЙ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИИ ПО ПИКУ СЕЛЕКТИВНОГО ЭЛЕКТРООКИСЛЕНИЯ ВИСМУТА ИЗ ИНТЕРМЕТАЛЛИЧЕСКОГО СОЕДИНЕНИЯ РОДИЯ С ВИСМУТОМ

Е.Н. Дьяченко

Научный руководитель – д.х.н., профессор Н.А. Колпакова

*Национальный исследовательский Томский политехнический университет  
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, endyachenko@tpu.ru*

Метод инверсионной вольтамперометрии (ИВ) относится к высокочувствительным инструментальным методам анализа. Однако при определении родия этим методом возникают определенные трудности, связанные с тем, что процесс электроокисления осадка родия происходит в области разложения воды и маскируются этим процессом [1]. Известно, что определение родия методом ИВ можно проводить, если осадить родий (III) в сплав с более благородным металлом, например, ртутью [2].

Целью данной работы было изучить возможность ИВ-определения родия (III) по пикам, селективного электроокисления висмута из бинарного сплава родий-висмут.

На стадии электроконцентрирования проводят электровосстановление родия (III) из раствора 1 М KSCN совместно с висмутом (III) в режиме «*in situ*» на поверхность графитового электрода при потенциале электролиза минус 0,8 В в течение 120 секунд. Электроокисление осадка проводят в области потенциалов от –0,06 до 0 В отн. нас. х.с.э. при скорости развертки потенциала 80 мВ/с. На вольтамперной кривой наблюдается несколько анодных пиков: пик электроокисления водорода адсорбированного родием ( $E_p = -0,1$  В); пик электроокисления висмута ( $E_p = 0,0$  В) с поверхности графитового электрода; пик селективного электроокисления висмута из ИМС с родием ( $E_p = 0,3$  В). Ток последнего пика пропорционален содержанию ионов родия (III) в растворе при постоянном содержании ионов висмута.

Особенностью процесса окисления бинарного осадка родий-висмут является то, что висмут полностью снимается с поверхности графитового электрода, а родий остается на поверхности электрода до потенциала очистки электрода ( $E_p = 1,1$  В). Если ограничиться потенциалами 0,5–0,8 В, то осадок родия остается на поверхности электрода и может быть перенесен в чистый фоновый электролит. При таком электрохими-

ческом способе концентрирования родия на поверхности электрода возможно его определение без отделения от матрицы пробы. При таком способе пробоподготовки мешающими определению родия (III) элементами будут только ионы золота (III) и ионы платины (IV). Для устранения мешающего влияния ионы золота (III) использован прием облучения раствора УФ по методике [3]. Ионы золота (III) восстанавливаются до металла и не мешают определению родия (III).

Мешающее влияние ионов платины (IV) устраняют путем изменения pH раствора на щелочную (pH=8), как описано в работе [3]. Платина остается в водном растворе, а родий и остальная матрица пробы переходит в осадок. Осадок содержит ионы родия (III). Его растворяют в 1 М HCl и раствор полярографируют, осаждая родий на поверхность графитового электрода. Снижают потенциал до +0,8 В. Вынимают электрод из раствора, ополаскивают, опускают в раствор фона (1 М KSCN) и 2,0 мг/дм<sup>3</sup> ионов висмута (III). Из этого раствора проводят электроосаждение висмута на поверхность ранее осажденных атомов родия и окисляют полученный осадок в области потенциалов 0,1–0,4 В, фиксируя кривую селективного электроокисления висмута из ИМС с родием. Концентрацию ионов родия (III) определяют методом добавок аттестованных смесей.

Правильность разработанной методики проверяли методом анализа стандартных образцов состава (СО) руды сульфидной медно-никелевой.

Согласно литературным данным, определение родия (III) в растворах, полученных после разложения руды, проводят современными методами анализа с обязательным выделением родия из матрицы пробы экстракцией или сорбцией [4]. Данный инверсионно-вольтамперометрический способ позволяет определять родий без его отделения от матрицы пробы. Предложенный способ использован для определения ионов ро-

дия (III) в золоторудном минеральном сырье.  
Работа выполнена при поддержке Государ-

ственного задания «Наука» № 3805 (1.1488.2015).

### Список литературы

1. Колпакова Н.А. *Определение платиновых металлов в минеральном сырье методом инверсионной вольтамперометрии (обзор) // Заводская лаборатория. Диагностика материалов, 2014. – Т.80. – №9. – С.5–13.*
2. Колпакова Н.А., Дьяченко Е.Н., Оськина Ю.А. *Определение элементов методом инверсионной вольтамперометрии по пикам селективного электроокисления ртути из бинарных сплавов // Сборник трудов второго международного симпозиума. «Ртуть в биосфере: эколого-геохимические аспекты». Новосибирск 21–25 сентября 2015 года. – Новосибирск: НГУ. – С.188–192.*
3. Колпакова Н.А., Смышляева Е.А. *Инверсионно-вольтамперометрическое определение платины в золоторудном сырье с предварительным фотохимическим восстановлением ионов золота // Изв. ВУЗов. Геология и разведка, 2003. – №4. – С.50–52.*
4. Бухбиндер Г.Л., Корда Т.М., Демидова М.Г., Гуськова Е.А., Торгов В.Г. *Определение платиновых металлов и золота в групповом экстракте методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой после автоклавного разложения геологических проб // Журн. аналит. химии, 2009. – Т.64. – №6. – С.611–619.*

## ГЕЛЬ-ЭКСТРАКЦИЯ АЦИДОКОМПЛЕКСОВ МЕТАЛЛОВ ДИАНТИПИРИЛАКАНАМИ В РАССЛАИВАЮЩИХСЯ СИСТЕМАХ НА ОСНОВЕ СУЛЬФОНОЛА И ДОДЕЦИЛСУЛЬФАТА НАТРИЯ

С.А. Заболотных

Научный руководитель – д.х.н., с.н.с. А.Е. Леснов

Институт технической химии УрО РАН

614013, Россия, г. Пермь, ул. Королева 3, zabolotsveta@mail.ru

Применение расслаивающихся систем на основе промышленно выпускаемых ПАВ различных типов и неорганических высаливателей позволяет повысить безопасность экстракционных процессов [1]. В связи с этим, изучена экстракция ионов металлов диантипирилметаном (ДАМ), диантипирилпентаном (ДАП) и диантипирил-гептаном (ДАГ) в системах на основе анионных ПАВ сульфонола (натрий алкилбензосульффонаты на основе керосина  $C_nH_{2n+1}C_6H_4SO_3Na$ , где  $n=12-18$ ) и додецилсульфата натрия формулы ( $C_{12}H_{25}OSO_3Na$ , SDS) и неорганической кислоты – HCl или  $H_2SO_4$ .

Для ускорения расслаивания системы предварительно термо-статировали при  $75^\circ C$  в течение 30 мин., затем остужали до комнатной температуры. При этом фаза ПАВ, объемом 1,5–2,0 мл, часто застывала в виде мутного геля, что практически удобно для разделения фаз. Содержание металлов определяли в экстракте и рафинате комплексометрически. Установленные оптимальные соотношения компонентов для це-

лей экстракции представлены в табл. 1.

В связи с существованием области расслаивания в кислых средах следовало предположить возможность экстракции ионов металлов, способных извлекаться в виде хлоридных ацидокомплексов, например, Tl(III), Fe(III), Ga(III), Sn(II), Cd(II), In(III), а также Zr(IV) при высокой кислотности среды.

Во всех системах на всем интервале кислотности количественно экстрагируется Tl(III), а при концентрациях кислоты более 2 М возможно количественное извлечение Ga(III). В системе I экстракция Sn(II) превышает 95% при концентрации HCl более 3 М. При экстракции железа важную роль играет длина алифатического радикала в реагенте: так, в системе IV количественное извлечение ионов Fe(III) начинается при концентрации кислоты 4 М, а в системе VI – при 3 М. В системе I максимальное извлечение ионов металлов составило: Cu(I) – 81%, Zr(IV) – 69%, Cd(II) – 65%, Zn(II) – 35%. В системе III: Zr(IV) – 86%. В системе IV: Cu(I) – 65%, Zn(II)

**Таблица 1.** Концентрационные параметры проведения экстракции ( $V_{\text{общ}} = 20$  мл,  $T = 75^\circ\text{C}$ )

№	Система	$m_{\text{ПАВ}}, \text{г}$	$m_{\text{реар.}}, \text{г}$	Интервал концентраций кислоты, М
I	вода-сульфонол-НСI-ДАМ	1,2	0,8	0,5–7,0
II	вода-сульфонол-НСI-ДАП	1,2	0,6	0,3–7,0
III	вода-сульфонол-НСI-ДАГ	1,2	0,6	0,5–7,0
IV	вода-SDS-НСI-ДАМ	1,5	0,8	0,5–6,0
V	вода-SDS-НСI-ДАП	1,5	0,6	0,3–6,0
VI	вода-SDS-НСI-ДАГ	1,5	0,6	0,3–6,0

**Таблица 2.** Концентрационные параметры проведения экстракции ( $V_{\text{общ}} = 20$  мл,  $m_{\text{NH}_4\text{Cl}} = 1,5$  г,  $T = 75^\circ\text{C}$ )

№	Система	$m_{\text{ПАВ}}, \text{г}$	$m_{\text{реар.}}, \text{г}$	Интервал концентраций кислоты, М
VII	вода-сульфонол- $\text{H}_2\text{SO}_4$ - $\text{NH}_4\text{Cl}$ -ДАМ	1,2	0,8	0,25–7,0
VIII	вода-сульфонол- $\text{H}_2\text{SO}_4$ - $\text{NH}_4\text{Cl}$ -ДАП	1,2	0,6	0,1–7,0
IX	вода-SDS- $\text{H}_2\text{SO}_4$ - $\text{NH}_4\text{Cl}$ -ДАМ	1,5	0,8	0,25–7,0
X	вода-SDS- $\text{H}_2\text{SO}_4$ - $\text{NH}_4\text{Cl}$ -ДАП	1,5	0,5	0,1–7,0

– 24%. В системе VI: Cd(II) – 72%, Zr(IV) – 52%, In(III) – 45%, Co(II) – 40%.

Помимо систем с HCl, исследованы экстракционные возможности систем, содержащих  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . В связи с тем, что сульфат-ионы редко образуют ацидокомплексы с ионами металлов, предложена возможность введения в системы дополнительных лигандов-хлоридов. В качестве источника хлорид-ионов использован  $\text{NH}_4\text{Cl}$ . Концентрационные параметры проведения экстракции в исследованных системах приведены в табл. 2.

В системах VII и IX экстракция всех изученных ионов металлов, за исключением Tl(III), не количественная. В системе VIII количественное извлечение Tl(III) наблюдается на всем изученном интервале кислотности, Sn(II) – при концентрации кислоты более 1,5 М, Fe(III) и Ga(III) – более 2,5 М. Система X оказалась непригодной для целей экстракции, т.к. при введении раствора соли в системе образуются осадки.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ грант № 14-03-96006-р-Урал-а.

### Список литературы

1. Леснов А.Е., Денисова С.А. // Вестник Пермского университета. Серия Химия, 2014. – Вып. 1(13). – С. 79–93.

## ФОТОДЕГРАДАЦИЯ ФЕНОЛА В ТОНКОМ СЛОЕ Zn,Al-СЛОИСТЫХ ДВОЙНЫХ ГИДРОКСИДОВ

Э.М. Ишмеева

Научные руководители – к.х.н., доцент Ю.Ю. Петрова; к.х.н., доцент Е.В. Севастьянова

Сургутский государственный университет  
628412, Россия, г. Сургут, пр. Ленина 1, ishmeeva.e@mail.ru

Слоистые двойные гидроксиды (СДГ), также известные как гидроталькитоподобные материалы, относят к классу двумерных анионных глин, имеющих слоистую структуру типа брусита. Научный интерес к ним в последнее десятилетие связан с возможностью их целенаправленного модифицирования, поскольку со-

став катионов в гидроксидных слоях и анионов в межслоевом пространстве можно варьировать в широких пределах, что позволяет регулировать основные характеристики СДГ как «умных» сорбентов с заданными свойствами не только для сорбционного извлечения и концентрирования, но и для определения и деградации сорбатов не-

посредственно в фазе сорбента.

В литературе [1] в последнее время интерес ученых к Zn-содержащим СДГ связан с их фотокаталитическими свойствами, например, по отношению к извлекаемым сорбатам. Нам также было интересно, как изменяется содержание фенола в тонком слое СДГ после фотооблучения пластинки. В качестве Zn-содержащих СДГ были синтезированы методом соосаждения и изучены Zn,Al-СДГ с разным соотношением Zn:Al, а именно Zn<sub>2</sub>Al-Cl и Zn<sub>4</sub>Al-CO<sub>3</sub>. В литературе имеются многочисленные публикации (например, [2]), демонстрирующие фотокаталитические свойства кальцинированных Zn-содержащих СДГ. Авторы этих работ связывают таковые свойства с появлением кристаллической ZnO фазы после прокаливания при температуре 450 °С, когда возможна регенерация слоистой структуры.

Фотодеграционные свойства выбранных СДГ изучали по отношению к фенолу, как представителю наиболее устойчивых поллютантов окружающей среды. Тонкие слои Zn<sub>2</sub>Al-Cl СДГ, полученные из водной суспензии на стекле, с нанесенным фенолом облучали в УФ-камере (254 нм) и через каждые 30–60 мин. (а в случае Zn,Al-CO<sub>3</sub> через каждые 10 мин.) контролировали содержание фенола методом спектроскопии диффузного отражения при 270–275 нм.

### Список литературы

1. Patzko A., Kun R., Hornok V., Dekany I., Engelhardt T., Schall N. // *Colloids Surf., A*, 2005.– Vol.265.– P.64–72.
2. Campo E.M., Valente J.S., Pavon T., Romero R., Mantilla A., Natividad R. // *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2011.– Vol.50.– P.11544–11552.
3. Valente S.J., Tzompantzi F., Prince J., Cortez J.G.H., Gomez R. // *Appl. Catal., B: Environmental*, 2009.– Vol.90.– P.330–338.

## ОСОБЕННОСТИ ДИСПЕРСИОННОГО АНАЛИЗА СУСПЕНЗИЙ С РАЗНОЙ КОНЦЕНТРАЦИЕЙ НАНОЧАСТИЦ

Е.Е. Карепина

Научный руководитель – к.т.н., доцент А.Ю. Годымчук

Национальный исследовательский Томский политехнический университет  
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, karepina\_ee@mail.ru

Благодаря большому спросу ежегодно производство промышленных нанопорошков увеличивается на 50% [1]. Прямым следствием роста производства и применения наноматериалов является увеличение количества источников выделения наночастиц в окружающую среду и, следовательно, потенциальное взаимодействие

Были построены кинетические зависимости степени фотодеградации и показано, что фотодегградация ~50% фенола идет в течение 5 ч. для Zn<sub>2</sub>Al-Cl и 1,5 ч для Zn<sub>4</sub>Al-CO<sub>3</sub>. Для подтверждения фотокаталитических свойств Zn,Al-СДГ аналогичные исследования провели на Mg,Al-CO<sub>3</sub> СДГ. В этом случае скорость деградации фенола была крайне незначительна, что можно объяснить процессами фотолиза.

Кинетика процесса фотодеградации на изученных Zn,Al-СДГ подчиняется модели Лэнгмюра-Хиншельвуда, что доказывает фотокаталитические свойства этих носителей. Также было показано, что фотодеграционные свойства СДГ увеличиваются с увеличением соотношения Zn:Al, а именно время полураспада фенола на Zn<sub>4</sub>Al-CO<sub>3</sub> меньше, чем на Zn<sub>2</sub>Al-Cl, а приведенная константа практически в 6 раз больше соответственно, поэтому фотодегградация фенола быстрее проходит на Zn<sub>4</sub>Al-CO<sub>3</sub> СДГ.

Если сравнить кинетические параметры фотокатализа на Zn,Al-СДГ с литературными данными [3] на допинированных CeO<sub>2</sub>, Mg,Al-СДГ и Mg,Zn,Al-СДГ, то полученные нами образцы имеют более выраженные фотокаталитические свойства по отношению к фенолу. Например, на кальцинированных Mg,Zn,Al-5% 70% фенола фотодеградировали за 6 ч.

частиц с естественной биотой. В литературе появляется все больше данных о влиянии самых разных факторов на (эко)токсичность наночастиц, при этом размер частиц в нано(эко)токсикологии является одним из самых исследуемых и важнейших параметров, определяющих поведение наночастиц в водных средах [2].

Для дисперсионного анализа суспензий специалисты используют методы динамического рассеяния света, лазерной дифракции, просвечивающую электронную микроскопию, оптическую спектроскопия, атомно-силовую микроскопия и фотонная корреляционная спектроскопия, а также масс-спектрометрию с индуктивно-связанной плазмой [3]. При этом, каждый метод имеет свою методику пробоподготовки и требует различных концентраций от нг/л до мг/л [4], что вынуждает пользоваться различными методами для анализа суспензий наночастиц в широком диапазоне концентраций.

В данной работе проводилось сравнение двух методов анализа суспензий: 1) метод лазерной дифракции (концентрация частиц 150 мг/л, SALD-2300 Shimadzu) и 2) масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой по методу единичных частиц (концентрация – 20 мкг/л,

Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometer, PerkinElmer, США). Определяли распределение частиц по размерам для водных суспензий (рН=7) промышленного нанопорошка никеля, полученного методом электрического взрыва проводников со средним размером сухих частиц 80 нм.

В первом методе суспензию готовили путем смешивания порошка и дистиллированной воды. Для предотвращения агрегации и осаждения агрегатов в трубках и измерительной ячейке прибора анализ проводили при постоянной воздействию ультразвука (мощность 40 Вт). При непрерывной УЗ-обработке средний размер частиц составляет 104 нм (рис. 1а.). Во втором методе концентрированную суспензию готовили последовательным разведением [5]. Полученное распределение мономодально (рис. 1б), средний размер частиц 220 нм.

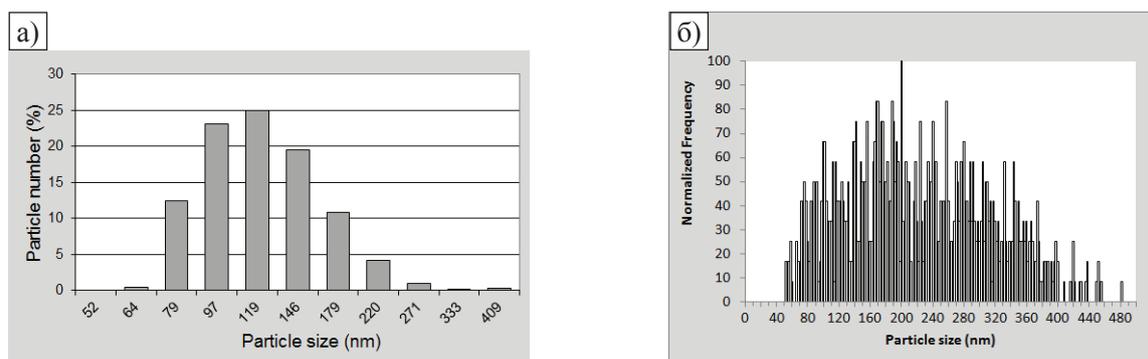


Рис. 1. Распределение частиц Ni по размерам: а) метод лазерной дифракции (150 мг/л), б) метод масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (20 мкг/л)

### Список литературы

1. R.J. Aitken, M.Q. Chaudhry, A.B.A. Boxall, M. Hull. *Manufacture and use of nanomaterials: current status in the UK and global trends // Occupational Medicine: Oxford Journals | Medicine & Health, 2006. – Vol.56. – P.300–306.*
2. Lewinski N., Colvin V., Drezek R. *Cytotoxicity of Nanoparticles // Small-journal, 2008. – Vol.4. – №1. – P.26–49.*
3. R.F. Domingos, M.A. Baalousha, Y.Ju-Nam, M.M.Reid, N.Tufenkji, J.R. Lead, G. G. Leppard, K.J. Wilkinson *Characterizing Manufactured Nanoparticles in the Environment: Multimethod Determination of Particle Sizes // Environmental Science & Technology, 2009. – Vol.43. – P.7277–7284.*
4. F. Laborda, E. Bolea, G. Cepria, M.T. Gomez, M.S. Jimenez, J. Perez-Arategui, J.R. Castillo *Detection, characterization and quantification of inorganic engineered nanomaterials: A review of techniques and methodological approaches for the analysis of complex samples // Analytica Chimica Acta, 2015. – Vol.1. – P.1–23.*
5. Karepina E., Hadioui M., Godymchuk A.Y. *Preparation and characterization of low concentrated suspensions of industrial nanoparticles // Перспективы развития фундаментальных наук: сборник трудов XII Международной конференции студентов и молодых ученых, Томск, 21–24 Апреля 2015. – Томск: ТПУ, 2015. – С.986–988.*

## ПОВЕРХНОСТНЫЕ СВОЙСТВА ОКСИДОВ И ФТОРИДОВ ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ И СИСТЕМ НА ИХ ОСНОВЕ

М.В. Кельман<sup>1</sup>

Научные руководители – к.х.н., профессор Т.С. Минакова<sup>1</sup>;  
к.х.н., заведующий кафедрой И.А. Екимова<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Национальный исследовательский Томский государственный университет  
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 36;

<sup>2</sup>Сибирский государственный медицинский университет  
634050, Россия, г. Томск, ул. Московский тракт 2, kaf.himii@mail.ru

Прогнозировать поведение веществ можно, исследуя поверхность. Цель работы сводилась к изучению особенностей поверхности фторидов и оксидов ЩЗМ и магния, оксидно-фторидных систем в отношении кислотно-основных и адсорбционных характеристик.

Итоговые данные метода рН-метрии свидетельствуют о разном кислотно-основном состоянии изучаемых соединений: поверхность оксидов является сильноосновной и содержит сильные основные центры; поверхность фторидов является слабокислотной ( $\text{CaF}_2$ ,  $\text{SrF}_2$  и  $\text{BaF}_2$ ) или слабоосновной ( $\text{MgF}_2$ ). Отмеченные различия прослеживаются и при исследовании изменения рН водных суспензий во времени с разбавленными растворами электролитов, содержащих небольшие количества  $\text{HCl}$  и  $\text{KOH}$  со значением рН от 4 до 9 [1, 2]. По данным индикаторного метода для оксидов преобладающими являются основные центры поверхности льюисовской и бренстедовской природы ( $\text{MeO}^-$ ,  $\text{O}^{2-}$ ,  $\text{OH}^{\delta-}$ ), а также кислотные центры льюисовского и бренстедовского характера ( $\text{Me}^{2+}$ ,  $\text{OH}^{\delta+}$ ) в значительно меньшем количестве. У всех изучаемых оксидов возможны также поверхностные ОН-группы нейтрального характера и карбонатные группировки (в соответствии с данными РФА и СТА [1–3]). Кислотно-основные центры поверхности  $\text{MeF}_2$  представлены льюисовскими кислотными центрами ( $\text{Me}^{2+}$ ), льюисовскими основными центрами ( $\text{MeO}^-$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{O}^{2-}$ ), бренстедовскими ОН-группами разного характера и карбонатными поверхностными группами. Наличие довольно широкого спектра бренстедовских центров подтверждают данные инфракрасной спектроскопии. Анализ ИК-спектров исходных образцов, а также вакуумированного при 773 К и после адсорбции оксида углерода (II) образца  $\text{MgF}_2$  свидетельствовал, что у фторида магния

присутствуют сильные и два типа более слабых ЛКЦ, а также два типа сильных БКЦ. Сравнение адсорбционной способности образцов  $\text{MeO}$  и  $\text{MeF}_2$  проводили на примере адсорбции с парами воды вакуумным весовым методом с предварительной обработкой объектов исследования при  $T_{\text{комн.}}$  и 300 °С. Изотермы адсорбции для всех индивидуальных образцов (кроме  $\text{BaO}$ ) относятся к изотермам IV типа по классификации Брунауэра. Значения адсорбционных констант, величины теплот адсорбции, рассчитанных по уравнению Беринга-Серпинского, говорят о более сильном взаимодействии паров  $\text{H}_2\text{O}$  с поверхностью оксидов [4], что соответствует полученным в работе представлениям о кислотно-основном состоянии изученных образцов. По ряду катионов от Mg к Ba для оксидов сила адсорбционного взаимодействия с парами воды уменьшается, в случае фторидов – она увеличивается. В расчете на 1 м<sup>2</sup> оксиды в меньшей степени адсорбируют пары воды, но сила взаимодействия при этом оказывается выше, чем для фторидов. Комплексное изучение систем  $\text{MgO-MgF}_2$  [1, 2, 5] и сравнение полученных результатов со свойствами индивидуальных  $\text{MgO}$  и  $\text{MgF}_2$  позволило выявить ряд закономерностей. Показано, что небольшие изменения в содержании  $\text{MgO}$  фторида магния приводят к значительному уменьшению  $\text{pH}_{\text{нас}}$  для композиции  $\text{MgO-MgF}_2$ . В случае механических систем такого не наблюдается, даже при малых количествах  $\text{MgO}$  проявляются его сильноосновные центры. Сделан вывод о менее прочной связи адсорбированных молекул воды с поверхностью систем  $\text{MgO-MgF}_2$ . Экспериментальные и теоретические подходы, использованные в работе, планируется переложить на системы  $\text{CaF}_2\text{-SrF}_2$  – базовые компоненты для получения качественной оптической керамики.

## Список литературы

1. Екимова И.А. Дисс. ... канд. хим. наук.– Томск: Томский государственный университет, 2011.– 169с.
2. Минакова Т.С., Екимова И.А. Фториды и оксиды щелочноземельных металлов и магния. Поверхностные свойства.– Томск: Издательский Дом Томского государственного университета, 2014.– 148с.
3. Екимова И.А., Минакова Т.С. // Ползуновский вестник, 2013.– №1.– С.67–71.
4. Екимова И.А., Минакова Т.С. // Всероссийский семинар «Термодинамика поверхностных явлений и адсорбции»: тр. Семинара.– Иваново: Иван. гос. хим.-техн. ун-т, 2003.– С.57.
5. Екимова И.А., Минакова Т.С., Козик В.В., Оствальд Р.В., Шагалов В.В. // Ползуновский вестник, 2009.– №3.– С.256–258.

## АНАЛИТИЧЕСКИЙ КОНТРОЛЬ СИНТЕЗА И ОЧИСТКИ ЛАКТИДА МЕТОДОМ ОФ ВЭЖХ

Д.С. Крутась, А.Л. Зиновьев, М.К. Заманова  
 Научный руководитель – к.х.н., доцент В.Т. Новиков

Национальный исследовательский Томский политехнический университет  
 634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, krutas@tpu.ru

Лактид (3,6-диметил-1,4-диоксан-2,5-дион) – циклический димер молочной кислоты. Является сырьем для синтеза полилактида (полимолочной кислоты), который представляет большой интерес для медицины и фармацевтики.

Обычно синтез лактида протекает в несколько стадий: 1) поликонденсация молочной кислоты с отгонкой воды из её раствора; 2) деполимеризация образовавшегося олигомера молочной кислоты; 3) очистка лактида-сырца. Очистку лактида-сырца в лаборатории преимущественно осуществляют перекристаллизацией из органических растворителей.

Аналитический контроль всех стадий синтеза лактида позволяет проследить чистоту всех полупродуктов и продуктов, выбрать метод очистки и составить материальный баланс синтеза.

Цель работы – отработка аналитического контроля синтеза и очистки лактида методом обращено-фазовой высокоэффективной жидкост-

ной хроматографии.

Исследования проводили методом обращено-фазовой высокоэффективной жидкостной хроматографии (ОФ ВЭЖХ) на жидкостном хроматографе YL9100 с УФ-спектрофотометрическим детектором YL9120 и двумя последовательно соединенными колонками Tracer Excel 120 ODSA C18 (размером 250×4,6 мм, 5 мкм) и Zorbax Eclipse XDB-C18 (размером 250×4,6 мм, 5 мкм). В качестве подвижной фазы использовали водный раствор ортофосфорной кислоты с концентрацией 1 г/л и ацетонитрил. Хроматографический анализ проводили в градиентном режиме: по программе от 12 до 100% об. ацетонитрила за 20 с после 15 мин. анализа при расходе элюента 1,2 мл/мин и температуре термостата колонки 40 °С. Аналитическая длина волны УФ-детектора 210 нм.

Для отработки способа использовали: водный дистиллат, отогнанный при поликонденсации молочной кислоты фирмы Sigma-Aldrich

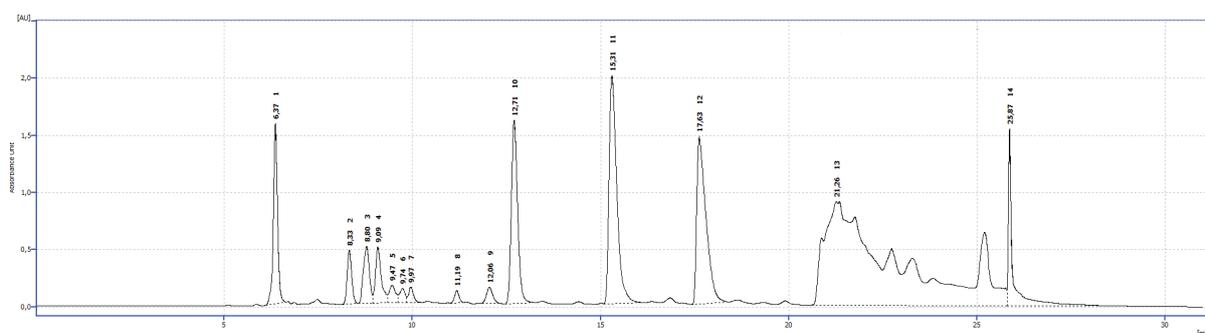


Рис. 1. ВЭЖХ-хроматограмма маточного раствора: 1 – молочная кислота; 11 – лактид; 2–10, 12 – неизвестные примеси; 13 – олигомеры; 14 – ацетонитрил

**Таблица 2.** Результаты ВЭЖХ-анализа

Проба	Содержание, % масс.		Присутствие олигомеров
	Молочная кислота	Лактид	
Водный дистиллат-1	1,55	–	присутствуют
Маточный раствор-1	13,20	12,11	присутствуют
Водный дистиллат-2	23,33	–	присутствуют
Маточный раствор-2	4,60	26,69	присутствуют

(США); маточный раствор, полученный при перекристаллизации лактида из этилацетата (х.ч. по ГОСТ 22300-76, «ЭКОС-1», Россия). Для подготовки проб для анализов и подвижных фаз в работе применяли ацетонитрил (сорт 0 по ТУ 6-09-14-2167-84, «Криохром», Россия), бидистиллированную воду, очищенную системой АНДРОНА, и ортофосфорную кислоту (х.ч. по ГОСТ 6552-80, «Реахим», Россия).

Качественную идентификацию проводили путем сопоставления времен удерживания и УФ-спектров анализируемых соединений.

Способ позволяет количественно определить содержание молочной кислоты и лактида

в отобранных пробах, а также установить присутствие в них олигомеров молочной кислоты, которые выходят из колонки неразделившимися пиками вместе с ацетонитрилом (21, 26 мин.). Содержание молочной кислоты и лактида рассчитывали по методу внешнего стандарта.

Проведенные исследования свидетельствуют о возможности применения подобранных условий хроматографирования для количественного анализа молочной кислоты и лактида в водном дистиллате, отогнанном при поликонденсации молочной кислоты, и маточном растворе, полученном при перекристаллизации лактида.

## ИССЛЕДОВАНИЕ КОНЦЕНТРАЦИОННОЙ ЗАВИСИМОСТИ АНТИОКСИДАНТНОЙ АКТИВНОСТИ ПЕРСПЕКТИВНЫХ ПСИХОТРОПНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ЛИТИЯ

А.А. Ланг, Е.В. Плотников, С.Г. Антонова, С.А. Носкова  
Научный руководитель – к.х.н., доцент О.А. Воронова

*Национальный исследовательский Томский политехнический университет  
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, oaa@tpu.ru*

Окисление кислородом и его активными формами является одним из основных окислительных процессов, протекающих в организме и играющих свою роль в патогенезе многих заболеваний, в т.ч. психических и нейродегенеративных. Психические заболевания, как правило, предполагают длительную лекарственную терапию при этом психотропные средства имеют серьезные побочные эффекты. Поэтому очень важной задачей является поиск путей снижения токсической нагрузки на организм пациента. Создание психотропных антиоксидантов является одним из путей решения этой проблемы.

В работе предполагалось изучить влияние ряда органических солей (аспартата лития и глутамата лития в широком диапазоне доз) на процесс электровосстановления кислорода ( $\text{ЭВ O}_2$ ), протекающего по механизму, аналогичному восстановлению кислорода в клетках и тканях организма.

Введение в молекулу иона лития необходимо для реализации психотропного действия соединений. Выбор аспарагиновой кислоты определяется ее способностью повышать проницаемость клеточных мембран для ионов, другие аминокислоты такой способностью не обладают. Проводя ионы внутрь клетки, аспарагиновая кислота и сама включается во внутриклеточный обмен. Среди аминокислот она является наилучшим поставщиком энергии для головного мозга. Глутаминовая кислота также является очень перспективным субстратом для получения психотропных антиоксидантов, являясь нейромедиаторной аминокислотой, стимулирующей передачу возбуждения в синапсах ЦНС. Она является регулятором окислительно-восстановительных процессов в мозге и повышает устойчивость мозга к гипоксии. Аскорбат лития использован в качестве эталонного антиоксиданта для скрининга литиевых солей потенциально обладаю-

**Таблица 1.** Антиоксидантная активность исследуемых солей лития

Название	Коэффициент антиоксидантной активности К, мкмоль/(л•мин)		
	Минимальная терапевтическая доза по иону лития 0,6 ммоль/л	Максимальная терапевтическая доза по иону лития 1,4 ммоль/л	Токсическая доза по иону лития 0,5 мг/мл
Карбонат лития	0,003±0,002	0,004±0,002	
Аскорбат лития	0,34±0,08	0,83±0,10	1,55±0,03
Аспарагинат лития	0,21±0,06	0,31±0,07	0,45±0,09
Глутамат лития	0,17±0,08	0,24±0,05	0,25±0,08

щих антиоксидантной активностью.

Антиоксидантную активность исследуемых веществ по отношению к ЭВО<sub>2</sub> определяли по известной методике [1].

В данной работе показано, что для процесса ЭВО<sub>2</sub> в присутствии синтезированных органических солей лития, характерно их взаимодействие с кислородом и его активными формами, что проявляется в изменении исходного модельного сигнала.

При добавлении исследуемых солей лития наблюдалось уменьшение величины катодного тока ЭВО<sub>2</sub>. Таким образом, можно говорить о том, что исследуемые вещества, находясь в растворе, влияют на процесс ЭВО<sub>2</sub>, проявляя антиоксидантные свойства. А смещение потенциала волны в положительную область и линейная зависимость  $E = \lg(W^{1/2})$ , подтверждающие предположение о вероятном ЕС механизме электродного процесса ЭВО<sub>2</sub> в присутствии солей лития, который включает последующую химическую ре-

акцию их взаимодействия.

Антиоксидантную активность исследуемых солей лития определяли в разных диапазонах концентраций (таблица 1) [2].

Таким образом, исследованы антиоксидантные свойства по отношению к процессу ЭВО<sub>2</sub> ряда перспективных солей лития, как основы создания препаратов для лечения психических патологий.

Все исследованные соединения обладают антиоксидантной активностью во всем диапазоне исследованных концентраций, включая токсические дозы. Данный эффект объясняется воздействием анионного компонента соли. Все соединения превосходят по этому показателю карбонат лития (широко-используемый медицинский препарат с психостабилизирующим действием).

Работа выполнена в рамках гранта РФФИ № 15-04-01110.

### Список литературы

1. Avramchik O.A., Korotkova E.I., Plotnikov E.V., Lukina A.N., Karbainov Y.A. // *J. Pharm. Biomed. Anal.*, 2005. – Vol.37. – P.1149–1154.
2. Машковский М.Д. *Лекарственные средства*. – М.: Новая Волна, 2005. – 1200с.

## ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИИ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ КАРМУАЗИНА В БЕЗАЛКОГОЛЬНЫХ НАПИТКАХ

О.И. Липских, Е.В. Булычева, Е.В. Дорожко

Научный руководитель – д.х.н., профессор Е.И. Короткова

Национальный исследовательский Томский политехнический университет  
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, lipskih-olga@yandex.ru

Красители являются важной составляющей нашей повседневной жизни. Изначально для их получения использовались натуральные источники растительного и животного происхождения, но по мере развития органического синтеза

место натуральных красителей заняли синтетические.

Азокрасители – самый большой класс органических синтетических красителей [1], одним из представителей которого является Кармуазин

(Азорубин, E122) – синтетический краситель красного цвета, широко используемый в пищевой промышленности для окрашивания различных продуктов питания и напитков (рис. 1).

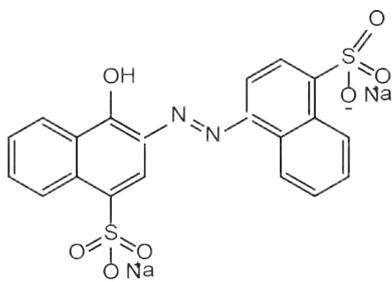


Рис. 1. Структурная формула кармуазина

Наряду с такими распространенными методами определения синтетических красителей, как хроматография [2], спектрофотометрия [3], капиллярный электрофорез [4], широкое применение получили электрохимические методы. Однако современные работы по определению азокрасителей в пищевых объектах связаны либо с применением токсичных ртутных электродов [5], либо осложнены процедурой модификации различных типов электродов, например определение кармуазина проводят на модифицированном висмутом стеклоуглеродном электроде (СУЭ) [6].

Целью данной работы является разработка методики вольтамперометрического определения кармуазина в безалкогольных напитках с использованием доступного, не требующего длительной подготовки к анализу немодифицированного СУЭ.

Экспериментальные исследования проводили на вольтамперометрическом анализаторе

ТА-2 (ООО «НПП «Томьаналит» г. Томск, Россия). Трехэлектродная ячейка представляла собой СУЭ в качестве индикаторного и хлоридсеребряные электроды – в качестве вспомогательного и электрода сравнения. В качестве фоновых электролитов использовали следующие буферные растворы: тетраоксалатный с pH 1,65 ( $\text{KH}_3(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), фосфатный с pH 6,86 ( $\text{KH}_2\text{PO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ ), тетраборатный с pH 9,18 ( $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ). Для контроля pH применяли лабораторный pH-метр-150М (Россия).

При подборе рабочих условий определения кармуазина на СУЭ было исследовано влияние pH, времени и потенциала накопления, скорости сканирования потенциала на катодный сигнал красителя. Показано, что при pH 1,65, потенциале и времени накопления  $-0,1$  В и 10 с. соответственно, скорости сканирования потенциала 100 мВ/с ток электровосстановления красителя имеет максимальное значение.

Полученный сигнал использовали в качестве аналитического для количественного определения кармуазина в напитках методом вольтамперометрии.

Для определения кармуазина строили градуировочный график зависимости высоты аналитического сигнала (тока) от концентрации красителя. Содержание кармуазина, определенное по градуировочному графику составило 12,2 мг/л, 36,4 мг/л, 4,1 мг/л в напитках «Приятный день», «Королевский пингвин» и «Шампусёнок» соответственно. Показано, что во всех трёх образцах содержание красителя не превышает допустимой нормы 50 мг/л в соответствии с п. 3.11.1. СанПиН 2.3.2.1293-03.

### Список литературы

1. Chandra U., Gilbert O., Kumara Swamy B.E., et. al. // *Int. J. Electrochem. Sci.*, 2008.– Vol.3.– P.1044–1054.
2. Zou T., He P., Yasen A., et. al. // *Food Chem.*, 2013.– Vol.138.– Iss.2–3.– P.1742–1748.
3. Antakli S., Nejem L., Katran S. // *Int J Pharm Pharm Sci.*, 2015.– Vol.7.– Iss.6.– P.214–218.
4. Ryzolová M., Táborský P., Vrabel P., et. al. // *J. Chromatogr. A.*, 2007.– Vol.1141.– P.206–211.
5. Chanlon S., Joly-Pottuz L., Chatelut M., et. al. // *J. Food Comp. and Anal.*, 2005.– Vol.18.– P.503–515.
6. Asadpour-Zeynali K., Mollarasouli F. // *Cent. Eur. J. Chem.*, 2014.– Vol.12.– №6.– P.711–718.

## К ВОПРОСУ О ВОЗМОЖНОСТИ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ ГАЛОНАЛА

О.Л. Мезенцева, Е.В. Михеева, Г.А. Арбит

Научный руководитель – д.х.н., заведующая лабораторией, профессор Г.Б. Слепченко

*Национальный исследовательский Томский политехнический университет  
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, microlab@tpu.ru*

Согласно стратегии «Фарма-2020» одним из направлений развития фармацевтической промышленности является разработка и производство новых лекарственных средств, и внедрение их в медицинскую практику. На кафедре биотехнологии и органической химии во второй половине XX века синтезировано лекарственное вещество о-фторбензонал (галонал), которое обладает противосудорожным эффектом. Одним из перспективных направлений применения данного препарата является его использования для усиления антитоксической функции печени, в том числе при внепеченочном холестазах, что связано с ферментиндуцирующей активностью [1]. Данный препарат относится к группе барбитуратов, обладающих способностью к кумуляции, необходима корректировка дозы препарата в зависимости от состояния организма больного, для предотвращения развития токсических эффектов и передозировки, сопровождающейся угнетением дыхательного центра [2].

В связи с повышенными требованиями к качеству лекарственных средств возрастает значимость использования современных унифицированных методов анализа. Одним из универсальных методов определения является метод вольтамперометрии, широко используемый для определения следовых количеств веществ, в частности органических.

Целью работы являлось изучение возможности вольтамперометрического определения о-фторбензонала.

Для определения галонала впервые предложен высокочувствительный метод дифференциально-импульсной вольтамперометрии, основанный на способности о-фторбензонала электрохимически восстанавливаться на электродах различных типов. В качестве индикаторных использовали ртутно-пленочный, углеродный и стеклоглеродный (СУЭ) электроды. Электродом сравнения служил насыщенный

хлоридсеребряный электрод. Наибольшую величину аналитического сигнала, наименьшее значение остаточного тока и лучшую воспроизводимость сигналов наблюдали на стеклоглеродном электроде, который и был выбран в качестве рабочего.

Для увеличения чувствительности оценивали возможность использования трехэлектродной системы. В качестве вспомогательного использовали платиновый, стеклоглеродный и хлоридсеребряный электроды. При использовании вспомогательных электродов увеличение аналитического сигнала не наблюдалось, поэтому в дальнейших исследованиях использовали двухэлектродную систему.

При регистрации вольтамперограмм выбрана скорость развертки поляризующего напряжения 50 мВ/с. При более высоких скоростях чувствительность определения повышается, но вместе с тем растет и остаточный ток. Использование меньших скоростей существенно снижает величину аналитического сигнала электровосстановления галонала.

Четкие пики восстановления о-фторбензонала получены в 0,1 М  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ , 0,1 М  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ , 0,1 М  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Установлено, что при увеличении рН, значение потенциала пика электровосстановления галонала смещается в катодную область. Проведение дальнейших исследований предполагает расширить рабочую область рН фоновых электролитов детально изучить влияние кислотности фонового электролита на значение потенциала пика электровосстановления галонала.

Таким образом, впервые предварительными исследованиями установлены рабочие условия вольтамперометрического определения о-фторбензонала, которые будут использованы для разработки методик его количественного определения в лекарственных препаратах и биологических жидкостях.

## Список литературы

1. Новожеева Т.П., Чурсина И.Э., Новожеева А.В., Саратиков А.С. // *Химико-фармацевтический журнал*, 2004. – Т.38. – №1. – С.3–4.
2. Вергейчик Т.Х. *Токсикологическая химия*. – М.: МЕДпресс-информ, 2009. – 400с.

## КОЛЛОИДНО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПРЕПАРАТА ПАВ РОКАМИД КАД

М.В. Можелюк

Научные руководители – к.т.н, доцент Г. Г. Эмелло; к.т.н, доцент Ж.В. Бондаренко

Белорусский государственный технологический университет  
220006, Беларусь, г. Минск, ул. Сверлова 13а, bondarenko\_zhanna@belstu.by

Препараты поверхностно-активных веществ (ПАВ) широко применяются в различных отраслях промышленности. От индивидуальных ПАВ они отличаются тем, что в составе содержат один или несколько поверхностно-активных ингредиентов, а также примеси. Свойства таких препаратов изучены недостаточно и не представлены в специальной литературе.

Цель работы заключалась в изучении коллоидно-химических свойств препарата ПАВ Rokamid KAD для оценки его эффективности в проявлении того или иного функционального действия в составе косметических средств. Он относится к неионогенным препаратам ПАВ; его поверхностно-активными компонентами являются смесь диэтаноламидов жирных кислот кокосового масла с общей формулой  $C_n H_{2n+1} C(O)N(CH_2CH_2OH)_2$ , где  $n=5-17$  (преимущественно 11). Кроме ПАВ он содержит в своем составе жирные кислоты (0,3%), свободные амины (3,0%), сложные эфиры (3,0) и воду (0,6%).

Исследования проводили турбидиметрическим методом анализа [1], который основан на измерении интенсивности прошедшего через систему света при условии, что интенсивность падающего света уменьшается только из-за его рассеяния. На фотометре КФК 3-01 измерена оптическая плотность водных растворов препарата с концентрациями 0,005–20,000 г/л при температуре 17°C (при длинах волн 390, 440, 480 и 540 нм). По полученным данным рассчитана мутность систем, которая показывает долю рассеянного света по отношению к падающему. Результаты представлены на рисунке 1.

Из рисунка видно, что в области концентраций ПАВ 0,005–0,100 г/л ( $\ln c$  от  $-5,3$  до  $-2,3$ ) значения мутности практически постоянны при заданной длине волны, это свидетельствует о

том, что данные растворы являются истинными молекулярными системами. В области концентраций 0,4–20,0 г/л ( $\ln c$  от  $-0,91$  до  $3,0$ ) с увеличением содержания препарата Rokamid KAD в системе наблюдается возрастание мутности; причем, чем меньше длина волны, тем значительнее этот рост. Данные растворы являются коллоидными системами, поведение которых хорошо описывается уравнением Рэля [2]. Концентрацию раствора 0,4 г/л можно принять за критическую концентрацию мицеллообразования.

С использованием уравнения Рэля рассчитаны средние диаметры мицелл в растворах с концентрациями 5, 10 и 20 г/л, которые составили соответственно 52, 48 и 40 нм. Различия в размерах мицелл можно объяснить влиянием примесей, присутствующих в препарате, на процесс их формирования [4]. Например, жирные кислоты могут сольбилизоваться в мицеллах, образованных диэтаноламидами жирных кислот

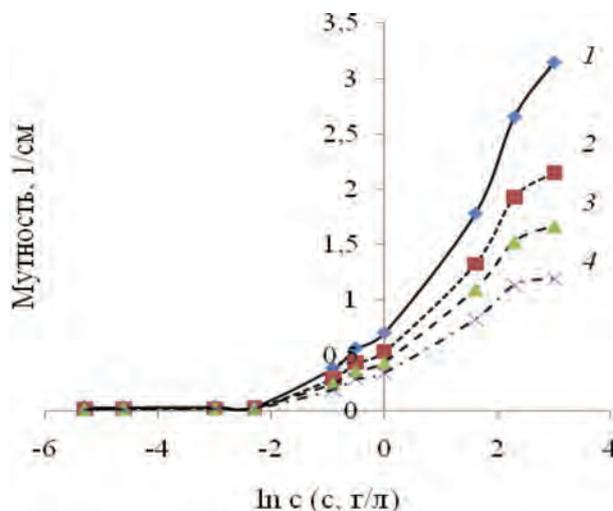


Рис. 1. Зависимость мутности от концентрации препарата ПАВ при длинах волн, нм: 1 – 390; 2 – 440; 3 – 480; 4 – 540

кокосового масла.

Таким образом, исследования показали, что препарат Rokamid KAD является типичным представителем коллоидных ПАВ. Определены критическая концентрация мицеллообразования

и средние размеры мицелл. Полученные данные могут быть использованы при изучении пенообразующих свойств препарата, которые связаны с коллоидно-химическими характеристиками.

### Список литературы

1. Барковский В.Ф., Горелик С.М., Городенцева Т.Б. *Физико-химические методы анализа.* – М.: Высшая школа, 1972. – 344с.
2. Фролов Ю.Г. *Курс коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы: учебник для вузов.* – М.: Химия, 1988. – 464с.
3. *Практикум по коллоидной химии (коллоидная химия латексов и поверхностно-активных веществ)* / под ред. Р.Э. Неймана. – М.: Высшая школа, 1971. – 176с.
4. *Мицеллообразование, солубилизация и микроэмульсии.* / Под ред. К. Миттела. – М.: Мир, 1980. – 597с.

## ИСПОЛЬЗОВАНИЕ КАТАЛИТИЧЕСКОГО СОРБЕНТА ДЛЯ ИЗВЛЕЧЕНИЯ ИОНОВ $As^{3+}$ ИЗ ВОДНЫХ СРЕД

А.Ю. Мосолков, Е.В. Вахрушев, И.В. Мартемьянова  
Научный руководитель – д.х.н., профессор Е.И. Короткова

*Национальный исследовательский Томский политехнический университет  
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, ornitolog99@gmail.com*

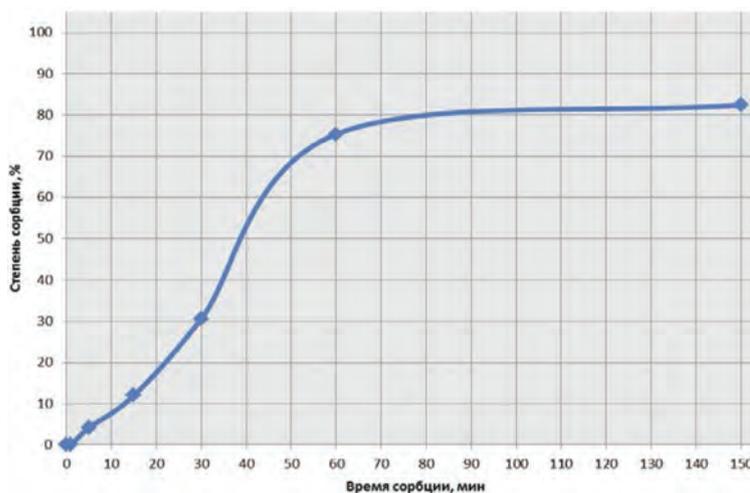
Во многих регионах мира существует проблема содержания ионов мышьяка в подземных водах. Известно, что одними из основных химических загрязнителей присутствующих в подземной воде являются ионы железа и марганца, находящиеся в двухвалентном состоянии. Одним из наиболее распространённых методов для их извлечения из воды является использование каталитических сорбентов, на которых происходит окисление растворимых в воде ионов железа и марганца и перевод их в нерастворимую форму. Но так как помимо ионов железа и марганца в подземной воде иногда присутствуют ионы мышьяка, то имеет интерес определение возможности их извлечения из воды с помощью каталитического сорбента.

Целью данной работы является исследование свойств каталитического сорбента МФО-47, при извлечении ионов  $As^{3+}$  из модельного раствора.

Каталитический сорбент МФО-47 (ТУ 4859-001-97583698-2007) представляет из себя зернистый фильтрующий материал природного происхождения (размер гранул 0,7–2 г), предназначенный для доочистки воды от железа и марганца [1].

Величину удельной поверхности и удельный объём пор исследуемого материала определяли с помощью метода тепловой десорбции азота (БЭТ) на приборе «Сорбтометр М».

Исследования по извлечению ионов  $As^{3+}$  из модельного раствора при помощи каталитического сорбента МФО-47 проводились в статических условиях, при перемешивании на магнитной мешалке. 2 г сорбента помещали в стеклянный стакан (1000 см<sup>3</sup>) и заливали 200 см<sup>3</sup> модельного раствора, с исходной концентрации



**Рис. 1.** Определение степени извлечения ионов  $As^{3+}$  из водного раствора с помощью исследуемого образца каталитического сорбента

**Таблица 1.** Определение величины удельной поверхности и удельного объема пор исследуемого материала

Образец	Удельная поверхность, м <sup>2</sup> /г	Удельный объём пор, см <sup>3</sup> /г
МФО-47	4,38	0,002

ей ионов As<sup>3+</sup> равно 5,13 мг/дм<sup>3</sup>. Процесс перемешивания проводился при различном времени контакта: 1, 5, 15, 30, 60 и 150 минут. После процесса перемешивания раствор отделяли от сорбента на бумажном фильтре «синяя лента» и анализировали с использованием метода инверсионной вольтамперометрии на приборе ТА-07. Модельный раствор готовился на дистиллиро-

ванной воде с использованием ГСО состава ионов мышьяка.

В таблице 1 приведены величина удельной поверхности и удельный объём пор образца каталитического сорбента.

Из таблицы видно, что исследуемый материал имеет незначительные показатели по удельной поверхности и удельному объёму пор.

Степень извлечения ионов As<sup>3+</sup> из модельного раствора при различном времени контакта представлена на рисунке 1.

На основании проведённой работы удалось определить возможность извлечения ионов As<sup>3+</sup> из модельного раствора и зависимость очистки воды с течением времени.

### Список литературы

1. Губайдулина Т.А., Почуев Н.А. *Фильтрующий материал для очистки воды от марганца и железа, способ его получения и способ*

*очистки воды от марганца и железа // Описание изобретения к патенту, Томск, 2006. – С.1.*

## ФЛУОРИМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ РЯДА ПИЩЕВЫХ КРАСИТЕЛЕЙ

А.А. Николаева, Е.В. Булычева

Научный руководитель – д.х.н., профессор Е.И. Короткова

Национальный исследовательский Томский политехнический университет  
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, ivanova@tpu.ru

Многие годы считалось, что использование синтетических красителей в пищевых продуктах полностью безопасно. Однако современные исследования доказывают, что регулярное употребление продуктов, содержащих синтетические красители, может стать причиной ряда заболеваний [2].

В связи с этим разработка новых методов обнаружения и количественного определения синтетических красителей в продуктах питания является актуальной задачей для решения проблем контроля качества и безопасности продуктов питания.

Целью научной работы является разработка флуориметрического подхода к определению синтетических пищевых красителей понсо 4R (E-124) и кармуазина (азорубин, E-122) в безалкогольных напитках.

Флуориметрический анализ характеризуется высокой чувствительностью по сравнению с другими методами анализа (электрохимические методы анализа, хроматография и методы, основанные на фиксации электромагнитного и кор-

пускулярного излучения) и поэтому особенно эффективен для определения низких содержаний искомых веществ [3].

Для определения красителей в пищевых продуктах были подобраны рабочие условия проведения анализа с использованием стандартного вещества красителя. Кармуазин: длина волны возбуждения 515 нм, интервал регистрации от 535 до 700 нм. Понсо 4R: длина волны возбуждения 330 нм, интервал регистрации от 350 до 600 нм. Анализ пищевых синтетических красителей проводили на анализаторе жидкости «Флюорат-02-Панорама».\*

Проведена серия экспериментов по подбору условий пробоподготовки исследуемых напитков. Установлено, что наиболее рациональным является разведение исходных безалкогольных напитков в 100 раз, что позволяет избавиться от мешающего влияния веществ, содержащихся в напитках.

Количественное содержание пищевых красителей в исследуемых образцах определяли с помощью градуировочного графика зависимо-

**Таблица 1.** Результаты определения синтетических пищевых красителей (мг/л) в безалкогольных напитках флуориметрическим и спектрофотометрическим методами

Синтетический пищевой краситель	Напиток	Флуориметрическая методика	Спектрофотометрическая методика
Понсо 4R (E-124)	«Приятный день» (Тропический микс)	12,61±0,16	10,87±0,1
	«Японская груша»	26,90±1,34	25,21±0,47
Кармуазин (азорубин, E-122)	«Королевский пингвин» (Вишня)	36,16±2,07	38,07±0,49
	«Приятный день» (Витаминный микс)	13,48±1,07	16,25±0,48
	«Шампусенок» (Вишня, арбуз)	4,13±0,14	4,92±0,38

сти интенсивности флуоресцентного сигнала от концентрации красителя.

Как видно из таблицы, во всех образцах содержание красителя не превышает допустимой нормы 50 мг/л в соответствии с п. 3.11.1. СанПиН 2.3.2.1293-03. Кроме того наблюдается удовлетворительная сходимости между результатами флуориметрической и спектрофотометрической методиками определения.

Проведенные исследования показали, что

создаваемый подход позволяет провести качественное и количественное определение синтетических красителей в продуктах питания без использования сложной и трудоёмкой пробоподготовки исследуемого объекта.

*Поддержка данного проекта осуществлена в рамках благотворительной деятельности, на средства, предоставленные Фондом Михаила Прохорова.*

### Список литературы

1. Петер Прингсгейм. Флуоресценция и фосфоресценция. – М. Изд-во иностранной литературы, 1951. – С.334.
2. Hashem, M.M. Immunological studies on Amaranth, Sunset Yellow and Curcumin as food colouring agents in albino rats / M.M. Hashem, A.H. Atta, M.S. Arbid, S.A. Nada, G.F. Asaad // *Food and Chem. Toxicology*, 2010. – Vol.48. – №6. – P.1581–1586.
3. Колмакова, Н.С. Последние исследования в области безопасности синтетических красителей. Тенденции развития рынка / Н.С. Колмакова // *Пиво и напитки*, 2008. – №5. – С.56–57.

## ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА МАТЕМАТИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ ДЛЯ ОПИСАНИЯ ПОВЕДЕНИЯ МЕМБРАНЫ ИОНСЕЛЕКТИВНОГО ЭЛЕКТРОДА И ОПТИМИЗАЦИЯ ПАРАМЕТРОВ МОДЕЛИРОВАНИЯ

А.Д. Новаковский<sup>1</sup>, Е.А. Здрачек<sup>2</sup>, А.В. Семёнов<sup>1</sup>  
 Научный руководитель – д.х.н., профессор В.В. Егоров<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Белорусский государственный университет  
 220030, Беларусь, г. Минск, ул. Ленинградская 14, лаб. 104

<sup>2</sup>Научно-исследовательский институт физико-химических проблем  
 Беларусь, г. Минск, a.novakovsky@outlook.com

Использование цифровых технологий, в частности, численного моделирования, позволяет имитировать практические исследования в виртуальной среде посредством использования разработанного математического аппарата. Математическое моделирование позволяет полу-

чить информацию о поведении материальных систем в режиме реального пространства и времени гораздо быстрее и дешевле, чем экспериментальным путем. Правильный выбор параметров моделирования обеспечивает соответствие между результатами, полученными с помощью

моделирования, и экспериментальными данными, а также позволяет значительно сократить время выполнения расчетов. Поэтому оптимизация параметров моделирования имеет важное значение.

Моделирование поведения мембраны ион-селективного электрода в растворах постороннего иона проводилось методом конечных разностей [1], суть которого заключается в разбишке фазы на некоторое количество достаточно тонких слоев конечной толщины, так чтобы градиент концентраций между соседними слоями можно было считать линейным. Единственным источником градиента концентраций в фазе мембраны и водном диффузионном слое являлась диффузия. Математический аппарат моделирования основывался на совместном решении уравнений диффузии Фика и уравнения ионо-обменного равновесия на межфазной границе. Отличительной особенностью используемой нами модели являлось то, что расчет концентраций компонентов в поверхностном слое раствора проводился путем экстраполяции, используя средние концентрации компонентов в двух соседних элементарных слоях, примыкающих к межфазной границе со стороны раствора. Связано это с тем, что согласно модели, описанной в [1], рассчитываются концентрации компонентов для середины каждого элементарного слоя. Кроме того, учитывалось изменение концентрации компонентов в объеме раствора с течением времени в результате ионного обмена.

В качестве оптимизируемых параметров исследовались толщина элементарных слоев в фазах раствора и мембраны и величина временного интервала для расчета профилей концентраций и значений потенциала в каждый последующий момент времени. Критерием адекватности математической модели было соответствие рассчитанных значений коэффициентов селективности их экспериментально определенным значениям

для тетрабутиламмоний-селективного электрода к ионам натрия и для пикрат-селективного электрода к нитрат-ионам, а также близость результатов к предельным значениям, достигаемым при очень малых толщинах элементарных слоев, т.е. при приближении метода конечных разностей к строгому решению системы дифференциальных уравнений. Было установлено, что для проведения моделирования необходимо выполнение условия:

$$\Delta t_{\max} \leq n \cdot \delta_1 \cdot \delta_2 / D$$

где  $\delta_1$  и  $\delta_2$  являются толщинами элементарных соседних слоёв;  $D$  – коэффициент диффузии фазы;  $n$  – эмпирический коэффициент, лежащий в пределах от 0,1 до 0,5 в зависимости от граничных условий моделирования. При выполнении данного условия дискретность времени не оказывает влияния на результат моделирования.

Из вышеприведенного неравенства следует, что уменьшение времени расчета возможно за счет увеличения толщин элементарных слоев и соответствующего увеличения дискретности времени. При этом, поскольку коэффициенты диффузии в водном растворе гораздо выше, чем в мембране, именно толщина элементарного слоя в водной фазе является критической при выборе дискретности времени. Нами было установлено, что линейный профиль по всей длине водного диффузионного слоя устанавливается быстро. Это позволяет за счет экстраполяции данных в водном диффузионном слое использовать элементарные слои большой толщины. В то же время увеличение толщины элементарного слоя в мембране приводит к нелинейному профилю концентраций. Использование малых толщин слоев в фазе мембраны и больших в водном диффузионном слое обеспечивает высокую скорость расчета и приемлемое качество результатов математического моделирования.

### Список литературы

1. Morf W.E., Pretsch E., Rooji N.F. // *J. Electroanal. Chem.*, 2007. – Vol.602. – P.43–54.

# ИССЛЕДОВАНИЕ СУММАРНОЙ АНТИОКСИДАНТНОЙ АКТИВНОСТИ КОМПОЗИЦИЙ НА ОСНОВЕ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ ЛИТИЯ И ДИГИДРОКВЕРЦЕТИНА МЕТОДОМ КАТОДНОЙ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИИ

С.А. Носкова, Е.В. Плотников, Е.В. Петрова, А.А. Ланг  
Научный руководитель – к.х.н., доцент О.А. Воронова

Национальный исследовательский Томский политехнический университет  
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, oaa@tpu.ru

Профилактика и лечение социально-значимых заболеваний являются одним из приоритетных направлений во всем мире, в связи с их высокой распространенностью и тяжестью последствий.

В данной работе акцент сделан на создании субстанций для коррекции психических патологий. Аддиктивные состояния, в частности алкоголизм, продолжают оставаться наиболее распространенным, среди психических заболеваний. Такие заболевания, как правило, предполагают длительную лекарственную терапию, часто пожизненную, при этом психотропные средства имеют серьезные побочные эффекты, поэтому очень важной задачей является поиск путей снижения токсической нагрузки на организм пациента. Создание психотропных антиоксидантов является одним из вариантов решения этой проблемы.

Ранее показано наличие у аскорбата лития увеличения антиоксидантной активности при добавлении дигидрохверцетина [1], что целесообразно в случае применения в медицинских целях композиций, обнаруживающих синергетический эффект компонентов.

В данной работе предполагалось, что дальнейшее исследование антиоксидантной активности композиций перспективных литийорганических соединений с дигидрохверцетином позволят оценить потенциал их медицинского применения. Антиоксидантные свойства композиций определяли, используя метод катодной вольтамперометрии, в частности процесс электровосстановления кислорода.

Предварительно установлено, что различия

между антиоксидантной активностью образцов дигидрохверцетина разной степени очистки являются статистически незначимыми, что предполагает возможность использования более дешевого продукта при сохранении высокой антиоксидантной активности композиции. Исходя из результатов исследования в качестве основы для создания комплексных психотропных препаратов решили использовать дигидрохверцетин с очисткой в 94% и минимальным количеством примесей.

Полученные образцы композиций соль лития/дигидрохверцетин в соотношениях 5:1–20:1 изучали в виде 1% водного раствора. Предполагалось, что с учетом наличия у дигидрохверцетина широкого спектра биоактивности, его добавление улучшит общеукрепляющее воздействие на организм, а небольшой процент содержания в композиции не приведет к значительному удорожанию продукта, при этом повысив антиоксидантную активность препарата.

Добавка дигидрохверцетина в большинстве случаев улучшает антиоксидантную активность композиции (таблица 1).

Значительное изменение массового содержания дигидрохверцетина не приводит к заметному изменению антиоксидантной активности, что позволяет использовать минимальное исследованное соотношение соль лития/дигидрохверцетин – 20:1, получая максимальный положительный эффект. Использование солей лития в смеси с дигидрохверцетином улучшает антиоксидантную активность всей композиции, что перспективно для возможного их применения в качестве антиоксидантов, обладающих психо-

**Таблица 1.** Антиоксидантная активность исследуемых солей лития

Название	K, мкмоль/(л•мин)		
	C, (0,5 мг/мл)	Соотношение 5:1	Соотношение 20:1
Аскорбат лития	1,55±0,03	1,71±0,04	1,64±0,03
Аспаргат лития	0,45±0,09	0,71±0,08	0,68±0,07
Глутамат лития	0,25±0,08	0,35±0,04	0,31±0,07

стабилизирующими свойствами.

Проведенный комплекс работ позволяет говорить о возможности создания отечественного медицинского препарата для лечения важнейших социально-значимых патологий (алкоголизм, наркомания), что тем более актуально ввиду значительной зависимости российской

медицины от импортных поставок. Полученные данные по высокой эффективности создают основу для дальнейшего изучения новых антиоксидантных соединений на основе солей лития.

Работа выполнена в рамках гранта РФФИ №15-04-01110.

### Список литературы

1. Плотников Е.В., Короткова Е.И. // *Теория и практика электроаналитической химии: сборник трудов симпозиума.* – Томск: Изд-во

Томского политехнического университета, 2010. – С.126–127.

## ВОЗМОЖНОСТЬ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ НЕКОТОРЫХ ПРОТИВОМИКРОБНЫХ ПРЕПАРАТОВ

А.Т. Оканов, И.О. Максимчук

Научный руководитель – д.х.н, профессор Г.Б. Слепченко

*Национальный исследовательский Томский политехнический университет  
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, microlab@tpu.ru*

Для создания благоприятных для роста условий содержания сельскохозяйственных животных требуется проведение не только санитарных мероприятий, но и применение лечебно-профилактических средств. В настоящее время для решения этих проблем применяют различные антисептические и антибактериальные препараты. Антибиотики имеют широкий спектр противомикробного применения, оказывают терапевтическое действие уже в малых дозах и могут избирательно подавлять развитие тех или иных вредных микроорганизмов, но обладают побочным действием при их бесконтрольном применении ввиду возможного проявления токсических эффектов. Часто применяемыми в животноводстве добавками в корма являются следующие препараты: антибиотики (гентамицин (ГМ) и цефалексин (ЦФ)), они высоко выраженные аллергены, и молочная кислота. В настоящее время, для контроля этих веществ применяют различные варианты хроматографии (ВЭЖХ, ТСХ и др.) [1–4].

Для одновременного определения нескольких антибиотиков используют метод капиллярного электрофореза (КЭ), который по пределу обнаружения является альтернативным методу жидкостной хроматографии [5]. Среди электрохимических методов определения нашли применение амперометрическое титрование, ионометрия, полярография, вольтамперометрия [6, 7].

Эти методы за счет высокой чувствительности, простоты и селективности находят широкое применение в испытательных и химических лабораториях и центрах различных ведомств.

Целью работы являлось: изучение особенностей электрохимического поведения органических веществ (гентамицин, цефалекс и молочная кислота) на амальгамных электродах при их вольтамперометрическом определении.

Проведены исследования вольтамперометрического определения гентамицина, цефалекса и молочной кислоты на ртутно-пленочном электроде с использованием фоновых электролитов (рН от 4 до 5,5) с различным катионно-анионным составом:  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ;  $\text{KCl}$ ;  $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ ;  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot 2\text{HN}_3$ ;  $\text{C}_4\text{H}_5\text{O}_6\text{Na}$  и цитратно-фосфатные буферные смеси, при разных потенциалах и времени накопления. Для перемешивания раствора и удаления кислорода применяли инертный газ – азот.

На основании результатов исследования, установлено, что лучшим фоновым электролитом для МК является 1 моль/л  $\text{KCl}$ , для ГМ –  $\text{C}_4\text{H}_5\text{O}_6\text{Na} \cdot \text{H}_2\text{O}$ , а для ЦФ – 0,1 моль/дм<sup>3</sup>  $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ , при этом вольтамперограммы регистрируются с четко выраженным аналитическим сигналом и хорошей воспроизводимостью. При изучении зависимости тока пика от потенциала электролиза для ЦФ и ГМ выбран рабочий потенциал электролиза равный минус 0,35 В,

для МК – минус 0,6 В. Градуировочные графики определяемых веществ сохраняют линейную зависимость в диапазоне концентраций: ЦФ от 0,10 г/дм<sup>3</sup> до 2,0 г/дм<sup>3</sup>, ГМ от 0,10 г/дм<sup>3</sup> до 100,0 г/дм<sup>3</sup>, МК от 0,2 г/дм<sup>3</sup> до 150 г/дм<sup>3</sup>. При увели-

чении их содержаний наблюдается отклонение от линейности градуировочного графика, из-за насыщения, либо блокировки поверхности индикаторного электрода.

### Список литературы

1. Нестеренко Н.П., Кебец П.А. // *Вестник московского университета*, 2002.– Т.34.– №1.– С.34–36.
2. Арзамасцева, Л.П. *Фармацевтическая химия: учеб. пособие; ред Л.П. Арзамасцева.*– М.: ГЭОТАР-МЕД, 2004.– 640с.
3. Фирсов А.А., Алексеева М.Е. и др. // *Антибиотики и химиотерапия*, 1991.– Т.36.– №10.– С.40–42.
4. *Методика выполнения измерений массовой концентрации органических кислот в напитках методом высокоэффективной жидкостной хроматографии ФР 1.34.2005.01732.*
5. L. Yuan, H. Wei, H. Feng // *Anal. Bioanal. Chem.*, 2006.– Vol.385.– P.1575–1579.
6. Костицына М.В. *Автореф. дис. ... канд. хим. наук.*– Москва: 2009.– 21с.
7. Петрухин О.М. // *Журн. аналит. химии*, 2009.– Т.64.– №9.– С.975–982.

## ПОВЕРХНОСТНЫЙ МОЛЕКУЛЯРНЫЙ ИМПРИНТИНГ СИМАЗИНА В ПРИСУТСТВИИ ПОЛИАКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ

Ю.В. Остроушко, Е.Ю. Бырина, А.С. Попков  
Научный руководитель – к.х.н., доцент Ю.Ю. Петрова

*Сургутский государственный университет*  
628412, Россия, г. Сургут, пр. Ленина 1, yuliya\_terminator@mail.ru

Молекулярный импринтинг – это процесс создания специальных материалов проявляющих способность к высокоселективному связыванию компонентов за счет модификации их структуры полостями, соответствующими молекулам аналита. [2] Свойства молекулярного распознавания синтетически полученных сайтов связывания применяют для разработки неподвижных фаз в хроматографии, для разделения сложных органических соединений и биологически активных веществ.

В данной работе нами была реализована методика поверхностного молекулярного импринтинга симазина, пестицида триазинового ряда, с помощью золь-гель синтеза путем медленного гидролиза тетрабутоксид титана в золе наночастиц диоксида титана в присутствии полиакриловой кислоты (ПАК) в качестве второго полимера. [1] Погружным способом были получены пленки молекулярно-импринтированного полимера (МИП) на стекле.

В качестве оптимального промывного раствора для вымывания молекул темплата был выбран 1% HCl в этаноле (для МИП в отсутствие ПАК) и хлороформ (для МИП в присутствии

ПАК).

Была изучена сорбция симазина МИП в виде порошков и пленок. Показано, что с увеличением толщины пленок увеличивается число молекулярных отпечатков. Было показано, что в неимпринтированных пленках кинетика сорбции подчиняется модели псевдо-первого порядка, а в молекулярно-импринтированных пленках – смешанному порядку.

В молекулярно-импринтированных порошках с ПАК селективность отпечатков симазина значительно ухудшается, т.е. полученные отпечатки практически неселективно извлекают все три представителя триазиновых пестицидов: симазин, атразин и цианазин. Возможно, это связано с небольшой деформацией отпечатков при высушивании порошков после отмывок при 50–60 °С. В молекулярно-импринтированных пленках в присутствии ПАК селективность отпечатков по отношению к атразину улучшается, при этом отпечаток остается селективен и по отношению к цианазину.

Показана возможность получения таблеток на основе МИП TiO<sub>2</sub> и использования их для извлечения молекул симазина.

### Список литературы

1. Matsui J., Goji S., Murashima T., Miyoshi D., Komai S. et al. // *Anal. Chem.*, 2007.– №79.– С.1749–1757.
2. Kunitake T., Lee S-W. // *Anal. Chim. Acta.*, 2004.– №504.– С.1–6.

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ РОДИЯ МЕТОДОМ ИНВЕРСИОННОЙ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИИ ПО ПИКАМ СЕЛЕКТИВНОГО ЭЛЕКТРООКИСЛЕНИЯ СВИНЦА ИЗ БИНАРНОГО СПЛАВА РОДИЙ-СВИНЕЦ

Ю.А. Оськина

Научный руководитель – д.х.н., профессор Н.А. Колпакова

Национальный исследовательский Томский политехнический университет  
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, iuoskina@mail.ru

Ранее установлено [1], что зафиксировать на вольтамперных кривых процесс восстановления ионов родия (III) не удастся. Это связано с параллельно протекающим процессом восстановления ионов водорода, который перекрывает процесс электровосстановления ионов родия (III). Процесс электроокисления осадков родия с поверхности графитовых электродов протекает при потенциалах более положительных чем 1 В и перекрывается процессом выделения кислорода из воды. Определение ионов родия (III) в растворах методом инверсионной вольтамперометрии можно проводить по пикам селективного электроокисления неблагородного компонента бинарного электрохимического осадка металл-платина.

Целью данной работы было показать возможность использования пиков селективного электроокисления свинца из интерметаллических соединений с родием, полученных на поверхности графитового электрода на стадии предварительного электролиза, для аналитического определения родия в водных растворах и минеральном сырье.

Электроосаждение компонентов бинарного сплава родий-свинец производилось из растворов с различными соотношениями концентраций ионов комплексного хлорида родия (III) и ионов свинца (II) в режиме «*in situ*» при потенциале предельного тока свинца ( $E_3 = -1,5$  В). В качестве фонового электролита использовали раствор 1 М HCl. Анодное растворение бинарного осадка проводилось при линейно меняющемся потенциале ( $v = 0,06$  В/с) в диапазоне потенциалов от минус 0,65 до минус 0,2 В отн. нас. х.с.э.

Пик электроокисления чистого свинца с поверхности графитового электрода наблюдается при потенциале  $-0,55$  В. При введении родия в

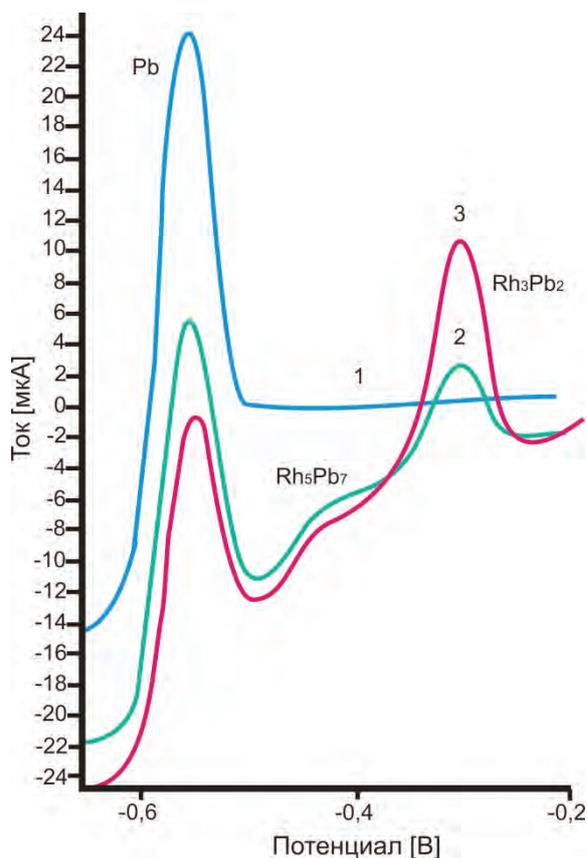


Рис. 1. Вольтамперные кривые электроокисления осадка родий-свинец с поверхности графитового электрода

Условия опытов:

$E_3 = -1,5$  В,  $\tau_3 = 180$  сек,  $v = 0,06$  В/с  
1 – фон 1 М HCl + CPb (II) = 2 мг/дм<sup>3</sup>; 2 – фон 1 М HCl + CPb (II) = 2 мг/дм<sup>3</sup> + CRh (III) = 0,2 мг/дм<sup>3</sup>; 3 – фон 1 М HCl + CPb (II) = 2 мг/дм<sup>3</sup> + CRh (III) = 0,4 мг/дм<sup>3</sup>.

раствор в отношении  $C_{Pb} : C_{Rh} = 10 : 1$ , фазовый пик свинца уменьшается и на анодной вольтамперной кривой появляются два дополнительных пика при потенциалах  $-0,44$  и  $-0,3$  (рисунок 1). На основании экспериментальных исследований, установлено, что данные пики соответствуют процессам селективного электроокисления свинца из ИМС с родием.

Согласно фазовой диаграмме свинец-родий [2], эти элементы образуют между собой пять интерметаллических соединений (ИМС) состава  $Rh_5Pb_7$ ,  $Rh_3Pb_2$ ,  $RhPb_4$ ,  $RhPb_2$ ,  $RhPb$ , что соответствует мольным долям родия 0,42; 0,6; 0,2; 0,33; 0,5. Фазовый состав структур, образующихся на графитовом электроде при электроконцентри-

ровании бинарного сплава ( $Rh_3Pb_2$  и  $Rh_5Pb_7$ ), определен расчетом по смещению потенциала анодного пика свинца при образовании на электроде ИМС с родием.

Изучена возможность определения родия по пикам селективного электроокисления свинца из ИМС с родием в присутствии других платиновых металлов. Показано, что нарушения калибровочной зависимости не происходит в присутствие ионов платины (IV, II), палладия (II) и золота (III) в соотношениях  $Rh : Pt = 1 : 1$ ,  $Rh : Pd = 1 : 10$ ,  $Rh : Au = 1 : 10$ .

Работа выполнена при поддержке Государственного задания «Наука» № 3805 (1.1488.2015).

### Список литературы

1. Колпакова Н.А. *Определение платиновых металлов в минеральном сырье методом инверсионной вольтамперометрии (обзор) // Заводская лаборатория. Диагностика мате-*
- риалов, 2014. – Т.80. – №9. – С.5–13.
2. Лякишев Н.П. *Диаграммы состояния двойных металлических систем. / М.: Машиностроение, 1997. – Т.2. – 1024с.*

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПАЛЛАДИЯ В ЗОЛОТОРУДНОМ СЫРЬЕ МЕТОДОМ ИНВЕРСИОННОЙ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИИ

С.М. Панова, Ю.А. Оськина

Научный руководитель – д.х.н., профессор Н.А. Колпакова

Национальный исследовательский Томский политехнический университет  
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, svetym@sibmail.com

Золоторудное минеральное сырье является сложным для анализа объектом, так как содержит макроколичества благородных компонентов и микроколичества платиновых металлов и золота. Все известные методы определения палладия предусматривают предварительное отделение палладия от матрицы пробы. Так для определения палладия методом инверсионной вольтамперометрии предусмотрено экстракционное отделение диметилглиоксиматных комплексов палладия (II) хлороформом [1].

Целью данной работы было исследовать возможность определения микроколичеств палладия в золоторудном сырье методом инверсионной вольтамперометрии (ИВ) без отделения от матрицы пробы.

В работе использовали вольтамперометрический анализатор ТА-4 (ООО «ТомьАналит», г. Томск), с трехэлектродной ячейкой. Рабочим служил графитовый электрод импрегнированный парафином и полиэтиленом низкого давления, электрод сравнения и вспомогательный

электрод – насыщенный хлоридсеребряный (ХСЭ). Деаэрирование растворов не проводили. Электроконцентрирование хлоридных комплексов палладия (II) на поверхность графитового электрода проводили при потенциале  $-0,8$  В в течении 120 секунд из раствора 1 М HCl. Регистрация анодного пика осуществлялась при скорости развертки потенциала 0,05 В/с в диапазоне от 0,0 до 1,0 В.

Предельный ток электроосаждения ионов палладия (II) наблюдается при потенциале  $-0,8$  В. При этом потенциале в растворах 1 М HCl протекает также процесс восстановления водорода. Металлический палладий абсорбирует электрогенерируемый водород с образованием нестехиометрических гидридов палладия ( $PdH_x$ ), представляющих собой твердые растворы водорода в палладии [2]. Поэтому на анодной вольтамперограмме фиксируется кривая с двумя максимумами тока, обусловленными селективным электроокислением водорода и палладия из бинарного электролитического осадка. Потен-

циал селективного электроокисления водорода из твердого раствора с палладием не постоянен. Он зависит от соотношения палладия и водорода в электролитическом осадке. При увеличении водорода в осадке он смещается от 0 В в область более положительных потенциалов и может перекрывать анодный пик палладия, наблюдаемый при потенциале +0,4 В. Тогда на вольтамперной кривой наблюдается один общий пик равномерного электроокисления палладия и водорода. Ток селективного электроокисления водорода не пропорционален содержанию ионов в растворе и не может быть использован для определения содержания палладия в растворе. Наличие на вольтамперной кривой пика электроокисления водорода затрудняет определение ионов палладия (II) методом ИВ.

Установлено, что облучение раствора УФ устраняет процесс абсорбции водорода палладием. Одновременно при УФ облучении раствора фона происходит восстановление ионов золота (III) до металла. На анодных вольтамперных кривых в этом случае наблюдается только пик

электроокисления палладия и нет дополнительных пиков электроокисления водорода и золота.

Неблагородные компоненты пробы, восстанавливаясь совместно с палладием, увеличивают рабочую поверхность графитового электрода, что способствует увеличению выхода по току для электроконцентрирования палладия. Электроокисление неблагородных компонентов пробы происходит при потенциалах до 0,2 В. Поэтому эти элементы не мешают определению палладия. Мешающими элементами для ИВ-определения палладия являются ионы родия (III) и платины (IV), если их содержание в пробе больше, чем палладия. Во всех остальных случаях определение палладия в золоторудном сырье можно проводить без отделения от матрицы пробы. На основании проведенных исследований разработана методика определения палладия в стандартных образцах медно-никелевых руд.

Работа выполнена при поддержке Государственного задания «Наука» № 3805 (1.1488.2015).

### Список литературы

1. Колпакова Н.А. *Определение платиновых металлов в минеральном сырье методом инверсионной вольтамперометрии (обзор) // Заводская лаборатория. Диагностика мате-*
- риалов, 2014.– Т.80.– №9.– С.5–13.
2. Коровин Н.В. *Коррозионные и электрохимические свойства палладия.*– М.: Металлургия, 1976.– С.130–138.

## КВАНТОВОХИМИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ УСТОЙЧИВОСТИ МОНОСЛОЙНЫХ НАНОПЛАСТИНОК $\text{MoS}_2$ и $\text{NbS}_2$

И.С. Попов

Научный руководитель – к.х.н. А.Н. Еняшин

Институт химии твердого тела УрО РАН

620990, Россия, г. Екатеринбург, ул. Первомайская 91, il00@yandex.ru

Наночастицы халькогенидов слоистых переходных металлов находят применение в качестве трибологических агентов, материалов для оптоэлектроники, катализаторов десульфурзации нефтепродуктов. Согласно имеющимся экспериментальным данным, ярко выраженными каталитическими свойствами обладают однослойные наночастицы сульфида молибдена с морфологией треугольника, каталитические свойства которых и поныне являются предметом экспериментальных и теоретических исследований. В то же время аналогичные наночастицы халькогенидов других металлов практически не изучались. В данной работе с использованием

метода функционала электронной плотности в приближении сильной связи (DFTB) нами проводится полная оптимизация геометрии и сравнительный анализ устойчивости наночастиц сульфидов молибдена и ниобия в зависимости от размеров частицы и типа терминации краёв, как факторов, наиболее критично влияющих на их электронные, оптические свойства и каталитическую активность.

Анизотропия монослоёв  $\text{MoS}_2$  и  $\text{NbS}_2$  позволяет выделить три основные группы терминации, отличающихся ориентацией координационных полиэдров (призм  $\text{MoS}_6$  или  $\text{NbS}_6$ ). Типы терминации в рамках одной группы раз-

личаются координационными числами краевых атомов. Нами было рассмотрено 10 различных типов краёв (рис. 1). Первая и вторая группы образованы типами a-e и f-g, соответственно, и обнаруживались экспериментально. Третья группа образована исключительно гипотетическими типами h-k. Размеры рёбер наночастиц с указанными типами терминации варьировались в диапазоне длин от 1 до 10 параметров а решётки монослоя. Всего было рассмотрено более 170 частиц.

В качестве критерия устойчивости таких наночастиц нами использовались модельные энтальпии образования ( $\Delta E$ ) из идеальных кристаллов и серы в пересчёте на атом, которые также использовались для экстраполяции значений для частиц значительно больших размеров (рис. 2a и 2b). Оптимизация геометрии наночастиц не выявило существенной реконструкции тела частиц и их краёв, за исключением краёв типа b, гиперкоординированных атомами серы. В этом случае происходит реконструкция края с разрывом части связей S-M и потерей нескольких

атомов серы. Для остальных типов наблюдается исключительно деформация краёв без изменения их состава.

Наиболее устойчивые наночастицы  $\text{MoS}_2$  и  $\text{NbS}_2$  отличаются конструкцией краёв. Так в случае  $\text{MoS}_2$  наиболее устойчивым является тип f при малых размерах частицы и тип a при более крупных. В случае же  $\text{NbS}_2$  с ростом размера частицы наиболее устойчивыми являются типы d, затем f и b. Термодинамически наиболее устойчивыми типом края оказываются тип j, принадлежащий к гипотетической группе терминации. Вероятно, такое расхождение показывает большую роль кинетического фактора в процессах образования нанопластинок. В целом, более устойчивыми обнаруживаются частицы, имеющие избыточное количество атомов серы, однако, не превышающее координационное число 6.

На большинстве кривых модельной энтальпии образования однослойных наночастиц присутствуют минимумы, отвечающие размерам порядка 3–10 векторов а в ребре и общему числу атомов  $< 200$ . Дальнейший рост наночастиц мо-

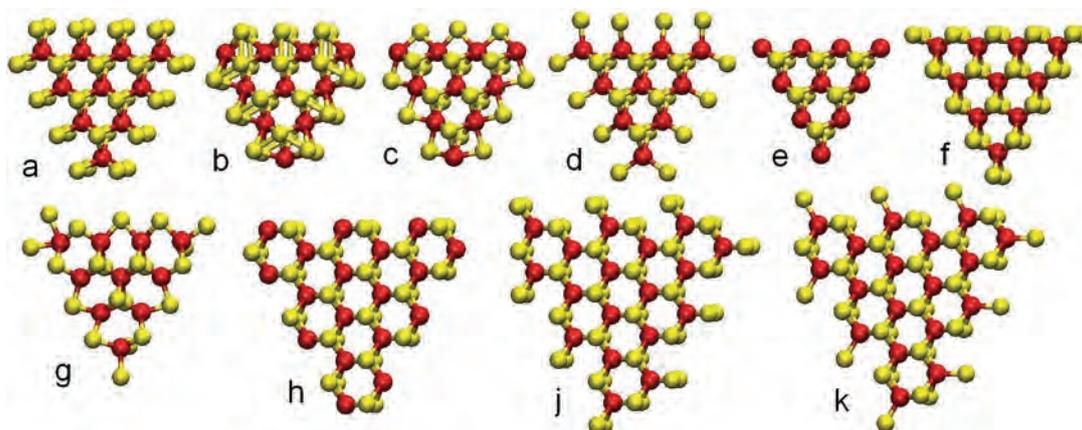


Рис. 1. Рассмотренные типы краёв треугольных однослойных нанопластинок  $\text{MoS}_2$  и  $\text{NbS}_2$

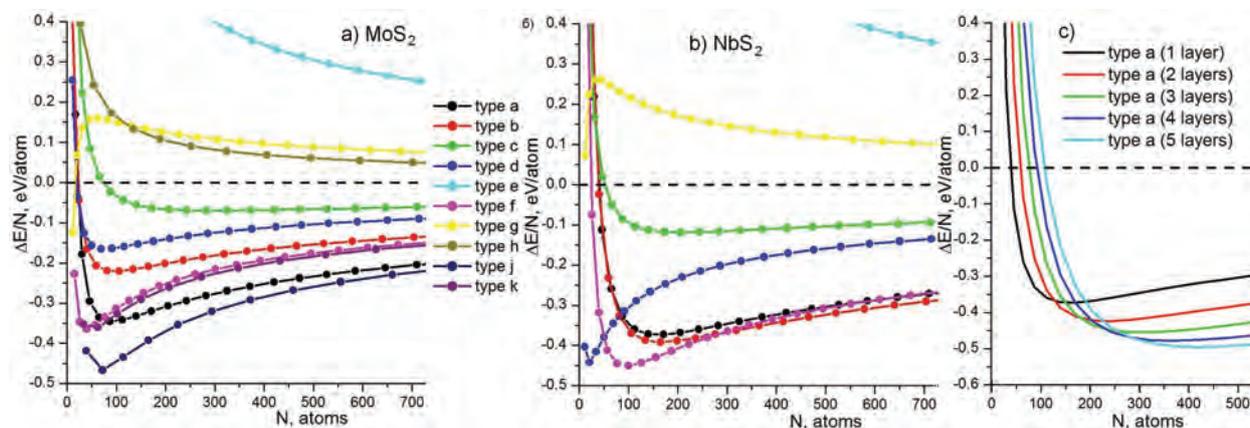


Рис. 2.  $\Delta E$  треугольных нанопластинок сульфида молибдена (a) и сульфида ниобия (b). Изменение  $\Delta E$  нанопластинок  $\text{NbS}_2$  с изменением количества слоев (c)

жет сопровождаться конкурирующим процессом – появлением второго и следующего слоёв, связанных слабыми ван-дер-ваальсовыми силами (рис. 2с).

Работа выполнена при поддержке Программы фундаментальных исследований УрО РАН (проект 15-9-3-34).

## КВАНТОВОХИМИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ РЯДА ФРЕСНОИТОВ $M_2V_3O_8$

И.С. Попов

Научный руководитель – д.х.н. Г.С. Захарова

Институт химии твёрдого тела УрО РАН

620990, Россия, г. Екатеринбург, ул. Первомайская 91, il00@yandex.ru

Среди ванадатов с переменной валентностью ванадия наиболее хорошо изучена относительно простая структура ряда соединений  $M_2V_3O_8$  (M – одновалентный катион), кристаллизующихся в пространственной группе  $R4bm$  типа фресноита [1]. Их квази-двумерная решётка может обладать двумерным магнетизмом, а нецентросимметричная полярная элементарная ячейка позволяет рассматривать их, как перспективные материалы с нелинейно-оптическими свойствами, ферроэлектрики, пироэлектрики или мультиферроики. Это стимулирует поиск новых соединений в этом ряду, среди которых к настоящему времени известны 5 представителей с  $M=K, Rb, Cs, NH_4, H_3O$ . В данной работе с помощью первопринципных методов рассматриваются структура и электронные свойства как известных, так и гипотетических фресноитов  $M_2V_3O_8$ .

Квантовохимическое изучение проводилось в рамках теории функционала электронной плотности (DFT) с учётом спиновой поляризации и использованием периодических условий, как имплементировано в программном продукте SIESTA [2]. Обменно-корреляционный потен-

циал описывался в приближении GGA по схеме PBE. Влияние остовных электронов описывались с использованием метода эффективного остовного псевдопотенциала типа Трулье-Мартинса. В качестве валентных оболочек атомов рассматривались  $(n-1)d, ns$  и  $np$ , кроме Rb, Cs, для которых как полувалентные включались  $(n-1)p$ . Использовался базис эффективных двухэкспонентных псевдоорбиталей с введением поляризационных функций. Все расчёты проводились с одновременной релаксацией параметров решётки и атомных позиций.

DFT расчёты позволили определить кристаллографические параметры известных соединений с хорошей точностью за исключением параметра  $c$  (межслоевого расстояния) для случая молекулярных катионов и предсказать параметры для гипотетических (табл. 1). Решётка известных фресноитов и гипотетического  $Tl_2V_3O_8$  содержит пирамиды  $VO_5$  и тетраэдры  $VO_4$ , лежащих гранью вдоль плоскости  $(001)$  (рис. 1.1). При этом нами обнаружено, что решётка фресноитов с катионами малых радиусов, если они будут синтезированы, должна обладать иным расположением тетраэдров  $VO_4$  – с ориентаци-

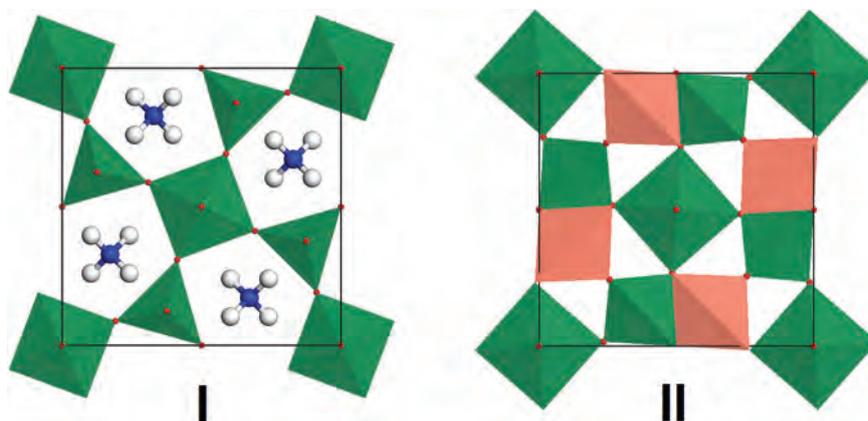


Рис. 1. Структура фресноитов  $M_2V_3O_8$  с  $M=NH_4$  (I) или  $K, Rb, Cs, Tl, H_3O$ ; с  $M=Cu$  (II) или  $Li, Na, Ag$ . Проекция вдоль оси  $c$

**Таблица 1.** Параметры решётки и величина запрещённой щели, рассчитанные для фресноитов  $M_2V_3O_8$  (в скобках эксп. значения [1])

M	a, Å	c, Å	ЗЩ, эВ	M	a, Å	c, Å	ЗЩ, эВ
K	8,91 (8,87)	5,29 (5,22)	2,15	H	8,94	4,63	1,53
Rb	8,99 (8,92)	5,44 (5,55)	2,05	Li	8,30	4,47	2,32
Cs	8,95 (9,06)	6,00 (5,72)	2,24	Na	8,31	5,24	2,48
H <sub>2</sub> O	9,12 (8,91)	4,38 (5,58)	1,95	Tl	9,02	5,33	2,14
NH <sub>4</sub>	8,93 (8,89)	5,24 (5,56)	2,12	Cu	8,40	4,42	0,56
N(CH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>	10,15	7,37	1,75	Ag	8,42	4,97	1,97

ей ребра параллельно плоскости (001) и более низким значением параметра a (рис. 1.П).

Расчёты электронной структуры свидетельствуют, что все рассмотренные  $M_2V_3O_8$  будут магнитными полупроводниками с шириной запрещённой щели 0,5–2,5 эВ (табл. 1). Их валентная полоса шириной порядка 4 эВ состоит из O2p-состояний. Однако, потолок валентной зоны

и дно зоны проводимости для соединений, где M – s- или p-элементы, представлены V3d-состояниями. В случае же  $Cu_2V_3O_8$  и  $Ag_2V_3O_8$  потолок валентной полосы включает преимущественно заполненные d-состояния Cu и Ag.

Работа выполнена при финансовой поддержке МОН РФ (проект № RFMEF161314X0002).

### Список литературы

1. Zavalij P.Y. et al. // *Acta Cryst. B.*, 1999.– Vol.55.– P.627–663.
2. Soler J.M. et al. // *J. Phys. Condens. Matter.*, 2002.– Vol.14.– P.2745–2779.

## АНАЛИЗ НЕИЗОТЕРМАЛЬНОЙ КИНЕТИКИ МЕТОДОМ УСЛОВНЫХ КОНСТАНТ СКОРОСТИ

А.С. Портнягин<sup>1,2</sup>

Научный руководитель – к.х.н., н.с. А.П. Голиков<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Дальневосточный Федеральный Университет  
690091, Россия, г. Владивосток, ул. Суханова 8

<sup>2</sup>Институт химии ДВО РАН  
690022, Россия, г. Владивосток, пр. 100-летия Владивостока 159, chemi@ich.dvo.ru

Широкому применению методов термического анализа способствует предоставляемая ими возможность для исследователя проследить процессы, протекающие при температурной обработке материала [1]. К наиболее интересным вариантам данной группы методов относятся методы температурно-программируемой реакции, позволяющие оценить кинетику гетерогенной химической реакции, где, в общем случае, один из реагентов – газ, другой – твердое тело. Широкое распространение получил метод температурно-программируемого восстановления (ТПВ) благодаря важности восстановительной стадии в производственном цикле катализатора. Принцип ТПВ прост: газовая смесь, состоящая из газа-восстановителя и газа-носителя, непрерывно пропускается через небольшое количество образца при одновременном повышении температуры. Нагрев производится с постоянной

скоростью в течение всего процесса, вследствие чего скорость реакции зависит от активности и степени восстановления образца пористого материала. В течение эксперимента фиксируется изменение концентрации реагирующего газа.

Несмотря на широкое использование температурно-программируемых методов, анализ результатов экспериментов производится более чем утилитарно. Об этом свидетельствует достаточно широкий разброс в значениях энергии активации восстановления оксида железа, в пределах от 18 до 246 кДж/моль [2].

Нами предлагается новый метод анализа кинетики температурно-программируемых процессов и его реализация на примере ТПВ оксида железа (III) (рис. 1). Подход, лежащий в его основе, принципиально отличается от общепринятого [3] и заключается в первоначальном восстановлении температурной зависимости услов-

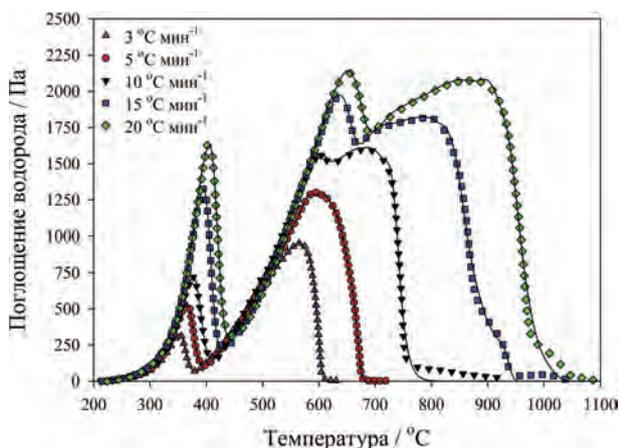


Рис. 1. ТПВ спектры оксида железа (III). Символы – эксперимент, линии – модель

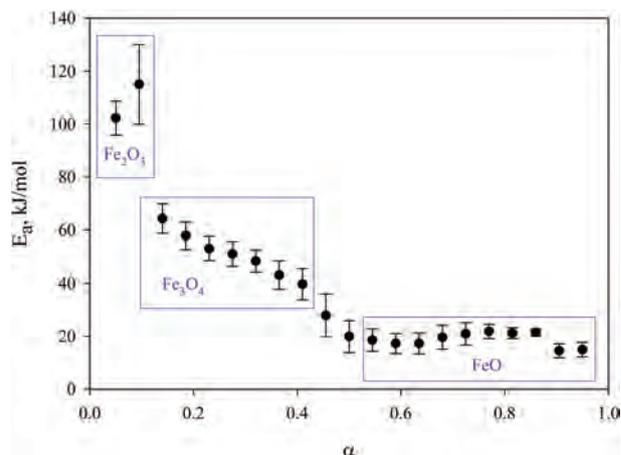


Рис. 2. Рассчитанные по методу Фридмана [3] энергии активации для различных степеней конверсии  $\alpha$

ных констант скорости реакции, которые затем обрабатываются с применением тех или иных модельных допущений о протекании процесса (уравнение Аррениуса, функции поверхности и т.д.). Полученные кинетические параметры исследуемого процесса сравнивались с литературными данными и существующими методами анализа кинетики (рис. 2).

ТПВ спектры оксида железа (III) (рис. 1) получены на автоматическом проточном хемосорбционном анализаторе ChemBET PULSAR TPR/TPD производства Quantachrome Instruments.

Одновременный учет температурного изменения истинной константы скорости и функ-

ции поверхности за счет сплайн-аппроксимации зависимости условных констант скорости для каждой стадии процесса позволяет описать данные ТПВ эксперимента с любой заданной степенью точности. В работе показана отличная сходимость и устойчивость предложенного метода анализа кинетики к изменяемой форме и сдвигу кривых ТПВ оксида железа. Также, были получены кривые зависимости поверхности оксида железа от степени конверсии. Было также проведено исследование влияния морфологии образца на результаты ТПВ на примере прокаленного при 900 °C оксида железа (III).

### Список литературы

1. Jones A., McNicol B.D. *Temperature-programmed reduction for solid materials characterization.* – New York: Marcel Dekker, 1986. – P.199.
2. Pineau A., Kanari N., Gaballah I. // *Thermochim. Acta.*, 2006. – Vol.447. – P.89–100.
3. Friedman H.L.J. // *J. Polym. Sci. B.*, 1972. – Vol.7. – P.41–46.

## СПЕКТРАЛЬНО-ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА КОМПЛЕКСОВ ДИПИРРОМЕТЕНОВ В ЖИДКИХ И ЗАМОРОЖЕННЫХ РАСТВОРАХ

А.А. Прокопенко, Ю.В. Аксенова, Д.Е. Башкирцев  
 Научный руководитель – д.ф.м.н., профессор Р.Т. Кузнецова

Национальный исследовательский Томский государственный университет  
 634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 36, rector@tsu.ru

Дипиррометены (дипиррины) – простейшие представители хромофорных соединений с открытоцепной олигопиррольной структурой. Их устойчивые ковалентные комплексы с катионами р-, d- и f-элементов обладают интенсивными

хромофорными свойствами в видимой области спектра. Наиболее изученные представители данного семейства это борфторидные комплексы дипирринов (BODIPY). В зависимости от структуры лиганда и растворителя они облада-

Таблица 1.

Соединение	$-\lg[\text{HCl}]S_0$	$-\lg[\text{HCl}] (S_1)^{\Phi-K}$	$-\lg[\text{HCl}] (S_1)^{\Phi\lambda}$
$\text{Br}_2(\text{CH}_3)_4\text{BODIPY}$	-0,2	-3,2	-0,4
$\text{Zn}[\text{Br}_2(\text{CH}_3)_4\text{dpm}]_2$	4,35	3,13	4,4

ют нужными для флуорофоров характеристиками (высокий квантовый выход флуоресценции, высокая стабильность при облучении), либо высоким выходом T-состояний. В сравнении с BODIPY, преимуществом комплексов d-металлов с дипирринами, в частности комплексов Zn(II), является легкая «самосборка» в «мягких» условиях на ионах комплексообразователей как в растворах, так и в биосистемах, а также высокая чувствительность спектрально-люминесцентных характеристик к изменениям структуры хромофора и свойств среды, что делает их весьма перспективными флуоресцентными зондами. Систематическое сравнительное изучение фотохимических и фотофизических свойств различных комплексов дипирринов с цинком и дифторборатом позволит выявить наиболее перспективные комплексы для успешного практического применения в различных оптических устройствах.

Объектами данного исследования являлись координационные соединения бора(III) и цинка(II) с дипирриновыми (dpm) лигандами различного строения. Синтез данных комплексов проведен в Институте химии растворов РАН [1] с соблюдением контроля чистоты соединений методами тонкослойной хроматографии, ПМР и ИК спектроскопии.

Спектрально-люминесцентные характеристики растворов в этаноле и циклогексане (марки ХЧ) измерены при комнатной температуре с помощью спектрометра CM 2203 (SOLAR,

Беларусь). Спектры флуоресценции, фосфоресценции, возбуждения люминесценции и времена жизни долгоживущего излучения с погрешностью 10% в замороженном (77 K) недегазированном этаноле измерены на спектрометре CARY ECLIPSE (Varian) с криостатом Optistat-DN-100 (Oxford Instruments).

Двукратное увеличение числа хромофорных лигандов в дипирриновых комплексах цинка(II) приводит к увеличению коэффициентов экстинкции по сравнению с BODIPY, содержащими один подобный dpm-лиганд. Квантовые выходы флуоресценции дипирринов цинка показывают меньшие значения по сравнению с соответствующими BODIPY. Несмотря на одинаковую структуру лигандов, выходы флуоресценции различаются на порядки, в Zn-комплексах появляется фосфоресценция, что перспективно для создания сенсорных сред на кислород. Этот факт связан с тем, что при замене комплексообразователя – бора на цинк – происходит повышение неплоскостности комплексов и доли безызлучательных процессов в дезактивации энергии возбуждения. Для оценки стабильности цинковых комплексов в протонодонорных растворителях изучались водно-этанольные растворы комплексов с различным содержанием соляной кислоты методом спектрофотометрического титрования. Установлено, что комплексы с Zn менее стабильны по сравнению с дифторборатами как в основном, так и в возбужденных состояниях. Предстоит выяснить причину такой зависимости.

### Список литературы

1. Berezin M.B., Antina E.V., Vyugin A.I., Seimeikin A.S., Yutanova S.L. *Synthesis and properties of (1,2,3,7,9-pentamethyldipyrrolylmethen-8-yl)-(1,2,3,7,8-pentamethyldipyrrolylmethen-9-yl)methane and*

*bis(1,2,3,7,9-Pentamethyldipyrrolylmethen-8-yl)trifluoromethylmethane dihydrobromides // High Energy Chemistry, 2015.– Vol.49.– P.16–23.*

## КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ ИОНА $Nd^{3+}$ С 2-ГИДРОКСИБЕНЗОИЛГИДРАЗИДОМ В СРЕДЕ ВОДА-ЭТАНОЛ

Л.Б. Садвакасова, Ф.С. Абдикен, А.С. Уали

Научный руководитель – д.х.н., профессор Ш.К. Амерханова

*Карагандинский государственный университет имени Е.А. Букетова*

*100028, Казахстан, г. Караганда, ул. Университетская 28, amerkhanova\_sh@mail.ru*

### Введение

Значительное место в ряду современных материалов занимают новые соединения на основе ионов редко-земельных элементов и лигандов, обладающих биологической и фармакологической активностями.

### Теоретическая часть

Исследование сложных взаимосвязей между процессами сольватации и комплексообразования при взаимодействии реакционно-активных катионов РЗЭ с органическими лигандами в водно-органических средах составляет важную проблему координационной химии. Реакции комплексообразования гидразидов в растворах слабо изучены во многом из-за их низкой растворимости в воде. Эти соединения содержат как гидрофильные, так и гидрофобные фрагменты, и идеально подходят для исследования влияния природы лигандов на процессы комплексообразования в водно-органических средах при создании новых материалов.

### Методика эксперимента

Комплексон 2-гидроксибензоилгидразид был синтезирован в лаборатории синтеза биологически активных веществ ИОСУ РК. Титрование проводилось по методу Бьеррума. В качестве варьируемых параметров были выбраны температура 298–318 К, ионная сила 0,1–1 (фоновый электролит – нитрат натрия), состав водно-органического растворителя от 10:90 до 90:10 соотношение вода:этанол (% по объему).

### Результаты и обсуждение

В работе проведены исследования влияния состава водно-органического растворителя на константы устойчивости комплексов ионов  $Nd^{3+}$  с 2-гидроксибензоилгидразидом. Показано, что устойчивость комплексных соединений в рас-

творе определяется различными факторами, в частности природой иона-комплексообразователя, а также свойствами используемого органического реагента. Результаты расчетов термодинамических величин комплексообразования приведены в таблице 1.

**Таблица 1.** Влияние ионной силы и температуры на термодинамические параметры процессов комплексообразования в системе  $Nd^{3+}$  – 2-гидроксибензоилгидразид (соотношение 10:90 (вода-этанол))

I	298 К	308 К	318 К
$\Delta_r H_T^0$ , кДж/моль			
0,1	430,18	459,26	488,35
0,05	430,29	459,38	488,47
1	430,43	459,52	488,62
$\Delta_r S_T^0$ , кДж/(моль·К)			
0,1	1753,57	1849,53	1942,48
0,5	1754,99	1850,97	1943,95
1	1756,76	1852,78	1945,78

Как видно из данных по изменению энтальпии увеличение температуры в интервале 298÷318 К приводит к существенным изменениям количества поглощаемого системой тепла, что является следствием упрочнения структуры растворителя в присутствии нитрат ионов. Поскольку ионы РЗЭ обладают высокой кислотностью и поляризуемостью, то будут образовывать преимущественно донорно-акцепторные комплексы с лигандами, в том числе и с молекулами растворителя, что подтверждают данные по изменению энтропии. Таким образом, в работе были рассчитаны термодинамические параметры процессов комплексообразования неодима (III) с 2-гидроксибензоилгидразидом в водно-органической среде, которые свидетельствуют о формировании устойчивых хелатных соединений и могут служить основой при создании фармпрепаратов.

## Список литературы

1. Кумок В.Н. *Закономерности в устойчивости координационных соединений в растворах.* – Томск: Изд. ТГУ, 1988. – 227с.
2. Джуринский Б.Ф. // *Журн. Неорган. Химии*, 1980. – Т.25. – Вып.1. – С.79–86.

## ПРИМЕНЕНИЕ СПЕКТРОФОТОМЕТРИИ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ГЕПАРИНА В ЛЕКАРСТВЕННЫХ ПРЕПАРАТАХ

В.А. Соколова<sup>1</sup>, Д.А. Вишенкова<sup>1</sup>

Научный руководитель – д.х.н., профессор Е.И. Короткова

<sup>1</sup>Национальный исследовательский Томский политехнический университет  
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, vas10@tpu.ru

Гепарин – популярный объект физико-химического изучения из-за его исключительной физиологической активности. Он обладает широким спектром действия в организме (анти-метастатическая активность, предотвращение тромбоза и свертывания крови и т.д.). С момента открытия (в 1916 г.) по настоящее время гепарин очень детально исследовался самыми разнообразными химическими, биологическими, физическими методами [1]. Исключительную практическую значимость приобрела в настоящее время проблема идентификации и количественного определения гепарина.

Существует метод определения активности гепарина, который основан на нейтрализации активированного фактора Ха комплексом АТШ-гепарин. Активность гепарина определяют в плазме, добавляя к ней избыток антитромбина Ш и фактора Ха. При этом происходит ингибирование фактора Ха комплексом АТШ-гепарин пропорционально количеству гепарина в плазме. Оставшееся количество фактора Ха катализирует отщепление паранитроанилина (рНА) от синтетического хромогенного субстрата. Абсорбция свободного рНА, определяемая при 405 нм, обратно пропорциональна активности гепарина в плазме [2].

В ряде случаев для спектрофотометрического тестирования и количественного определения гепарина использовали метахроматический эффект, обусловленный взаимодействием гепарина с красителями основного характера. В работе [3] трактуют метахроматический эффект взаимодействием с полиноном димерной формы красителя. Резонанс в молекулах красителя сопровождается изменением электронной плотности и образованием избыточного положительного заряда на конце димера, электростатическое

взаимодействие которого с отрицательно заряженными группами гепарина приводит к делокализации  $\pi$ -электронов сопряженной системы хромофора, т.е. к поглощению молекул красителя при меньших длинах волн.

В видимой области, а также в средней и ближней областях, УФ-спектра гепарин не поглощает [4]. Однако, коллектив авторов [5] предложил способ определения концентрации гепарина в водном растворе с использованием спектрофотометрии. В ультрафиолетовой части спектра строится спектральная кривая поглощения (абсорбции) водного раствора гепарина с характерными длинами волн. В результате исследований авторы получают линейную зависимость оптической плотности от концентрации водного раствора гепарина.

В основу наших исследований легла работа [5]. Был проведен спектрофотометрический анализ раствора натриевой соли гепарина для инъекций производства Федерального унитарного предприятия «Московский эндокринный завод» (Россия). В результате анализа были получены спектры с максимумами поглощения на характерных длинах волн: 252 нм, 257 нм, 262 нм, построена линейная зависимость оптической плотности от концентрации гепарина (от 60 до 250 ед/мл). Вследствие того, что фармакологический раствор гепарина кроме действующего вещества в качестве вспомогательных компонентов содержит в своём составе бензиловый спирт и NaCl, для исключения их влияния на полосы поглощения гепарина был проведен спектрофотометрический анализ стандартного раствора гепарина (производство Sigma-aldrich) в сочетании с бензиловым спиртом и NaCl в концентрациях, соответствующих содержанию в лекарственной форме. Спектрофотометрический анализ пока-

зал, что стандартный раствор гепарина не дает полос поглощения в области от 220 до 300 нм, однако, если посмотреть на сигнал, полученный от бензилового спирта, то можно наблюдать максимумы поглощения на характерных длинах волн: 251 нм, 257 нм, соответствующие данным, полученным при исследовании фармакологического раствора гепарина.

### Список литературы

1. Панов В.П., Овсепян А.М. Физико-химическое изучение гепарина. *Хим.-фарм. ж.*, 1979.– №12.
2. НПО РЕНАМ [Электронный ресурс]: Реагенты РЕНАМ со ссылкой на инструкции. Реахром гепарин. – Режим доступа: <http://www.renam.ru>.
3. Brimacombe J.S., Webber J.M. *Mucopolysaccharides. Amsterdam, 1964.*– P.92.
4. Nieduszynski I.A., Atkins E.D.T. — *Biochem. J.*, 1973.– Vol.135.– P.729–733.
5. Патент №2179314 – Способ определения концентрации гепарина в водном растворе.

На основании результатов исследований выдвинуто предположение, что полученный в [5] спектр является суммарным спектром многокомпонентного фармакологического раствора.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки проект Российской Федерации «Наука».

## ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ СУРЬМЫ, СВИНЦА, ЦИНКА, МЕДИ, ДИФЕНИЛАМИНА В СМЫВАХ С РУК ПОСЛЕ ВЫСТРЕЛА

И.А. Сорокин, Н.А. Квашенникова

Научный руководитель – д.х.н., профессор Г.Б. Слепченко

Национальный исследовательский Томский политехнический университет  
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, [nikel527@mail.ru](mailto:nikel527@mail.ru)

Основные элементы и органические вещества, присущие продуктам выстрела, являются Sb, Pb, Zn, Cu, дифениламин, которые традиционно определяют спектральными и хроматографическими методами [1]. Альтернативным методом является метод инверсионной вольтамперометрии (ИВ), т.к. в последнее время все более широко применяется для определения токсичных металлов (Zn, Cd, Pb, Cu, As, Hg) в биологических объектах, пищевых продуктах и т.д. [2]. Однако, отсутствуют вольтамперометрические методики для исследования многочисленных объектов криминалистики, таких как продукты выстрела. Поэтому целью данной работы являлось разработка вольтамперометрической методики количественного химического анализа по определению Sb, Pb, Zn, Cu, дифениламина в смывах с рук и оценка содержания данных компонентов на руках после выстрела.

Определение сурьмы проводили на фоне 0,25 М HCl, используя ртутно-пленочный электрод при времени накопления 60 с и потенциале 0,05 В. Определение свинца, цинка, меди проводили в растворе фонового электролита H<sub>2</sub>O (бидист.) и 0,02 мл HCOOH (конц.), на ртутно-пле-

ночном электроде при времени накопления 120 с и потенциале –1,4 В. Аналитический сигнал дифениламина получен в фоновом растворе 0,1 М KNaC<sub>4</sub>H<sub>4</sub>O<sub>6</sub> на стеклоуглеродном электроде при времени накопления 20 с и при потенциале накопления –0,1В.

Для разработки вольтамперометрической методики продуктов выстрела отдельно отобраны пробы кожных покровов рук до и после выстрелов из пистолета Макарова у трех лиц. Пробы отбирали путем обтирания ладоней и тыльных поверхностей кистей правой и левой руки марлевым тампоном, смоченным 40% раствором этилового спирта. В результате проведенных исследований предложен алгоритм пробоподготовки многоэлементной вольтамперометрической методики определения продуктов выстрела в смывах рук, который представлен на схеме.

Проведена проверка правильности предложенной методики методом «введено-найдено». Погрешность определения составляла порядка 15%, диапазон определяемых содержаний от 0,001 до 15 мг/дм<sup>3</sup>.

Проведен анализ реальных проб и показано,

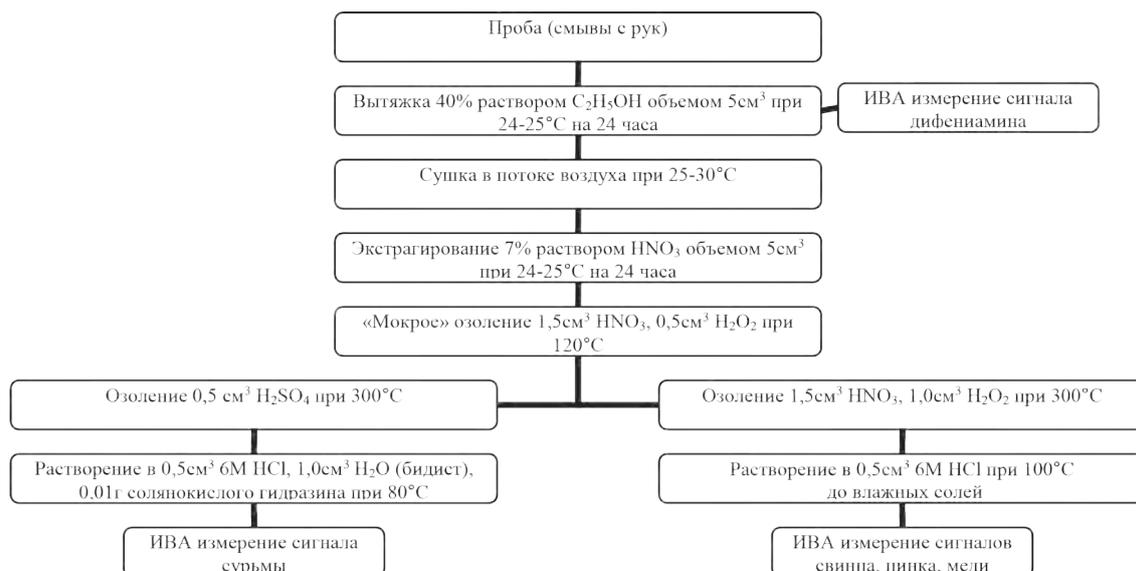


Рис. 1.

что после производства выстрела на руках обнаружены Sb, Pb, Zn, Cu, дифениламин в количестве, значительно превышающем содержание данных элементов до выстрела. Данный факт

можно использовать для решения криминалистических задач, при рассмотрении вопроса о производстве выстрела конкретным лицом.

### Список литературы

1. Казимиров В.И. Обнаружение компонентов продуктов выстрела на объектах-носителях комплексом инструментальных методов: дисс. ... канд. хим. наук. – Нижний Новгород: Нижегород. гос. ун-т им. Н.И. Лобачевского, 2009. – 129с.
2. Слепченко Г.Б., Захарова Э.А., Черемпей Е.Г., Филочкина О.Г., Земан Л.П., Пикула Н.П., Щукина Т.И. // Химико-фармацевтический журнал, 2005. – Т.39. – №11. – С.50–53.

## СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ДРОТАВЕРИНА В ЛЕКАРСТВЕННЫХ ФОРМАХ

А.Д. Стамати

Научный руководитель – ассистент Е.В. Петрова

Национальный исследовательский Томский политехнический университет  
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, stamatin192@gmail.com

Дротаверина гидрохлорид один из наиболее известных и широко применяемых в медицинской практике миотропных спазмолитических средств. Для количественного определения дротаверина гидрохлорида в субстанциях и сложных лекарственных формах предлагаются различные титрометрические и физико-химические методы анализа. Применение титрометрических методов анализа для контроля качества лекарственных средств является трудоемким и длительным, требует предварительной стандартизации титранта. Хроматографические и спектрофотометрические методы эффективны, но дороги, требуют раствора стандартного об-

разца [1]. В настоящей работе для определения дротаверина гидрохлорида использовали спектрофотометрический метод с использованием оптического образца сравнения [2], не требующий государственных стандартных образцов на данный препарат. Выпуск таких стандартных образцов является дорогостоящим, так как они находят применение только в фармацевтическом анализе. Поэтому способ определения с использованием государственных стандартных образцов будет не доступным для многих лабораторий [3].

Для спектрофотометрического определения дротаверина гидрохлорида в качестве образ-

ца сравнения был выбран калия дихромат, т.к. аналитическая длина волны дротаверина (353 нм) входит в интервал, оптимальный для калия дихромата (340,5–359,5 нм). Для определения содержания дротаверина в субстанции по калию дихромату авторами [2] вводится коэффициент пересчета:

$$K_{\text{пер}} = E_{\text{вос}} / E_{\text{ос}},$$

где  $E_{\text{вос}}$  – удельный показатель поглощения внешнего образца сравнения,  $E_{\text{ос}}$  – удельный показатель поглощения определяемого вещества. Коэффициент пересчета для калия дихромата равен 0,434.

В данной работе в качестве объектов исследования были выбраны лекарственные формы, основным действующим веществом которых является дротаверина гидрохлорид: 1) Дротаверин (ОАО «Органика», г. Новокузнецк, Россия); 2) Дротаверин (ОАО «Ирбитский химико-фармацевтический завод», г. Ирбит, Россия); 3) Дротаверин (ЗАО «Производственная фармацевтическая компания Обновление», г. Новосибирск, Россия); 4) Ношпа (ЗАО «Хиноин», Венгрия); 5) Пенталгин (ОАО «Фармстандарт-Лексредства», г. Курск, Россия).

Методика количественного определения дротаверина гидрохлорида в субстанции спектрофотометрическим методом:

Готовят раствор образца сравнения калия дихромата для анализа дротаверина. Для этого точную массу калия дихромата (0,1 г) помещают в мерную колбу вместимостью 50 мл, доводят объем до метки дистиллированной водой и

перемешивают. 1 мл полученного раствора помещают в мерную колбу вместимостью 50 мл, доводят объем до метки 0,1 М раствором хлористоводородной кислоты и перемешивают. Для приготовления раствора исследуемой субстанции таблетку, содержащую дротаверин, взвешивают на аналитических весах с погрешностью 0,0001 г, затем ее измельчают, переносят в мерную колбу на 50 мл и доводят объем до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивают. 0,5 мл полученного раствора помещают в мерную колбу вместимостью 50 мл, доводят объем раствора 0,1 М раствором хлористоводородной кислоты до метки и перемешивают. Измеряют оптическую плотность полученного раствора дротаверина и калия дихромата при длине волны 353 нм относительно 0,1 М раствора хлористоводородной кислоты.

Расчет результатов количественного определения дротаверина гидрохлорида проводят по формуле:

$$X, \% = \frac{A_x \cdot 50 \cdot 50 \cdot a_{\text{вос}} \cdot K_{\text{пер}} \cdot 100\%}{A_{\text{вос}} \cdot 50 \cdot 50 \cdot a_x},$$

где,  $A_x$  и  $A_{\text{вос}}$  – оптические плотности определяемого вещества и образца сравнения соответственно;  $a_x$  и  $a_{\text{вос}}$  – точные навески определяемого вещества и образца сравнения соответственно;

Во всех проверенных образцах содержание дротаверина гидрохлорида соответствует норме и лишь немного отличается от заявленного содержания на упаковке.

### Список литературы

1. Г.К. Зиятдинова. Количественное определение производных бензлизохинолина методом кулонометрического титрования / Г.К. Зиятдинова, А.И. Самигуллин, С.Г. Абдуллина, Г.К. Будников // *Химико-фармацевтический журнал*, 2008. – Т.42. – №2. – С.47–50.
2. Е.А. Илларионова. Новый вариант спектро-

*фотометрического определения дротаверина* / Е.А. Илларионова, И.П. Сыроватский, П.О. Иноземцев // *Сибирский медицинский журнал*, 2011. – №5. – 75–77.

3. <http://www.findpatent.ru/patent/251/2514002.html>.

## ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССОВ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ КРАСИТЕЛЕЙ С АЛЬБУМИНОМ И ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТАМИ НА ПОВЕРХНОСТИ ЧАСТИЦ КРЕМНЕЗЕМА

Н.Г. Таныкова, Е.В. Булатова  
Научный руководитель – к.х.н., доцент Ю.Ю. Петрова

Сургутский государственный университет  
628412, Россия, г. Сургут, пр. Ленина 1, tanykova@yandex.ru

Гидрофобные взаимодействия – один из факторов, определяющих структуру белка. Наличие гидрофобных групп на поверхности белков определяет их функциональную роль как центров взаимодействия с низкомолекулярными веществами, другими белками и мембранами. Современные методы исследования (спектрофлуориметрия и дифференциальная спектрофотометрия) дают возможность идентифицировать гидрофобные сайты пептидов и рассчитывать константы связывания с красителями [1]. Кроме того, интерес ученых в последние 10 лет привлекают молекулярно-импринтированные биополимеры в виде тонких пленок на поверхности неорганических материалов.

Поэтому, целью данной работы было изучение процессов комплексообразования катионных полиэлектролитов с ассоциатами белок:краситель на поверхности модифицированных карбоксильными группами частиц мезопористого кремнезема.

Прежде всего было изучено ассоциирование бычьего сывороточного альбумина (БСА) с известными красителями: метиленовым синим (МС) и бромтимоловым синим (БТС), а также влияние термической денатурации БСА на взаимодействие с красителями. Методом спектрофотометрии были изучены дифференциальные

спектры ассоциатов нативного (БСА) и денатурированного белка (дБСА) с красителями (рис. 1), полученные вычитанием спектра ассоциата белок:краситель (1:1) из суммы спектров белка и красителя.

Известно [2], что в ассоциировании БСА с красителями принимают участие гидрофобные и электростатические взаимодействия. При сравнении дифференциальных спектров ассоциатов нативного и денатурированного белка с красителями (рис. 1) наблюдали рост дифференциальной «ямы» при длине волны 279 нм как для МС, так и БТС. Следовательно, при денатурации белка, при разрушении его третичной структуры, взаимодействие с красителем усиливается за счет формирования новых центров связывания или повышения доступности уже имеющихся. В дальнейшей работе использовали только дБСА. Денатурацию проводили по стандартной методике трибутилфосфином и йодацетамидом.

Для изучения процессов комплексообразования ассоциированного белка (БСА-БТС) с полиэлектролитами был выбран полиаллиламин гидрохлорид (ПААГХ). Комплекс БСА-БТС-ПААГХ плохо растворим в фосфатном солевом буфере pH 7.4, поэтому его адсорбировали на поверхность микрочастиц кремнезема. В качестве сорбента использовали мезопористый кремне-

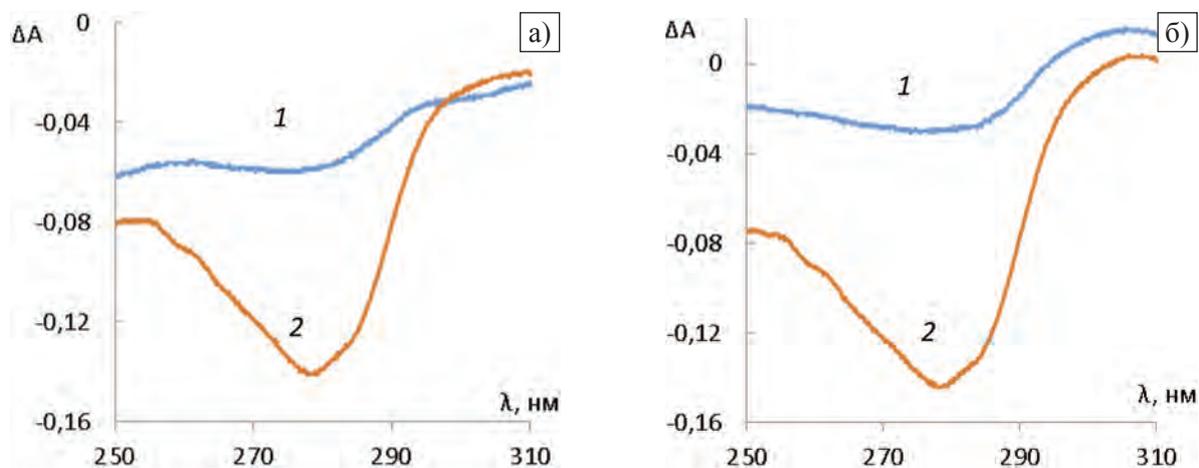


Рис. 1. Дифференциальные спектры ассоциатов: а) БСА-МС; б) БСА-БТС (1 – БСА-краситель; 2 – дБСА-краситель)

зем с химически привитыми иминодиацетатными группами. Кинетику сорбции комплекса (ассоциата) изучали спектрофотометрическим методом при длине волны 268 нм. Контрольным считали процесс в отсутствие ПААГХ.

Было показано, что кинетика сорбции ассоциата БСА-БТС и комплекса БСА-БТС-ПААГХ подчиняется псевдо-второму порядку. При этом равновесная степень извлечения комплекса в

присутствии электролита (78%) больше, чем для контрольного образца (66%). Таким образом, введение в систему БСА-БТС полиэлектролита способствует увеличению степени иммобилизации белка с красителем вероятно за счет образования дополнительных электростатических взаимодействий полиэлектролита с поверхностью кремнезема.

### Список литературы

1. Nishikimi M., Yoshino M. // *J. Biochem*, 1972.– Т.72.– С.1237–1244. *Biochimica et Biophysica acta.*, 1974.– Т.371.– С.470–481.
2. Deutschmann G., Gratzl M., Ullrich V. //

## ВОЗМОЖНОСТЬ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ РАЗЛИЧНЫХ ГАЛОГЕНСОДЕРЖАЩИХ ПРОИЗВОДНЫХ БАРБИТУРОВОЙ КИСЛОТЫ

Б.С. Темиргали, О.Л. Мезенцева

Научный руководитель – д.х.н., профессор Г.Б. Слепченко

*Национальный исследовательский Томский политехнический университет  
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, temirgalieva\_@mail.ru*

Производные барбитуровой кислоты являются биологически активными веществами и занимают значительное место в арсенале современных лекарственных средств [1]. Они имеют широкое применение в качестве наркотических и снотворных веществ. Изучение большого цикла производных барбитуровой кислоты позволило установить некоторую зависимость между их строением и характером физиологического действия. Наличие галогена в боковой цепи или алкилирование имидазного азота повышают противозепитическую активность и одновременно сокращают длительность снотворного действия [2].

На сегодняшний день одним из перспективных барбитуратов является о-фторбензонал (галонал), обладающий противозепитическим действием, но отличие от фенобарбитала, не обладает снотворным эффектом. Может применяться также в качестве гепатопротекторного средства.

Способность о-фторбензонала электрохимически восстанавливаться на стеклоглеродном электроде позволило судить о возможности его количественного определения методом вольтамперометрии. При разработке методики необходимо учитывать возможность определения нескольких изомеров находящихся в одной пробе.

Поэтому целью работы является показать возможность вольтамперометрического определения, различных галогенсодержащих производных барбитуровой кислоты. Для этого необходимо изучить влияния вида и положения галогена на потенциал пика у производных барбитуратов. Рассмотрены следующие виды производных барбитуровой кислоты: фтор-, хлор-, бром-, йодзамещенные производные в различных положениях орто-, мета-, пара-. Рабочие растворы галогенсодержащих производных барбитуровой кислоты приготовлены путем растворения в диметилформамиде. В качестве фонового раствора использовали 0,1 М дигидрофосфат натрия. Определение проводили на стеклоглеродном электроде в дифференциально-импульсном режиме на современном компьютеризированном комплексе СТА при потенциале накопления –0,8 В в течение 30 сек.

Введение в молекулу органического соединения электроотрицательных групп (изменение электроотрицательности в группе галогенов  $I < Br < Cl < F$ ) облегчают восстановление вещества. Согласно полученным данным, различные виды галогена влияют на потенциал пика. При увеличении электроотрицательности галогена, потенциал пика смещается в катодную область. Это свидетельствует об облегчении процесса

восстановления, протекающем на индикаторном электроде.

Так же проведено сравнение влияния различных типов замещения (орто-, мета-, пара-) у галогенпроизводных на потенциал пика. Потенциал пика данных производных, содержащих заместитель в орто- и пара- положении находится в более отрицательных областях, в сравнении с мета-формой.

При одновременном определении галогенпроизводных, содержащих разный галоген наблюдаются частичное перекрывание пиков, а

при определении проб содержащих одинаковый галоген в разных положениях наблюдается полное перекрывание пиков.

Таким образом, была подтверждена зависимость потенциала пика галогенпроизводных барбитуратов в зависимости от вида и положения галогена. Дальнейшая работа будет связана с определением рабочих условий для увеличения селективности при совместном определении различных галогенпроизводных барбитуровой кислоты.

### Список литературы

1. Арзамасцев А.П., Лутцева Т.Ю., Герникова Е.П. // *Материалы V российского национального конгресса «Человек и лекарства».* – Москва, 1998.
2. Халецкий А.М. *Фармацевтическая химия.* – Л.: Медицина, 1966. – 763с.

## ПОЛУЧЕНИЕ НАНОЧАСТИЦ МЕТАЛЛОВ (Ag, Pd) В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ ПУТЕМ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ПЕРЕМЕННОГО ТОКА

А.С. Уали, А.С. Байлен

Научный руководитель – д.х.н., профессор Ш.К. Амерханова

Карагандинский государственный университет им. академика Е.А. Букетова  
100028, Казахстан, г. Караганда, ул. Университетская 28, amerkhanova\_sh@mail.ru

### Введение

Нанотехнологии являются одним из самых передовых и многообещающих направлений в развитии науки и техники. В настоящей работе рассмотрена возможность получения наночастиц серебра, золота и палладия в водных растворах при воздействии электрического переменного тока.

### Методика эксперимента

Исходная концентрация ионов металлов в растворе составляла  $10^{-3}$  моль  $\cdot$  л $^{-1}$ , восстановителем служили измельченные образцы сухой полыни обыкновенной (*artemisia vulgaris* L.), а также пророщенных семян пшеницы (*Triticum durum*). Электрический переменный ток (ЭПТ) создавался с помощью низкочастотного генератора сигналов ГЗ-112 посредством платинового электрода (площадь рабочей поверхности равна 1 см $^2$ ), частота ЭПТ варьировалась от 50 до 25000 Гц. Оптические спектры растворов были сняты на КФК-3. Сняты хроматомасс-спектры.

### Результаты и их обсуждение

На рис. 1 представлены оптические спектры водных растворов, содержащих наночастицы Pd, полученных без обработки ЭПТ.

Из рисунка 1 видно, что оптический спектр поглощения, в случае использования полыни имеет максимум поглощения при  $\lambda = 230\text{--}240$  нм. Следовательно, органические вещества содержащиеся в полыни будут проявлять восста-

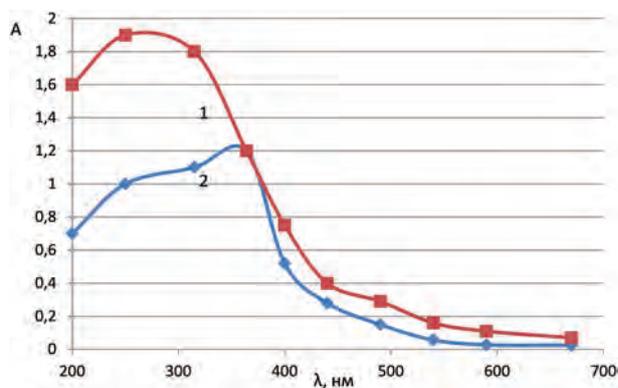


Рис. 1. Оптические спектры растворов, содержащих НЧ Pd: восстановитель – полынь (1), пшеница (2),  $\tau = 76$  ч.

новительные свойства по отношению к ионам палладия (II). В данном случае процесс восстановления будет протекать через формирование комплексных частиц.

Следующим этапом работы было исследование влияния ЭПТ на процесс восстановления ионов металлов в водных растворах. Показано, что в случае использования ЭПТ при частоте 500 Гц имеет место гиперхромный эффект, что позволяет судить о возрастании количества наночастиц металлов. С другой стороны существенно сокращается время восстановления (в 15 раз), что обусловлено поляризацией растворителя,

возникновением сольватированных электронов приводящей к возрастанию электронодонорной активности органических соединений [1].

Электрический переменный ток интенсифицирует процессы образования наночастиц в растениях: форма и размеры металлических частиц коллоида определяются природой восстановителя, длительностью обработки, частотой ЭПТ. Описанные выше подходы к получению наночастиц металлов с помощью электрического переменного тока в биологических материалах показывают их перспективность для создания технологий получения золей металлов.

### Список литературы

1. Ершов Б.Г. // *Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева)*, 2001. – Т. XLV. – №3. – С. 20–30.

## ВЛИЯНИЕ КИСЛОТНОСТИ СРЕДЫ НА СОРБЦИЮ ИОНОВ РУТЕНИЯ (III) СШИТЫМ СУЛЬФОЭТИЛИРОВАННЫМ ХИТОЗАНОМ

М.К. Усольцева<sup>1</sup>, А.В. Пестов<sup>2</sup>

Научные руководители – к.х.н., зав. кафедрой Л.К. Неудачина<sup>1</sup>; к.х.н., асс.-исследователь Ю.С. Петрова<sup>1</sup>

<sup>1</sup>УрФУ имени первого президента России Б.Н. Ельцина  
620002, Россия, г. Екатеринбург, ул. Мира 19

<sup>2</sup>Институт органического синтеза им. И.Я. Постовского УрО РАН  
620137, Россия, г. Екатеринбург, ул. С. Ковалевской 22, [marie\\_sun@mail.ru](mailto:marie_sun@mail.ru)

Сорбцию платиновых металлов материалами на основе природных матриц отличают такие характеристики как низкая стоимость, отказ от использования токсичных растворителей, а также высокая степень чистоты металла. Одной из часто применяемых в анализе природных матриц является хитозан, его модифицирование обеспечивает широкое применение для различных целей. Ранее [1] исследована сорбция ионов переходных металлов материалами на основе N-2-сульфоэтилхитозана. Показано, что исследуемые материалы селективно извлекают ионы меди (II) и серебра (I) из растворов сложного состава. Настоящее исследование посвящено изучению сорбции ионов благородных металлов, в частности ионов рутения (III) в виде его хлоридных комплексов.

Объекты исследования представляют собой сшитый глутаровым альдегидом сульфэтилированный хитозан (СЭХ) со степенями замещения атомов водорода аминогруппы 0,3, 0,5, 0,7 и 1,0.

Изучение влияния кислотности среды на сорбцию хлоридных комплексов рутения (III) проводили в статических и динамических условиях, с последующим фотометрическим определением на приборе Helios-α. Для получения светопоглощающих соединений использовали 10% раствор тиомочевины и нагревали в течение 20 мин. на водяной бане при контролируемой температуре 60 °С. Необходимого значения рН среды от 0,5 до 3 добивались путем добавления различных количеств щелочи и соляной кислоты. При рН выше 3 исследуемые соединения рутения выпадают в осадок, этим условием обусловлен выбор диапазона рН для сорбции.

Полученные данные влияния кислотности среды на сорбцию ионов рутения (III) показаны на рис. 1. Из рисунка видно, что до рН=2 сорбция незначительна, а затем при переходе от рН=2 к рН=3 она резко возрастает. При рН=3 большая часть аминогрупп протонирована, что ведет к электростатическому взаимодействию с хлоридными комплексами, при меньших же значениях

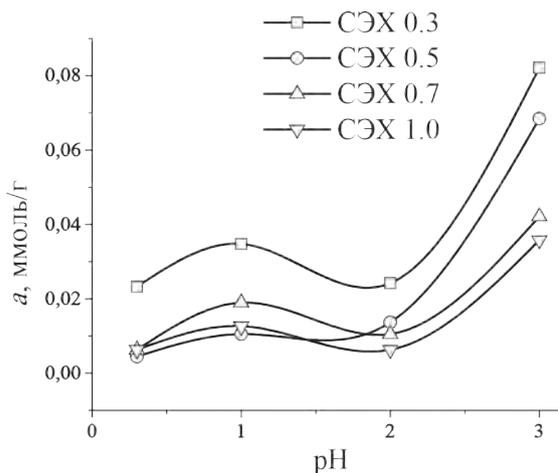
pH наблюдается конкуренция с хлорид-ионами. При этом с увеличением степени замещения атома водорода аминогруппы степень извлечения хлоридных комплексов рутения (III) снижается с 62,8% для СЭХ 0,3 до 29,5% для СЭХ 1,0.

Изучена сорбция рутения (III) в динамических условиях, где также наблюдается закономерность снижения сорбционной емкости с увеличением степени модифицирования. Такая закономерность позволяет сделать предположение о том, что при сорбции ионов благородных металлов из многокомпонентных растворов материал с максимальной степенью модифицирования окажется наиболее селективным. Это предположение согласуется с полученными нами ранее результатами для ионов переходных металлов [1].

Десорбцию ионов платины с поверхности СЭХ проводили 3,5М соляной кислотой при нагревании. В данных условиях удается достигнуть количественной десорбции ионов рутения (III) с поверхности сорбентов.

### Список литературы

1. Petrova Yu.S., Neudachina L.K., Mekhaev A.V., Pestov A.V. Simple synthesis and chelation capacity of N-(2-sulfoethyl)chitosan, a taurine



**Рис. 1.** Влияние pH среды на сорбцию хлоридных комплексов Ru (III) сорбентами с различной степенью сульфэтилирования.  $C_{исх} = 1 \cdot 10^{-4}$  моль/см<sup>3</sup>, g (СЭХ) = 0,0200 г

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта №16-33-00110 мол\_а и программы 211 Правительства Российской Федерации №02. А03.21.0006.

derivative // Carbohydrate Polymers, 2014.– Vol.112.– P.462–468.

## ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА КАПИЛЛЯРНОГО ЭЛЕКТРОФОРЕЗА В ИЗУЧЕНИИ РАВНОВЕСИЙ С УЧАСТИЕМ КОМПЛЕКСОВ ЗОЛОТА (III)

В.Ю. Харламова

Научные руководители – к.х.н., доцент В.В. Коковкин; д.х.н., профессор И.В. Миронов

Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН

630090, Россия, г. Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева 3, x-vika91@mail.ru

Определение вида и концентрации форм элементов в системе – важная задача аналитической химии. Одним из методов, который используют для этих целей, является капиллярный электрофорез (КЭ). Чаще всего его применяют для определения устойчивых органических и неорганических анионов, что важно в технологии, экологии, биохимии. Также метод КЭ позволяет разделять комплексные формы. Так, есть работы, в которых метод применялся к комплексам в растворе [1–3]. При этом либо исследовали растворы кинетически инертных комплексов нескольких металлов, либо условия эксперимента обеспечивали полное доминирование только од-

ной формы.

В данной работе метод КЭ применялся для изучения систем со смешаннолигандными комплексными формами – золото (III)-хлорид-гидроксид и золото (III)-хлорид-этилендиамин, растворы приводились к равновесию в течение необходимого времени (сутки для Au (III)-Cl-OH и месяц для Au (III)-Cl-en).

Целью работы было изучение возможности разделения и прямого спектрофотометрического детектирования отдельных форм в системах золото (III)-хлорид-гидроксид и золото (III)-хлорид-этилендиамин методом КЭ, определение характеристик этих форм и процессов с их уча-

стием, в частности, определение констант равновесий комплексообразования.

Преимущество КЭ заключается в том, что после разделения можно получать характеристики отдельных форм, а не их сумм, как в обычных методах исследования комплексообразования, однако метод накладывает ряд ограничений на исследуемую систему: инертность комплексных форм, максимальная концентрация компонентов не более 0,1 М.

Для разделения и анализа применяли систему капиллярного электрофореза с диодноматричным детектором Agilent3DCE1600A (Agilent Technologies, USA) и немодифицированный кварцевый капилляр с внутренним диаметром 50 мкм, общей длиной 64 см.

Для системы золото (III)-хлорид-гидроксид были приготовлены серии растворов с последовательным доминированием двух соседних форм (рН=4,7; 5,7; 6,8 и 7,8). Несущие электролиты на основе KCl, ацетатного и фосфатного буферных растворов имели тот же рН. В процес-

се анализа при рН=6,8 и 7,8 наблюдались большие потери золота, связанные с его восстановлением. Поэтому далее ограничились областью рН 4,7–5,7. На электрофореграммах наблюдали по два пика, кроме раствора с рН=4,7. Были получены спектры отдельных форм, по которым проводилась идентификация пиков.

Для системы золото (III)-хлорид-этилендиамин готовили растворы с определенным соотношением лигандов. Несущие электролиты, приготовленные на основе KCl, имели рН=3. При анализе использовали разную полярность, поскольку в растворе присутствуют как катионные формы, так и анионные. На электрофореграммах наблюдали пики в полном соответствии с предполагаемым равновесным составом растворов.

Таким образом, в данной работе с использованием метода КЭ удалось выполнить разделение комплексных форм в системах золото (III)-хлорид-гидроксид и золото (III)-хлорид-этилендиамин, получены спектры отдельных форм.

### Список литературы

1. Pirogov A.V., Havel J. // *Journal of Chromatography A.*, 1997.– Vol.772.– P.347–355.
2. Mojski M., Gluch I., Obarski N. // *Analytical Chemistry*, 1997.– Vol.42.– P.825–835.
3. Timerbaev A.R., Küng A., Keppler B.K. // *Journal of Chromatography A.*, 2002.– Vol.945.– P.25–44.

## ИЗУЧЕНИЕ ПЕНООБРАЗОВАНИЯ В СИСТЕМЕ «ПРЕПАРАТ ПАВ – ПОЛИАКРИЛОВАЯ КИСЛОТА – ВОДА»

Т.В. Харлан

Научные руководители – к.т.н., доцент Ж.В. Бондаренко; к.т.н., доцент Г.Г. Эмелло

*Белорусский государственный технологический университет  
220006, Беларусь, г. Минск, ул. Свєрлова 13а, bondarenko\_zhanna@belstu.by*

Поверхностно-активные вещества (ПАВ) являются основными компонентами гигиенических моющих средств (ГМС), обеспечивая пенообразующую способность и моющее действие данных продуктов. Современные ГМС кроме ПАВ содержат набор вспомогательных компонентов, которые придают желаемую рецептурную форму и товарный вид продукта. Эти компоненты влияют на свойства ПАВ и их водных растворов. Высокомолекулярные соединения (ВМС) используют для загущения композиций, повышения совместимости компонентов и др. Они способны взаимодействовать с ПАВ с образованием комплексов [1], что влияет на свойства получаемого продукта и требует изуче-

ния для корректировки рецептур косметических средств.

Цель работы – изучение пенообразования и устойчивости пен, полученных из водных растворов препаратов ПАВ ZETESOL MG и ZETESOL ZN, содержащих полиакриловую кислоту. Основными поверхностно-активными ингредиентами препаратов являются лаурет сульфат цинка (для ZETESOL ZN) и лаурет сульфат магния (для ZETESOL MG). Препараты отличаются количеством активного компонента, 25 и 50% соответственно, а также количеством примесей [2].

Изучение пенообразования осуществляли на приборе Росс-Майлса (температура 20 °С).

Концентрация ПАВ была неизменна (0,1 г/л), а концентрацию полиакриловой кислоты (Карбомер 980) варьировали от 0,001 до 0,200 % масс. Для приготовления растворов использовали воду жесткостью 3,57 мг экв/дм<sup>3</sup> в соответствии с [3]. Пенообразующую способность оценивали по пенному числу – высота столба пены в мм, образуемая при падении 200 см<sup>3</sup> раствора с высоты 900 мм на поверхность такого же раствора. Устойчивость пен определяли как отношение высоты столба пены через 5 мин. к пенному числу и выражали в процентах. Полученные данные представлены на рисунке 1.

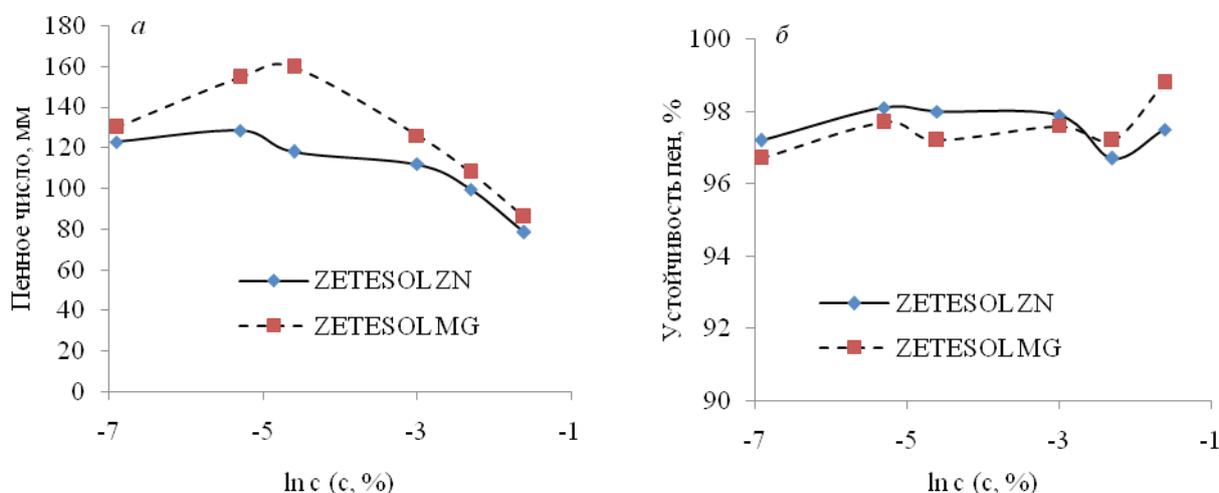


Рис. 1. Зависимость пенного числа (а) и устойчивости пен (б), полученных из растворов препаратов ПАВ, от концентрации ВМС

Из рисунка а видно, что добавление в водные растворы ZETESOL MG полиакриловой кислоты до 0,005% ( $\ln c = -4,6$ ) способствует пенообразованию, пенное число увеличивается на 30 мм, а при дальнейшем росте количества ВМС в системе (до 0,200%) показатель снижается до 86 мм. В растворах ZETESOL ZN с увеличением количества ВМС от 0,001 до 0,200% пенное число уменьшается на 35%.

### Список литературы

1. Холмберг К., Йёнсон Б., Кронберг Б., Линдман Б. Поверхностно-активные вещества и полимеры в водных растворах. – М.: Бином, 2007. – 528с.
2. Эмелло Г.Г., Бондаренко Ж.В., Герасимович В.А., Харлан Т.В. // Материалы. Технологии. Инструменты, 2014. – Т.19. – №3. – С.33–36.
3. Средства моющие синтетические. Метод определения пенообразующей способности: ГОСТ 22567.1-77. Введ. 01.07.1978. – М.: Изд-во стандартов, 1986. – 7с.
4. Изделия косметические гигиенические моющие. Общие требования: СТБ 1675–2006. Введ. 01.07.2007. – Минск, 2007. – 6с.

Можно предположить, что в растворах ZETESOL MG при концентрациях кислоты до 0,01% ассоциаты ВМС–ПАВ не образуются, поэтому нет негативного влияния ВМС на пенообразование. Увеличение ВМС в растворе ZETESOL MG более 0,01%, а также в растворе ZETESOL ZN во всем изученном диапазоне приводит к образованию совместных пространственных структур, что снижает количество ПАВ в растворе и понижает его способность к формированию пены. Устойчивость полученных пен (рисунок б) в изученных интервалах расхода полиакриловой кислоты для обоих препаратов

## ПОЛУЧЕНИЕ ИССЛЕДОВАНИЕ БИОКОНЬЮГАТОВ НА ОСНОВЕ НАНОЧАСТИЦ СЕРЕБРА

Е.П. Христунова, Е.В. Дорожко

Научный руководитель – д.х.н., профессор Е.И. Короткова

Национальный исследовательский Томский политехнический университет  
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, eph2@tpu.ru

Наночастицы серебра проявляют высокую антимикробную активность, что связано с их физико-химическими параметрами, такими как удельная поверхность, высокая адсорбционная способность и химическая активность. Высокая связывающая способность НЧ серебра с молекулами белка позволяет использовать их для исследований в химико-биологических науках. В настоящее время изучаются многие свойства металлических НЧ в том числе в создании биосенсоров, где НЧ металлов используются, как метки для обнаружения высокоспецифичных белков в раковой терапии. Кроме того последние работы посвящены разработке электрохимических биосенсоров на основе НЧ для определения раковых клеток [1].

В работе НЧ серебра синтезировали химическим восстановлением из  $\text{AgNO}_3$ . Использовали 30 мл, 0,0020М раствор  $\text{NaBH}_4$ . В реакционный раствор добавляли по каплям 10 мл, 0,0010М раствор  $\text{AgNO}_3$ . Реакцию проводили на холоду, при постоянном перемешивании. Полученные НЧ серебра (10 мг/мл) инкубировали с различными концентрациями бычьего сывороточного альбумина (БСА) 0,5%–5% при 37°C,

в течение 1 часа [2]. Растворы биоконьюгата и наночастиц серебра исследовали методом УФ спектроскопии и методом вольтамперометрии. Спектры поглощения получали при длинах волн от 300 до 500 нм на УФ-спектрофотометре Cary 60 (Agilent). Данные исследования представлены на рисунке 1.

Полученные данные показывают уменьшение величины максимума поглощения при взаимодействии наночастиц с БСА, что можно

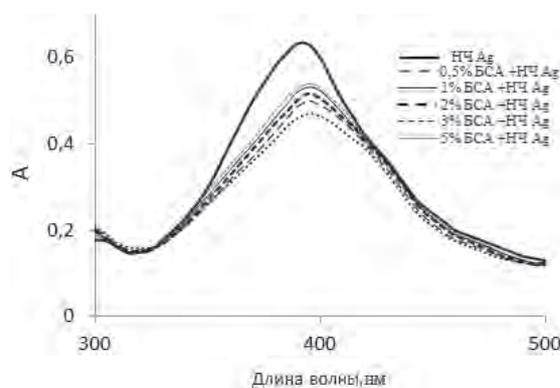
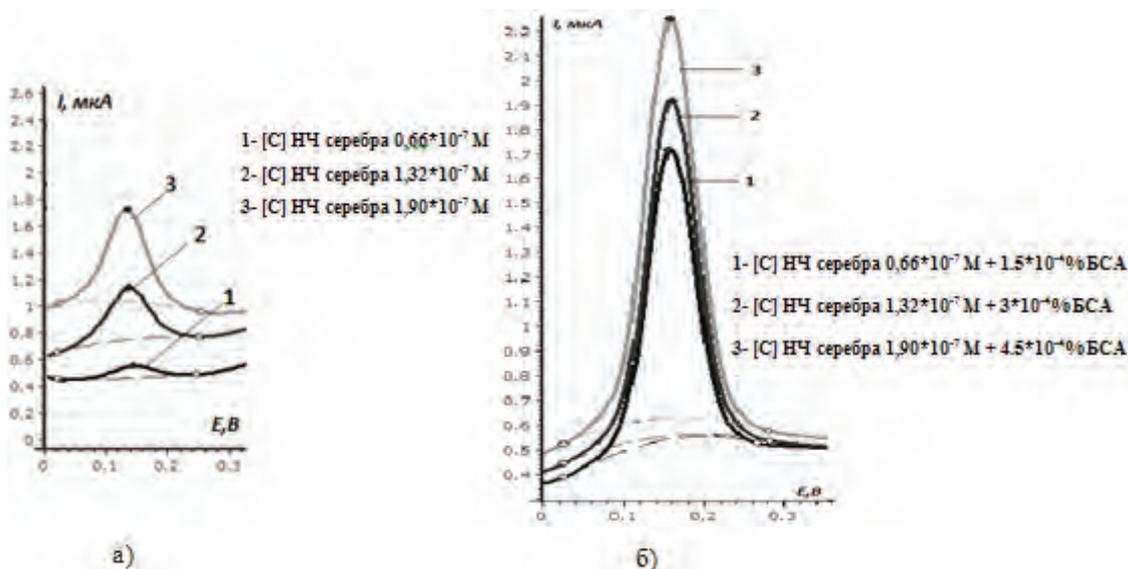


Рис. 1. Взаимодействие наночастиц серебра с БСА



Рабочий электрод – золото-ансамблевый углеродсодержащий электрод. Электрод сравнения – хлорсеребряный.  $E_{\text{накоп.}} = -0,8 \text{ В}$ ,  $t_{\text{накоп.}} = 60 \text{ сек}$ ,  $W = 100 \text{ мВ/с}$ .

Рис. 2. Вольтамперные кривые а) НЧ серебра б) НЧ серебра + БСА. Фон  $\text{HNO}_3$  ( $7,2 \cdot 10^{-2} \text{ М}$ ) +  $\text{KCl}$  ( $7,1 \cdot 10^{-5} \text{ М}$ )

объяснить количеством адсорбированного на поверхности БСА слоя НЧ серебра и предположить образование биоконъюгата. На рисунке 2 показаны катодные вольтамперограммы восстановления НЧ серебра и его биоконъюгата в одинаковых концентрациях серебра. Изучали катодное поведение НЧ на золото-ансамблевом электроде, который получали электрохимическим осаждением золота из раствора  $\text{HAuCl}_4$

(1000 мг/л).

Согласно данным видно, что ток восстановления от наночастиц биоконъюгата более чувствителен, чем ток восстановления от наночастиц серебра не стабилизированных БСА. Предположительно это связано с формированием биоконъюгата между НЧ серебра и БСА. БСА сорбирует на своей поверхности НЧ серебра.

### Список литературы

1. Wan Y, Yi-Ge Zhou, Mahla Poudineh, Tina Saberi Safaei, Reza M. Mohamadi, Edward H. Sargent, and Shana O. Kelley
2. Gnanadhas D.P., Thomas M.B., Thomas R., // *Antimicrobial Agents and Chemotherapy*, 2013.– Vol.57.– №10.– P.4945–4955.

## СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ И ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ХОЛЕСТЕРИНА: ХАРАКТЕРИСТИКИ МЕТОДИК

И.В. Чулкова, К.В. Дёрина

Научный руководитель – д.х.н., профессор Е.И. Короткова

Национальный исследовательский Томский политехнический университет  
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, irina-golovnina92@mail.ru

Одним из жизненно-важных соединений в организме человека является холестерин. В организме человека холестерин синтезируется в печени, а также, попадает в организм с пищей животного происхождения. Повышенное содержание холестерина в крови человека может стать причиной возникновения серьезных сердечно-сосудистых заболеваний (ССЗ), которые, в свою очередь, по статистике всемирной организации здравоохранения являются одной из основных причин смерти в мире [1]. Кроме того, генетическое заболевание синдром Смита-Лемли-Опица связано с дефектом метаболизма холестерина и проявляется множественными врожденными аномалиями развития [2]. Вследствие чего, контроль содержания холестерина в крови человека и продуктах питания является профилактикой

развития серьезных заболеваний.

Существуют различные методики определения холестерина. В данной работе рассмотрены два наиболее распространенных метода: спектрофотометрический и вольтамперометрический. Данными методами было определено содержание холестерина в кисломолочных продуктах. Для обеих методик схож этап пробоподготовки, заключающийся в разбавлении исследуемого продукта изопропиловым спиртом в соотношении 1:1 и дальнейшем центрифугировании. Осветленная часть декантируется и используется для анализа. Но в случае вольтамперометрического определения к осветленной части добавляется Тритон-Х100 для транспортировки холестерина к поверхности рабочего электрода.

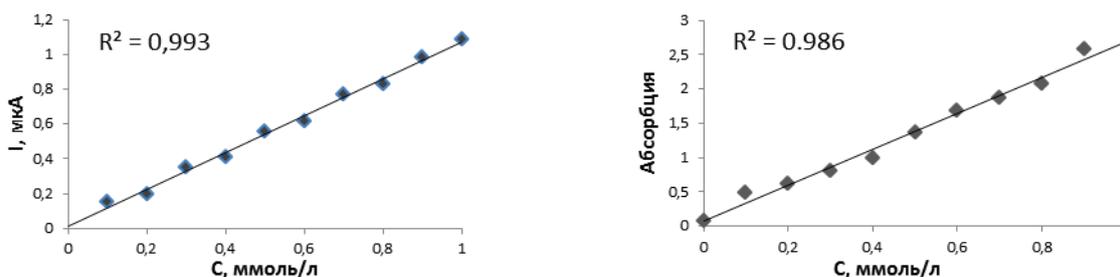


Рис. 1. Зависимость концентрации холестерина от аналитического сигнала: а – электрохимический метод с использованием модификатора; б – спектрофотометрический метод

Вольтамперометрическое определение холестерина проводится на рабочем углеродсодержащем электроде, поверхность которого модифицирована ди-2,6-N-ацетил-2,4,6,8-тетраазабицикло[3.3.0] октан-3,7-дион-дифосфо-

мости концентрации холестерина от величины абсорбции (рис. 1б).

Данными методами было определено содержание холестерина в различных марках молока (табл. 1).

**Таблица 1.** Результаты определения холестерина ( $\mu\text{моль/дм}^3$ ) в продуктах питания вольтамперометрическим и спектрофотометрическим методами;  $n=6$ ,  $p=0,95$ ,  $t_{\text{таб}}=2,57$

Образец молока	Вольтамперометрический метод	Sr	Спектрофотометрический метод	Sr	$t_{\text{экср.}}$
«Деревенское молочко»	9,03±0,59	0,08	10,08±0,86	0,05	1,65
«Простоквашино»	8,58±0,61	0,05	13,6±1,11	0,08	2,08
«Домик в деревне»	4,09±0,23	0,05	4,37±0,14	0,03	1,87

новой кислотой. Применение модификатора обусловлено тем, что сам холестерин электрохимически неактивен. В качестве вспомогательного электрода и электрода сравнения используются хлорсеребряные электроды. Модификатор наносился электрохимически при потенциале  $-1,4$  В. С использованием данного метода была построена калибровочная кривая зависимости регистрируемого тока от концентрации холестерина (рис. 1а).

В основу спектрофотометрического метода положено применение реакции Златкиса-Зака. Была построена калибровочная кривая зависи-

По данным таблицы видно, что обе методики дают схожие результаты.

Рассмотренные методики обладают сходной экспрессностью, однако, применение спектрофотометрического метода требует использования едких веществ (концентрированной серной и уксусной кислот), а также характеризуется нестабильностью окрашенного исследуемого раствора.

Данная работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант РФФИ № 16-33-00319 мол\_а «Мой первый грант»).

### Список литературы

1. G.A. Roth. *Lim High total serum cholesterol, medication coverage and therapeutic control: an analysis of national health examination survey data from eight countries // Bulletin of the World Health Organization, Feb 1, 2011.*– 89(2).– P.92–101.
2. Н.А. Коваленко-Клычкова. *Пороки развития кистей и стоп при синдроме Смита – Лемли – Опитца. Травматология и ортопедия России, 2013. – №3(69). – С.143.*

## ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ КОМПЛЕКСНЫХ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ МЕДИ МЕТОДОМ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИИ

А.А. Шабаяева, Е.В. Дорожко

Научный руководитель – д.х.н., профессор Е.И. Короткова

Национальный исследовательский Томский политехнический университет  
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, a92shabaeva@gmail.com

Ряд недавних обзоров показывает возрастающий интерес к координации полимеров, из-за их функциональных свойств, представленных в широком диапазоне областей, таких как катализ, хранение газа, мембран разделений, доставки лекарственных средств [1–3]. Исследуемый материал гетероциклический комплекс меди

diaquatetranitrato- $\mu$ -[1,4-bis(bis(pyrazol-1-yl)methyl)benzene] dicopper, который может быть использован в качестве модельного катализатора электронного переноса. Исследования соединений данного типа, как правило, включают в себя определение реакционной способности модельной молекулы, окислительно-восстановительно-

го потенциала и исследование типа электронной кинетики. Эффективные катализаторы должны обладать обратимой электродной кинетикой.

Вольтамперометрия является надежным методом оценки обратимости электрохимических процессов. Известно, что обратимыми электродными процессами являются те, которые обладают «быстрой» электродной кинетикой, а необратимые – для «медленной» [4].

Циклическая вольтамперограмма может быть использована для оценки природы электродного процесса исследуемого комплекса.

Для оценки обратимости существуют критерии обратимости [5]:

1. Токи катодного и анодного пиков в случае обратимо протекающих процессов практически одинаковы по величине:

$$\frac{I_{п,а}}{I_{п,к}} = \frac{2,15}{2,2} = 0,98 \approx 1$$

2. Потенциалы пиков на циклической вольтамперной кривой сдвинуты друг относительно друга на  $0,056/z$  В:

$$E_{п,а} - E_{п,к} = \frac{0,056}{z};$$

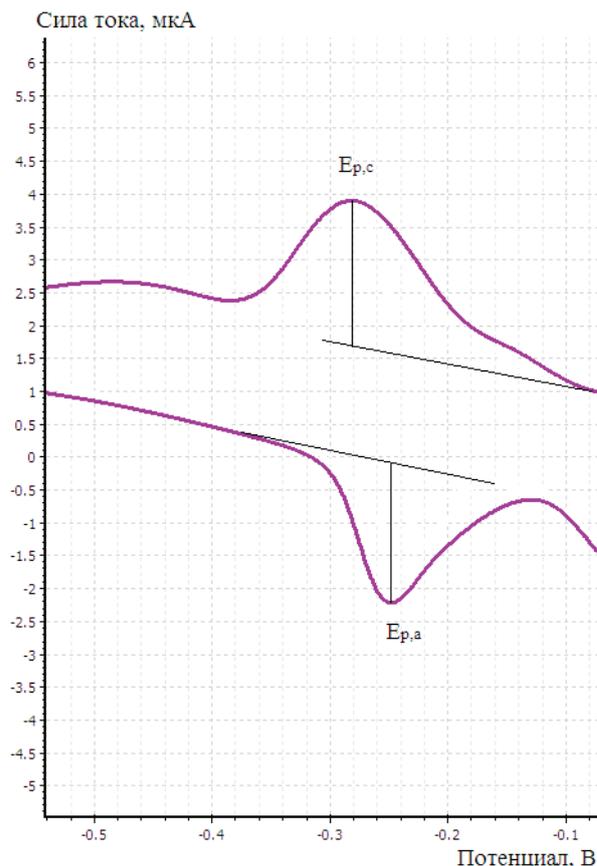
$$-0,25 - (-0,28) \approx \frac{0,056}{z};$$

Переход между обратимым и необратимым пределами может быть определен с помощью параметра  $\Lambda$ , коэффициента Матсуда и Аябе [4]:

$$\Lambda = \frac{k_0}{\left(\frac{PDv}{RT}\right)^{1/2}} = 1,317;$$

### Список литературы

1. E. Adatoz, A.K. Avci, S. Keskin, *Opportunities and challenges of MOF-based membranes in gas separations, Sep. Purif. Technol.*, 2015.– 152.– 207–237.
2. W. Cai, C.-C. Chu, G. Liu, Y.-X.J. Wang, *Metal-organic framework-based nano-medicine platforms for drug delivery and molecular imaging, Small 11* (2015) 4806–4822.
3. Q. Lai, M. Paskevicius, D.A. Sheppard, C.E. Buckley, A.W. Thornton, M.R. Hill, et al., *Hydrogen storage materials for mobile and*



**Рис. 1.** Циклическая вольтамперограмма фонового раствора (водный раствор перхлората калия 1 М в 76% этиловом спирте) в присутствии комплекса №1 на РПЭ:  $1 \cdot 10^{-6}$  моль/дм<sup>3</sup>

Из таблицы, приведенной в литературном источнике [4], видно, что полученное значение принадлежит промежутку для квази-обратимых процессов:  $15 > \Lambda > 0,001$ .

*stationary applications: current state of the art, ChemSusChem 8* (2015) 2789–2825.

4. Комптон Р.Г. Постигая вольтамперометрию / Р.Г. Комптон, К.Е. Бэнкс; пер. с англ.– Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2015.– 480с.
5. Электроаналитические методы. Теория и практика / Под ред. Ф. Шольца; Пер. с англ. Под ред. В.Н. Майстренко.– М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2006.– 326с.

## КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИЕ РАСЧЕТЫ ДИМЕТИЛАМИНОАРГЛАБИНА

С.Т. Шамилова<sup>1</sup>, С.М. Адекенов<sup>1</sup>

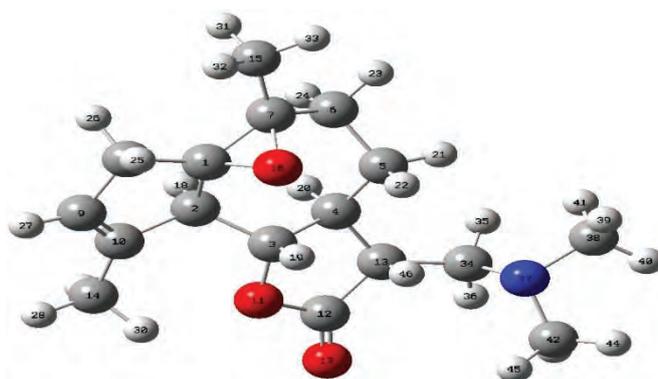
Научный руководитель – к.х.н, доцент Л.К. Абуляисова<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Международный научно-производственный холдинг «Фитохимия»  
100009, Казахстан, г. Караганда, ул. М. Газалиева 4, phyto\_pio@mail.ru

<sup>2</sup>Карагандинский государственный университет им. академика Е.А. Букетова  
100025, Казахстан, г. Караганда, ул. Муканова 41

Целью настоящей работы является определение структурных и физико-химических параметров молекулы диметиламиноарглабина. Квантово-химические расчеты выполнены посредством метода функционала плотности B3LYP/6-31G(d) с полной оптимизацией геометрии в рамках программы GAUSSIAN 03W [1], в приближении изолированной молекулы в газовой фазе.

В таблицах 1–3 представлены теоретически рассчитанные структурные параметры и физико-химические характеристики оптимизированной нами молекулы диметиламиноарглабина (рис. 1).



**Рис. 1.** Молекулярная структура диметиламиноарглабина, оптимизированная методом DFT B3LYP/6-31G(d)

**Таблица 1.** Теоретически рассчитанные длины связей в молекуле диметиламиноарглабина C<sub>17</sub>H<sub>25</sub>O<sub>3</sub>N

Атомы, образующие химическую связь	Рассчитанное значение	Атомы, образующие химическую связь	Рассчитанное значение	Атомы, образующие химическую связь	Рассчитанное значение
C1C2	1,550	C4C5	1,528	C10C14	1,501
C1C7	1,479	C5H22	1,097	O11C12	1,362
C1C8	1,534	C5H21	1,095	C12C13	1,529
C1O16	1,447	C5C6	1,536	C12O17	1,205
C2C10	1,532	C6H24	1,100	C13C34	1,534
C2H18	1,104	C6C7	1,532	C14H30	1,094
C2C3	1,529	C7O16	1,448	C15H31	1,097
C3O11	1,456	C7C15	1,519	C15H32	1,092
C3H19	1,096	C8C9	1,503	C34H36	1,106
C3C4	1,539	C8H25	1,096	C34N37	1,466
C4C13	1,539	C9C10	1,339	N37C38	1,459
C4H20	1,103	C9H27	1,087	N37C42	1,459

**Таблица 2.** Валентные и торсионные углы в молекуле диметиламиноарглабина C<sub>17</sub>H<sub>25</sub>O<sub>3</sub>N

Атомы, образующие угол	Рассчитанное значение	Атомы, образующие угол	Рассчитанное значение	Атомы, образующие угол	Рассчитанное значение
C2C1C7	126,39	C10C9H27	110,31	C7C1C2C10	-178,82
C2C1O16	117,39	C2C10C9	123,99	O16C1C2C3	-16,85
C1C2C10	102,51	C3O11C12	110,46	O11C3C4C5	-163,47
C10C2H18	107,76	O11C12O17	122,33	C2C3O11C12	149,20
C2C3O11	110,72	C34N37C38	111,06	O17C12C13C34	33,76
C1C7C6	123,39	C38N37C42	110,49	C12C13C34N37	-174,28

**Таблица 3.** Теоретически рассчитанные физико-химические характеристики молекулы диметиламиноарглатина  $C_{17}H_{25}O_3N$ 

Параметр	Метод B3LYP/6-31G(d)	Параметр	Метод B3LYP/6-31G(d)
$*E_{it}$ , ат. ед	-943,2484362	Вращательные постоянные, ГГц	0,48394 0,21925 0,16118
$**E_0$ , ккал/моль	251,82380	$S_{298}^0$ , кал/(моль • К) трансляционная вращательная колебательная	146,387 (полная) 42,904 34,196 69,287
$\Delta_f H_{298}^0$ , ккал/моль	-942,825957		
$\Delta G_{298}^0$ , ккал/моль	-942,895510		Дипольный момент, Д x-компонента y-компонента z-компонента

Примечание: \* – полная энергия молекулы; \*\* – Энергия нулевых колебаний молекулы.

Таким образом, полученные результаты в дальнейшем можно использовать для сравнения с экспериментальными данными.

### Список литературы

1. Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B., et al. Gaussian 03, Revision C.02, Gaussian, Inc., Wallingford, CT, 2004.

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОКАЗАТЕЛЯ ЦВЕТНОСТИ АЛКИЛБЕНЗОЛСУЛЬФОКИСЛОТЫ

А.В. Шандыбина, Е.В. Дорожко

Научный руководитель – д.т.н., профессор Е.Н. Ивашкина

Национальный исследовательский Томский политехнический университет  
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, avs66@tpu.ru

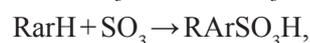
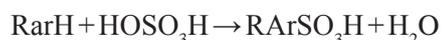
В последние 30 лет синтетические моющие средства (СМС) получили широкое распространение в мире. Моющие средства обладают свойствами поверхностно-активных веществ, обусловленные строением их молекул, в которых присутствуют гидрофильная и гидрофобная (полярная и неполярная) группы. Сравнительно недавно для производства моющих веществ использовалось значительное количество жиров природного характера (растительных масел и животных жиров). С использованием жидких нормальных парафинов для этих целей жиры высвобождаются, увеличивая тем самым ресурсы для обеспечения потребностей человека. Потребность в них будет расти и в третьем тысячелетии, поэтому будет увеличиваться и производство основного компонента синтетических моющих веществ – линейных алкилбензолсульфонатов (ЛАБС).

ЛАБС представляют собой химические вещества с насыщенной углеводородной цепью

из 10–13 атомов углерода, связанных с одной или несколькими сульфогруппами. Эти вещества являются одним из распространенных анионов, используемых для производства синтетических моющих средств [1].

Такое производство реализовано в России на нефтеперерабатывающем заводе ООО «ПО «Киришинефтеоргсинтез». В качестве сырья используется керосиновая или дизельная фракции нефти, из которых селективно извлекают парафины, пригодные для получения линейных алкилбензолов (ЛАБ).

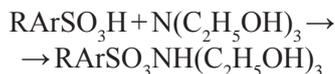
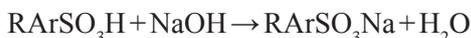
ЛАБ не являются поверхностно-активными веществами, поэтому их подвергают сульфированию – присоединению молекулы серного ангидрида  $SO_3$ , в результате чего получается АБСК – алкилбензолсульфокислота:



где R – углеводородный радикал от  $C_{10}$  до  $C_{14}$ ,

ArH – бензол.

АБСК может использоваться как компонент СМС только после ее нейтрализации различными щелочами, например, триэаноламином, с целью получения нейтрального или слегка щелочного продукта [2]:



По цвету кислоты, выходящей из колонны регенерации, можно судить о ее качестве. Цвет изменяется от почти прозрачного до темно-коричневого, что свидетельствует о насыщении кислоты тяжелыми ароматическими соединениями и неудовлетворительной работе колонны.

Основной проблемой является ухудшение показателя цветности получаемой АБСК с течением времени (кислота темнеет через нескольких дней/недель). Цвет является показателем степени сульфирования. С изменением цвета ухудшаются некоторые свойства, увеличивается

содержание серной кислоты в АБСК, в связи с этим образуются смолистые соединения, увеличивается плотность кислоты. Большое внимание уделяется сохранению цвета АБСК в течение длительного времени.

Проведенные исследования позволили определить степень окраски растворов алкилбензолсульфокислоты эталонным методом оценки цвета, путём сравнения с эталонами жидкости коричневых оттенков. Эталонные растворы готовили в соответствии с ОФС 42-0050-07 (ГФ XII). Цветность или цвет является условно принятой качественной характеристикой для жидкостей, имеющих незначительную окраску [3].

Результаты исследования показали, что два раствора исследуемой АБСК разной концентрации имеют окраску коричневых оттенков, соответственно с увеличением концентрации увеличивается степень окраски. Свежеполученная кислота прозрачного цвета, но в процессе «старения» она становится тёмно-коричневого цвета.

### Список литературы

1. Баннов П.Г. *Процессы переработки нефти.* – М.: ЦНИИТЭ-нефтехим, 2011. – 429с.
2. Эфрос Л.С., Квитко И.Я. *Химия и технология ароматических соединений в задачах и упражнениях.* – Л.: Химия, 2005. – 496с.
3. 42-0050-07 (ГФ XII). *Государственная фармакопейная статья №12.*

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ ИСТИННОЙ ПОВЕРХНОСТИ ЭЛЕКТРОДА МЕТОДОМ ИНВЕРСИОННОЙ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИИ

А.Б. Шашков, Ю.А. Оськина

Научный руководитель – д.х.н., профессор Н.А. Колпакова

*Национальный исследовательский Томский политехнический университет  
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, msmtolya@yandex.ru*

Токи как катодных, так и анодных процессов в электрохимических методах анализа зависят от площади поверхности электрода. Введение на поверхность электрода модификаторов увеличивает истинную поверхность электрода, что приводит к увеличению токов электровосстановления ионов или электроокисления металлов. В литературе описаны различные способы оценки истинной поверхности электрода при электрохимических измерениях [1]. Поверхность электрода, модифицированную платиной или родием, можно оценивать по адсорбционным пикам водорода и кислорода.

Целью данной работы было оценить истин-

ную поверхность электрода, занятую платиной или родием, электроосажденными на поверхность графитового электрода на стадии предварительного электролиза, методом инверсионной вольтамперометрии по пикам селективного электроокисления ртути из бинарного электролитического осадка с платиной или родием.

Все измерения проводились на вольтамперометрическом анализаторе ТА-4 производства НПП «Томьяналит» (г. Томск) в комплекте с ПК. Для измерения тока использовали трехэлектродную ячейку, в которой рабочим электродом служил импрегнированный полиэтиленом низкого давления графитовый электрод (ГЭ), элек-

трод сравнения и вспомогательный электрод – насыщенный хлоридсеребряный (ХСЭ). Перемешивания растворов осуществлялось путем вибрирования индикаторного электрода. Деаэрирование растворов не проводилось. Электроосаждение компонентов бинарных сплавов ртуть – платина и ртуть-родий проводилось из растворов 1 М растворов HCl, содержащих ионы двухвалентной ртути и ионы или . Электроосаждение бинарных сплавов проводилось при потенциале предельного тока ртути  $-1,0$  В. Анодное растворение бинарного сплава осуществлялось при линейно меняющемся потенциале со скоростью развертки  $0,05$  В/с в диапазоне потенциалов от минус  $0,2$  до плюс  $0,7$  В.

Из литературных данных известно, что родий и платина не имеют собственных пиков электроокисления в рабочей области потенциалов графитового электрода [2]. При электроокислении осадков ртуть-платина и ртуть-родий на вольтамперной кривой наблюдается пик электроокисления фазовой ртути и пики селективного электроокисления ртути из ИМС с платиной или родием. При введении платины или родия в электрохимический осадок, ток ртути в начале увеличивается, а затем экспоненциально уменьшается. Увеличение тока фазовой ртути обусловлено увеличением поверхности электрода за счет наноструктурированного осадка платины или родия. Характер изменения площади под анодным пиком фазовой ртути в зависимости от содержания родия или платины в растворе может быть описан общим уравнением:

$$Q_{\text{Hg}} = Q_{\text{Hg}}^0 e^{-k \cdot C_{\text{BM}}}$$

### Список литературы

1. Трасатти С., Петрий О.А. Измерение истинной поверхности в электрохимии // Электрохимия, 1993. – Т.29. – №4. – С.557–574.
2. Колпакова Н.А., Дьяченко Е.Н., Оськина Ю.А. Определение элементов методом инверсионной вольтамперометрии по пикам

где  $C_{\text{BM}}$  – концентрация ионов платины (IV) или родия (III) в растворе.

При более положительных потенциалах на анодной вольтамперной кривой наблюдаются анодные пики, обусловленные селективным электроокислением ртути из ИМС с платиной или родием [2].

Площадь под этими пиками зависит от поверхности осажденных на стадии предварительного электролиза платины и родия, а не от всей поверхности графитового электрода. Для процесса селективного электроокисления ртути характерно то, что токи или площади под анодными пиками имеют предел, обусловленный предельным заполнением осадка родия или платины ртутью. Отношение площади под анодным пиком селективного электроокисления ртути к предельной площади позволяет оценить площадь электрода, занятую осадком платины или родия.

Предельную площадь ( $Q^0$ ), занятую осадком платины или родия, можно оценить также из графика зависимости площади под анодным пиком фазовой ртути от концентрации ионов родия (III) или платины (IV) в растворе.

Правильность проводимых расчетов оценивалась путем сравнения полученных данных с данными по оценке истинной поверхности электрода, занятой платиной или родием, по адсорбционным пикам водорода или кислорода, наблюдаемым на осадке платины или родия согласно [1].

Работа выполнена в рамках Государственного задания «Наука» № 3805 (1.1488.2015).

*селективного электроокисления ртути из бинарных сплавов // Сборник трудов второго международного симпозиума. «Ртуть в биосфере: эколого-геохимические аспекты». Новосибирск 21–25 сентября 2015 года.– Новосибирск: НГУ.– С.188–192.*

## ОЦЕНКА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК РАСПЛАВОВ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O} - \text{Na}_2\text{MoO}_4$ , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O} - \text{Na}_2\text{WO}_4$

Р.М. Шляпов, Д. Дастанова

Научный руководитель – д.х.н., профессор Ш.К. Амерханова

*Карагандинский государственный университет имени Е.А. Букетова*

*Казахстан, 100028, Караганда, ул. Университетская 28, amerkhanova\_sh@mail.ru*

### Введение

Создание теплоаккумулирующих материалов на основе неорганических веществ невозможно без детального физико-химического анализа энергетических и структурных вкладов электростатических, ковалентных взаимодействий между компонентами смеси.

### Теоретическая часть

Из литературы известно, что молибдаты, соли не выделенных в свободном состоянии молибденовых кислот: имеют структуру типа шеелита  $\text{CaWO}_4$ , построенную также из тетраэдров, структура  $\text{MMoO}_4$  с  $r_{\text{M}^{2+}} < 0,095$  нм молибдаты построена из тетраэдров либо из октаэдров  $\text{MoO}_6$  (обычно-фазы высокого давления). Группы  $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$  и  $\text{Mo}_8\text{O}_{26}^{4-}$  построены из октаэдров  $\text{MoO}_6$ , соединенных ребрами. Однако, для существования полимолибдат-ионов необходима слабокислая среда, рН концентрированного раствора, при условии диссоциации по второй ступени составляет 8,19. Поэтому полимеризация молибдат-ионов не протекает, а основным процессом будет диффузия отдельных ионов [1].

### Экспериментальная часть

Кондуктометрические исследования смесей расплавов кристаллогидратов проводились в термостатированном сосуде объемом 50 мл с помощью кондуктометра марки ОК-102. В качестве рабочего электрода использовалась пара платиновых пластин площадью  $1 \text{ см}^2$  [2].

### Результаты и их обсуждение

В работе рассчитаны коэффициенты диффузии для ионов добавки (молибдат натрия, вольфрамат натрия). В случае соотношения (50:1) для системы тиосульфат натрия пентагидрата-вольфрамат натрия (молибдат натрия) коэффициенты диффузии резко возрастают, превышая величины, рассчитанные для предельного разбавления (табл. 1). Из данных таблицы вид-

но, что энергия активации диффузии для молибдат и вольфрамат-ионов превышает энергию активации самодиффузии воды, следовательно указанные ионы можно отнести к положительно гидратированным. Установлено, что степень диссоциации влияет на процесс переноса ионов в насыщенном растворе, в том числе возможность формирования ионных пар, тройников, квадруплей разделенных растворителем состоящих как из анионов матрицы, так и из смесей с вольфрамат ионами. Из данных по изменению энтальпии ассоциатообразования в системе тиосульфат натрия – вольфрамат натрия – вода, видно, что при увеличении температуры наблюдается уменьшение выделения тепла.

**Таблица 1.** Результаты расчета коэффициентов диффузии вольфрамат-ионов, молибдат-ионов

Т, К	$D^0 \cdot 10^9, \text{ м}^2/\text{с}$		$D \cdot 10^9, \text{ м}^2/\text{с}$
	$\text{WO}_4^{2-}$	$\text{MoO}_4^{2-}$	$\text{H}_2\text{O}$
323	1,37	1,43	3,90
328	1,48	1,54	4,18
333	1,61	1,68	4,47
338	1,73	1,81	4,75
343	1,86	1,94	5,03
348	1,98	2,07	5,31
353	2,12	2,21	5,59
Еа, кДж/моль	13,80	13,82	11,31

По результатам расчета коэффициентов диффузии, видно, что при низких концентрациях добавки 1,96 % на всю массу расплава, растворимость вольфрамата натрия низкая, высокая способность к ассоциатообразованию [3]. Процессы плавления – кристаллизации для смеси пентагидрат тиосульфата натрия – вольфрамат натрия характеризуются возникновением ассоциатов вольфрамат-ионов с ионами матрицы, с собственной температурой плавления, основной вклад в указанные процессы вносит теплота распада-синтеза ассоциатов в исследуемом интервале температур.

## Список литературы

1. Сибиркин А.А., Замятин О.А., Чурбанов М.Ф. // Вестник Нижегородского университета им. Н.И. Лобачевского, 2008. – №5. – С.45–51.
2. Горбачев С.В. Практикум по физической химии. – М.: Высш. шк., 1974. – 496 с.
3. Johansson G., Caminiti R. // Z. Naturforsch. 41a., 1996. – P.1325–1329.

## ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ СВЯЗЫВАНИЯ ИОНОВ РЬ(II) С ФЛОТОРЕАГЕНТОМ

Р.М. Шляпов, Н. Курбаналиев, А. Бақытбекова

Научный руководитель – д.х.н., профессор Ш.К. Амерханова

Казахстанский государственный университет им. академика Е.А. Букетова  
100028, Казахстан, г. Караганда, ул. Университетская 28, amerkhanova\_sh@mail.ru

### Введение

Колчеданно-медно – свинцово-цинковая руда является комплексной, имеет сложный структурно-минералогический состав. В то же время генезис (вулканогенно-осадочные, гидротермально-осадочные), физические (высокая плотность, электропроводность), химические (окислительно-восстановительная способность) и другие характеристики колчеданных полиметаллических руд при добыче, обогащении и металлургической переработке требуют индивидуальной технологии для каждого месторождения. Поэтому ведущую позицию в развитии горно-обогатительной отрасли занимает поиск и разработка новых высокоэффективных флотореагентов, селективно извлекающие сульфидные минералы в концентрат.

### Теоретическая часть

В работе [1] приводится анализ флотационной способности ряда диалкилдитиофосфатов по отношению к образцам медь содержащей руде. Показано, что использование диэтилдитиофосфата натрия наименее эффективно, а достаточно высокая флотационная способность достигается для веществ с количеством атомов углерода в цепи C<sub>3</sub>-C<sub>5</sub>, причем с разветвленным строением.

### Методика проведения

Потенциометрические измерения осуществлялись на иономере рН-121 с использованием индикаторного электрода на основе пирита. Электродом сравнения служил хлорсеребряный электрод марки ЭСЛ-1М. Потенциал рабочего электрода пересчитывался относительно нормального водородного электрода [2]. В качестве лиганда использован реагент на основе диизобутилдитиофосфата натрия. Концентрации раство-

**Таблица 1.** Термодинамические характеристики процессов комплексообразования в системе РЬ<sup>2+</sup> – диизобутилдитиофосфат натрия

Соотношение Вода-флоререагент	$-\Delta_r H_{298}^0$ , кДж/моль	$-\Delta_r H_{303}^0$ , кДж/моль	$-\Delta_r H_{308}^0$ , кДж/моль	$-\Delta_r H_{313}^0$ , кДж/моль	$-\Delta_r H_{318}^0$ , кДж/моль
50:50	-1095,07	-1057,37	-1019,68	-981,99	-944,30
60:40	-280,95	-271,19	-261,44	-251,69	-241,93
80:20	855,28	826,10	796,91	767,72	738,54
Соотношение Вода-флоререагент	$-\Delta_r S_{298}^0$ , кДж/(моль·К)	$-\Delta_r S_{303}^0$ , кДж/(моль·К)	$-\Delta_r S_{308}^0$ , кДж/(моль·К)	$-\Delta_r S_{313}^0$ , кДж/(моль·К)	$-\Delta_r S_{318}^0$ , кДж/(моль·К)
50:50	3808,32	3561,59	3320,86	3085,86	2856,3
60:40	942,78	895,03	848,83	804,11	760,79
80:20	-2919,60	-2727,75	-2540,56	-2357,82	-2179,31

ров соли металла ( $Pb(NO_3)_2$ ) и лиганда  $10^{-4}$  М. Ионная сила растворов поддерживалась постоянной 0,1 М ( $NaNO_3$ ).

Для комплексов ионов свинца при соотношениях вода:флотореагент 50:50 и 60:40 характерно незначительное уменьшение эндотермичности с температурой, которое связано с образованием комплекса обладающего высокой устойчивостью. В то же время высокие положительные значения для энтропии связаны с процессами образования внешнесферных

комплексов характерных для металлов с низкой комплексообразующей способностью и отсутствием свободных d-орбиталей. Причем экзотермичность обязательна для протекания такого типа реакций.

В то же время ионы свинца(II) не обладают свободными d-орбиталями для образования прочных донорно-акцепторных связей с атомом серы, поэтому в процесс связывания с лигандом вступают p-орбитали, а комплексы в целом можно отнести к неэлектростатическим.

### Список литературы

1. Рябой В.И., Голиков В.В., Шендерович В.А., Стрельцын В.Г. // *Обогащение руд*, 1997.– №3.– С.12–14.
2. Амерханова Ш.К. *Халькогениды металлов в потенциометрии. Теория, методика, практика.*– Караганда: Профобразование, 2002.– 141с.
3. Шлефер Г.Л. *Комплексообразование в растворах.*– М.-Л.: Химия, 1964.– 380с.

## ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ РАВНОВЕСИЙ НА ГРАНИЦЕ РАЗДЕЛА ФАЗ «ФЛОТОРЕАГЕНТ- КОЛЧЕДАННО-МЕДНО-ЦИНКОВАЯ РУДА»

Р.М. Шляпов, А.С. Уали, Н.М. Курбаналиев, А. Картай  
Научный руководитель – д.х.н., профессор Ш.К. Амерханова

*Карагандинский государственный университет им. академика Е.А. Букетова  
100028, Казахстан, г. Караганда, ул. Университетская 28, amerkhanova\_sh@mail.ru*

### Введение

Вовлечение в переработку труднообогатимых руд цветных, и редких металлов, а также техногенного минерального сырья, которые характеризуются очень тонкой вкрапленностью (вплоть до эмульсионной), низкой контрастностью физико-химических и технологических свойств разделяемых минералов, поставило перед учеными новую задачу – разработка новых процессов и методов, режимов обогащения, обеспечивающих их эффективную и комплексную переработку

### Теоретическая часть

Подбор реагентов-собирателей, обеспечивающих повышение эффективности процессов флотации полиметаллических руд, чаще всего носит эмпирический характер и не имеет достаточного теоретического обоснования, что связано, во-первых, с недостаточной изученностью

труднообогатимых полиметаллических руд, как объектов флотации, во-вторых, с недостаточной разработанностью подходов к подбору флотореагентов и, в-третьих, с недостаточной изученностью механизма взаимодействия реагентов с поверхностью руды [1]. Цель работы- установление закономерностей направленного действия смесей собирателей на поверхности колчеданно-медно-цинковой руды.

### Методика эксперимента

В качестве собирателей были выбраны дибутилдитиофосфаты натрия и аммония, изооктилдизобутилдитиофосфат аммония, бутиловый ксантогенат калия, олеат натрия («х. ч.»). Исследования сорбционных свойств смесей и расчет констант сорбции собирателей на поверхности полиметаллической руды месторождения Акбастау проведены согласно методике, изложенной в работе [2].

**Таблица 1.** Результаты расчета констант в уравнении Фрейндлиха для смесей кислород- и серасодержащих сорбатов

Сорбат	lg K	n	$-\Delta G_{ads}^{\circ}$ кДж/моль
$(C_4H_9O)_2PS_2Na - C_{17}H_{33}COONa$	6,16	0,44	4,50
$C_4H_9OCS_2K - C_{17}H_{33}COONa$	2,85	0,78	2,59
$(i-C_8H_{17}O)_2PS_2Na - C_{17}H_{33}COONa$	3,04	0,58	2,76
$(i-C_8H_{17}O)(i-C_4H_9O)PS_2NH_4 - C_{17}H_{33}COONa$	10,7	0,32	5,86
$C_4H_9OCS_2K - (i-C_8H_{17}O)_2PS_2Na - C_{17}H_{33}COONa$	4,22	0,67	3,57
$(i-C_8H_{17}O)(i-C_4H_9O)PS_2NH_4 - C_4H_9OCS_2K - C_{17}H_{33}COONa$	10,4	0,32	5,79

### Результаты и их обсуждение

Определены константы сорбции по уравнению Фрейндлиха для смесей кислород- и серасодержащих собирателей, на образцах руды месторождения Акбастау (табл. 1). Из данных следует, что для двухкомпонентных смесей максимальной сорбционной способностью обладает смесь состава изооктилдифосфат аммония – олеат натрия, а минимальной бутиловый ксантогенат калия – олеат натрия, вследствие окисления бутилового ксантогената до диксантогената и удаления с поверхности. Следовательно, величиной определяющей способность к закреплению на поверхности является окислительно-восстановительный потенциал

солей алифатических эфиров дитиофосфорных кислот и бутилового ксантогената калия.

Далее были рассчитаны энергетические характеристики сорбции олеата натрия и других собирателей на активных центрах поверхности частиц руды согласно принципам теории объемного заполнения микропор. Рассчитаны константы сорбции для смесей олеата натрия и сульфгидрильных собирателей на образцах руды месторождения Акбастау. Показано, что максимальной сорбционной способностью обладает смесь дибутилдифосфат аммония – олеат натрия. Рассчитаны кинетические и термодинамические характеристики процесса сорбции, получен ряд сорбционной способности смесей собирателей.

### Список литературы

1. Zhao C., Chen J., Long X., Guo J. // *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2014.– Vol.20.– Iss.2.– P.605–609.
2. Амерханова Ш.К., Шляпов Р.М., Уали А.С. // *Сорбционные и хроматографические процессы*, 2011.– №5.– С.607–614.

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ КРАСИТЕЛЕЙ В ЖЕВАТЕЛЬНЫХ КОНФЕТАХ МЕТОДОМ ГОРИЗОНТАЛЬНОГО АГАРОЗНОГО ЭЛЕКТРОФОРЕЗА

И.О. Ярыгина, Т.А. Герасимова

Научный руководитель – к.х.н., доцент А.П. Асташкина

*Национальный исследовательский Томский политехнический университет*  
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, [tania311995@mail.ru](mailto:tania311995@mail.ru)

В настоящее время для придания продуктам питания цвета и улучшения их вида, увеличения срока годности в пищевой промышленности используются натуральные и синтетические красители, консерванты [1]. Пищевые продукты, содержащие натуральные красители, считаются, в целом не опасны для здоровья. Однако, искусственные красители, синтезируемые химическим путем, могут быть причиной аллергии и

других заболеваний. По официальным данным статистики, аллергической патологией страдает до 50% населения различных регионов мира, при этом пищевая аллергия занимает лидирующую позицию в структуре причин тяжелых форм аллергии [2]. Таким образом, определение пищевых красителей в продуктах питания является актуальным.

Целью работы являлось определение краси-

телей в жевательных конфетах методом горизонтального агарозного электрофореза.

В качестве объекта исследования были выбраны брендовые жевательные конфеты Skittles и m&m's, широко распространенные на рынке. В состав исследуемых конфет входят натуральные и синтетические красители (E-132, E-171, E-133, E-120 и др.). Красители имеют сложное химическое строение и обладают зарядом, который под действием электрического тока перемещается в агарозном гели.

Определение красителей в конфетах проводили методом горизонтального электрофореза [3] на приборе Cleaver CS-3AMP. Электрофорез

проводили на агарозном геле плотностью 1,5%, в течение 20 минут, при напряжении 60 В. Перед внесением пробы в гель, образцы предварительно растворяли в буфере для проб Lysis Solution CBV в течение 2-х минут и далее вносили в агарозный гель в количестве 10  $\mu$ L.

Установлено, что красители в агарозном гели распределяются согласно их молекулярной массы и соответствуют стандартным маркерам-красителям. Кроме этого, определена концентрация исследуемых красителей в образцах методом спектрофотометрии и установлено, что их количество соответствует гигиеническим требованиям пищевых добавок [4].

### Список литературы

1. Белков С. *Разноцветная жизнь // Здоровье, 2014. – №7–8.*
2. Федорова О.С. *Распространенность пищевой аллергии у детей в мировом очаге описторхоза // Бюллетень сибирской медицины. – С.102.*
3. Поляничко А.М. *Электрофорез в агарозном геле: Учебно-метод. Пособие. – СПб., 2007. – 42с.*
4. СанПиН 2.3.2.1293-03 «Гигиенические требования по применению пищевых добавок», утвержденные Главным государственным санитарным врачом Российской Федерации 18 апреля 2003 года, с 15 июня 2003 года.

## **ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ БИОТЕХНОЛОГИЙ В XXI ВЕКЕ**

Е.В. Плотников

*Национальный исследовательский Томский политехнический университет  
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30*

Наука, имеющая очень простое определение и так сильно изменившая нашу цивилизацию от древнейшего пивоварения до клонирования организмов. Биотехнология, в своей сути, это использование живых организмов и биологических процессов для получения полезных продуктов. В XX веке развитие биотехнологий привели к открытиям, радикально повлиявшим жизнь человечества в целом. В первую очередь сюда относятся появление антибиотиков. Тяжелые инфекции и раны перестали быть неизбежно летальными, детская смертность уменьшилась в десятки раз и т.д. Существенно изменились пищевая промышленность, сельское хозяйство и медицина. Массовая вакцинация позволила победить ряд болезней, включая оспу. Новый этап в развитии начался в 1970-х годах с развитием генной инженерии. Возможность получения рекомбинантных ДНК, т.е. возможность вводить в различные типы клеток чужеродную ДНК открыло поистине безграничные возможности, включая получение необходимых белков и создание клеток и организмов с заданными свойствами. Не будет преувеличением тот факт, что биотехнологии становятся передовой движущей силой развития науки и современного общества в целом, аккумулируя и развивая самые последние достижения и наиболее наукоемкие и сложные технологии [1]. XXI век в этом отношении является еще более многообещающим. В настоящее время ключевые усилия биотехнологов сосредоточены на решении следующих проблем, - создание микроорганизмов и методов эффективного получения биотоплива из возобновляемых и нестандартных ресурсов; получение новых сортов сельхоз культур и животных повышенной продуктивности; разработка безопас-

ных пестицидов и высокоэффективных кормов; создание новых высокоточных диагностических систем, тестов для широкого применения в промышленности и клиник. В первую очередь, перспективным является создание селективных биосенсоров для раннего выявления онкологических заболеваний. Отдельным направлением является экология, где прорывом являются создание способов эффективной биodeградации и утилизации токсичных загрязнений, включая нефть, пластмассы, отходы химической промышленности. Уже сегодня есть бактерии, питающиеся ядохимикатами, перерабатывающие пластик и даже радиоактивный мусор!

Наибольшие ожидания связаны с медицинским направлением, включая создание тканей и органов человека, новых таргетных препаратов, коррекции генетических болезней. Создание генной терапии и коррекции генома человека *in vivo* является важнейшим вызовом для науки будущего. В этом направлении уже имеется задел, позволяющий в ближайшие десятилетия надеяться на внедрение этих технологий в повседневную жизнь. Начало 21 века ознаменовалось полной расшифровкой генома человека. Ведется аналогичная работа по растениям, животным, бактериям, вирусам. Геномика создает структурные «карты» всего живого. Развитие генной инженерии уже привело к созданию и повсеместному внедрению генно-модифицированных организмов и продуктов на их основе. Споры, связанные с ГМО, не утихают до сих пор, однако масштаб этих открытий и их влияние на человечество в целом нам еще только предстоит оценить в будущем. Одной из важнейших задач является каталогизация и изучение функций и взаимодействия внутриклеточных белков. С

решением этих вопросов связано развитие протеомики, что позволит улучшать свойства ферментов, антител, создавать новые протеины с заданными свойствами, выявлять ранние маркеры опасных болезней и, наконец, выявлять новые биологические мишени для воздействия. Это открывает огромные перспективы по созданию новых вакцин, лекарств, особенно в отношении ранее неизлечимых онкологических и психических болезней, сердечно-сосудистых патологий, диабета, болезни Альцгеймера и т.д. С течением времени данные подходы приведут к индивидуальному подбору лечения и лекарств для конкретного человека, включая выращивание органов и тканей на заказ. Сегодня существуют наработки по 3D печати органов и тканей [2]. Развитие данного направления кардинально решает проблему продления активной жизни. Важной задачей также является точное установление механизмов старения. Развитие биотехнологий и создание антибиотиков и вакцин уже привело к кратному увеличению продолжительности жизни с начала 20 века. Век 21, вероятно, снимет последние ограничения для продления и поддержания человеческой жизни. Клонирование овечки Долли открыло новую эпоху в развитии [3]. Потенциальная возможность клонирования человека является сейчас больше морально-этической проблемой, чем технической сложностью. Появилась возможность воссоздания вымерших животных, трудность пока заключается в получении неповрежденного генетического материала вымерших видов и, возможно, это будет

сделано созданием нужных ДНК искусственно [4]. Одной из важнейших задач текущего века станет понимание точных биологических механизмов функционирования мозга и структуры человеческой памяти. Крайне многообещающей выглядит возможность записи, хранения и восстановления информации в память человека. Общим трендом является миниатюризация объектов и методик, что является основой нанобиотехнологий. Нельзя не отметить и перспективы биотехнологий для различных отраслей промышленности, которые связаны в первую очередь с получением новых биокатализаторов и созданию новых нестандартных технологий синтеза различных соединений [5]. В настоящее время в мире активно работают свыше 3000 тысяч биотехнологических компаний, включая такого гиганта, как корпорация Монсанто. Опыт развития этих компаний в последние десятилетия наглядно показал, кто будет контролировать основные продовольственные и фармакологические рынки в ближайшее время. Финансирование биотехнологий и смежных направлений нарастает во всем мире и составляет до половины научных бюджетов стран.

России надо приложить все усилия чтобы не отстать (а точнее догнать) в развитии биотехнологий, как объективного показателя не только реального состояния науки, но и перспектив страны в будущем!

Работы поддержаны в рамках гранта РФФИ проект № 15-04-01110.

### Список литературы

1. Wakai, T., It, J., Fissore, R.A. *Artificial Activation of Mammalian Oocytes for Cloning: Present Status and Future Perspectives. Principles of Cloning: Second Edition*, 2013.
2. Chang, R.C., Tournalomousis, F. *Organ Printing. 3D Bioprinting and Nanotechnology in Tissue Engineering and Regenerative Medicine*, 2015.– 1: 333–347.
3. Tan, W., Proudfoot, C., Lillico, S.G., Whitelaw, C.B.A. *Gene targeting, genome editing: from Dolly to editors. Transgenic Research*, 2016.– 3: 1–15.
4. Shapiro, B. *Mammoth 2.0: Will genome engineering resurrect extinct species? Genome Biology* 2015.– 16(1): Article number 228.
5. Li, Y., Cirino, P.C. *Recent advances in engineering proteins for biocatalysis. Biotechnology and Bioengineering*, 2014.– 111(7): 1273-1287.

## ПОЛУЧЕНИЕ РЕКОМБИНАНТНОГО АНТИМИКРОБНОГО ПЕПТИДА UBI<sub>18-35</sub> ДЛЯ ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНОЙ ДИАГНОСТИКИ ВОСПАЛЕНИЙ

Д.О. Ащеулова<sup>1,2</sup>

Научный руководитель – к.биол.н., доцент, с.н.с. А.Г. Першина<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Национальный исследовательский Томский политехнический университет  
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30

<sup>2</sup>Сибирский государственный медицинский университет  
Центральная научно-исследовательская лаборатория  
634050, Россия, г. Томск, Московский тракт 2 стр.18, bur-dar@mail.ru

На сегодняшний день перед практикующими хирургами остро стоит проблема разграничения асептического и гнойного воспалений. Эффективным подходом к дифференциальной диагностики инфекционного воспаления является использование радиоактивно-меченых антимикробных пептидов [1]. Группа производных антимикробного пептида убиквицидина – UBI<sub>31-38</sub>, UBI<sub>29-41</sub>, UBI<sub>18-35</sub> и UBI<sub>1-18</sub> – представляет особый интерес, благодаря высокой тропности к очагам инфекционного воспаления [2], формирующейся за счет способности пептида встраиваться в мембрану микробной клетки, тогда как накопление в стерильных участках тканей не происходит.

В настоящее время антимикробные пептиды получают методом твердофазного синтеза, который является высокочувствительным. В связи с этим, крайне актуальным становится развитие подходов к получению пептидов рекомбинантным путем, с целью повышения экономической эффективности широкомасштабного производства белковых препаратов [3]. Для реализации подхода к получению антимикробного пептида в бактериальной системе необходимо учитывать риск протеолитической деградации пептида с одной стороны, и возможный токсический эффект антимикробного пептида на клетку-хозяина, с другой. Подход к нерастворимой экспрессии пептида в интеграции с белком-партнером позволяет избежать этих негативных эффектов.

Данное исследование было направлено на

оптимизацию условий получения и очистки пептида UBI<sub>18-35</sub>.

Дублированная последовательность, кодирующая пептид UBI<sub>18-35</sub> была амплифицирована с использованием ПЦР и клонирована в плазмиду pET-31b+ (Novagen) по сайту рестрикции AlwNI. Успешное встраивание кодирующего пептид фрагмента в плазмиду было подтверждено секвенированием T7 участка плазмиды, содержащего клонированный ген. Пептид UBI<sub>18-35</sub> был экспрессирован в составе белка слияния с кетостероидизомеразой (KSI), при варьировании температуры и концентрации индуктора (ИПТГ), наибольший уровень экспрессии достигался при 28 °C, 0,1 мМ ИПТГ. Белок слияния UBI<sub>18-35</sub>-KSI успешно очищен с использованием аффинной хроматографии на NiNTA (Qiagen) колонке. Выход (80 мг на 1 л культуральной жидкости) и чистота (95%) полученного белка рассчитаны на основании данных SDS-ПААГ электрофореза, Вестерн блот анализа и спектрофотометрически, методом Бредфорда. Рекомбинантный пептид UBI<sub>18-35</sub> отщеплен от белка слияния с использованием BrCN и проанализирован методом SDS-ПААГ-трицин электрофореза с использованием в качестве контроля синтетического пептида. Индивидуальный пептид выделен из смеси методом ВЭЖХ с обращенной фазой. Соответствие молекулярной массы рекомбинантного UBI<sub>18-35</sub> ожидаемой подтверждено методом масс-спектрометрии.

### Список литературы

1. Ebenhan T. // *Bio Med Research International*, 2014.– Vol.2014.– Article ID 867381.– P.1–15.
2. Brouwer C. // *Peptides*, 2006.– Vol.27.– P.2585–2591.
3. Li Y. // *Protein Expression and Purification*, 2011.– Vol.80.– Iss.2.– P.260–267.

## СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ ТЕХНОЛОГИИ ДИСПЛЕЯ ПЕПТИДОВ НА ПОВЕРХНОСТИ НИТЧАТОГО БАКТЕРИОФАГА М13

Н.В. Волкова

Научный руководитель – к.б.н., заведующий лабораторией иммунохимии Д.Н. Щербаков

ФБУН ГНЦ ВБ «Вектор»

630559, Россия, Новосибирская область, Новосибирский р-н, р.п. Кольцово

Нитчатые бактериофаги являются одним из самых простых и удобных молекулярно-биологических систем амплификации и экспрессии пептидов, они находят применение в различных отраслях науки, прежде всего в молекулярной биологии. В то же время основной корпус методов работы с нитчатыми бактериофагами сформировался в конце прошлого века. Эти методы ограничивают возможности технологии дисплея пептидов на поверхности фага М13. В нашей работе мы предприняли попытку расширить арсенал методов упрощающих работу с этим бактериофагом.



**Рис. 1.** Нитчатый бактериофаг М13

Цель нашего исследования – совершенствование комплекса методов, обеспечивающих дисплей пептидов на поверхности нитчатого бактериофага М13.

В ходе работы были усовершенствованы три ключевых этапа, необходимых для получения рекомбинантных фаговых частиц: получение чистого препарата фаговых частиц, встройка нуклеотидной последовательности, кодирующей чужеродный пептид и иммунохимический скрининг встроенных пептидов.

Общепринятый метод осаждения бактериофага М13 из раствора основан на использовании полиэтиленгликоля. Но этот подход имеет ряд недостатков [1]. Известно, что белки имеют изоэлектрическую точку – значение рН, при котором суммарный заряд этого белка равен 0. Бактериофаг М13 имеет мажорный белок рVIII, изоэлектрическая точка которого была рассчитана и экспериментально подтверждена как рН 4,2 [2]. Исходя из этих данных, для дифференциального осаждения нитчатых бактериофагов было предложено использовать натрий-ацетатный буфер со значением рН=4,2. Использование этого подхода позволяет добиться высокой чистоты препарата бактериофагов без потерь (таблица 1).

Для встройки чужеродных пептидов в белок рIII применяют подход, основанный на встройке синтетических фрагментов ДНК длиной 100–150 пн. Этот подход имеет ряд недостатков, основной из которых сложность контроля процесса клонирования. Для упрощения этой процедуры было решено использовать ПЦР амплификацию необходимого участка ДНК бактериофага М13 с последующим отжигом и встройкой. Эта схема позволила сократить время встройки и повысить результативность трансформации.

Существующие методы специфического анализа встроенного чужеродного пептида основаны на ИФА. Нами был разработан метод быстрого анализа на основе дот – блот анализа, требующий меньших расходов реагентов, но не уступающий по чувствительности ИФА.

Таким образом, был усовершенствован метод очистки нитчатого бактериофага М13. Изоэлектрическое осаждение занимает меньше

**Таблица 1.** Определение биологической концентрации нитчатого бактериофага М13 в препаратах полученных разными способами, по методу Грациа

Исходный титр, БОЕ/мл	4,00×10 <sup>11</sup>			
	рI	рI	ПЭГ/NaCl	ПЭГ/NaCl
Способ осаждения	рI	рI	ПЭГ/NaCl	ПЭГ/NaCl
Титр после 1 осаждения БОЕ/мл	3,67×10 <sup>11</sup>	2,33×10 <sup>11</sup>	1,33×10 <sup>11</sup>	1,00×10 <sup>11</sup>
Способ осаждения	рI	ПЭГ/NaCl	ПЭГ/NaCl	рI
Титр после 2 осаждения БОЕ/мл	4,00×10 <sup>11</sup>	1,33×10 <sup>11</sup>	1,00×10 <sup>11</sup>	2,33×10 <sup>11</sup>

времени и не влияет на жизнеспособность бактериофага M13. Была разработана схема встройки чужеродных пептидов в белок рШ3 бактериофа-

га M13. Был разработан высокочувствительный иммунохимический метод анализ рекомбинантных бактериофагов.

### Список литературы

1. Dong Dexian et al. // *Applied microbiology and biotechnology*, 2013.– Т.97.– №.18.– С.8023–8029.
2. Zimmermann K., Hagedorn H., Heuck C.C., Hinrichsen M., Ludwig H.J. // *BiolChem.*, 1986.– Т261 : 1653–1655.

## ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ МОЛОЧНОЙ И ГЛИКОЛЕВОЙ КИСЛОТ В УСЛОВИЯХ МИКРОВОЛНОВОГО ОБЛУЧЕНИЯ

Т.Ж. Газалиев

Научный руководитель – к.т.н., доцент Е.И. Сметанина

Национальный исследовательский Томский политехнический университет  
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, хо.32@mail.ru

Среди биodeградируемых полимеров, наибольшее распространение получил сополимер молочной и гликолевой кислот (PLGA). Преимуществом PLGA по сравнению с полимерами молочной кислоты является его высокая молекулярная масса, температура плавления и то, что в зависимости от соотношений концентрации молочной и гликолевой кислот можно контролировать время био-разложения сополимера в организме человека [1].

Существуют различные способы получения полимеров на основе молочной и гли-

Для проведения эксперимента были взяты 80% молочная кислота (МК) и 57% гликолевая кислота (ГК). Исходные кислоты смешивали в количественном соотношении соответственно 2,35 : 1 (моль) и помещали в реактор микроволнового синтеза. Реакцию осуществляли под вакуумом при барботировании азотом.

Сополимеризация кислот протекает по следующей схеме.

Процесс дегидратации изучали при различной мощности (80 Вт, 130 Вт и 280 Вт) и разном времени. Анализ полученных результатов по-

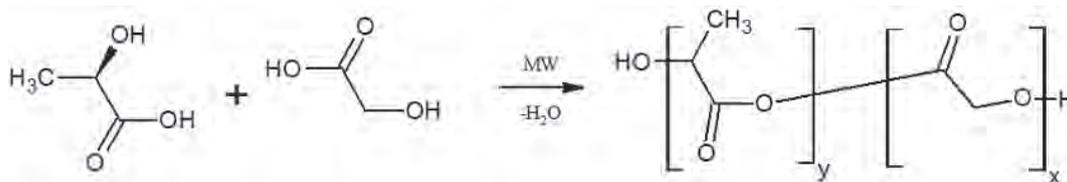


Рис. 1.

колевой кислот. Из них самыми распространенными являются азетропная поликонденсация и прямая поликонденсация. Эти методы имеют продолжительное время протекания (от нескольких часов до суток). Микроволновой синтез позволяет сократить время проведения процесса в десятки и тысячи раз [2].

В представленной работе были получены олигомеры молочной и гликолевой кислот в условиях микроволнового облучения и исследованы физико-химические свойства образцов.

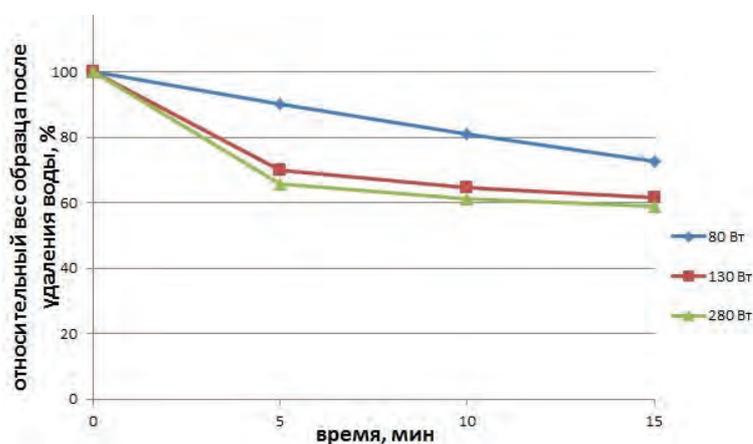


Рис. 2. Влияние мощности МВО на процесс дегидратации МК и ГК

**Таблица 1.** Физико-химические свойства синтезированных образцов при соотношении до реакции МК:ГК 2,35:1 (моль)

Условия синтеза Вт (мин.)	Химические сдвиги, м.д.		Соотношение после реакции (моль)	Молекулярный вес	T <sub>пл</sub>
	δ, СН (интенсивн)	δ, СН <sub>2</sub> (интенсивн)			
280 (20)	5,2 (5,1)	4,8 (5,1)	1,02:1	950	–
280 (40)	5,2 (9,8)	4,9 (11,3)	0,86:1	2300	170
280 (60)	5,2 (10,7)	4,9 (11,7)	0,91:1	9400	175
280 (80)	5,2 (11,9)	4,9 (12,9)	0,92:1	12300	177

казал (рис. 2), что в процессе нагревания смеси при мощности 80 Вт количество удалённой воды из смеси молочной и гликолевой кислот намного меньше, чем при мощности 130 и 280 Вт.

Синтезированные образцы исследовали методами ИК- и ЯМР-спектроскопии. Молекулярный вес определяли вискозиметрическим методом.

В спектрах ЯМР синтезированных нами олигомеров молочной и гликолевой кислот, наблюдаются химические сдвиги: δ=5,2 м.д., ко-

торый можно отнести к звеньям ПМК, и δ=4,8 м.д., характеризующий протоны СН<sub>2</sub> группы ГК (табл. 1).

Из полученных данных следует, что преимущественно в реакцию вступает гликолевая кислота. С увеличением времени облучения молекулярный вес олигомера повышается. Скорость сополимеризации кислот в условиях микроволнового облучения возрастает в 10–15 раз по сравнению с проведением процесса в обычных условиях [3].

### Список литературы

1. Vineet Singh and Meena Tiwari. // *International Journal of Polymer Science*, 2010.
2. Hyeong-Ho Jin, Sang-Ho Min, Yong-Keun Song, Hong-Chae Park, Seog-Young Yoon. // *Polymer Degradation and Stability*, 2010.
3. Piergiorgio Gentile, Valeria Chiono, Irene Carmagnola and Paul V. Hatton. // *International Journal of Molecular Sciences*, 2014.

## ДЕГРАДАЦИЯ ПОЛИЦИКЛИЧЕСКИХ АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ В ГОРОДСКИХ ПОЧВАХ С УЧАСТИЕМ КОМПОЗИТНОГО БИОСОРБЕНТА

Н.И. Гудовщикова

Научный руководитель – к.м.н., доцент М.В. Чубик

Национальный исследовательский Томский политехнический университет  
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, nadya\_i\_300194@mail.ru

Проблема сохранения здоровья человека в эпоху научно-технического прогресса становится все более актуальной в связи с ухудшающимся качеством окружающей среды. Большую роль в загрязнении атмосферы играют выхлопные газы автомобилей, которые поступают в приземный слой воздуха и тем самым представляют большую опасность для здоровья населения. Масса выбросов от автотранспорта составила 120,37 тыс.т (29,3% от валового выброса по области) [1].

В настоящее время для очистки и восстановления территорий с техногенным загрязнением начинают широко использоваться методы

биоремедиации и фиторемедиации, основанные на применении нового поколения биопрепаратов деструкторов органических токсикантов и растений-ремедиантов, способных к гипераккумуляции ионов металлов и радионуклидов [2].

Целью данной работы является изучение деградации полициклических ароматических углеводородов (ПАУ) из почвы с использованием композитного биосорбента на основе наноматериалов и плесневых грибов.

Для работы нами были использованы плесневые грибы *Aspergillus niger*, так как они показали наилучшие результаты сорбции ПАУ, среди разных микроорганизмов (актиномицетов,

водорослей, плесневых грибов, бактерии) [3]. *Aspergillus niger* – вид высших плесневых грибов рода *Aspergillus* относятся к царству Грибов (*Fungi*), отделу *Ascomycota*. Вегетативное тело аспергиллов представляет собой ветвистый мицелий. Иногда развивается и обильный воздушный мицелий. Благодаря особым выростам мицелия грибов (конидиеносцам) возможно бесполое размножение плесневых грибов *A. niger*, т.к. на них развиваются споры [5].

В качестве наноконпонента в состав композитного биосорбента был выбран нанопорошок оксида меди. Наночастицы получены методом электрического взрыва медного проводника в атмосфере воздуха. Описание порошка оксида меди: отдельные частицы порошка образуют микроагломераты. Насыпная плотность около 2,2 г/см<sup>3</sup> и средний размер частиц 45 нм. Микроагломераты разбиваются ультразвуковой лабораторной установкой на отдельные частицы, что увеличивает их удельную поверхность, и как следствие их степень сорбции [4].

Композитный биосорбент благодаря своей

цов почв города Томска, взятые в местах, более загрязненных, таких как крупные транспортные развязки, вокзалы, оживленные улицы.

Проведен ряд опытов адсорбции полициклических ароматических углеводородов осуществляющихся с участием композитного биосорбентом *A. niger*+CuO добавленного в образцы (1–6) почв.

В лабораторных условиях на чашку Петри помещали 5 г почвы, равномерно распределив по всей поверхности. Затем, смочив предварительно почву небольшим количеством воды, положили 2 г композитного биосорбента. Выдерживали 3 суток при комнатной температуре. По истечению выдержки удалили биосорбент с образцов почв.

Для определения концентрации ПАУ в почве использовали метод газовой хроматографии с масс-спектрометрическим детектированием (ГХ-МС) [6, 7].

Результаты расчета изменения концентрации после сорбции в мкг/кг почвы представлены в таблице 1.

**Таблица 1.** Концентрация ПАУ в образцах почв до и после контакта с композитным биосорбентом, мкг/кг почвы

Порядковый номер образцов	Концентрация ПАУ (нафталин, антрацен, фенантрен) в мкг/кг почвы					
	Исходные образцы почвы			После сорбции		
	нафталин	антрацен	фенантрен	нафталин	антрацен	фенантрен
Проба 1	15,51	555,04	88,84	12,74	373,56	76,63
Проба 2	52,71	442,10	79,94	0	143,20	37,49
Проба 3	69,11	334,25	493,94	1,79	112,86	182,00
Проба 4	20,85	366,20	157,75	0,89	24,03	3,35
Проба 5	16,63	–	30,05	1,55	–	12,92
Проба 6	12,10	236,71	35,67	2,14	66,80	15,86

большой удельной поверхности способен сорбировать вредные вещества, входящие в состав выхлопных газов от автотранспорта.

Объектами исследования являются 6 образ-

На основании результатов исследования сделан вывод что, полученный композитный биосорбент может служить материалом при создании препаратов для ремедиации почв.

### Список литературы

1. *Экологический мониторинг: Государственный доклад о состоянии и охране окружающей среды Томской области в 2014 году* / Глав.ред. С.Я. Трапезников, редкол.: Ю.В. Лунёва, Н.А. Чатурова, В.А. Коняшкин; Департамент природных ресурсов и охраны окружающей среды Томской области, ОГБУ «Облкомприрода». – Томск: Дельтаплан, 2015. – 156с.
2. Курицын А.В., Курицына Т.В., Катаева И.В. Биоремедиация нефтезагрязненных грунтов на технологических площадках // *Известия Самарского научного центра РАН*, 2011. – Т.13. – №1(5). – С.1271–1273.
3. La Li, Mingze Xu, Maksim Chubik, Marianna Chubik, etc.; *RSC Adv.*, 2015. – 5. – P.41611–41616.
4. *Паспорт безопасности вещества* // ООО

- «Передовые порошковые технологии». – Томск, 2011. – 4с.
5. Гиляров М.С. Биологический энциклопедический словарь, 1986. – С.34.
  6. МУК 4.1.1062-01. Методы контроля. Химические факторы. Определение органических веществ в почве и отходах производства и потребления. Хромато-масс-спектрометрическое определение труднолетучих органических веществ в почве и отходах производства и потребления. – М.: Минздрав России, 2001. – 9с.
  7. М-МВИ-202-07. Методика выполнения измерений массовой доли полиядерных ароматических углеводов (ПАУ) в пробах почвы, донных отложений и твердых отходов методом хромато-масс-спектрометрии с изотопным разбавлением. РФ.1.31.2011.09357. ВНИИМ, 2009-2014. [Электронный ресурс]: <http://fhi.vniim.ru> (дата обращения 07.12.2014).

## СИНТЕЗ ОЛИГОМЕРОВ МОЛОЧНОЙ КИСЛОТЫ В УСЛОВИЯХ МИКРОВОЛНОВОГО ОБЛУЧЕНИЯ

А.О. Гусар, Р.Г. Лаврикова  
 Научный руководитель – к.х.н., доцент Г.Я. Губа

Национальный исследовательский Томский политехнический университет  
 634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, anngsa@mail.ru

Олигомер молочной кислоты (ОМК) используется в качестве промежуточного соединения при синтезе ПМК, а также в медицинских целях, в частности для доставки лекарств. К недостаткам синтеза ОМК следует отнести длительное время протекания реакции. В обычных термических условиях дегидратация молочной кислоты протекает более 6 ч. [1].

В последнее время микроволновое облучение (МВО) активно используется в синтезе биополимеров [1–2]. Применение МВО позволяет существенно сократить время проведения реакций, увеличить выход и молекулярную массу продукта, разрабатывать экологически чистые методы синтеза биологически активных соединений [1, 3]. Реакции в условиях МВО чувствительны к распределению энергии в реакционном пространстве и с различной скоростью протекают в мультимодовых и мономодовых микроволновых реакторах [1].

Целью данного исследования является изучение влияния мощности облучения и времени на процессы синтеза олигомеров молочной кислоты (МК) в условиях МВО.

Дегидратацию/поликонденсацию МК проводили в мультимодовом реакторе в вакууме при барботировании азотом.

Синтезированные образцы исследовали с применением ИК и <sup>1</sup>H

ЯМР спектроскопии. Молекулярный вес определяли вискозиметрическим методом.

На рис. 1 представлено изменение температуры образцов МК в условиях МВО в зависимости от времени и мощности излучения. При повышении мощности МВО от 130 до 280 Вт температура повысилась только на 10–15 °С. Температура образцов МК в условиях МВО при мощности 280, 360, 500 Вт одинакова и составляет 215 °С.

На основании данных <sup>1</sup>H ЯМР (табл. 1) и ИК-спектроскопии высказано предположение, что при 80 Вт в основном удаляются молекулы физически связанной воды.

При мощности 130–280 Вт наряду с удалением воды и МК происходят процессы дегидратации/поликонденсации МК.

Поликонденсация МК протекает наиболее

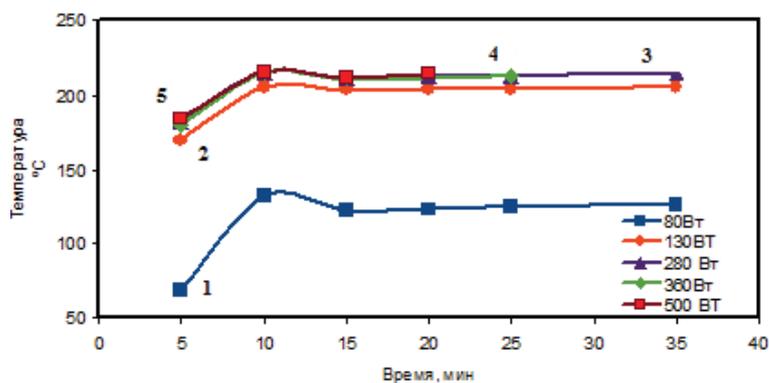


Рис. 1. Зависимость температуры образца молочной кислоты от времени в условиях МВО: 1 – 80 Вт; 2 – 130 Вт; 3 – 280 Вт; 4 – 360 Вт; 5 – 500 Вт

**Таблица 1.** Физико-химические свойства ОМК

Мощность время нагре- ва Вт/(мин.)	Химические сдвиги $^1\text{H}$ ЯМР ОМК				M, [Da]	$T_{пл}$ , $^{\circ}\text{C}$
	$\delta$ , m (C–H) МК	$\delta$ , m (C–H) ОМК	$\delta$ OH – групп МК	Степень пре- вращения, %		
80(35)	4,3	5,1	7,3	46	–	–
130(35)	4,4	5,2	6,5	64	270	–
280(35)	4,4	5,2	7,0	67	310	–
360(15)	4,4	5,2	6,8	83	750	–
500(15)	4,3	5,1	7,5	66	440	–
280(165)	4,3	5,2	–	95	16350	160
360(60)	4,3	5,2	8,2	94	9350	140

эффективно при 360 Вт. С увеличением времени вакуумирования образцов в условиях МВО резко возрастает молекулярный вес. Так при вакуумировании в течение 1 часа при 360 Вт, молекулярный вес ОМК возрастает в 10 раз.

Из полученных данных следует, что процесс поликонденсации МК при одинаковой температуре определяется мощностью МВО, т.е. присутствует, так называемый «микроволновой эффект».

### Список литературы

1. Komorowska-Durka M., Dimitrakis G., and at. *A concise review on microwave-assisted polycondensation reactions and curing of polycondensation polymers with focus on the effect of process conditions. Chemical Engineering Journal* 264 (2015) 633–644.
2. Gotelli G. and at. *Microwave-assisted polymer synthesis (MAPS) as a tool in biomaterials science: How new and how powerful. Polymer Science* 36 (2011).
3. Bakibaev A.A., Guba G.Ya and at. *Polymerization of Lactic Acid Using Microwave and Conventional Heating. Procedia Chemistry* 15 (2015) 97 – 102.

## СИНТЕЗ ОЛИГОМЕРОВ МОЛОЧНОЙ КИСЛОТЫ, В ПРИСУТСТВИИ $p$ -ТОЛУОЛСУЛЬФОКИСЛОТЫ В УСЛОВИЯХ МИКРОВОЛНОВОГО ОБЛУЧЕНИЯ

И.Р. Долгов

Научный руководитель – к.х.н, доцент Г.Я. Губа

Национальный исследовательский Томский политехнический университет  
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, Ilya.dolgov94@mail.ru

В последнее время получение полимеров медицинского назначения выступает одним из важнейших направлений. Полимолочная кислота (ПМК) является одним из перспективных полимеров и широко применяется в медицине и фармакологии [1].

Известно, что  $p$ -толуолсульфокислота (ТСК) используется в синтезах ПМК в качестве катализатора, со-катализатора, однако сведения о каталитической активности противоречивы [2, 3].

Микроволновое облучение (МВО) широко применяется в органическом синтезе. Это обусловлено тем, что под действием МВО значительно сокращается время реакции (в десятки

и сотни раз), увеличивается выход и молекулярный вес получаемого продукта, а также разрабатывается много экологически чистых методов синтеза органических соединений. [4]

Целью данного исследования является изучение влияния мощности облучения и электро-донорных молекул на полимеризацию молочной кислоты (МК), в присутствии ТСК в условиях МВО.

Синтез ПМК в условиях МВО проводили в два этапа: 1) олигомеризация МК; 2) синтез ПМК в присутствии 0.3% ТСК.

Синтез ПМК проводили в мультимодальном реакторе в вакууме при барботировании азотом при мощностях 130, 280, 360 Вт в течение 30

Таблица 1. Условия синтезов и физико-химические свойства образцов ПМК

№	Химический сдвиг, млн.д.			Степень превращения, %	Мощность реакции (температура реакции), Вт (°С)	Со-катализатор, %	Температура плавления, °С	M, Da
	$\delta$ , м (С–Н) МК	$\delta$ , м (С–Н) ПМК	ОН – групп МК					
1	4,4	5,2	6,7	0,87	130(200)	ДМСО, 0,3%	119	1970
2	4,4	5,2	6,7	0,90	280(215)	ДМСО, 0,3%	167	6930
3	4,4	5,2	6,5	0,90	130(200)	–	123	4872
4	4,4	5,2	6,7	0,92	280(215)	–	181	9350
5	4,4	5,2	7,0	0,88	130(200)	Бенз.сп., 0,3%	112	1875
6	4,27	5,2	6,7	0,90	280(215)	Бенз.сп., 0,3%	144	3550
7	–	–	–	–	360(215)	образуется лактид		

минут, а дегидратацию при мощности 280 Вт 25 минут.

Полученные образцы были исследованы методами ИК- («AgilentResolutionsPro», НПВО) и ЯМР-спектроскопии. Молекулярные веса определены вискозиметрическим методом.

В ИК-спектрах синтезированных образцов, отсутствуют полосы поглощения валентных колебаний О–Н групп ( $3500\text{--}3000\text{ см}^{-1}$ ), и наблюдаются интенсивные полосы в области валентных колебаний С=О групп с максимумом  $1756\text{ см}^{-1}$  и С–О–С групп ( $1188\text{ см}^{-1}$ ).

В спектрах  $^1\text{H}$  ЯМР наблюдаются химические сдвиги в области 6,7–7 млн.д., которые можно отнести к непрореагировавшим гидроксильным группам ОН; 4,4 млн.д, которые характеризуют сдвиг протонов МК, 5,2 млн.д, которые характеризуют сдвиг протонов ПМК (табл. 1).

При увеличении мощности МВО наблюдается увеличение молекулярного веса ПМК.

### Список литературы

1. Luc Avérous. // *Handbook of Biopolymers and Biodegradable Plastics*, 2013.– №5.– P.171–188.
2. Ritsuko Nagahata. // *Rapid Commun.*, 2007.– №28.– P.437–442.
3. EP 2 028 209 A1. *European patent application published in accordance with Art. 153 (4) EPC.*
4. Bakibaev A.A., Guba G.Ya. // *Procedia Chemistry*, 2015.– №15.– P.97–102.

Однако при мощности облучения 360 Вт происходит преимущественно образование лактида. На основании полученных результатов можно предположить, что в данном случае наблюдается так называемый, «микроволновой эффект», поскольку процесс протекает по-разному при одинаковой температуре, но различных мощностях.

Установлено, что добавление электронно-донорных молекул к ТСК приводит к снижению молекулярного веса ПМК.

Показано, что синтез в условиях МВО протекает быстрее в 10–12 раз, чем при конвекционном нагреве и при этом молекулярный вес увеличивается в 2–3 раза [4].

ПМК, получаемая при помощи МВО, может использоваться в медицинских целях, так как в ее синтезе не используются вредные органические вещества.

## ИЗУЧЕНИЕ ПРОТИВОМИКРОБНОЙ АКТИВНОСТИ ДИ(АЗОЛИЛ)АЛКАНОВ И ИХ ПРОИЗВОДНЫХ

Н.А. Ивакина

Научный руководитель – д.х.н., профессор А.С. Потапов

Национальный исследовательский Томский политехнический университет  
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, NAKicheeva@gmail.com

На сегодняшний день основным методом борьбы с патогенными микроорганизмами является антибиотикотерапия, к сожалению, многие известные природные антибиотики и их синтетические аналоги становятся не актуальными в связи с развитием резистентности у многих штаммов микроорганизмов. Поэтому актуальным остается вопрос поиска новых биологически активных субстанций. Многие широко применяемые в медицинской практике соединения относятся к классу гетероциклов. Следует отметить, что многие гетероциклические соединения обладают значительным синтетическим потенциалом. Разнообразие их структур обусловлено возможностью замены одного гетероатома на другой, а также возможностью направленного введения в их структуру требуемых функциональных групп [1]. Так, например производные азолов характеризуются широким спектром действия, как антимикробные препараты, как противотуберкулезные и анти малярийные вещества.

Целью данной работы является изучение уровня антимикробной активности новых соединений в отношении штаммов золотистого стафилококка, кишечной палочки и других микроорганизмов, а так же в отношении микрофлоры полости рта (потенциально) здорового человека. Второй целью работы является направленная модификация наиболее активных соединений с целью получения наиболее эффективных антимикробных соединений.

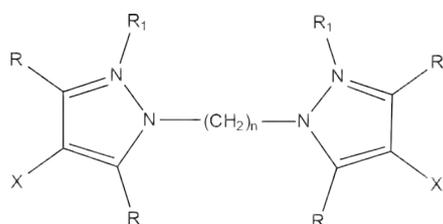


Рис. 1. Ди(пиразол)-алканы;  $n = 5, 6, 8$ ;  
 $R, R_1 = -H, -CH_3$ ;  $X = -H, -I$

Для достижения поставленной цели был выбран метод серийного разведения исследуемого

вещества, с помощью которого устанавливалась бактериостатическая активность (минимальная подавляющая концентрация, мкг/мл). С помощью последующих пересевов устанавливалась бактерицидная доза (количество колонии образующих единиц, КОЕ) [2].

Исследуемые соединения – диазолил производные (рис. 1) испытывали по отношению к следующим штаммам микроорганизмов: *P. Aeruginosa*, *B. Subtilis*, *St. Aureus*, *St. Albus*, *E. Coli*, *Kl. Pneumonia*, *B. pseudoanthracis*, *C. albicans*, проба 1 – микрофлора полости рта.

Тест-культуры выращивали в коммерческой питательной среде мясopептонный агар (МПА). Для экспериментов использовались суточные культуры, разведенные по стандарту мутности 0,5 по McFarland. В стерильные пробирки помещалась жидкая питательная среда мясopептонный бульон (МПБ). Раствор исследуемого соединения с концентрацией 2048 мкг/мл последовательно разводили. Инкубировали в течение 20–24 часов в термостате при температуре 37 °С. Интерпретацию результатов проводили по контролю среды и по контролю культуры. Концентрация, при которой не наблюдается видимый рост микроорганизмов, считается минимальной подавляющей концентрацией. Далее необходимо установить бактерицидную дозу, для этого делали пересев на плотную среду МПА с последующим подсчетом общего микробного числа.

В результате стоит отметить, что с удлинением углеродной цепи между пиразольными циклами увеличивается их активность, скорее всего, в связи с увеличением липофильности данных соединений. Такая же тенденция наблюдается при наличии алкильных радикалов в пиразольном кольце. Соединения, в которых имидазольный цикл находится в виде катиона, не проявляют активности. По-видимому, перевод в соли увеличивает гидрофильность и уменьшает липофильность.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда, проект № 15-13-10023.

## Список литературы

1. С.В. Карпов, А.В. Еремкин, Е.А. Соленова, С.И. Павлова // Синтез и исследование антимикробной активности ряда новых цианосодержащих производных никотиновой кислоты и имидазола // журнал «Здравоохранение Чувашии», 2013.– №4.
2. Министерство здравоохранения РФ // Государственная фармакопея РФ // Москва, 2007.– Ч.1.– С.164.

## МИКРОБИОТИЧЕСКОЕ СООБЩЕСТВО ЖЕЛЧИ ЧЕЛОВЕКА ПРИ ОПИСТОРХОЗЕ

П.Г. Иванова, В.А. Петров

Научный руководитель – к.м.н., научный сотрудник И.В. Салтыкова

Сибирский государственный медицинский университет  
634050, Россия, г. Томск, Московский тракт 2, тел. (3822) 53-34-64

Национальный исследовательский Томский политехнический университет  
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, тел. (38-22) 60-63-33, ipolinchik@yandex.ru

Многие заболевания печени ассоциированы с выявлением определенных микроорганизмов в желчи, что свидетельствует об их роли в формировании и поддержании воспалительного процесса в гепато-билиарном тракте [1]. На территории Обь-Иртышского бассейна серьезной патологией печени и желчевыводящих путей является описторхоз, вызываемой трематодой *Opisthorchis felineus*. Данный гельминт поражает преимущественно печень и желчевыводящие протоки. Гельминты, жизненный цикл которых связан с организмом человека, могут оказывать существенный вклад в качественный и количественный состав микроорганизмов органа мишени. На данный момент опубликованы результаты исследования модификации *O.viverrine* микробиоты желчи и кишечного содержимого хомяков, подтверждающие, что гельминты являются «резервуарами» микроорганизмов [2]. Есть данные, что *O.felineus* несет на своей поверхности сальмонеллы, *Helicobacter pylori* [3]. Можно предполагать, что инвазия *O.felineus* может изменять состав микробиотического сообщества желчевыводящих путей и печени.

Цель данного исследования – изучение микробиома желчи человека при инвазии *O.felineus*.

Для проведения исследования было сформировано 2 группы больных желчекаменной болезнью. Первая группа представлена индивидами с инвазией *O.felineus* (n=30), вторую группу составили 30 пациентов без инвазии. Статус описторхозной инвазии подтверждали микроскопией желчи и проведением ПЦР в реальном времени на выявление ДНК *O.felineus*. Бактериальная ДНК была выделена стандартным

фенол-хлороформным методом с последующей очисткой на колонке. Для исследования микробиоты проводилось высокопроизводительное секвенирование участка V3-V4 гена 16S рРНК. В результате получена совокупность сиквенсов, которую анализировали с использованием биоинформационных подходов.

В ходе проведения секвенирования 16S рРНК было получено 384739 ридов. При оценке альфа-разнообразия на основании индекса Шеннона выявлено, что альфа-разнообразие выше у микробиотического сообщества в группе пациентов с описторхозом. При оценке бета-разнообразия микробиома желчи методом анализа главных координат установлено, что группа инвазированных и группа без инвазии статистически значимо разделяются. Также, были зарегистрированы таксономические различия на видовом и родовом уровне. При инвазии *O.felineus* появляются микроорганизмы, отсутствующие у группы без инвазии: *Paracoccusmarcusii*, *Parabacteroidesdistasonis* и *Rothiadentocariosa*, а также выше представленность операционных таксономических единиц (ОТЕ) родов *Lactobacillus*, *Propionibacterium*, *Klebsiella*, *Cellulosimicrobium*, *Salinibacterium* и ОТЕ видов *Propionibacteriumacnes*, *Acinetobacterrhizosphaerae*, *Sphingomonaswittichii*, *Corynebacteriumkroppenstedtii*, в группе без инвазии выше представленность ОТЕ бактерий рода *Escherichia*.

Исходя из результатов, можно сделать вывод о том, что инвазия *O.felineus* модифицирует микробиотическое сообщество желчи у людей.

## Список литературы

1. *MuhsinKaya, RemziBeştaş, FatmaBacalan, FerhatBacaksız, EsmaGülsunArslan, MehmetAliKaplan. Microbial profile and antibiotic sensitivity pattern in bile cultures from endoscopic retrograde cholangiography patients. // World J Gastroenterol, 2012.– №18.– 3585–3589.*
2. *Plieskatt, J.L., Raksawan, D., Mulvenna, J.P., Krause, L., Sripa, B., Bethony, J.M., Brindley, P.J. Infection with the carcinogenic liver fluke *Opisthorchis viverrini* modifies intestinal and biliary microbiome. // The FASEB Journal, 2013.– №27.– 1–13.*
3. *Ильинских Е.Н. Актуальные вопросы изучения проблемы описторхоза в Сибири. // Бюл. сиб. Медицины, 2002.– №1.– С.63–70.*

## ФУНДАМЕНТАЛЬНЫЕ ОСНОВЫ ФОРМИРОВАНИЯ ВИРИОНОВ КАК ПРЕДПОСЫЛКИ ДЛЯ СОЗДАНИЯ ИММУНОТЕРАПЕВТИЧЕСКИХ ПРЕПАРАТОВ НОВОГО ПОКОЛЕНИЯ

И.Р. Иматдинов, А.В. Зыбкина

Научный руководитель – к.б.н., зав. лабораторией иммунохимии Д.Н. Щербаков

ФБУН ГНЦ ВБ «Вектор»

630559, Россия, Новосибирская область, Новосибирский р-н, п.п. Кольцово, zybkina\_av@vector.nsc.ru

Введение. Несмотря на достижения в области вакцинопрофилактики инфекционных заболеваний, достигнутые за последние 100 лет, эффективные вакцины против ряда вирусных патогенов до сих пор отсутствуют. Среди таких патогенов, вирус Эбола, ВИЧ-1, вирус лихорадки Западного Нила и др. Классические подходы, используемые при создании вакцинных препаратов, для данных возбудителей оказались не эффективны, в то время как угроза, которую несут в себе данные вирусы, указывает на необходимость использования нетрадиционных подходов для конструирования иммунотерапевтических препаратов нового поколения.

Теоретическая часть. Для создания эффективного иммуногена нового поколения необходимо использовать подходы из многих областей науки. В первую очередь молекулярной биологии и иммунологии патогена. Перед тем как приступить к созданию иммуногена, необходимо четко понимать: какие вирусные компоненты входят в состав вириона, иммунный ответ на какие из них обеспечат протективный иммунитет, какие факторы необходимы для проявления вирулентности, насколько важны посттрансляционные модификации структурных компонентов (гликозилирование, фосфорилирование, протеолиз и др.) как для сборки вирусных частиц, так и для правильной презентации антигена. Не менее важными являются детальные данные об иммунитете против возбудителя. Какой тип им-

мунитета позволяет обеспечить защиту: клеточный или гуморальный. Антитела, против каких вирусных белков обеспечивают эффективную защиту. Какова динамика появления антител против различных белков. Вся эта информация позволяет найти наилучший путь создания иммуногена. Кроме знаний в области иммунологии и молекулярной вирусологии, создание вакцины требует знаний в области биотехнологии. В отличие от классических вакцин, большинство иммунотерапевтических препаратов нового поколения при производстве нуждаются в дополнительных этапах наработки и очистки целевого иммуногена. Исходя из приведенных положений, нами были спроектированы генетические конструкции, обеспечивающие формирование вирусоподобных частиц (ВПЧ), способных экспонировать на своей поверхности структурные гликопротеины суперкапсидных вирусов.

Методика эксперимента. Проектирование нуклеотидных последовательностей конструкций проводили в программах: SnapGene (3.0.3), VectorNTI (11.5), BioEdit (7.2.5) и GenomeCompiler (2.2.7). Нуклеотидная последовательность, кодирующая гликопротеин GP вируса Эбола, взята из GenBank (NC\_002549.1).

### Результаты и их обсуждение

В качестве вирусной системы для формирования ВПЧ использовали конструкции, экспрессирующие структурные белки вирус бешенства.

Представители семейства *Rhabdoviridae* широко используются для получения рекомбинантных вакцин, в частности вирус везикулярного стоматита. В качестве модельного вируса для оценки пригодности системы использовали вирус Эбола. Известно, что успешный иммунный ответ на поверхностный гликопротеин (GP) данного вируса приводит к формированию протективного иммунитета. Основываясь на принципах биобезопасности, нуклеотидные последовательности, кодирующие структурные компоненты ВПЧ, были разделены на две плазмиды. Плазмида, формирующая кор ВПЧ, экспрессирует структурные белки вируса бешенства (вакцинный штамм ERA), в то время как вторая плазмида содержит открытую рамку считывания гена GP вируса Эбола (изолят Yambuku-Mayinga) в составе

рекомбинантного вирусного генома. Ко-трансфекция данными плазмидами перевиваемых клеток млекопитающих (CHO, HEK293, COS-7 и др.) обеспечит экспрессию и посттрансляционные модификации белков, с последующей сборкой ВПЧ, несущих на поверхности вирионов гликопротеин вируса Эбола. Кор ВПЧ представлен структурными белками вируса бешенства ( $\Delta G$ ), с упакованным рекомбинантным геномом. Подобные ВПЧ, помимо непосредственной презентации антигена на поверхности вирионов, являются функциональными, т.е. обеспечивают проникновение в клетку и экспрессию с рекомбинантного генома антигенов (в нашем случае гликопротеина GP), но без формирования геном-содержащих ВПЧ второго поколения.

## АНТИМИКРОБНАЯ АКТИВНОСТЬ ФЕНОЛОГЛИКОЗИДОВ

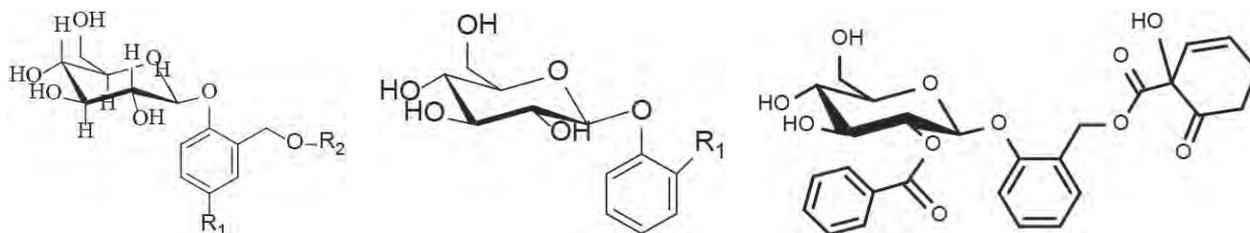
А.М. Кондранова

Научный руководитель – к.х.н, доцент М.Л. Белянин

Национальный исследовательский Томский политехнический университет  
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, a.kondranova@gmail.com

Популярностью пользуется антибиотикотерапия, которая имеет не только положительный эффект, но и проявляет резистентность микроорганизмов к многим ранее изученным

антибиотикам. Поэтому целесообразно искать более эффективные и безопасные антимикробные препараты, обладающие бактериостатическим или бактерицидным действием. Изучение



**Рис. 1.**  $R_1, R_2 = H$  салицин (1);  $R_2 = COPh, R_1 = OH$  салирепозид (2);  $R_1 = H, R_2 = COPh$ , дезоксисалирепозид (3);  $R_1 = OH, R_2 = COPh$  (4-*OH*, 3-*OMe*) ваниллоил-салирипина (4);  $R_1 = OH, R_2 = 4-OH-PhCO$ , 4-гидроксibenзоил-салирепин (5);  $R_1 = COH$  гелицин (6);  $R_1 = CH_3$  крезилглюкозид (7); Тремулацин (8)

**Таблица 1.** Результаты испытуемых фенолгликозидов

Соединения	Микроорганизмы	
	<i>Pseudomonas aeruginosa</i>	<i>Bacillus subtilis</i>
салицин (1)	–(50)*	+(0,5)
салирепозид (2)	+(0,5)	–(0,5)
дезоксисалирепозид (3)	–(0,5)	+(0,5)
ваниллоил-салирипин (4)	–(10)	+(10)
4-гидроксibenзоил-салирепин (5)	–(10)	+(10)
Гелицин (6)	–(0,5)	+(0,5)
крезилглюкозид (7)	+(0,5)	–(0,5)
тремулацин (8)	–(0,5)	–(0,5)

Примечание: \* – концентрация вещества в диске (мкг); + – угнетает рост; – – не влияет на рост; н.д – нет данных.

Таблица 2. Результаты испытуемых фенолгликозидов

Соединения	Микроорганизмы					
	<i>Staphylococcus aureus</i>		<i>E. coli</i>		<i>Bacillus subtilis</i>	
	22* мкг	9 мкг	11 мкг	9 мкг	11 мкг	9 мкг
Метиларбутин (9)	+	–	–	–	–	–
Арбутин (10)	+	–	–	–	–	–
Бензиларбутин (11)	+(20мкг)	–	–	–	–	–
Глюкозид п-гидроксibenзойной кислоты (12)	+	–	–	–	–	–
Салициловая кислота (13)	н.д	–	–	–	–	–
Салицилоилсалицин (14)	–	–	–	–	–	–

Примечание: \* – концентрация вещества в диске (мкг); + – угнетает рост; – – не влияет на рост; н.д – нет данных.

противомикробной активности *in vitro* основана на угнетении роста культуры на примере условно патогенных тестируемых микроорганизмов *Pseudomonas aeruginosa*, *Staphylococcus aureus*, *Bacillus subtilis*, *Echerichia coli*. Исследование проводили методом дисков на плотной питательной среде, по методике, приведенной в ГФ XI [1]. Исследуемые фенолгликозиды были синтезированы или выделены (тремулацин) на кафедре БИОХ, НИ ТПУ [2].

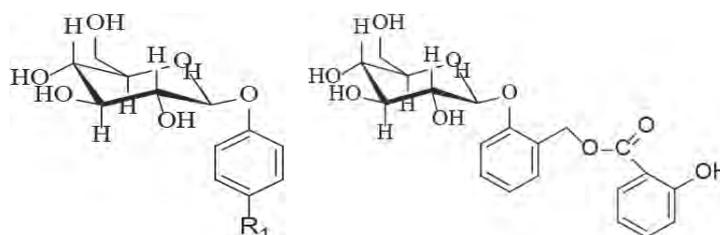


Рис. 2.  $R_1 = CH_3$  метиларбутин (9);  $R_1 = OH$  арбутин (10);  $R_1 = OCOPh$  бензоиларбутин (11);  $R_1 = COOH$  глюкозид п-гидроксibenзойной кислоты (12); салицилоил-салицин (13); салициловая кислота (14)

### Список литературы

1. Государственная фармакопея СССР. Общие методы анализа. Лекарственное растительное сырье. – XI изд. Вып.2. – М.: «Медицина», 1990. – С.210–224.
2. Степанова Е.В. Сложные эфиры фенокис-

лот фенолгликозидов общие методы синтеза и нахождения в коре *Populus tremula* (осины обыкновенной): Автореф. дис. канд.хим. наук. – Томск, 2014. – 3–4с.

## КЛИНИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ БИОЭКВИВАЛЕНТНОСТИ ПРЕПАРАТОВ ИМАТИНИБА

К.А. Леонов

Научный руководитель – д.х.н., профессор А.А. Бакибаев

Национальный исследовательский Томский политехнический университет  
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, leonov\_k90@mail.ru

Иматиниб относится к группе целевых противоопухолевых препаратов, применяемых в химиотерапии при лечении меланомы и миелолейоза. Согласно федеральной программе «ФАРМА-2020», одной из важнейших задач которой является импортозамещение лекарственных средств, иматиниб представляет огромный интерес для фармацевтических производителей. При государственной регистрации дженерика в

РФ обязательным условием является подтверждение его безопасности и эффективности в сравнении с оригинальным препаратом путем клинического исследования биоэквивалентности [1].

Целью настоящего исследования является изучение биоэквивалентности нового воспроизведенного лекарственного препарата (кодовое название – ИМВ) и оригинального лекарствен-

ного препарата Гливек® (Novartis, Швейцария) после однократного перорального приема здоровыми добровольцами.

Исследование проводили открытым рандомизированным методом по перекрестной схеме. В ходе исследования осуществляли динамическое наблюдение за добровольцами (24 мужчины от 18 до 45 лет, отобранных согласно критериям включения и невключения), измерение артериального давления, частоты сердечных сокращений, частоты дыхания. До приема препарата, утром, натощак путем внутривенного катетера отбирали пробу крови для оценки исходного статуса. Через 30 мин. после окончания приема пищи добровольцем осуществлялся пероральный прием 4 капсул (400 мг) одного из препаратов. В дальнейшем отбор проб крови проводили через 30 мин. и 1, 1,5, 2, 3, 4, 6, 8, 10, 12, 24, 48, 72 ч. Второй период исследования проводили через 14 суток по идентичному принципу. Плазму отделяли и хранили в низкотемпературном холодильнике Sanuo при температуре  $-80^{\circ}\text{C}$  до проведения анализа в аналитической лаборатории.

Для определения содержания иматиниба была разработана высокочувствительная биоаналитическая методика его количественного определения в плазме крови человека методом ВЭЖХ с УФ-детектированием на хроматографе Милихром А-02. В качестве пробоподготовки использовали жидкостно-жидкостную экстракцию ацетонитрилом по принципу QuEChERS.

Предел количественного определения составляет 42 нг/мл. Для подтверждения пригодности разработанной методики проводили ее валидацию согласно требованиям руководств по валидации биоаналитических методик FDA (Food and Drug Administration, USA), EMA (European Medicines Agency, England) и Руководству по экспертизе лекарственных средств (Россия). Доказана специфичность, линейность, правильность и прецизионность данной методики [2].

Исходя из данных о концентрациях иматиниба в плазме крови добровольцев, были построены индивидуальные профили изменения концентраций во времени и рассчитаны основные фармакокинетические параметры, на основании которых судили о биоэквивалентности исследуемых препаратов.

Таким образом, проведено клиническое исследование биоэквивалентности препаратов, содержащих иматиниб. По разработанной и валидированной методике количественного определения иматиниба в плазме крови человека методом ВЭЖХ проведен анализ образцов плазмы крови добровольцев после приема тестируемого и референтного препаратов. Рассчитаны основные фармакокинетические параметры, на основании которых сделано заключение о биоэквивалентности нового воспроизведенного лекарственного препарата на основе иматиниба. Данные настоящего исследования войдут в досье на регистрацию нового препарата на территории РФ.

### Список литературы

1. Шохин И.Е., Раменская Г.В., Медведев Ю.В., Ярушок Т.А., Шамаль Л.Л. Определение иматиниба в плазме крови пациентов методом ВЭЖХ с диодно-матричным детектором // Сорбционные и хроматографические процессы, 2013.– Т.13.– Вып.2.– С.220–228.
2. Леонов К.А. Определение иматиниба в плаз-

*ме крови // Интеграция науки, образования и производства – основа реализации Плана нации (Сагиновские чтения №7): труды международной научно-практической конференции: в 5 т., Караганда, 2015.– Караганда: КарГТУ, 2015.– Т.3.– С.305–307.*

## ВЫБОР ОПТИМАЛЬНОГО МЕТОДА ПРОБОПОДГОТОВКИ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ МИКРОБИОТИЧЕСКОГО СОСТАВА МЕТОДОМ ВЫСОКОПРОИЗВОДИТЕЛЬНОГО СЕКВЕНИРОВАНИЯ

М.М. Майрамбекова<sup>1</sup>

Научный руководитель – к.м.н., научный сотрудник И.В. Салтыкова<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Национальный исследовательский Томский политехнический университет  
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30

<sup>2</sup>Сибирский государственный медицинский университет  
Центральная научно-исследовательская лаборатория  
634050, Россия, г. Томск, Московский тракт 2 стр.18, mkg.de@inbox.ru

Использование современных молекулярно-генетических методов идентификации состава сообщества микроорганизмов является актуальным направлением в молекулярной биологии. В настоящее время есть данные о том, что выявляемость различных видов микроорганизмов с использованием технологии высокопроизводительного секвенирования генов 16s рРНК в первую очередь определяется эффективностью выделения ДНК из биологического материала [1]. Однако, в процессе выделения ДНК из таких биологических материалов, как мокрота и фекалии, возникают трудности, так как каждый из этих материалов содержит собственный набор примесей (ингибиторов), негативно влияющих на последующие этапы секвенирования. Недостаток информации об особенностях различных методов пробоподготовки и отсутствие четких утвержденных требований к характеристикам наборов для выделения ДНК затрудняет выбор методики для решения конкретной задачи. В свою очередь, эффективность выделения ДНК существенно зависит от способа пробоподготовки мокроты, обеспечивающей разжижение материала и повышение степени гомогенизации. Поэтому для оптимального выбора методики выделения ДНК для последующего высокопроизводительного секвенирования одним из важных моментов является этап пробоподготовки.

**Цель исследования** – подобрать оптимальный метод выделения ДНК из образцов мокроты больных хронической обструктивной болезнью легких (ХОБЛ) для проведения высокопроизводительного секвенирования генов 16s рРНК.

**Материалы и методы.** В исследовании были включены образцы мокроты больных ХОБЛ. Мокроту собирали от 10 пациентов, после чего был приготовлен микс из десяти образцов мокроты, который использовали для дальнейшего анализа. Приготовленный микс

образцов мокроты хранили при  $-80^{\circ}\text{C}$ . Исследовали 4 метода пробоподготовки с дальнейшим выделением ДНК. Первый метод включал обработку мокроты N-ацетил-L-цистеином в фосфатно-солевом буфере в концентрации 1% и 2,5%. N-ацетил-L-цистеин является разжижающим агентом за счет ослабления дисульфидных связей в белках. Второй метод пробоподготовки заключался в обработке мокроты реагентом Sputasol (Oxoid) (0,1 М раствор дитиотреитола), который используется для разжижения мокроты. Также исследовали комбинацию Sputasol (Oxoid) с ферментами: мутанолизин, лизоцим и лизостафин в равных концентрациях. Известно, что данные ферменты обеспечивают мягкий лизис клеток. Четвертый способ пробоподготовки мокроты включал обработку 1% DDT (дихлордифенилтрихлорметилэтан), растворенным в 0,9% NaCl. DDT является восстанавливающим агентом, разрушающим муцины, и используется для разжижения и гомогенизации мокроты [2].

Процедура выделения ДНК включала следующие этапы: гомогенизация и лизис образцов, осаждение ДНК двумя объемами 96% этанола с добавлением ацетата натрия с последующей двухкратной отмывкой осадка 80% этанолом.

Метагеномный анализ в формате оценки разнообразия последовательностей гена 16s рРНК в суммарном образце ДНК был осуществлен с помощью секвенатора нового поколения Miseq Illumina. Биоинформатическую обработку проводили с использованием Qiimepipeline версия 1.7.1.

**Результаты исследований.** В результате проведенного исследования с использованием высокопроизводительного секвенирования генов 16s рРНК успешно отсекужены были только образцы, выделенные с использованием метода пробоподготовки с реагентом Sputasol

(Oxoid). Можно утверждать, что Sputasol (Oxoid), содержащий дитиотреитол является наиболее эффективным агентом для разжижения мокроты. Дитиотреитол более эффективно снижает вязкость мокроты, чем другие реагенты. С помощью выбранного метода с использованием Sputasol (Oxoid) в анализируемом образце мокроты был определен микробиотический состав и установлено, что преобладающими в микробиоте проанализированных образцов являются

представители родов *Streptococcus* (41,29%) и *Haemophilus* (15,91%).

Вывод: для определения микробиотического состава мокроты с использованием технологии секвенирования нового поколения оптимальным методом пробоподготовки мокроты для последующего выделения ДНК является разжижение биоматериала с использованием Sputasol (Oxoid).

### Список литературы

1. Kairabi S.H. *Profiling of Bacterial Communities in Chronic Obstructive Pulmonary Disease. Doctoral thesis. University of Leicester. Leicester, 2014.– P.270.*
2. Tsoumakidou M., Tzanakis N., Siafakas N.M. // *Respiratory Medicine, 2003.– Vol.97.– №8.– P.863–871.*

## ЖИЗНЕСПОСОБНОСТЬ МИКРООРГАНИЗМОВ РОДА *Pseudomonas sp.* НА МИНЕРАЛЬНОЙ ПИТАТЕЛЬНОЙ СРЕДЕ С БУТАНОЛОМ/ТРЕТБУТАНОЛОМ В КАЧЕСТВЕ ИСТОЧНИКА УГЛЕРОДА

Е.Ю. Макаренко

Научный руководитель – к.х.н., доцент А.П. Асташкина

Национальный исследовательский Томский политехнический университет  
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, evgenia\_eka\_18@mail.ru

В настоящее время во всем мире наблюдается интерес к синтезу ценных органических соединений с помощью микроорганизмов [1]. При проведении синтеза необходимо подбирать оптимальные условия, учитывая особенности продуцента. Особое внимание стоит уделить выбору источника углеродного питания, играющего важную роль в ходе получения целевого продукта [2].

При выборе микроорганизмов наибольший интерес представляют простые бактерии, такие как микроорганизмы рода *Pseudomonas sp.* Разнообразие биосинтетических и катаболических реакций, высокая скорость роста на простых по составу средах, широкие возможности для генноинженерного манипулирования, позволяют рассматривать их как перспективный объект для работ в области биотехнологии [3].

Таким образом, целью нашей работы было исследовать жизнеспособность бактерий рода *Pseudomonas sp.* на минеральной питательной среде с бутанолом и третбутанолом.

Исследование проводилось в колбах, объемом 50 см<sup>3</sup> на жидкой минеральной питатель-

ной среде Адкинса, с добавлением бутанола и третбутанола (10% от общего объема) в качестве источника углерода. Культивирование проводилось при постоянном перемешивании 80–100 об/мин., при температуре 37 °С, в течение 48 часов. Микробиологический анализ на определение численности микроорганизмов проводили с использованием метода предельных разведений (Мак-Креди) через 8, 12, 24, 36, 48 часов.

По полученным данным были построены кривые роста, рассчитаны удельная скорость роста и время генерации для культуры. Так, при использовании в качестве источника углерода бутанола/третбутанола стационарная фаза роста у бактерий наблюдается через 48 часов. Однако, наименьший индукционный период (8 ч.) и наибольший экспоненциальный период (28 ч.) наблюдается при использовании третбутанола. Это говорит о том, что при использовании третбутанола синтез ферментов наступает через 8 часов, а с бутанолом только через 12 ч. Установили, что удельная скорость роста культуры на питательной среде с третбутанолом составила 0,16 ч<sup>-1</sup>, время генерации 4,3 ч, с бутанолом –

0,15 ч<sup>-1</sup> и 5 ч.

Таким образом, была исследована жизнеспособность углеводородокисляющих бактерий *Pseudomonas sp.* на минеральной питательной среде с использованием бутанола/третбутанола. Установлено специфическое влияние разных

субстратов на жизнеспособность культуры. Подобраны оптимальные условия для проведения микробиологического синтеза бактериями на минеральной среде с бутанолом/третбутанолом: 48 часов при постоянном перемешивании 80–100 об/мин, при температуре 37 °С.

### Список литературы

1. Ковалева Т.А., Сливкин А.И., Беленова А.С., Суслина С.Н. Биотехнология (Часть 1). Микробная биотехнология. Химическая энзимология. / Учебное пособие.– Изд-во Полиграфический центр Воронежского государственного университета, 2011.– 89с.
2. Нетрусов А.И., Котова И.Б. Микробиология. 3-е изд.– М.: Наука, 2009.– 352с.
3. Смирнов В.В., Киприанова Е.А. Бактерии рода *Pseudomonas*.– Киев: Наукова думка, 1990.– 273с.

## ПОЛУЧЕНИЕ КАЛЛУСНОЙ КУЛЬТУРЫ *Delphinium Elatum*, ПРОДУЦЕНТА ФАРМАКОЛОГИЧЕСКИ ЦЕННЫХ АЛКАЛОИДОВ

А.А. Манькова

Научный руководитель – к.х.н., доцент А.П. Асташкина

Национальный исследовательский Томский политехнический университет  
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, alena.mankova@list.ru

Роль лекарственных растений, как источников веществ медицинского назначения постоянно возрастает. Более 25% всех препаратов, в настоящее время, содержат соединения растительного происхождения. Однако использование в медицинской промышленности природных источников лекарственного сырья приводит к сокращению их ареала в результате неограниченного сбора или воздействия антропогенных факторов. Поэтому альтернативным источником вторичных метаболитов является культура клеток и тканей лекарственных растений, используемая в фармацевтической промышленности. Технология *in vitro* позволяет регулировать рост растительных клеток и накопление ими биологически активных веществ (БАВ), оптимизируя питательную среду путем добавления в нее гормонов, элиситоров и предшественников синтеза.

К перспективным растениям для введения в культуру *in vitro* относится живокость высокая – *Delphinium elatum* (семейство Лютиковые (*Ranunculaceae*)), которая продуцирует ценные дитерпеновые алкалоиды, флавоноиды, гликозиды и др. [1]. Показано их обезболивающее, противовоспалительное, отхаркивающее действие [2]. Введение *Delphinium elatum* в асептическую культуру *in vitro* открывает перспективу кругло-

годового получения растительного материала в качестве возможного источника дитерпеновых алкалоидов. Наиболее значимым алкалоидом является элатин, содержание которого составляет примерно треть от общего количества других алкалоидов растения, таких как дельсин, дельфелатин, дельфелин, кондельфин, метилликаконитин.

Нашей задачей являлось получение каллусной культуры Живокости высокой и оценка факторов влияющих на жизнеспособность и продуктивность культуры.

Традиционно для культивирования растительных клеток и тканей *in vitro* используют питательную среду Мурасиге и Скуга (МС) [3]. Кроме того, известно, что основными факторами, влияющими на процесс каллусообразования, являются концентрации углеводов, микроэлементов, фитогормонов в питательной среде [4].

Семена растения были собраны в 40 км от г. Томска на берегу пойменного озера между селом Вершинино и Ярское. Семена живокости стерилизовали в растворе спирта: перекиси (10 : 1) 5 минут и под ультрафиолетом 10 минут. После этого семена переносили в культуральные сосуды с безгормональной агаризирован-

ной средой МС [5], для проверки всхожести и с гормонами 2, 4 Д (2,4-дихлорфеноксиуксусная кислота) и 6-БАП (6-бензиламинопуриин) для получения каллуса.

Таким образом, из растения *Delphinium Elatum* был получен каллус, с низкой выживаемостью. Установлено, что после первого пассажа в течение недели происходит потемнение ткани и рост прекращается. Возможно, это связано с выделе-

нием токсичных соединений в среду и временем года. Известно, что получение культуры *in vitro* алкалоидоносных растений затруднено в зимний период.

В дальнейшем планируется провести стратификацию семян и провести культивирование каллуса на селективных средах с добавлением антиоксидантов и оптимизировать процесс культивирования.

### Список литературы

1. Агапова Н.Д. Семейство лютиковые (*Ranunculaceae*) // Жизнь растений. В 6 т. – Т.5. – Ч.1. – Цветковые растения / Под ред. А. Л. Тахтаджяна. – М.: Просвещение, 1980. – С.210–216.
2. Губанов И.А. и др. *Delphinium elatum* L. — Живокость высокая // Иллюстрированный определитель растений Средней России. В 3 т. – М.: Т-во науч. изд. КМК, Ин-т технолог. иссл., 2003. – Т.2. Покрытосеменные (двудольные: раздельнолепестные). – С.209.
3. Виестур У.Э., Шмите И.А., Жилевич А.В. Биотехнология. Биологические агенты, технология, аппаратура // изд. Зинатне, Рига, 1987. – С.263.
4. Цыренов В.Ж. Основы биотехнологии: Культивирование изолированных клеток и тканей растений: Учебно-методическое пособие. – Улан-Удэ: ВСГТУ, 2003.
5. Murashige T. Revised Medium for Rapid Growth and Bioassay with Tobacco Tissue Culture / T. Murashige, F.A. Skoog // *Physiol. Plant*, 1962. – Vol.15. – №13. – P.473–497.

## БИОЛОГИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ КУЛЬТУРАЛЬНОЙ ЖИДКОСТИ ПРИ ВЫРАЩИВАНИИ БАКТЕРИИ *Pseudomonas aeruginosa*

Е.С. Пальчевская

Научный руководитель – к.м.н., доцент М.В. Чубик

Национальный исследовательский Томский политехнический университет  
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, [palchevskaya.kat@mail.ru](mailto:palchevskaya.kat@mail.ru)

Применение биологических методов защиты растений от фитопатогенных грибов и бактерий позволит реализовать почвенно-климатический потенциал агроландшафта, а также биологический потенциал сельскохозяйственных растений. Среди преимуществ биопрепаратов отмечают высокую длительность действия, они не накапливаются в растениях и не вызывают привыкания у насекомых [1].

Перспективными естественными антагонистами фитопатогенных грибов и бактерий являются бактерии рода *Pseudomonas*, синтезирующие антибиотики ароматической природы, подавляющие развитие фитопатогенов. В состав синтезируемых соединений входят феназины, проявляющие высокую активность в отношении грамотрицательных и грамположительных бактерий, а также грибов [2–3].

Цель работы: изучить биологическое дей-

ствие культуральной жидкости при выращивании бактерии *Pseudomonas aeruginosa*, штамм 67.

Получение биомассы микроорганизмов осуществляли путём периодического культивирования бактерии на среде Кинг Б с добавлением минеральных солей при температуре 37°C, с аэрацией, в течение 5 суток. Экстракцию феназинов проводили этилацетатом из подкисленной до pH 1–2 культуральной жидкости. Определение антимикробного действия культуральной жидкости после культивирования *P. aeruginosa*, штамм 67 и полученных феназинов по отношению к ряду тест-организмов проводилось методом последовательных кратных разведений с последующим высевом на плотную питательную среду.

В результате работы было установлено, что культуральная жидкость бактерии *P. aeruginosa*,

штамм 67 после культивирования на среде Кинг Б, содержала следующие соединения феназинового ряда: феназин-1-карбоновая кислота (основное соединение), 2-гидроксифеназин, 2-гидроксифеназин-1-карбоновая кислота, пиоцианин. Разделение и очистку феназиновых соединений осуществляли методами тонкослойной и колоночной хроматографии.

Установление структур полученных соединений проводили при помощи УФ-спектрофотометрии, ЯМР спектроскопии и измерением температур плавления.

Изучили биологическое действие культуральной жидкости бактерии *P. aeruginosa*, штамм 67 и феназинов на ряд тест-организмов: *E. coli*, *S. aureus*, *B. subtilis*, *C. albicans*, *Saccharomyces sp.*

Выявлены бактерицидная и бактериостатическая феназин-1-карбоновой кислоты по отношению к тест-организмам, результаты представлены в Таблице 1.

Установлено, что культуральная жидкость *P. aeruginosa*, штамм 67 полученная после выращивания на среде Кинг Б, проявляет антибиотическую активность по отношению ко всем тест-культурам. Доказано, что бактерицидное действие культуральной жидкости обусловлено присутствием в ней антибиотиков феназинового ряда, а также наличием других биологически активных соединений. Это проявляется отсутствием бактерицидного эффекта культуральной жидкости после экстракции из неё феназинов, а также в меньшей антибиотической активности чистых антибиотиков феназинового ряда

**Таблица 1.** Определение минимальной подавляющей концентрации феназин-1-карбоновой кислоты

Тест-организм	Концентрация феназин-1-карбоновой кислоты, мг/л							
	256	128	64	32	16	8	4	2
	Рост тест-организма							
<i>C. albicans</i>	–	–	–	–	+	+	+	+
<i>B. subtilis</i>	–	–	–	+	+	+	+	+
<i>S. aureus</i>	–	–	–	–	–	+	+	+
<i>Saccharomyces sp.</i>	–	–	–	–	–	+	+	+
<i>E. coli</i>	–	–	–	–	+	+	+	+

Примечание: «+» – присутствует рост, «–» – отсутствует рост.

### Список литературы

1. Pathma J., Rahul G.R., Kennedy R. Kamaraj, Subashri R., Sakthivel N. // *J. Biol. Control.*, 2011.– №25.– P.165–181.
2. Моргунов В.В., Коць С.Я., Кириченко Е.В. // *Физиология и биохимия культ. растений*, 2009.– №41.– С.187–207.
3. Hol W.H., Bezemer T.M., Biere A. // *Front. Plant. Sci.*, 2013.– №4.– P.81–90.

## МИКРОВОЛНОВОЙ СИНТЕЗ СОПОЛИМЕРОВ МОЛОЧНОЙ КИСЛОТЫ И $\epsilon$ -КАПРОЛАКТАМА

В.А. Попова, Р. Гуляев, Д.К. Джампеисов  
Научный руководитель – к.х.н., доцент Г.Я. Губа

Национальный исследовательский Томский политехнический университет  
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, Valentina\_popova.93@mail.ru

Биоразлагаемые полимеры на основе полимолочной кислоты (ПМК) широко используются в медицинских целях, в частности для контролируемой доставки лекарств, тканевой инженерии и т.д. [1].

Сополимеризация мономеров является одним из методов синтеза полимеров с заданными свойствами и улучшенными физико-химическими характеристиками. Сополимеры  $\epsilon$ -капролак-

тама и олигомеров молочной кислоты (ОМК) имеют большую скорость деградации, хорошую проницаемость при доставке лекарств. Недостатком является длительное время синтеза вышеуказанных сополимеров [2].

Микроволновой синтез (МВО) стремительно развивается в настоящее время и является одной из основных тем в «зеленой химии», поскольку позволяет исключить использование

**Таблица 1.** Условия синтеза сополимеров ОМК и КПЛ (ПМК-КПЛ)

№ синтеза	Условия синтеза ОМК, Вт/мин.	Соотношение ОМК : КПЛ, масс. %	Условия реакции Вт/мин.	М.в., Да
1	*280/25	70 : 30	130/20	750
2	*280/25	70 : 30	280/20	900
3	**360/25	70 : 30	200/30	1100
4	*360/25	80 : 20	360/15	11000
5	*360/25	80 : 20	360/20	15000
[2]	170 °С/420 мин.	80 : 20	170 °С/180	–

Примечание: \* – катализатор/сокатализатор – 0,3 % масс. октоата олова/0,3 % масс бензилового спирта; \*\* – кат./сокатализатор – 0,03 % масс. октоата олова/0,03 % масс бензилового спирта.

**Таблица 2.** Химические сдвиги протонов (выделено) в спектрах <sup>1</sup>H ЯМР ПМК-КПЛ (растворитель CDCl<sub>3</sub>) сополимеров ПМК-КПЛ

	Группы	Химические сдвиги, млн.д			
		ОМК	КПЛ	ПМК	ПМК-КПЛ
I	–(CH <sub>3</sub> )CHCOO–	5,2	–	5,2	5,1
II	–CH <sub>3</sub>	1,4–1,6	–	1,4–1,6	1,3–1,6
III	–(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> –	–	1,3–1,6	–	1,3–1,6
IV	–CH <sub>2</sub> CONH–	–	3,1	–	3,2
V	–CONHCH <sub>2</sub> –	–	2,3	–	2,3–2,4
VI	–CH <sub>2</sub> COO–	–	–	–	4,3
VII	–(CH <sub>3</sub> )CHCOOH	4,4	–	мало интенсивн.	–

растворителей. При использовании МВО в органическом синтезе наблюдается многократное сокращение времени протекания химических реакций и увеличение молекулярного веса [3].

Цель настоящей работы – синтез сополимеров молочной кислоты (МК) и ε-капролактама (КПЛ).

Синтез проводили в два этапа: вначале получали олигомер МК (м.в. 700 Да), а затем нагревали с КПЛ.

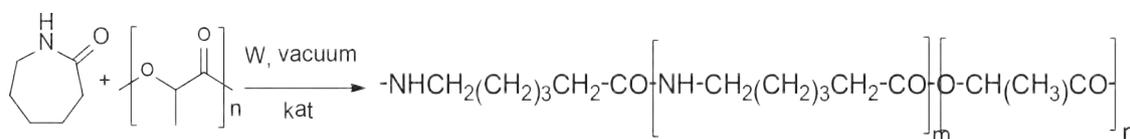
Реакцию проводили в микроволновом мультимодовом реакторе под вакуумом при барботи-

рованием азотом. тодами ИК- и <sup>1</sup>H ЯМР-спектроскопии. Молекулярный вес определяли вискозиметрически.

В ИК-спектрах ПМК-КПЛ наблюдаются полосы поглощения валентных колебаний ν (C=O), характерные как для КПЛ (1646 см<sup>-1</sup>), так и для ПМК (1752 см<sup>-1</sup>) звеньев.

В таблице 2 представлены результаты исследований ПМК-КПЛ методом <sup>1</sup>H ЯМР спектроскопии.

На основании данных ИК- и ЯМР-исследований предложена схема взаимодействия ОМК с КПЛ:



**Рис. 1.**

рованием азотом.

Из данных, представленных в таблице 1 следует, что КПЛ взаимодействует с ОМК с заметной скоростью при мощности МВО 360 Вт.

Синтезированные образцы исследовали ме-

Результаты исследования показали, что проведение синтеза в условиях МВО позволяет сократить время проведения реакции в 6–10 раз по сравнению с обычным нагревом (табл. 1).

## Список литературы

1. Luc Averous. *Synthesis. Handbook of Biopolymers and Biodegradable Plastics*, 2013.– P.171–187.
2. Pivsa-Art S., Phansroy N. and at. *Energy Procedia*, 2014.– 56.– P.648–658.
3. M. Komorowska-Durka, G. Dimitrakis, and at. *Chemical Engineering Journal*, 2015.– 264.– P.633–644.

## ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ ИНИЦИАТОРА И МОЩНОСТИ ОБЛУЧЕНИЯ НА МИКРОВОЛНОВЫЙ СИНТЕЗ ПОЛИМОЛОЧНОЙ КИСЛОТЫ

В.А. Попова, Д.К. Джампеисов  
 Научный руководитель – к.х.н., доцент Г.Я. Губа

Национальный исследовательский Томский политехнический университет  
 634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, Valentina\_popova.93@mail.ru

Применение биоразлагаемых полимеров, в настоящее время, актуально в медицине (шовный материал, носители лекарственных препаратов с их контролируемым высвобождением и т.д.) [1].

Наиболее существенную долю на рынке биоразлагаемых полимеров сегодня занимает полимолочная кислота (ПМК).

В промышленности в качестве катализатора при производстве ПМК в основном применяют октоат олова. Тип катализатора/инициатора влияет на экономические показатели производства полимера, тип и строение, стереонаправленность [2].

Процесс синтеза ПМК в обычных термических условиях является длительным процессом и требует повышенных температур [2].

При микроволновом облучении (МВО) в органическом синтезе наблюдается многократное сокращение времени протекания химических реакций и увеличение молекулярного веса [3].

Цель настоящей работы – изучение влияния природы инициатора и мощности МВО на полимеризацию молочной кислоты (МК).

Полимеризацию проводили в два этапа, как показано на схеме ниже.

Вначале удаляли воду и получали олигомер.

Затем проводили полимеризацию олигомера в присутствии катализатора/инициатора (1:1) в количестве 0,03% от массы, в микроволновом реакторе под вакуумом при барботировании азотом.

Нами установлено, что при использовании бензилового спирта в качестве инициатора достигается наибольший молекулярный вес олигомера ПМК.

Синтезированные образцы исследовали методом ИК-спектроскопии и <sup>1</sup>H ЯМР-спектроскопии.

На основании полученных данных <sup>1</sup>H ЯМР-спектроскопии определена степень превращения МК в ПМК.

Из данных, представленных в таблице 2 следует, что наибольший молекулярный вес получается при мощности облучения 280 Вт и ведении процесса более 25 мин.

При увеличении мощности облучения до 360 Вт и повышении времени реакции молекулярный вес полимера уменьшается.

На основании полученных данных можно сделать вывод, что оптимальная мощность облучения при проведении реакции составляет 280 Вт, а в качестве инициатора целесообразно использовать бензиловый спирт.

**Таблица 1.** Влияние инициаторов на свойства полимолочной кислоты

№ п/п	Катализатор/инициатор	МК/К/И	W, Вт	Время	M, [Da]
1	октоат Sn/изопропиловый спирт	10000:3:3	200	10	1449
2	октоат Sn/трет-бутиловый спирт	10000:3:3	200	10	1556
3	октоат Sn/изоамиловый спирт	10000:3:3	200	10	601
4	октоат Sn/изобутиловый спирт	10000:3:3	200	10	661
5	октоат Sn/бензиловый спирт	10000:3:3	200	10	2228

Примечание: МК – молочная кислота; МК/К/И – соотношение МК: катализатора: инициатора в массовых частях.

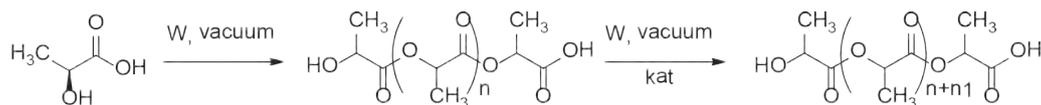


Рис. 1.

Таблица 2. Влияние мощности микроволнового облучения на свойства полимолочной кислоты (МК/К/И=1000:3:3)

№ п/п	W, Вт	°С	t, мин.	Степень превращения	Mw, Da	Тпл
1	130	200	30	0,85	3500	–
2	130	200	40	0,87	4000	–
3	280	215	25	0,89	19900	139,5
4	280	215	27	0,94	22800	139,5
5	360	215	12	0,94	19500	136,6
6	360	215	17	0,93	10300	–

Результаты исследования показали, что проведение синтеза в микроволновых условиях позволило сократить время проведения реакции в

20 и более раз по сравнению с литературными данными [2].

### Список литературы

1. Фомин В.А. // Пластические массы, 2012.– №3.– С.56–64.
2. Bakibaev A.A., Guba G.Ya. and at. // Procedia Chemistry, 2015.– №15.– P.97–102.
3. Frediani M., Giachi G., Rosi L., Frediani P. // Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2014.– №29.– P.55–65.

## ИЗУЧЕНИЕ ПРОИЗВОДНЫХ ФЕНАЗИНА, ПОЛУЧЕННЫХ ОТ СИНЕГНОЙНОЙ ПАЛОЧКИ

Т.А. Рабина

Научный руководитель – к.м.н., доцент М.В. Чубик

Национальный исследовательский Томский политехнический университет  
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, tajanka-rabina@mail.ru

Актуальной задачей биотехнологии является получение биопестицидных препаратов на основе живых культур микроорганизмов, способных синтезировать различные антимикробные соединения и заселять ризосферу и филлосферу растений, что является несомненным преимуществом данного вида средств защиты сельскохозяйственных культур.

Наилучшими в этом отношении считаются биопестицидные препараты на основе бактерий рода *Pseudomonas* (*Pseudomonas aeruginosa*, синегнойная палочка), которые способны синтезировать различные антимикробные вещества, часть из которых – соединения феназинового ряда такие как: феназин-1-карбоновая кислота, 2-гидроксифеназин-1-карбоновая кислота и 2-гидроксифеназин [1]. Производные феназина

являются отличными фунгицидами из-за их эффективного действия против различных фитопатогенов, экологичности и низкой токсичности для человека и животных [2].

Цель: изучение продукции феназиновых антибиотиков синегнойной палочкой при использовании различных источников углерода.

В работе использовали непатогенный штамм *Pseudomonas aeruginosa*. Штамм хранился на скошенном питательном ГРМ-агаре при 36 °С.

В ходе исследований установили, что у бактерий рода *Pseudomonas* широко распространена и имеет широкое диагностическое значение способность к ассимиляции этанола [3]. Бактерии синегнойной палочки способны использовать этиловый спирт в качестве единственного источника углеродного питания в условиях глу-

бинного культивирования, накапливая при этом биомассу полноценную по аминокислотному и витаминному составу.

В исследовании для культивирования микроорганизмов была использована питательная среда Кинг В, во время приготовления которой добавляли различные источники углерода: сахара, алканы, аминокислоты, спирты и их изомеры в количестве 1 ммоль.

Получение биомассы микроорганизмов осуществляли путём периодического культивирования *P. aeruginosa* без аэрации в темноте в стерильных колбах Эрленмейера при температуре 36 °С.

Извлечение феназиновых соединений экстракцией проводили на 5-ые сутки культивирования по методике М.Е. Levitch и E.R. Stadtman [4]. На первом этапе биомассу клеток отделяли фильтрованием. Затем фильтрат, содержащий феназины, подкисляли 2н соляной кислотой до pH 1–2 и к нему добавляли равный объем этилацетата. Полученные экстракты обезвоживали с помощью сернокислого натрия.

Разделение антибиотиков феназиновой природы осуществляли методом тонкослойной

хроматографии. В качестве системы растворителей были использованы гексан:этилацетат (3:2) и бензол:уксусная кислота (95:5). Элюаты анализировали на наличие феназинов при помощи УФ-спектрофотометрии, сканируя в диапазоне волн 200–600 нм и рассчитали количества полученных веществ, используя закон Бера-Бугера-Ламберта. В результате выделили феназин-1-карбоновую кислоту, 2-оксифеназин-1-карбоновую кислоту и 2-оксифеназин.

При использовании спиртов как источника углерода, наибольшая концентрация феназин-1-карбоновой кислоты в экстрактах наблюдалась в средах Кинг В с добавлением этилового спирта (988,3 мкг). А также следует отметить, что наилучшими источниками углерода были декан (604,4 мкг), глицерин (4833 мкг), аланин (891,25 мкг) и кукурузный экстракт (205 мкг).

Таким образом, в ходе работы установлено, что синегнойная палочка синтезирует антибиотики феназинового ряда при добавлении к обычной питательной среде дополнительных источников углерода. Стимуляторами синтеза феназинов являются глицерин, аланин, декан, этанол.

### Список литературы

1. Cook R.J. // *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 1995.– №92.– 4197.
2. Zhan Q.Y., Zhu X.L., Huang H. // *Asian J. Chem.*, 2015.– №9.– 3355–3360.
3. Смирнов В.В., Куприанова Е.А. *Бактерии* рода *Pseudomonas*.– Киев: Наук. Думка, 1990.– 261с.
4. Levitch M.E., Stadtman E.R. // *Arch. Biochem. Biophys.*, 1964.– №106.– 194.

## ЗОЛЬ-ГЕЛЬ СИНТЕЗ ГЛУТАТИОН-ЧУВСТВИТЕЛЬНЫХ БИОРАЗЛАГАЕМЫХ МИКРОКАПСУЛ ДЛЯ АДРЕСНОЙ ДОСТАВКИ ЛЕКАРСТВ В КЛЕТКИ-МИШЕНИ

А.С. Тимин, Г.Б. Сухоруков, Д.А. Горин

RASA центр в Томске, Томский политехнический университет  
Россия, г. Томск, пр. Ленина 30

Ивановский государственный химико-технологический университет  
153000, Россия, г. Иваново, пр. Шереметевский 7

Саратовский национальный исследовательский университет имени Н.Г. Чернышевского  
Россия, г. Саратов, ул. Астраханская 83, a\_timin@mail.ru

Важнейшей областью современной химии и материалловедения является дизайн и синтез новых гибридных материалов для различных практических нужд. Современная наука «видит» будущее в создании «умных» материалов, чувствительных по отношению к ряду воздействий

и их использованию в различных областях науки и техники [1, 2]. В частности, такие материалы нашли широкое применение в адресной доставке лекарственных средств к раковым клеткам. Однако разработка методов получения более эффективных гибридных материалов для доставки

лекарства к клетке-мишени и его высвобождения в клеточное пространство остается до сих пор актуальным [3].

Цель настоящей работы состояла в разработке эффективной методики синтеза полиэлектролитных микрокапсул, покрытых силикатной оболочкой, структура которых была бы чувствительна по отношению к глутатиону, содержащегося в больших концентрациях в раковых клетках, исследовании морфологических и структурно-поверхностных особенностей гибридных микрокапсул, инкапсулировании противоракового препарата – доксорубицина и

изучении его высвобождение в клеточное пространство раковых клеток. Главным выводом работы, составляющим решение указанной выше проблемы, являлось установление закономерности количественного влияния кремнийсодержащего прекурсора на структуру и процесс формирования микрокапсул, их чувствительность по отношению к глутатиону и степень икапсулирования доксорубицина внутрь гибридных микрокапсул.

Работа выполнена при поддержке Российского Фонда Фундаментальных исследований (мол\_a, № 16-33-00966)

### Список литературы

1. Zhang Y., Chan H.F., Leong, K.W. // *Adv. Drug Delivery Rev.*, 2013.– Vol.65.– P.104–120.
2. Yang P., Gai S., Lin J. // *Chem. Soc. Rev.*, 2012.– 41.– 3679–3698.
3. Mai W.X., Meng H. // *Integr. Biol.*, 2013.– Vol.5.– P.19–28.

## ВЛИЯНИЕ ХИМИЧЕСКОЙ МОДИФИКАЦИИ ПИОЦИАНИНА НА ЕГО АНТИМИКРОБНУЮ АКТИВНОСТЬ

К.А. Худеева

Научный руководитель – к.м.н., доцент М.В. Чубик

Национальный исследовательский Томский политехнический университет  
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, hudeeva@mail.ru

Пиоцианин – соединение феназиновой природы, выделяемое бактерией *Pseudomonas aeruginosa* в процессе естественной жизнедеятельности. Является антибактериальным красителем. Благодаря своим редуцирующим свойствам пиоцианин генерирует оксидативный стресс у бактерий и клеток млекопитающих, что делает его перспективной антибиотической и противоопухолевой субстанцией [1]. Однако на воздухе, под влиянием кислорода, равно как и при действии других окислителей, пиоцианин переходит в желтую, кристаллизующуюся пиоксантозу и теряет свои антибактериальные свойства [2]. Поэтому необходима его химическая модификация, которая кроме сохранения агрегатных свойств пигмента не повлияет на его антимикробную активность.

Поэтому целью данного исследования стало определение влияния химической модификации пигмента пиоцианина, полученного от бактерии *Pseudomonas aeruginosa*, на его антимикробную активность.

Для получения пиоцианина с целью его последующей модификации проводилось микробиологическое культивирование *Pseudomonas*

*aeruginosa*. В качестве питательной среды использовалась среда известного состава (Глицерин +  $K_2HPO_4$  +  $MgSO_4 \times 7H_2O$  +  $FeSO_4$  + аланин + лейцин), выход пигмента при культивировании на которой по предшествующим исследованиям был наибольшим [3].

В процессе выделения пиоцианина экстракция является одними из важнейших этапов. Пиоцианин является экзопродуктом, т.е. выделяется непосредственно в культуральную жидкость. Правильно подобранный растворитель и вспомогательные вещества, время и условия экстракции во многом определяют качество и количество конечного продукта.

Методика экстракции встречается в зарубежной литературе [4]. Данная методика была доработана, в частности в качестве растворителя нами использовался хлористый метилен.

Для химической модификации, мы предлагаем использовать синтез Вильямсона [5]. Синтез Вильямсона (синтез простых эфиров) используется для производства симметричных и асимметричных эфиров. Синтез Вильямсона представляет собой частный случай нуклеофильного замещения (SN), в котором алколят

используется в качестве нуклеофильного агента. Механизм реакции может проходить как по механизму SN1, так и по механизму SN2.

Антибиотик должен быть активен, для этого существует ряд методов определения чувствительности. Для определения активности пиоцианина и полученных модификантов использовалось определение антибиотической активности по методу серийных разведений.

Методы серийных разведений основаны на прямом определении основного количественного показателя, характеризующего микробиологическую активность антибиотического препарата (АПБ) – величины его минимальной подавляющей концентрации (МПК). Метод разведения основан на использовании двойных последовательных разведений концентраций

антибиотика от максимальной к минимальной. Антибиотик в различных концентрациях вносят в жидкую питательную среду или в агар. Затем бактериальную суспензию определенной плотности, соответствующую стандарту мутности 0,5 по McFarland, помещают в бульон с антибиотиком или на поверхность агара в чашке. После инкубации в течение ночи при температуре 35–37 °С проводят учет полученных результатов [6].

Таким образом, мы предполагаем, что химическая модификация пиоцианина приведет к структурной стабильности его молекулы, а так же не повлияет на его антимикробную активность, что будет проверено на культурах грамположительных, грамотрицательных и спорообразующих бактерий.

### Список литературы

1. Ehrismann O. // *Zeitschrift für Hygiene und Infektionskrankheiten*, 1934.– №116.– P.209–224.
2. Leitermann F., *Biotechnologische Herstellung mikrobieller Rhamnolipide.*– Karlsruhe: Universitätsverlag Karlsruhe, 2008.– P.156.
3. Худеева К.А. *Дисс. Влияние состава питательной среды на стимуляцию продукции пиоцианина. бакалавр биотехнологии.*– Томск: Томский Политехнический Университет, 2015.– 88с.
4. Rabaey K. Boon N. Hofte M. Yverstraete W. // *Sci. Technol.*, 2005.– Vol.39.– №9.– P.3401–3408.
5. Laue T., *Namen- und Schlagwort-Reaktionen der Organischen Chemie.*– Stuttgart-Leipzig-Wiesbaden: Teubner, 1998.– P.365.
6. *Государственная фармакопея Российской Федерации XII издание, часть 1. Издательство «Научный центр экспертизы средств медицинского применения», 2008.– С.704.*

## ВЛИЯНИЕ УФ И МВ – ОБЛУЧЕНИЯ НА МИКРОБИОЛОГИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ КСАНТАНА

Л.И. Худякова

Научный руководитель – к.х.н., доцент А.П. Асташкина

Национальный исследовательский Томский политехнический университет  
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, khudyakova\_lubov@mail.ru

В настоящее время, высокомолекулярный экзополисахарид (ЭПС) ксантан находит широкое применение в фармацевтической индустрии (мази, линименты), пищевой промышленности (наполнители, загустители), косметологии (солнцезащитные крема, шампуни) и других областях [1].

Основными производителями и поставщиками ксантана в РФ являются Китай, Великобритания, США и Франция. В силу этого, получение и изучение ксантана имеет важное научное и практическое значение для нашей страны.

Экзополисахарид ксантан получают путем

микробного синтеза с использованием в качестве продуцента штаммов бактерий *Xanthomonas Campestris*. На микробиологический синтез экзополисахарида оказывают существенное влияние различные физические и химические факторы [2]. В литературных источниках [3–4] описано влияние природы источника углерода и азота, температура, время культивирования, скорость перемешивания, рН питательной среды, и др. Однако, исследования по влиянию УФ – облучения (УФО) и микроволнового облучения (МВО), отсутствуют и являются актуальными.

Целью работы являлось изучение влияния

УФ и МВ – облучения на микробиологический синтез ксантана.

В качестве продуцента экзополисахарида использовали штамм микроорганизмов *Xanthomonas Campestris* (ГосНИИГенетика г. Москва).

Культивирование бактерий *Xanthomonas Campestris* проводили в асептических условиях на стерилизованной твердой питательной среде (глюкоза, дрожжевой экстракт, СаСО<sub>3</sub>, агар-агар) при 27–28 °С в течении 48 ч в термоста-

Полученные образцы ЭПС высушивали в сухожаровом шкафу при температуре от 100 °С до 105 °С до полного высыхания. Полученный продукт представляет собой порошок желтовато-белого цвета с характерным запахом. Идентификацию образцов проводили методом ИК – спектрометрии (ИК-Фурье спектрометр Agilent 660) при длине волны 400–4000 нм. Полученные спектры соответствовали стандартам ксантана. Результаты воздействия УФ и МВ – облучения представлены в таблице 1.

Таблица 1. Массы, полученных образцов

УФО							МВО						
Масса, г													
1 мин.	2 мин.	3 мин.	4 мин.	5 мин.	10 мин.	15 мин.	80 Вт			130 Вт			280 Вт
0,10	0,12	0,16	0,09	0,12	0,12	0,11	1 мин.	2 мин.	3 мин.	1 мин.	2 мин.	3 мин.	1–3 мин.
							5,62	5,64	5,68	5,59	*	*	*

Примечание: \* – При данной мощности и увеличении продолжительности процесса бактерии погибают.

те. После этого осуществляли УФ и МВ – облучение культуры. УФ – облучение проводили с заданным интервалом времени: 1, 2, 3, 4, 5, 10, 15 минут, а МВО при различных мощностях (80–280 Вт) в течение 1–3 минуты. Микробиологический синтез ксантана проводили в колбах объемом 100 см<sup>3</sup>, содержащих 50 см<sup>3</sup> жидкой питательной среды (глюкоза, дрожжевой экстракт СаСО<sub>3</sub>, вода) на шейкере со скоростью 180 об/мин., при 27 °С, в течении 48 ч. Выделение ксантана из культуральной жидкости проводили по ранее разработанной схеме [5].

Установлено, что наибольший выход продукта наблюдается при микроволновом облучении культуры *Xanthomonas Campestris*. Кроме того, выход ксантана при воздействии МВО с мощностью 80 Вт в течении трех минут является оптимальным. Воздействие ультрафиолетового облучения на культуру *Xanthomonas Campestris* также способствует увеличению выхода продукта, оптимальное время воздействия 3 минуты. Выявлено, что воздействие МВО с мощностью 130 Вт более минуты приводит к гибели бактерий.

### Список литературы

1. Елинов Н.П. Химия микробных полисахаридов / Н.П. Елинов.– М.: Высшая школа, 1984.– 156с.
2. Кочетков Н.К. Синтез полисахаридов / Н.К. Кочетков.– М.: Наука, 1994.– 219с.
3. Гвоздяк Р.И. Микронный полисахарид ксантан / Р.И. Гвоздяк, М.С. Матышевская.– Киев: Наукова думка, 1989.– 195с.
4. Полукаров Е.В. Экзополисахариды молочнокислых бактерий и их функциональная значимость в организме животных: дис. ... канд. биол. наук.– Самара, 2009.– 148с.
5. Худякова Л.И., Ютрина О.И., Асташкина А.П. Получение экзополисахаридов совместным культивированием бактерий родов *Xanthomonas campestris* и *Bacillus Amyloliquefaciens* / Сборник материалов XVI Всероссийской научно-практической конференции им. проф. Л.П. Кулева студентов и молодых ученых с международным участием «Химия и химическая технология в XXI веке».– Томск, 2015.– Т.1.– С.312–313.

## ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ СОЗДАНИЯ ЛЕКАРСТВЕННЫХ ПРЕПАРАТОВ МОДУЛИРУЮЩЕГО ДЕЙСТВИЯ НА ОСНОВЕ РАСТЕНИЙ *Agrimonia pilosa* И *Filipendula*

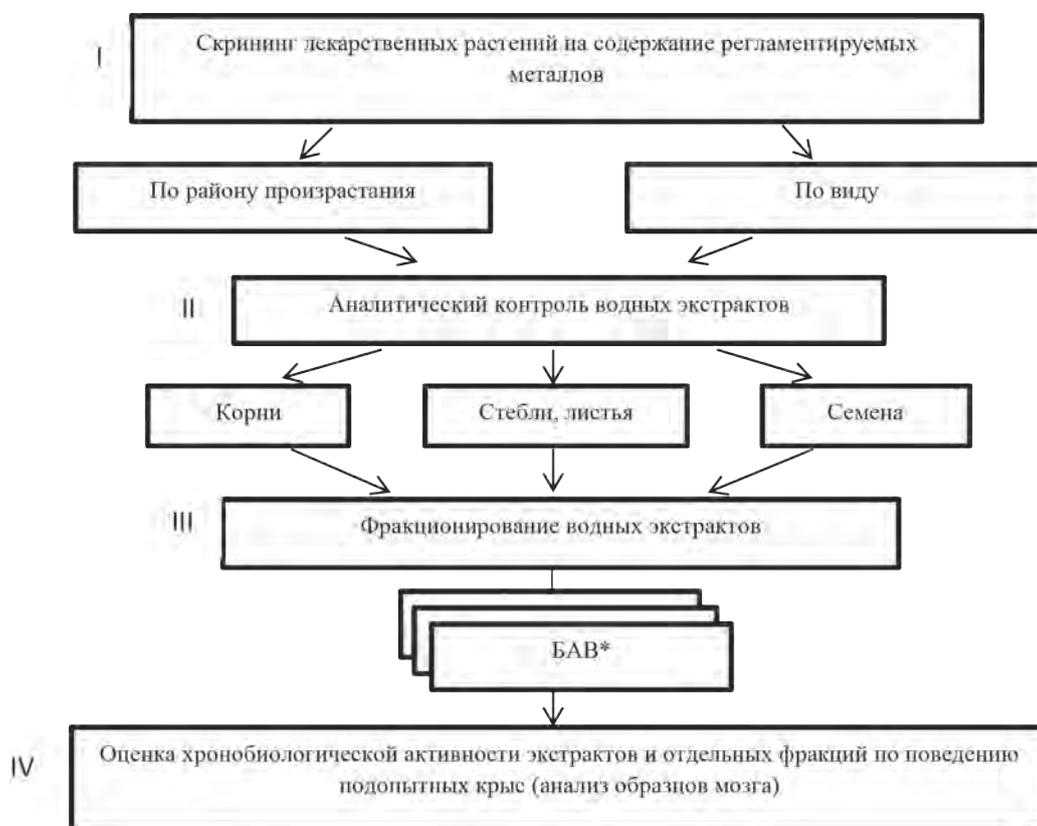
Е.С. Шелег, Т.И. Бердникова, И.С. Кускова, Е.С. Рабцевич

Научный руководитель – д.т.н., профессор В.И.Отмахов

*Национальный исследовательский Томский государственный университет  
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 36, Katya.3320@mail.ru*

Растения являются лучшими природными источниками макро- и микроэлементов, так как в них элементы образуют комплексные и металлоорганические соединения, что определяет их функциональную активность, способствует лучшей усвояемости организмом человека. Цель настоящей работы: эффективное химико-аналитическое сопровождение создания лекарственных препаратов и оценка динамики накопления регламентируемых химических элементов в тканях подопытных животных. В результате проведенных исследований создан алгоритм химико-аналитического сопровождения создания лекарственных препаратов модулирующего действия включающих 4 этапа функционирования. Модельная схема проведения

анализов представлена на (рис. 1). **На первом этапе** проводились скрининговые анализы зольных остатков лекарственных растений методом дуговой эмиссионной спектрометрии (ДАЭС) с использованием комплекса «Гранд», с многоканальным анализатором эмиссионных спектров (МАЭС), (НПО «Оптоэлектроника», Россия). **Второй этап** аналитического сопровождения включает в себя анализ вытяжек растений, упаренных досуха с целью последующего их введения в организм подопытных животных. Определение щелочных металлов в водных вытяжках растения проводили на спектрометре (SOLAAR серии S, Thermoelectron, USA). Анализ на основные и примесные компоненты проводили с помощью прямого спектрального анализа (ДАЭС



**Рис. 1.** Модельная схема этапов химико-аналитического контроля динамики накопления регламентируемых металлов при создании лекарственных средств на основе растений *Agrimonia pilosa* и *Filipendula*. \*Биологически активные вещества

с МАЭС) путем разбавления пробы графитовым порошком в соотношении 1 : 10 соответственно. **Третий этап** предполагает необходимость озонирования пробы, поступившей на анализ в виде сухого остатка, т.к. в состав входят органические растворители, используемые для экстракции биологически активных веществ, которые негативно влияют на проведение спектрального анализа, занижая либо завышая аналитические сигналы. **Четвертый этап** предполагает проведение анализа мозгов либо других органов подопытных крыс, высушенных до постоянной

массы. Исследованы несколько способов пробоподготовок: сухое озонение в муфельной печи и мокрое в микроволновой печи. Выявлены недостатки и достоинства обоих способов.

Таким образом, в результате проведенных исследований создан алгоритм аналитического сопровождения создания лекарственных препаратов, заключающейся в подборе оптимальных аналитических методов и вариантов пробоподготовок. Выявлена специфическая хронобиологическая активность полученного растительного экстракта при введении последнего крысам.

### Список литературы

1. Отмахов В.И., Петрова Е.В. // *Известия ТПУ*, 2004.– Т.307.– №1.– С.73–77.
2. Отмахов В.И. // *Аналитика и Контроль*, 2005.– Т.9.– №3.– С.245–249.
3. Отмахов В.И., Петрова Е.В. // *Заводская лаборатория. Диагностика материалов*, 2012.– Т.78.– №1.– С.82–85.

## КОЛИЧЕСТВЕННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ КЛОТРИМАЗОЛА В ЛЕКАРСТВЕННЫХ СРЕДСТВАХ С ПОМОЩЬЮ ИОНСЕЛЕКТИВНОГО ЭЛЕКТРОДА

А.В. Юреня

Научный руководитель – д.х.н., профессор В.В. Егоров

*Белорусский государственный университет, химический факультет  
220030, Беларусь, г. Минск, ул. Ленинградская 14, Yurenya.Alexandr@gmail.com*

Клотримазол – 1-[(2-хлорфенил)дифенилметил]-1Н-имидазол – синтетический лекарственный препарат, обладающий противогрибковой активностью, форма выпуска – вагинальные таблетки, свечи, спрей, мазь и крем [1]. Представляет собой соединение из производных группы имидазола. Применяется для местного лечения кандидоза и других микозов, препарат обладает широким спектром действия. Эффективен против дерматофитов, дрожжевых и плесневых грибов, возбудителей разноцветного лишая и эритразмы, грамотрицательных и грамположительных бактерий.

Фармакопейным методом количественного определения клотримазола в субстанции является неводное титрование при помощи  $\text{HClO}_4$  в ледяной уксусной кислоте, в качестве индикатора используют  $\beta$ -нафтобензеин [2]. Определение клотримазола в лекарственных средствах проводят с использованием хроматографических методов.

Одним из перспективных методов определения клотримазола является потенциометрия с использованием ионселективных электродов

(ИСЭ). Использование ИСЭ обусловлено преимуществами метода: низкая стоимость оборудования, простота пробоподготовки, возможность работы в мутных и окрашенных средах, а также приемлемые метрологические характеристики.

Мембрана изученных ИСЭ содержит три компонента: 66% пластификатор о-НФОЭ (орто-нитрофенилоктиловый эфир), 33% ПВХ (поливинилхлорид), 1% ионообменник КТХФБ (тетраакис(4-хлорфенил)борат калия).

Для ИСЭ определялись следующие аналитические характеристики: рН-диапазон функционирования, наклон (S) и ширина линейного диапазона (pC) электродной функции, нижний предел обнаружения (НПО), воспроизводимость потенциала и коэффициенты селективности ( $K_{\text{Klotj}}^{\text{Pot}}$ ). Аналитические характеристики ИСЭ обратимых к катиону клотримазола представлены в таблице 1.

Результаты количественного определения клотримазола в модельных растворах и лекарственных средствах (свечи «Клотримазол» производства "FARMAPRIMSRL", крем

**Таблица 1.** аналитические характеристики ИСЭ

Характеристики ИСЭ:	Условия эксперимента	Результат
pH – диапазон	1–12	1–4,1
S, мВ	0,01 М HCl, вода : этанол 4 : 1	57,2
НПО, моль/л		$7,4 \cdot 10^{-8}$
pC		3,6–6,6
S, мВ	0,1 М HCl	58,1
НПО, моль/л		$1,85 \cdot 10^{-7}$
pC		4,1–5,9
Воспроизводимость потенциала, мВ	$1 \cdot 10^{-4}$ моль/л	$\pm 0,67$
	$1 \cdot 10^{-5}$ моль/л	$\pm 0,79$
$K_{Klotj}^{Pot}$	Na <sup>+</sup> 0,1 М	$5,1 \cdot 10^{-11}$
$K_{Klotj}^{Pot}$	K <sup>+</sup> 0,1 М	$3,0 \cdot 10^{-9}$
$K_{Klotj}^{Pot}$	Димедрол $1 \cdot 10^{-3}$ М	$2,5 \cdot 10^{-2}$

**Таблица 2.** результаты количественного определения клотримазола в модельных растворах и лекарственных средствах ( $\alpha=0,05$ ,  $n=3$ )

	Введено/Заявлено	МОР		ПТ	
		Найдено	Sr, %	Найдено	Sr, %
Модельный раствор	113,7 мг	114,0 $\pm$ 1,7 мг	0,61	114,0 $\pm$ 0,6мг	0,22
Свечи	100 мг	101,5 $\pm$ 0,5 мг	0,18	104,8 $\pm$ 0,5 мг	0,20
Крем	1%	1,08 $\pm$ 0,03%	1,1	1,08 $\pm$ 0,01%	0,39
Спрей	10 мг/мл	10,3 $\pm$ 0,3 мг/мл	1,2	10,4 $\pm$ 0,2мг/мл	0,78

«Клотримазол» производства "НурегіонS.A." и спрей «Клотримазол» производства «Фармтехнология») методом ограничивающих растворов (МОР) и методом осадительного потенциометрического титрования (ПТ) представлены в таблице 2.

Изученные ИСЭ обладают приемлемыми метрологическими характеристиками. Получен-

ные данные содержания клотримазола в лекарственных формах сопоставимы с количеством, заявленным производителем.

Экспериментальные данные свидетельствуют о возможности использования ИСЭ для количественного определения клотримазола как в лекарственных средствах, так и для анализа субстанций.

### Список литературы

1. Машковский М.Д. Лекарственные средства. – М.: Медицина, 1977. – Т.1. – С.387.
2. Государственная фармакопея Республики Беларусь.

## Секция 4

# Технология и моделирование процессов подготовки и переработки углеводородного сырья

## ПОЛВЕКА НАУЧНОЙ ШКОЛЕ КАФЕДРЫ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ ТОПЛИВА И ХИМИЧЕСКОЙ КИБЕРНЕТИКИ: ВКЛАД В РАЗВИТИЕ ТОМСКОГО ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО УНИВЕРСИТЕТА

Э.Д. Иванчина

*Национальный исследовательский Томский политехнический университет  
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, ied@tpu.ru*

Математическое моделирование каталитических процессов, как научное направление создавалось в середине 60–70 годов прошлого века и продолжает развиваться. Определяющую роль играет моделирование в развитии каталитических процессов.

Благодаря активным действиям Анатолия Васильевича Кравцова при поддержке Михаила Гавриловича Слинько в 1976 году при кафедре химической технологии топлива и химической кибернетики была открыта исследовательская лаборатория кинетики и математического моделирования, основным объектом исследований которой стали многокомпонентные процессы нефтепереработки и нефтехимии.

С первых дней в лаборатории развернулись работы по математическому моделированию многокомпонентных каталитических процессов. Многие промышленные процессы нефтепереработки и нефтехимии в различных технологических системах протекают вдали от равновесия. Полнота реализации потенциала катализатора определяет ресурсоэффективность всего производства в целом. Исследование закономерностей превращения углеводородов при реализации таких процессов представляет крупное научное направление, включающее проведение термодинамических, кинетических и гидродинамических расчетов. Экспериментальному и теоретическому направлению исследования закономерностей превращения реагентов в промышленном реакторе посвящены работы Слинько М.Г., Froment,

Agis R, Островский Н.М., Пармон В.В., Носков А.С. и др. Слинько М.Г. создана иерархическая схема построения математической модели реактора (элементарный акт химического превращения – термодинамика – кинетика – зерно – слой – аппарат – химико-технологическая система).

В период с 1980 года по настоящее время на кафедре химической технологии топлива и химической кибернетики были разработаны математические модели таких процессов нефтепереработки и нефтехимии, как каталитический риформинг бензинов, синтез Фишера-Тропша, циклизация легких алканов, изомеризация углеводородов, пиролиз углеводородного сырья, синтез метанола, дегидрирование, гидрирование, алкилирование, а также модели многокомпонентных массообменных процессов и процессов промышленной подготовки нефти и газа. Большой вклад в математическое моделирование данных процессов внесли Кравцов А.В., Ушева Н.В., Сваровская Н.А., Плешкова О.Е., Иванчина Э.Д., Мойзес О.Е., Кузьменко Е.А., Новиков А.А., Самборская М.А. и другие.

В целом, стало возможным решение актуальной проблемы современного производства высокооктановых товарных бензинов путем управления процессом каталитического риформинга на основе сочетания внутривзаводской базы данных и нестационарной кинетической модели, учитывающей физико-химические закономерности и технологические основы данного процесса.

**Таблица 1.** Математические модели – промышленному катализу

№	Модель	Год внедрения	Место реализации
1	Модель реакторного блока процесса каталитического риформинга бензинов	1978–1980	ВНИИНефтехим г. Ленинград
2	Модуль системы автоматизированного проектирования процесса каталитического риформинга бензинов (САПР)	1983–1984	Ленгипрнефтехим г. Ленинград
3	Математическая модель процесса каталитического риформинга бензинов с непрерывной регенерацией катализатора	1989–1990	ВНИИНефтехим г. Ленинград
4	Математическая модель процесса риформинга бензинов с учетом дезактивации катализатора коксом, отравляющими ядами и старением	1990–2005	Киришинефтеоргсинтез г. Кириши Ленинградской области
5	КМС «Активность»*	1999	Ангарский НПЗ
6	КМС «Активность»*	2000	MAZEIKI NAFTA
7	Технико-экономическая модель секции 200 установки ЛК-6У Ачинского НПЗ	1998	Ачинский НПЗ
8	КМС «Активность»*	1998	Астраханский ГПЗ
9	КМС «Активность»* Компьютерная моделирующая система для компаундирования товарных бензинов	1999 1998	Ачинский НПЗ
10	КМС «Активность»*	2001	Новокуйбышевский НПЗ
11	Система контроля катализатора риформинга	2009	Роснефть – Комсомольский НПЗ
12	Система компьютерного сопровождения процесса регенерации катализатора	2009	Роснефть – Комсомольский НПЗ
13	Система контроля катализатора риформинга	2010	Ачинский НПЗ
14	Система контроля катализатора риформинга	2011	Стрежевской НПЗ
15	Система компьютерного сопровождения процесса регенерации катализатора риформинга	2012	Стрежевской НПЗ
16	Система контроля катализатора дегидрирования парафинов C9-C14	2007	ООО «КИНЕФ»
17	Система контроля катализатора гидрирования олефинов на производстве ЛАБ-ЛАБС	2009	ООО «КИНЕФ»
18	Компьютерная моделирующая система производства ЛАБ-ЛАБС	2011	ООО «КИНЕФ»
19	Способ подачи воды в реактор дегидрирования	2012	ООО «КИНЕФ»

Примечание: \*КМС – компьютерная моделирующая система.

Это позволило решать проблемы прогнозирования активности катализатора в процессе эксплуатации, температуры при различных нагрузках по сырью.

Таким образом, был разработан новый

подход в решении проблемы управления полифункциональным процессом для повышения эффективности производства высокооктановых бензинов.

## РАЗРАБОТКА РЕЦЕПТУР И КОМПАУНДИРОВАНИЕ МОТОРНЫХ ТОПЛИВ

Б.К. Амадова, Л.А. Лисовская, Д.А. Миничева, Т.И. Рязанова, М.Н. Стасенко  
Научный руководитель – к.т.н., доцент Е.С. Чернякова

*Национальный исследовательский Томский политехнический университет  
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, minicheva1995@mail.ru*

Современный автомобильный бензин должен удовлетворять требованиям, обеспечивающим экологичную и надежную работу двигателя: иметь хорошую испаряемость, позволяющую получить однородную топливовоздушную смесь оптимального состава при любых температурах; иметь групповой углеводородный состав, обеспечивающий устойчивый, бездетонационный процесс сгорания на всех режимах работы двигателя; не изменять своего состава и свойств при длительном хранении и не оказывать вредного воздействия на детали топливной системы, резервуары, резинотехнические изделия и т.п.

Цели исследования:

1. На основании исходных экспериментальных данных с Ачинского и Омского НПЗ произвести расчет октановых чисел для четырех фракций.

В качестве исходных данных используются результаты хроматографического анализа сырья и катализа разных НПЗ.

2. Исследовать влияние присадок на ОЧИ и ОЧМ бензинов НПЗ.

3. Определить влияние присадок на октановое число при смешении потоков. Определить оптимальное соотношение потоков и наиболее эффективную присадку.

Бензин – это смесь, состоящая из углеводородов. Бензин получают за счет переработки нефти, природного газа, газового конденсата, торфа, угля, горючих сланцев, и синтезом из водорода и окиси углерода [1]. Современный бензин получают путем смешения компонентов, которые получают за счет каталитического риформинга, прямой перегонки и каталитического крекинга, полимеризации, алкилирования, изомеризации и других процессов по переработке газа и нефти [1].

Присадка — препарат, который добавляется к топливу, смазочным материалам и другим

веществам в небольших количествах для улучшения их эксплуатационных свойств. Каждый отдельный вид присадок обладает своими физическими и химическими свойствами [2].

Октановое число – это один из основных показателей качества бензина, который характеризует его стойкость к детонации [1]. Существует четыре метода определения октановых чисел. Основные из них – это моторный и исследовательский методы. При моторном методе испытания режимы и параметры моторной установки позволяют выявить взрывчатые свойства бензина при эксплуатации автомобиля в городских условиях (движение с переменной скоростью). Второй метод – исследовательский – имеет менее жесткий режим испытания, что позволяет исследовать процесс сгорания бензина при эксплуатации авто при постоянных режимах работы мотора.

На кафедре Химической технологии топлива и химической кибернетики Томского политехнического университета была создана компьютерная моделирующая система расчета процесса компаундирования высокооктановых бензинов «Compounding». Система позволяет рассчитывать октановые числа по моторному и исследовательскому методам, а также давление насыщенных паров, как отдельных потоков, так и их смеси с присадками и добавками. Из результатов проведенных исследований на базе этой программы следует, что при использовании имеющихся рецептур для одних потоков октановое число недостаточное, для других – наоборот, идет перерасход материала. Поэтому перед нами была поставлена задача скорректировать рецептуры, не позволяющие получать кондиционные партии продукции. В качестве октаноповышающей добавки была выбрана наиболее эффективная на сегодняшний день добавка – оксигенат – метилтретбутиловый эфир.

## Список литературы

1. Гуреев А.А., Азев В.С. *Автомобильные бензины. Свойства и применение.* – М.: Нефть и газ, 1996. – 444с.
2. Данилов А.М. *Присадки и добавки. Улучшение экологических характеристик нефтяных топлив.* – М.: Химия, 1996. – 232с.

## МОДЕЛИРОВАНИЕ КИНЕТИКИ ПРЯМОГО АМИДИРОВАНИЯ ЖИРНЫХ КИСЛОТ ДИЭТАНОЛАМИНОМ

М.О. Андропов<sup>1,2</sup>, С.В. Романенко<sup>3</sup>, Р.А. Чуркин<sup>1</sup>, Р.С. Фахрисламова<sup>1,3</sup>  
 Научный руководитель – к.х.н., с.н.с. В.А. Яновский<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Сибирский физико-технический институт имени академика В.Д. Кузнецова  
 Томского государственного университета  
 634050, Россия, г. Томск, пл. Ново-Соборная 1

<sup>2</sup>Северский технологический институт НИЯУ «МИФИ»  
 636036, Россия, г. Северск, пр. Коммунистический 65

<sup>3</sup>Национальный исследовательский Томский политехнический университет  
 634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, hudojnick@ya.ru

Этаноламиды жирных кислот (алканоламиды) представляют собой наиболее важный и промышленно значимый класс азотсодержащих неионогенных поверхностно-активных веществ. Данные продукты находят широкое применение в качестве компонентов моющих средств, стабилизаторов пен в косметических препаратах, а также диспергаторов, ингибиторов коррозии и т.д. [1]. Низкие значения гидрофильно-липофильного баланса этаноламидов, составляющие порядка 2–3 ед., определяют использование этих соединений в качестве эффективных стабилизаторов обратных эмульсий, которые могут применяться при бурении нефтяных и газовых скважин [2, 3], в технологии увеличения нефтеотдачи пластов [2], при производстве эмульсионных взрывчатых веществ [4] и т.д. Таким образом, получение новых знаний о механизме и кинетике реакций амидирования создает необходимую теоретическую базу для развития и совершенствования технологии синтеза этого класса веществ.

В настоящей работе на примере стеариновой кислоты проведено математическое моделирование кинетики реакции амидирования жирных кислот диэтаноломином, учитывающее основную и ряд побочных реакций. Численное решение математической модели было получено при помощи встроенных функций программного пакета Maple 17. Оценка адекватности модели проведена сравнением расчетных значений концентраций реагирующих веществ и полученных экспериментально. На рисунке 1 представлены расчетные и экспериментальные данные по из-

менению концентрации стеариновой кислоты в ходе процесса.

На основании полученной модели проведен расчет констант скоростей реакций при различных температурах, а также энергии активации данных реакций. Предложенная модель может служить надежным инструментом для предсказания поведения реакции амидирования жирных кислот диэтаноломином при различных температурах и продолжительностях процесса. Полученные в настоящей работе результаты имеют важное значение, как для теоретической органической химии, так и для химической технологии ПАВ.

Работа выполнена при поддержке ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-техно-

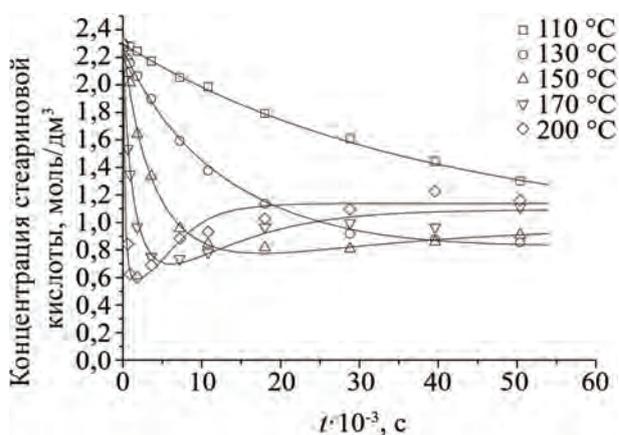


Рис. 1. Динамика концентрации стеариновой кислоты при различных температурах процесса: линии – модель, маркеры – экспериментальные значения

логического комплекса России на 2014–2020 годы» (уникальный идентификатор работы RFMEFI57814X0068).

### Список литературы

1. *Абрамзон А.А., Бочаров В.В., Гаевой Г.М. и др. Поверхностно-активные вещества: Справочник.* – Л.: Химия, 1979. – 376с.
2. *Орлов Г.А., Кендис М.Ш., Глущенко В.Н. Применение обратных эмульсий в нефтедобыче.* – М.: Недра, 1991. – 224с.
3. *Minaev K., Epikhin A., Novoseltsev D., Andropov M., Yanovsky V., Ulyanova O. Research of inverted emulsions properties on the base of new emulsifiers // IOP Conference Series: Earth and Environmental Science, 2014. – Vol.21. – P.1–6.*
4. *Bampffield H.A., Cooper J., Emulsion explosives. Encyclopedia of Emulsion Technology, 1985. – New York: Marcel Dekker. – Vol.7. – P.281–306.*

## ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ НОВЫХ ПОЛИМЕРНЫХ ПРИСАДОК НА АГРЕГАТИВНУЮ УСТОЙЧИВОСТЬ НЕФТИ

Д.Э. Асатурян<sup>1</sup>, И.В. Литвинец

Научные руководители – к.т.н., доцент Н.В. Ушева<sup>1</sup>; к.х.н., с.н.с. Ю.В. Лоскутова<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Национальный исследовательский Томский политехнический университет  
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30

<sup>2</sup>Институт химии нефти СО РАН  
634055, Россия, г. Томск, пр. Академический 4, [asaturyan\\_diana@mail.ru](mailto:asaturyan_diana@mail.ru)

Все больше нефтяных месторождений, вводимых в эксплуатацию на территории Западной Сибири, характеризуются высокой температурой застывания добываемой нефти, что обуславливает ухудшение реологических свойств нефти и влечет за собой нарушение технологических процессов из-за асфальто-смоло-парафиновых отложений. Предотвратить кристаллизацию парафина можно несколькими способами: путем нагрева ее до 40–50 °С, разбавлением растворителем или путем ввода в нее депрессорных присадок (ДП). Последний способ является наиболее экономически выгодным, так как даже при добавлении ДП в малых концентрациях (0,01–0,075 % мас.) можно добиться значительного снижения температур помутнения, кристаллизации и застывания.

В работе исследовались влияние новых полимерных присадок на основе поли(алкил)акрилатов на агрегативную устойчивость высокозаствывающей нефти Ондатрового месторождения (Томская область).

Исследования проводились на образце высокопарафинистой нефти, в составе которой нет асфальтенов, порядка 3,5 % мас. смол, а за счет повышенного содержания парафинов (6 % мас.) она имеет высокую температуру застывания (минус 7,7 °С). На приборе ИНПН «Кристалл» (ИХН СО РАН) были получены зависимости

амплитуды сигнала А инфракрасного излучения датчика прибора от температуры среды, по ним рассчитаны максимумы температурного коэффициента спонтанной кристаллизации  $K_k$  (dA/dT) при определенной температуре  $T_m$ . Изменение температуры застывания  $T_3$ , помутнения  $T_n$  и массовой кристаллизации  $T_k$  нефти после добавки присадок ДП 1/15, 5/15, 6/15 и 8/15 представлены в таблице 1. Присадки вводились в нефть при комнатной температуре в концентрации 0,03–0,075 % мас.

Оценка эффективности присадок по снижению температуры застывания  $T_3$  нефти показала, что присадки, меньше всего влияющие на агрегативную устойчивость (ДП5/15 и 6/15), обладают сильно выраженными депрессорными свойствами. Напротив, присадки, оказывающие большее влияние на агрегативную устойчивость (ДП9/15 и ДП10/15) обладают выраженными диспергирующими свойствами.

Полимерные присадки созданы на основе полиалкил(C<sub>16–20</sub>)акрилатов и различаются по содержанию активного вещества в растворителе, молекулярной массе полимера, а также добавками модифицированных азотсодержащих соединений. Присадки ДП1/15 и 8/15, обладающие диспергирующими свойствами, характеризуются более высокой молекулярной массой активного вещества.

Таблица 1.

Образец с ДП	$T_з, ^\circ\text{C}$	$T_п, ^\circ\text{C}$	$T_к, ^\circ\text{C}$	$K_k$	$T_m, ^\circ\text{C}$
исходная нефть	-7,7	16,7	15,8	14200	16,0
ДП1/15					
0,03 % мас.	-13,0	14,2	10,4	4078	13,1
0,05 % мас.	-9,8	16,7	11,8	2998	13,4
0,075 % мас.	-9,4	16,5	11,9	5460	14,7
ДП5/15					
0,03 % мас.	-22,4	17,7	14,3	3225	16,7
0,05 % мас.	-25,7	18,0	14,7	3217	17,3
0,075 % мас.	-18,0	16,6	13,6	6400	15,7
ДП6/15					
0,03 % мас.	-20,0	16,5	13,5	7313	16,2
0,05 % мас.	-20,7	17,9	13,9	3827	16,6
0,075 % мас.	-24,9	17,4	14,1	4425	17,0
ДП8/15					
0,03 % мас.	-12,5	14,0	11,6	4320	13,0
0,05 % мас.	-14,3	14,6	11,6	6890	13,9
0,075 % мас.	-15,7	14,2	12,5	3293	13,4

Присадки препятствуют агрегации парафинов в процессе охлаждения нефти до температур, близких к температурам застывания. В присутствии присадки кристаллические парафинсодержащие частицы более длительный период удерживаются в дисперсионной среде, и их массовое выпадение сдвигается в область

более низких температур, препятствуя образованию нефтяных отложений на стенках подземного нефтепромыслового оборудования и наземных нефтепроводов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект 15-13-00032).

## МОДЕЛИРУЮЩАЯ СИСТЕМА ПРОЦЕССА КАТАЛИТИЧЕСКОЙ ДЕПАРАФИНИЗАЦИИ СРЕДНИХ ДИСТИЛЛЯТОВ

Д.А. Афанасьева, Е.В. Францина

Научный руководитель – к.т.н., ассистент Н.С. Белинская

*Национальный исследовательский Томский политехнический университет  
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, vafand@mail.ru*

В настоящее время для оптимизации прогнозирования и исследования процессов нефтепереработки широко применяются компьютерные моделирующие системы [1].

В данной работе изучена компьютерная моделирующая система процесса каталитической депарафинизации. Платформой для системы служит объектно-ориентированная среда программирования Delphi 7.

Активное окно программы представлено на рис. 1.

Окно компьютерной моделирующей системы содержит информацию о наименовании

продуктов реакции, составе сырья, составе водородсодержащего газа (ВСГ), технологических условиях.

Данная программа состоит из нижеперечисленных блоков:

- База данных по термодинамическим и кинетическим параметрам реакции, составе сырья, продукта, водородсодержащего газа, технологическим параметрам;
- Модуль, содержащий математическую модель процесса депарафинизации;
- Модуль для расчета колонны стабилизации продукта процесса депарафинизации.

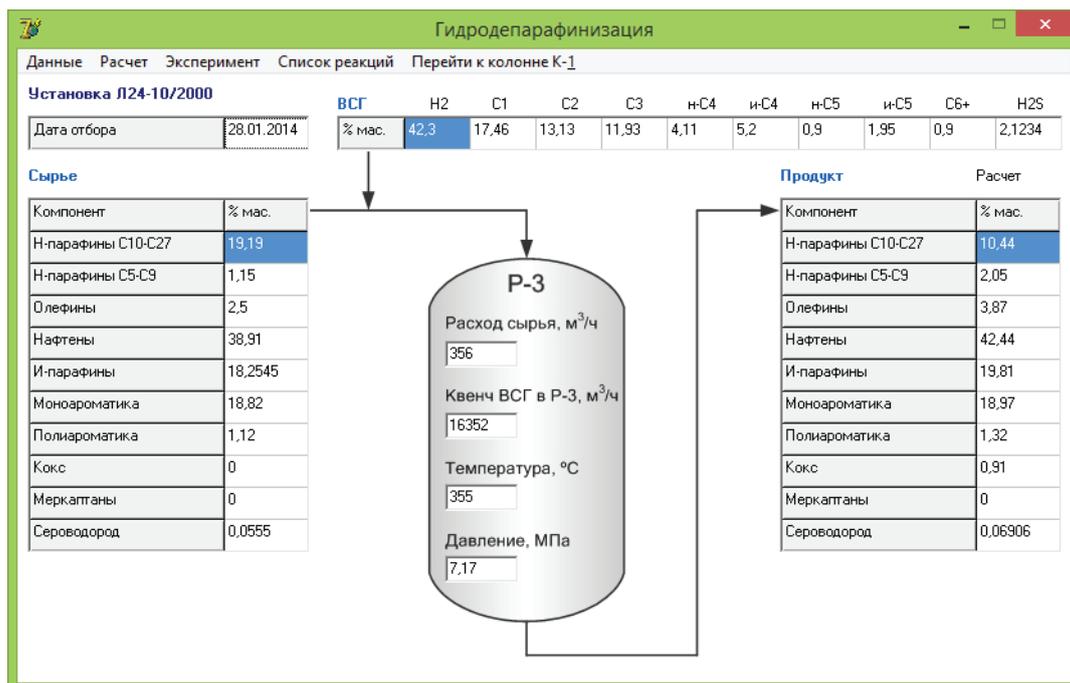


Рис. 1. Окно компьютерной моделирующей системы каталитической депарафинизации

Данная компьютерная моделирующая система выполняет ряд функций.

Система позволяет производить расчет цетаного числа с помощью вкладки «Расчет», в которой визуализированы численные значения состава полученных продуктов. Также производится мониторинг процесса.

В программе возможна оценка погрешности полученных расчетов с экспериментальными данными, рассчитываемая командой «Сравнить расчет и эксперимент» на вкладке «Эксперимент».

Активное окно модуля расчета колонны стабилизации представлено на рис. 2.

Данный модуль позволяет оптимизировать колонну стабилизации с учетом различного состава сырья. Оптимизация необходима для предотвращения коррозии оборудования из-за содержания сероводорода в стабильном гидрогенизате.

Таким образом, с использованием данной моделирующей системы, можно исследовать реальный процесс, прогнозировать выход и состав продукта в процессе, а также оптимизировать его в интервале

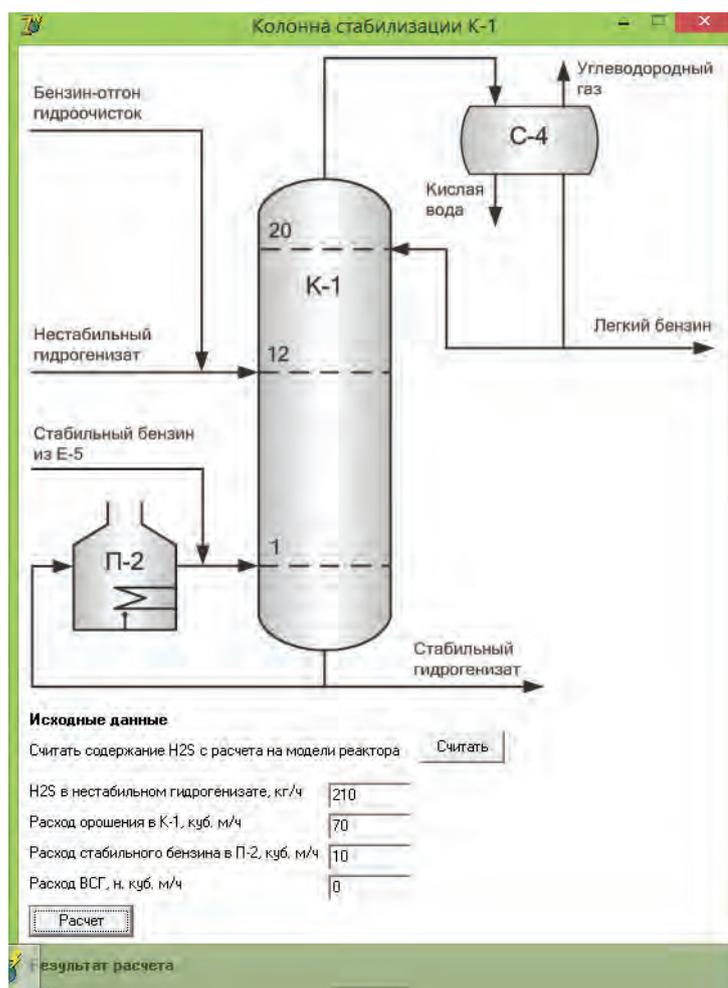


Рис. 2. Активное окно модуля расчета колонны стабилизации

допустимых на производстве технологических параметров в зависимости от состава сырья, поступающего на установку.

### Список литературы

1. Belinskaya N.S., Ivanchina E.D., Ivashkina E.N., Chuzlov V.A., Faleev S.A. // *Procedia Engineering*, 2015.– Vol.113.– P.68–72.

## ИЗМЕНЕНИЕ СТРУКТУРНО-ГРУППОВОГО СОСТАВА ДИЗЕЛЬНЫХ ФРАКЦИЙ В ПРОЦЕССЕ ГИДРООЧИСТКИ

К.А. Баклашкина

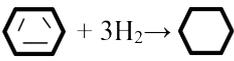
Научный руководитель – к.т.н., доцент Н.И. Кривцова

Национальный исследовательский Томский политехнический университет  
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, ksenija.baklashkina@gmail.com

Гидроочистка – процесс химического превращения вещества под действием водорода при высоком давлении и температуре.

Гидроочистка дизельного топлива направлена на снижение содержания серы и полиароматических углеводородов:

1)  $\text{RSH} + \text{H}_2 = \text{RH} + \text{H}_2\text{S}$  – гидрогенолиз сернистых соединений;

2)  – насыщение ароматических колец;

3)  $\text{C}_6\text{H}_{14} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6 + \text{C}_4\text{H}_8$  – крекинг алканов.

Целью данной работы стало исследование изменения структурно-группового состава дизельной фракции в процессе гидроочистки.

В качестве объекта исследования выбрано дизельное топливо с общим содержанием серы 1,043 % мас. плотностью 842 кг/м<sup>3</sup>.

Гидроочистку дизельного топлива проводили при следующих условиях процесса: объемная скорость потока жидкого сырья 2 ч<sup>-1</sup>, давление 3,5 МПа, соотношение водород/сырье = 300/1, температура 340 °С. В качестве катализатора использовали алюмо-никель-молибденовый катализатор ГКД-202.

Для определения концентрации серы в исходном дизельном топливе и гидрогенизате использовали спекрофотометр SPECTROSKAN-S.

Определение структурно-группового состава проводили методом n-d-M: показатель преломления  $n_D^{20}$  с точностью до  $\pm 0,0001$  на рефлектометре ИРФ-22; плотность пикнометрическим методом при 20 °С; молекулярной массы при помощи формулы Р. Хермома, М. Фенксе [1].

$$\lg M = 1,939436 + 0,0019764 \times t_{\text{кип.}} + \lg(2,1500 - n_D^{20})$$

Результаты изменения структурно-группового состава дизельной фракции при ее гидроочистке приведены в таблице 1.

Результаты исследования показали, что степень извлечения общей серы составила 72,9% мас. В процессе гидроочистки происходит изменение в структурно-групповом составе фракции: содержание углерода в ароматических структурах увеличилось, а количество кольчатых структур резко уменьшилось; среднее число ароматических колец в молекуле увеличилось; общее число ароматических и нафтеновых колец увеличилось; число нафтеновых структур

**Таблица 1.** Результаты измерений структурно-группового состава дизельной фракции

№ пробы	S	C <sub>a</sub>	C <sub>кол</sub>	K <sub>a</sub>	K <sub>n</sub>	C <sub>n</sub>	C <sub>n</sub>	K <sub>o</sub>
12,10	0,949	18	59,1	0,4	1,14	40,9	41	1,54
14,15	0,940	23	54	0,5	1	46	31	1,5
16,10	0,787	25,97	52,7	0,6	0,85	47,3	26,3	1,45
18,10	0,760	24,91	30	0,6	1,4	70	14,91	2
Исх.	1,043	30,5	45,14	-0,062	1,26	54,87	30,5	1,20

Примечание: S – содержание серы; C<sub>a</sub> – содержание углерода в ароматических структурах; C<sub>кол</sub> – число кольчатых структур; K<sub>a</sub> – среднее число ароматических колец в молекуле; K<sub>n</sub> – среднее число нафтеновых колец в молекуле; C<sub>n</sub> – число парафиновых структур; C<sub>n</sub> – число нафтеновых структур; K<sub>o</sub> – общее число колец ароматических + нафтеновых.

уменьшилось, а парафиновых увеличилось; среднее число нафтеновых колец в молекуле уменьшилось.

По содержанию серы дизельная фракция после процесса гидроочистки соответствует 5

экологическому классу в соответствии с ГОСТ Р 52368-2005. Значения ароматических углеводородов входят в приделы нормы в соответствии с ГОСТ Р 52368-2005.

### Список литературы

1. Абрютин Н.Н., Абушаева В.В. и др. *Современные методы исследования нефтей.* – М.: Недра, 1984. – 431с.
2. Солодова Н.Л., Терентьева Н.А. *Гидроочистка топлив.* – Казань: Казанский государственный университет, 2008. – 63с.
3. *ГОСТ 305-82 (ГОСТ не действует в РФ). Топливо дизельное. Технические условия (с Изменениями N 1–8) (данная редакция документа действует на территории РФ).*
4. *ГОСТ Р 52368-2005.*

## ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ И АКТИВНОСТИ КАТАЛИЗАТОРОВ В НАНОСТРУКТУРИРОВАННОЙ ФОРМЕ И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ИХ ПРИМЕНЕНИЯ В ПРОЦЕССЕ АТМОСФЕРНО-ВАКУУМНОЙ ПЕРЕГОНКИ НЕФТИ

Н.Н. Балобаева, В.С. Орехов

Научный руководитель – д.т.н., профессор, заведующая кафедрой А.И. Леонтьева

*Тамбовский государственный технический университет*

392036, Россия, г. Тамбов, ул. Ленинградская 1, к-м 117, htov@mail.tambov.ru

Применение катализаторов в наноструктурированной форме повышает выход бензиновой фракции при атмосферной и вакуумной перегонке нефти. Так, при перегонке нефти казахстанского месторождения Кумколь без применения катализаторов в процессе атмосферной перегонки нефти выход бензиновой фракции с температурой выкипания паров от 30 до 195 °С составляет 20–23%, что согласуется с данными по промышленной переработке этой нефти на установке УПН-100 Амангелдинского ГПЗ [1]. Введение в нефть металлических катализаторов в наноструктурированной форме при атмосферной перегонке позволяет добиться повышения выхода бензиновой фракции при атмосферной перегонке до 30–33%. При снижении давления до 0,4–0,44 кгс/см<sup>2</sup> при введении в сырье катализаторов в наноструктурированной форме выход бензиновой фракции увеличивается до 42%.

При нанесении Ni в наноструктурированной форме на промышленные цеолиты удается повысить выход бензиновой фракции при атмосферной перегонке нефти Харьягинского месторождения с 18 до 30% [2].

При исследовании процесса атмосферно-вакуумной перегонки тяжёлой высокосернистой

нефти Харьягинского месторождения (Южно-Харьягинское поднятие) плотностью 835 кг/м<sup>3</sup>, динамической вязкостью 32 мПа•с (при 30 °С), содержащей 20% светлой фракции, при использовании в качестве катализатора металлов VIII группы периодической системы химических элементов (Ni, Cr) в наноструктурированной форме, нанесенных на SiO<sub>2</sub> обладающего кислотными свойствами и при прокалке при 500 °С удаётся повысить выход бензиновой фракции с 19–20% до 30%.

Для объяснения полученного эффекта в рамках исследовательской работы был проведен сравнительный анализ процесса атмосферной перегонки нефти с применением катализаторов в наноструктурированной форме и без них по оценке интенсивности протекания процесса дистилляции нефти и энергозатрат на него.

В результате исследований выявлено, что затраты электроэнергии на процесс перегонки нефти с использованием катализаторов в наноструктурированной форме снижается на 9%.

Эффективность использования металлов в наноструктурированной форме объясняется малым размером частиц металлов, который составляет от 15 до 40 нм. Размер частиц определялся

при помощи двухлучевого электронно-ионного микроскопического комплекса Neon 40 (Carl Zeiss, Германия). Таким образом, поверхность контакта металлических активных центров катализатора с углеводородным сырьем много больше, чем в случае использования промышленных гранулированных катализаторов.

При хроматографическом анализе полученных дистиллятов выявлено, что октановое число прямогонного бензина в данном случае составляет 69–72 единиц как по моторному, так и по исследовательскому методу в то время как октановое число прямогонных бензинов, полученных без использования катализатора в наноструктурированной форме, составляет не выше

60 единиц.

Таким образом, исследовано влияние металлических катализаторов в наноструктурированной форме на процесс атмосферной и вакуумной перегонки нефти и изучены особенности их применения. Выявлено повышение выхода бензиновой фракции до 10% при атмосферной и до 20% при вакуумной перегонке нефти. Также обнаружено снижение энергозатрат на 9% на процесс атмосферной перегонки нефти, а также выявлено повышение октанового числа получаемой прямогонной бензиновой фракции до 69–72 единиц по моторному и исследовательскому методам.

### Список литературы

1. Балобаева Н.Н., Паршина К.А., Николаева Е.А. Повышение выхода бензиновой фракции, выкипающей при температуре до 195 °С при атмосферной возгонке легкой малосернистой высокопарафинистой нефти с использованием наноструктурированных катализаторов // *Материалы III Международной научно-практической конференции Современ*
2. Tagir M. Murzagaleev, Alexander V. Vosmerikov, Anatoly K. Golovko, Taina A. Feduschak, Vladimir D. Ogorodnikov. Cracking of heavy oil at presence of zeolite Y modified of nickel nanopowder // *Journal of Siberian Federal University. – Chemistry 2 (2012 5) 224-235.*

## ИССЛЕДОВАНИЕ, МОДЕЛИРОВАНИЕ И МОДИФИКАЦИЯ ЭКСПЛУАТАЦИОННЫХ СВОЙСТВ ДИЗЕЛЬНЫХ ТОПЛИВ

Ч.А. Батоева

Научный руководитель – к.т.н., доцент М.А. Самборская

*Национальный исследовательский Томский политехнический университет  
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, batoevach\_95@mail.ru*

Известно, что выпускаемое в настоящее время дизельное топливо (ДТ) должно соответствовать требованиям стандартов Евро-3,-4,-5, в которых цетановое число (ЦЧ) является одним из важных показателей качества [1]. Этот показатель характеризует особенности воспламенения и сгорания, кроме того, влияет на мощность, шумность и дымность, а также на пусковые свойства и коэффициент полезного действия двигателя. Для повышения цетанового числа обычные способы очистки дизельного топлива (фильтрация и сепарация) не подходят, поэтому используют специальные присадки, которые компенсируют недостающие единицы. В связи с ужесточением требований к качеству дизельного топлива возрастает актуальность применения цетаноповышающих присадок, позволяющих улучшить эксплуатационные свойства дизель-

ных топлив. Согласно европейскому стандарту EN590 на дизельные топлива, цетановое число должно быть не менее 51 единицы [2].

В настоящее время на российском рынке наибольшее распространение получили цетаноповышающие присадки. Анализ ассортимента существующих и перспективных цетаноповышающих присадок показывает, что основным компонентом этих присадок являются нитраты, такие как изопропилнитрат, циклогексилнитрат или 2-этилгексилнитрат, а также пероксиды ди-трет-бутила, гептила [3].

Расчетные методы являются современным инструментом расчета физических и эксплуатационных свойств, что особенно актуально для прогнозирования качества сырья и влияния модифицирующих присадок. Возможность прогнозирования характеристик товарных продук-

тов позволяет осуществлять оптимальное управление качеством в режиме реального времени.

Целью данной работы было исследование и моделирование эксплуатационных свойств дизельных топлив как с присадками, так и без.

Объектами исследования служили образцы дизельной фракции, полученные из нефти, поставляемые ОАО «АК «Транснефть», производства ООО «Томскнефтепереработка» и ООО «Анжерская Нефтеперерабатывающая Компания».

Для достижения цели были поставлены и решены следующие задачи:

- выполнены экспериментальные работы по определению свойств прямогонных дизельных фракций и топлив с добавками и присадками;
- выполнен анализ расчетных методов;

### Список литературы

1. *Минибаева Л.К. Дисс. ... канд. тех. наук. – Уфа: Уфимский государственный нефтяной технический университет, 2015. – 127с.*
2. *Буров Е.А. Дисс. ... канд. хим. наук. – Москва: Российский государственный университет нефти и газа имени И.М. Губкина, 2015. – 152с.*
3. *Данилов А.М. Применение присадок в топливах. – СПб.: Химиздат, 2010. – 368с. УДК 622*

## ОСНОВЫ И ПРИНЦИПЫ МАТЕМАТИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ ПРОЦЕССОВ ПЕРЕРАБОТКИ УГЛЕВОДОРОДОВ

С.С. Баус

Научный руководитель – д.т.н., профессор В.И. Сырямкин

*Национальный исследовательский Томский политехнический университет  
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, [ssb@tpu.ru](mailto:ssb@tpu.ru)*

Предприятия, занимающиеся переработкой и транспортировкой углеводородов, сталкиваются с такими сложными задачами, как получение продуктов переработки углеводородов при минимальных затратах, оптимизация и рост объемов переработки за счет алгоритмического и логистического обеспечения, разработка новых способов переработки углеводородов, управление расходами. Зачастую эти задачи приходится решать в условиях дефицита квалифицированных кадров [1].

Комплекс средств моделирования и проектирования включает семь видов обеспечения: техническое, математическое, программное, информационное, лингвистическое, методическое, организационное.

В ходе данных научных изысканий было

- выполнена проверка адекватности и прогнозирующей способности расчетных методов;
- на основе результатов прогноза разработаны рецептуры добавок для улучшения эксплуатационных характеристик;
- выполнена экспериментальная проверка модифицирующих свойств предложенных присадок.

На основании результатов исследования сделан вывод о том, что разработанные методы позволяют прогнозировать эксплуатационные характеристики ДТ с присадками, создавать рецептуры присадок, улучшающих эксплуатационные и низкотемпературные свойства дизельного топлива и положительно влияющих на значение ЦЧ.

сформирован программный продукт для моделирования технологических процессов переработки углеводородов. Данная система является мощным инструментом для моделирования технологических параметров и режимов переработки, определения оптимальных технологических условий промышленной обработки, транспортировки и заводской переработки углеводородного сырья. Каждый моделируемый процесс имеет наглядное графическое представление технологической схемы, хранение данных в реляционной базе, продвинутая система генерации отчетов и обмена данными [2].

Для получения основных теплофизических характеристик углеводородных смесей используются кубические уравнения состояния:

- Пенга-Робинсона;

- Редлиха-Квонга в модификации Соава и Грабоски-Дауберта;
- Пенга-Робинсона в модификации Стрижека-Веры.

Модели нефтегазоконденсатных систем по количественному и качественному составу имеет возможность создавать на основе более 380 доступных индивидуальных компонентов и инструментов, так и на основе лабораторных данных по фракционному составу и физическим свойствам нефти и газового конденсата. В программе применены некоторые методы расчета теплофизических свойств, повышающие точность моделирования нефтегазоконденсатных систем.

Одной из наибольших проблем при практическом использовании кубических уравнений является недостаточная точность расчета плотности жидкой фазы, что приводит к несоответствию массовых и объемных характеристик потока, от которых прямо зависит учет продукции. В программном обеспечении эта проблема решается использованием уравнения для расчета плотностей насыщенных и сжатых жидкостей, разработанного Ханкинсоном и Томсоном, с одной стороны, и специального метода расчета свойств углеводородных фракций позволяющим повысить точность расчета плотности жидкой углеводородной фазы [3].

Для водонефтяных эмульсий (если жидкая фаза представляет собой поток несмешивающихся водной и углеводородной фазы) вязкость и плотность смеси рассчитывается по специальным правилам смешения.

С помощью мощного ядра для расчета доступен расчет фазового равновесия неидеальных систем с использованием корреляций коэф-

фициентов активности Вильсона и Ренона.

В программе доступно моделирование фазового превращения смесей углеводородов в следующих рабочих элементах:

- сепарация газа и жидкости, а также 2-х несмешивающихся жидкостей;
- однократное испарение и конденсация;
- дросселирование;
- адиабатическое сжатие и расширение в компрессоре и детандере, включая энергообмен в системах детандера-тормозного компрессора;
- противоточный теплообмен двух потоков;
- тепловой баланс в многопоточном теплообменнике;
- нагрев и охлаждение потока, ветвление и смешение потоков;
- мембранное газоразделение;
- дистилляционные колонны с возможностью подачи и отбора боковых материальных и тепловых потоков;
- падение давления в трубопроводах, в том числе – в двухфазных.
- Система предоставляет также ряд дополнительных аналитических возможностей для инженера – технолога:
- функция подбора параметров;
- подсистема анализа экспериментальных данных по фазовому равновесию;
- встроенная система сквозного перевода размерностей;
- отчеты в формате электронных таблиц и обмен в рабочей сети.

Даная система дает большие возможности по моделированию процессов переработки углеводородов.

### Список литературы

1. Симченко К.И. Проектирование процессов переработки углеводородов.– М: Дрофа, 2014.– 270с.
2. Петров С.П. Системы моделирования нефтехимических производств.– СПб: Пресс, 2011.– 312с.
3. Сергеев С.А. Принципы математического моделирования газовой промышленности.– Киров: КИР, 2001.– 210с.
4. Могильный С.Г., Шоломицкий А.А., Мотылев А.А. Развитие идей цифрового моделирования нефтедобычи.– М.: 2014.– С.323.

## МОНИТОРИНГ УСТАНОВКИ ГИДРОДЕПАРАФИНИЗАЦИИ ДИЗЕЛЬНЫХ ТОПЛИВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МАТЕМАТИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ

Н.С. Белинская, Е.В. Францина, Е.К. Бедарева  
Научный руководитель – д.т.н., профессор Э.Д. Иванчина

Национальный исследовательский Томский политехнический университет  
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, belinskaya@tpu.ru

С использованием математической модели процесса гидродепарафинизации [1] был выполнен мониторинг работы установки ООО «КИ-НЕФ» за период 01.01.2015–01.01.2016.

В этот период установка работала на трех режимах производства дизельного топлива, о чем свидетельствует температура в реакторе депарафинизации: с 01.01.2015 по 01.03.2015 (зимний режим 344–352 °С, расход сырья 294–365 м<sup>3</sup>/ч), с 01.03.2015 по 13.08.2015 (летний режим, 336–338 °С, расход сырья 298–363 м<sup>3</sup>/ч) и с 18.12.2015 по 01.01.2016 (зимний режим 337–340 °С, расход 211–284 м<sup>3</sup>/ч) с плановой остановкой на ремонт с 13.08.2015 по 17.12.2015.

$T_n$  и  $T_z$  составили –23 °С и –33 °С при работе установке на зимнем режиме в период с 01.01.2015 по 01.03.2015, –19 °С и –28,5 °С при работе установки на летнем режиме с 01.03.2015 по 13.08.2015 и –23 °С и –33 °С при работе уста-

новке на зимнем режиме в период 18.12.2015 по 01.01.2016 (рис. 1).

Улучшение низкотемпературных свойств получаемой дизельной фракции за счет снижения содержания н-парафинов при работе на зимних режимах привело к снижению выхода продукта. Так, выход дизельной фракции составил 59,5% при работе установке на зимнем режиме в период с 01.01.2015 по 01.03.2015, 61% при работе установки на летнем режиме с 01.03.2015 по 13.08.2015 и 60 % при работе установке на зимнем режиме в период 18.12.2015 по 01.01.2016 (рис. 2).

Расчеты на модели показали, что, при текущем температурном режиме в реакторе депарафинизации наблюдается выход продукта на уровне, соответствующем работе установки на зимнем режиме (60%).

При этом наблюдается высокий запас по

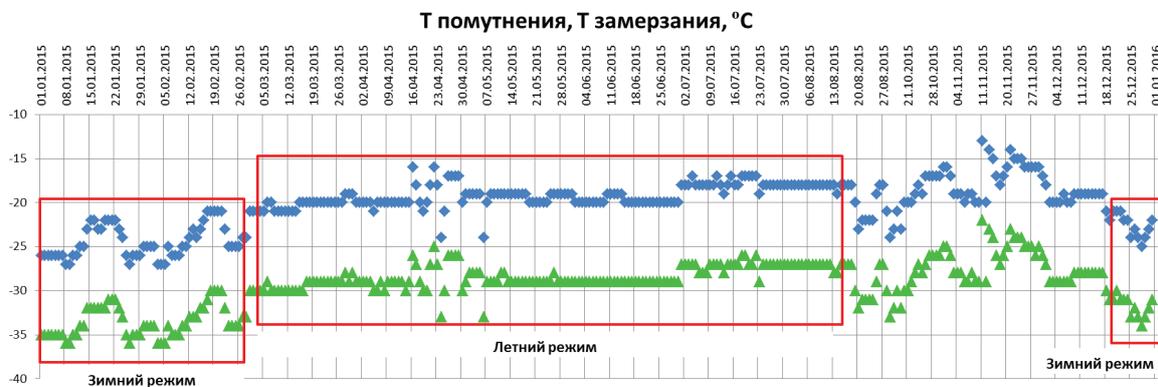


Рис. 1.  $T_n$  и  $T_z$  дизельной фракции, получаемой на установке депарафинизации

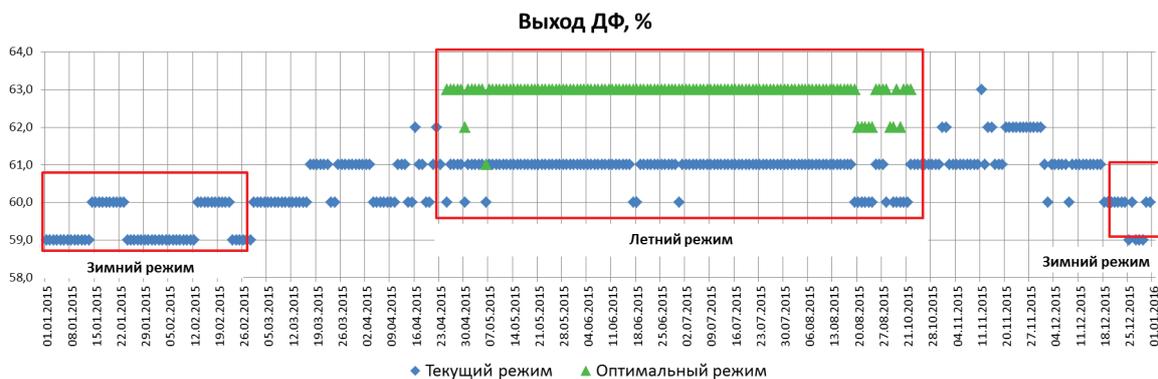


Рис. 2. Выход дизельной фракции на установке каталитической депарафинизации

низкотемпературным свойствам дизельной фракции ( $T_n = -19^\circ\text{C}$  и  $T_3 = -28,5^\circ\text{C}$ ), что обуславливает необходимость оптимизации температурного режима в реакторе.

Проведенные на модели расчеты по оптимизации температурного режима в реакторе депарафинизации в период на летнем режиме с 23.04.2015 по 13.08.2015 показали, что температура в реакторе депарафинизации могла быть снижена до  $325\text{--}327^\circ\text{C}$  без потери качества дизельного топлива, что, позволило бы увеличить выход продукта за летний период на 740 тонн.

### Список литературы

1. *Belinskaya N.S., Ivanchina E.D., Ivashkina E.N., Chuzlov V.A., Faleev S.A. Mathematical modeling of the process of catalytic hydrodewaxing of atmospheric gasoil*

**Таблица 1.** Сравнение текущего и оптимального режима

Параметр	Текущий режим	Оптимальный режим
$T, ^\circ\text{C}$	336÷338	325÷327
$T_n, ^\circ\text{C}$	-21÷-16	-15÷-11
$T_3, ^\circ\text{C}$	-30÷-25	-26÷-20
Выход ДФ, %	61	63

$\Delta$ Выход = 740 тонн (за период летнего режима)

*considering the interconnection of the technological scheme devices // Procedia Engineering, 2015. – Vol.113. – P.68–72.*

## ВЛИЯНИЕ СОДЕРЖАНИЯ n-ПАРАФИНОВ НА ЦЕТАНОВОЕ ЧИСЛО И НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПРОДУКТА ГИДРОДЕПАРАФИНИЗАЦИИ

Н.С. Белинская, А.С. Луценко, Н.В. Попова  
Научный руководитель – д.т.н., профессор Э.Д. Иванчина

Национальный исследовательский Томский политехнический университет  
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, Lutsenko\_A\_S@mail.ru

Цетановое число (ЦЧ) для оптимальной работы двигателя должно находиться в пределах 45–55. Использование дизельного топлива с ЦЧ менее 40 приводит к повышению износа двигателя за счет возрастания задержки воспламенения и нарастания давления в камере сгорания. При значении ЦЧ более 60 снижается полнота сгорания топлива, топливная экономичность и повышается дымность газов. Наиболее высокими ЦЧ обладают n-парафины, самые низкие ЦЧ у ароматических углеводородов без боковых цепей [1].

В связи с введением более жестких требований к дизельному топливу в соответствии с ГОСТ Р 55475 – 2013 ЦЧ для зимних и арктических видов не должно быть ниже 48 для 3-32 и не ниже 47 для 3-38, А-44, А-48, А-52.

Основная цель процесса гидродепарафинизации при производстве зимних и арктических сортов дизельного топлива – снижение содержания тяжелых нормальных

парафинов, которые негативно сказываются на температурных характеристиках дизельного топлива. Однако уменьшение содержания n-парафинов приводит к ухудшению воспламеняемости топлива и к снижению значения ЦЧ [2].

В данной работе была изучена зависимость ЦЧ и температурных характеристик продукта процесса гидродепарафинизации от содержания n-парафинов.

С помощью математической модели (сви-



**Рис. 1.** Зависимость ЦЧ от содержания n-парафинов

детельство о государственной регистрации №2014661067) были рассчитаны значения ЦЧ для стабильной фракции 180–240+240–340 процесса гидродепарафинизации по заводским исходным данным. На рисунке 1 представлена зависимость ЦЧ от содержания *n*-парафинов. ЦЧ продукта увеличивается с повышением доли *n*-парафинов, т.к. они склонны к более легкому воспламенению.

На рисунке 2 представлена зависимость ЦЧ от температуры помутнения и предельной температуры фильтруемости. Уменьшение доли *n*-парафинов приводит к другому нежелательному эффекту – повышению температур помутнения и замерзания. Согласно требованиям к зимнему топливу температура помутнения и температура замерзания дизельного топлива должны быть не более –26 и –35 °С соответственно.

### Список литературы

1. Большая энциклопедия нефти и газа.
2. Белинская Н.С. диссертация канд. техн.

наук.– Томск: НИ ТПУ, 2015.– 170с.

## ЗАВИСИМОСТЬ ЭКСПЛУАТАЦИОННЫХ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ДИЗЕЛЬНЫХ ТОПЛИВ ОТ СВОЙСТВ ИНДИВИДУАЛЬНЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ

Н.Е. Белозерцева, Н.С. Белинская, Е.В. Францина  
 Научный руководитель – д.т.н., профессор Э.Д. Иванчина

Национальный исследовательский Томский политехнический университет  
 634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, belinskaya@tpu.ru

Общеизвестно, что основными характеристиками дизельного топлива являются цетановое число и температура замерзания.

В данной работе выявлена зависимость цетанового числа и температуры застывания от силы взаимодействия между молекулами индивидуальных углеводородов. Силы межмолекулярного взаимодействия определяющим образом зависят от полярности молекул топливной смеси. Мерой полярности молекул выступает такая характеристика как дипольный момент [1]. Стоит отметить, что дипольный момент симметричных относительно инверсионной оси молекул равен нулю, поэтому в ходе исследования использовались только дипольные моменты не симметричных молекул.



Рис. 2. Зависимость температуры помутнения ( $t_n$ ) и температуры замерзания ( $t_z$ ) от содержания *n*-парафинов

Исходя из данных, полученных с помощью математической модели, следует, что для получения дизельного топлива с ЦЧ 47–48,  $t_n = -26$  °С,  $t_z = -35$  °С (заводские требования), необходимо поддерживать параметры процесса гидродепарафинизации обеспечивающие содержание *n*-парафинов в продукте в пределах 8,0–9,5%.

Расчеты характеристик молекул дизельного топлива были произведены методом DFT, базис V3LYP с использованием пакета квантово-химических программ «Gaussian» в условиях двигателя (при температуре 1173 К и давлении 24 атм.).

Расчет производился для парафинов  $C_5$ – $C_{21}$ , исключая симметричные молекулы (рис. 1).

Проанализировав (рис. 1) можно сделать вывод, что в области отрицательных температур с ростом температуры дипольный момент увеличивается, после перехода в положительную область, дипольный момент перестает меняться. Достоверность аппроксимации (0,9462) позволяет предположить, что полученное уравнение достаточно точно и с помощью него можно про-

считать данные параметры для других парафинов.

Также взаимодействие между молекулами можно проследить с помощью значений энтропии индивидуальных углеводородов. Используя цетановые числа индивидуальных углеводородов  $C_5-C_{21}$  [2], построена зависимость цетанового числа от энтропии молекул (рис. 2).

Исходя из полученных данных, можно сделать вывод, что с увеличением энтропии возрастает значение цетанового числа. Когда значение энтропии достигает 1645 кДж/моль, цетановое число перестает расти и остается постоянным (ЦЧ=100). Также можно видеть, что с дальнейшим ростом цепи энтропия увеличивается линейно. Полученное уравнение имеет высокую достоверность (0,9547), что позволит производить расчеты с достаточной точностью.

Проведенное исследование дает точную оценку зависимости цетанового числа и температуры замерзания от длины цепи и межмолекулярного взаимодействия. Это позволит в дальнейшем оптимизировать процесс каталитической депарафинизации по цетановому числу и температуре замерзания в зависимости от состава сырья.

### Список литературы

1. Киргина М.В. Дисс. ... канд. тех. наук.– Томск: Томский политехнический университет, 2014.– 166с.
2. Prasenjeet Ghosh, Stephan B. Jaffe // *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2006.– Vol.45.– P.346–351.

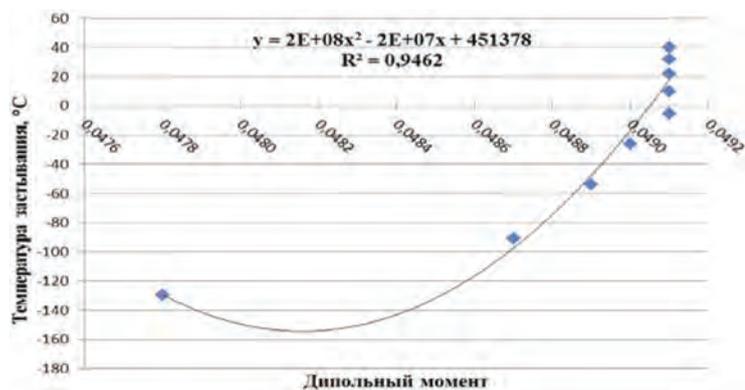


Рис. 1. Зависимость температуры застывания от дипольного момента парафинов  $C_5-C_{21}$

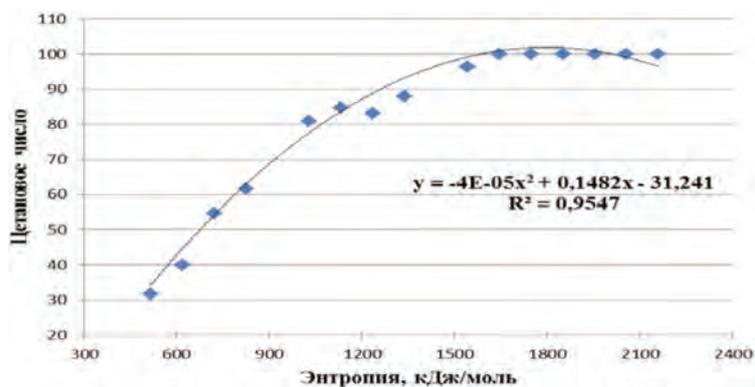


Рис. 2. Зависимость цетанового числа от энтропии индивидуальных углеводородов  $C_5-C_{21}$

Далее планируется провести подобное исследование для других групп углеводородов (и-парафинов, нафтенов, ароматики) и проследить влияние термодинамических параметров на эксплуатационные и физико-химические свойства дизельных топлив.

## МАТЕРИАЛЬНЫЙ БАЛАНС СИНТЕЗА УГЛЕВОДОРОДОВ ИЗ СО И Н<sub>2</sub> НА ЭЛЕКТРОВЗРЫВНОМ ЖЕЛЕЗНОМ КАТАЛИЗАТОРЕ

Н.П. Бурлуцкий, А.Е. Литвинова  
Научный руководитель – к.т.н, доцент Е.В. Попок

Национальный исследовательский Томский политехнический университет  
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, pr-bur@mail.ru

Ужесточение экологических требований к моторным топливам заставляет обращать внимание учёных во всём мире на нетривиальные

источники углеводородов. Постоянное вовлечение в переработку всё более тяжёлого сырья увеличивает конкурентоспособность технологий

**Таблица 1.** Групповой состав углеводородных жидкостей (П – парафины, ИП – изопарафины, Н – нафтены, О – олефины, А – ароматика)

Время опыта	Фракция	Выход группы веществ, мол. %				
		П	ИП	Н	О	А
1 ч.	все	20,955	14,144	25,606	10,871	28,424
94 ч.	все	52,480	17,816	2,755	17,501	9,447
	н.к. – 180 °С	51,597	20,609	3,242	20,476	4,076
	180 °С – к.к.	57,346	2,428	0,075	1,110	39,040

**Таблица 2.** Каталитическая активность электровзрывного порошка

Время опыта	Показатель активности, мол. %		
	Конверсия СО	Выход СО <sub>2</sub>	Выход СН <sub>4</sub>
1 ч.	75,976	13,798	22,456
94 ч.	90,697	12,751	26,020

угле- и газохимического профиля, в частности, синтеза Фишера-Тропша.

В данном исследовании использовался железный катализатор, полученный методом электрического взрыва [1]. Каталитическая активность была подтверждена проведёнными ранее испытаниями [2]. Целью данной работы было установление производительности по целевому продукту – жидким углеводородам.

Для минимизации возможных погрешностей был проведён опыт длительностью 94 часа. Условия: Р=1 МПа, Т=280 °С, Н<sub>2</sub>:СО=2:1, расход синтез-газа 300 нмл/мин, объём катализатора 8 мл. Установлено, что производительность данного катализатора составляет 0,1354 г/(мл кат•ч.), то есть можно получать 135,4 кг/ч жидких углеводородов с 1 м<sup>3</sup> объёма реактора. Результаты анализа жидкостей представлены ниже.

Существенные различия в цифрах объясняются изменением структуры катализатора. Равновесный состав фаз и активных центров железных катализаторов достигается только в процессе длительного непрерывного протекания реакций синтеза Фишера-Тропша. Для

осаждённых катализаторов время установления стационарного режима достигает значения 200 часов [3], для электровзрывного порошка этот показатель составляет 6–7 часов (об этом свидетельствует достижение определённого постоянного температурного профиля реакции). Изменение состава поверхности может оказывать существенное влияние на активность.

В стационарном режиме выше степень конверсии СО, но возрастает также и выход метана и других газов; резко уменьшается количество циклических углеводородов. Полученная жидкость хорошо делится на две фракции. Н.к. – 180 °С (условно – бензиновая) имеет низкое октановое число (около 22 пунктов по и.м.) из-за большого количества парафинов. В ней концентрируются разветвлённые парафины, олефиновые и нафтеновые углеводороды. Ароматика образуется в основном тяжёлая и находится во фракции 180 °С – к.к. (условно – дизельной). Как бензин и дизель полученные продукты пригодны только после дополнительного облагораживания. Возможно использование продуктов и по другим направлениям.

### Список литературы

1. Яворовский Н.А., Пустовалов А.В. // Известия вузов. Физика, 2013.– №56.– С.164–169.
2. Popok E.V. et al. // Procedia Chemistry, 2015.– №1.– С.225–230.
3. Калечиц И.В. Химические вещества из угля.– М.: Химия, 1980.– С.303.

## ПРОГНОЗИРОВАНИЕ ЗАМЕНЫ КАТАЛИЗАТОРА НА УСТАНОВКЕ РИФОРМИНГА БЕНЗИНОВ МЕТОДОМ МАТЕМАТИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ

М.В. Винидиктова

Научный руководитель – к.т.н., доцент Е.С. Чернякова

Национальный исследовательский Томский политехнический университет  
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, vinidiktova95@mail.ru

Каталитический риформинг – один из важнейших процессов современной нефтепереработки, позволяющий получать высокооктановые компоненты моторных топлив. Качество получаемого продукта данного процесса напрямую зависит от качества катализатора, используемого на нефтеперерабатывающих заводах. Для всестороннего мониторинга и прогнозирования работы катализатора применяется метод математического моделирования, позволяющий оптимизировать и интенсифицировать процесс. Кроме того, использование данного метода при известных параметрах работы катализатора позволяет спрогнозировать, как тот или иной катализатор будет работать на различных установках при заданных условиях [1, 2].

В данной работе приведен мониторинг активности работы катализатора риформинга марки PR-9 на установке Комсомольского НПЗ. Для осуществления мониторинга использовался метод математического моделирования, учитывающий как химические, так и кинетические закономерности процесса. Подобное исследование позволило проследить ключевые параметры работы катализатора с течением времени: его активность (оптимальную и реальную, рис. 1), выход водородсодержащего газа, степень ароматизации и изомеризации, выход продукта.

Мониторинг был проведен как для текущих показателей работы установки, так и для оптимальных – таких, при которых выход риформата при и требуемом октановом числе продукта будет максимальным. Данные мониторинга показали, что установка работает в режиме, близком к оптимальному.

Катализатор PR-9 находился

в эксплуатации на Комсомольском НПЗ с 2009 года. Руководством предприятия было принято решение о его замене более эффективным. С этой целью на математической модели был проведен сравнительный анализ трех разных марок катализаторов (1, 2 и 3) с различными составами и механическими свойствами. Сравнились разного рода показатели работы катализатора, позволяющие судить о целесообразности их использования на данной установке.

В ходе анализа выявлено, что наиболее эффективным для данных условий работы и перерабатываемого сырья, будет использование



Рис. 1. Зависимость текущей и оптимальной активности катализатора PR-9 от объема перерабатываемого сырья

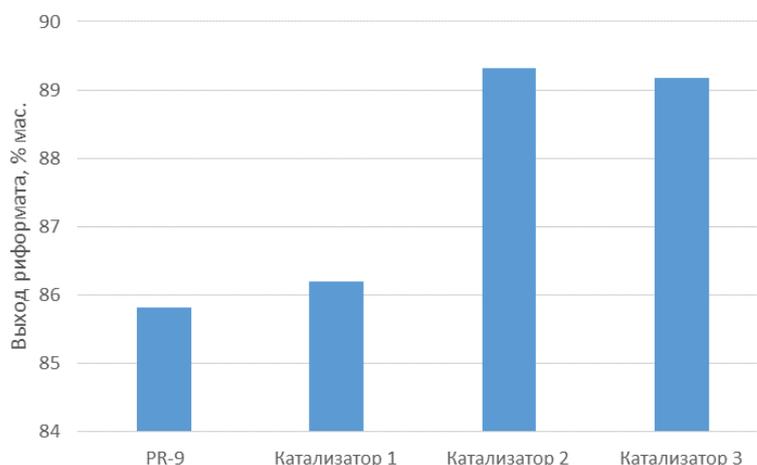


Рис. 2. Зависимость выхода риформата от марки катализатора

катализатора 2, так как именно при его эксплуатации достигается наибольший выход продукта (рис. 2), наименьшая закоксованность катализатора и т.д.

### Список литературы

1. Кравцов А.В., Иванчина Э.Д., Шарова Е.С., Чеканцев Н.В., Полубоярцев Д.С. Компьютерное прогнозирование работы промышленных катализаторов процессов риформинга и изомеризации углеводородов бензиновой фракции. – Томск: Изд. ТПУ, 2011. – 125с.
2. Романовский Р.В., Францина Е.В., Юрьев Е.М., Ивашкина Е.Н., Иванчина Э.Д., Кравцов А.В. Единый критерий эффективности Pt-катализаторов дегидрирования высших n-парафинов // Катализ в промышленности, 2010. – Т.51. – №4. – С.55–61.

## ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕМПЕРАТУРНОЙ СТОЙКОСТИ СМАЗОЧНО-ОХЛАЖДАЮЩИХСЯ ЖИДКОСТЕЙ

Ю.А. Власенко

Научный руководитель – к.т.н., доцент Н.И. Кривцова

Национальный исследовательский Томский политехнический университет  
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, vuuu\_16@mail.ru

Процессы, протекающие в ходе сверления глубоких отверстий, определяются механическими, термоокислительными, температурными и химическими воздействиями. Смазочный материал как элемент этой системы оказывает существенное влияние на её надежность. В связи с тем, что эти процессы протекают одновременно, то исследование раздельного влияния продуктов окисления и температурной деструкции на противоизносные свойства является актуальной задачей, решение которой позволит разработать мероприятия по уменьшению скорости окисления и повышению температуры начала деструкции базовой основы и присадок [1].

Целью работы является повышение эффективности использования смазочно-охлаждающих жидкостей за счет контроля влияния

процесса температурной деструкции на противоизносные свойства.

В качестве объектов исследования выбраны 3 образца смазочно-охлаждающих жидкостей (СОЖ): МР-3, МР-7, Garia. Термостатировали образцы при температуре 95 °С в течение 200 часов без и при наличии металлической стружки. Через некоторые промежутки времени отбирали пробы на анализ, для того чтоб проследить изменение свойств СОЖ при длительной эксплуатации. Результаты приведены на рис. 1–2.

Со временем термостатирования испаряемость всех образцов (без стружки) возрастает до 150 часов, а дальше начинает падать (рис. 1). Известно из литературы, что при длительной эксплуатации на СОЖ действуют повышенные температуры, и наиболее легкие углеводоро-

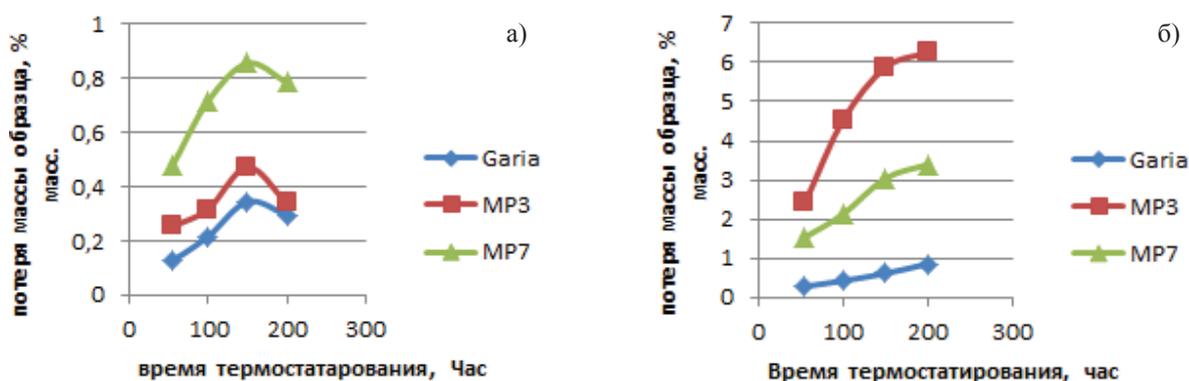


Рис. 1. Зависимость испаряемости от времени термостатирования: а) без металлической стружки; б) при наличии металлической стружки

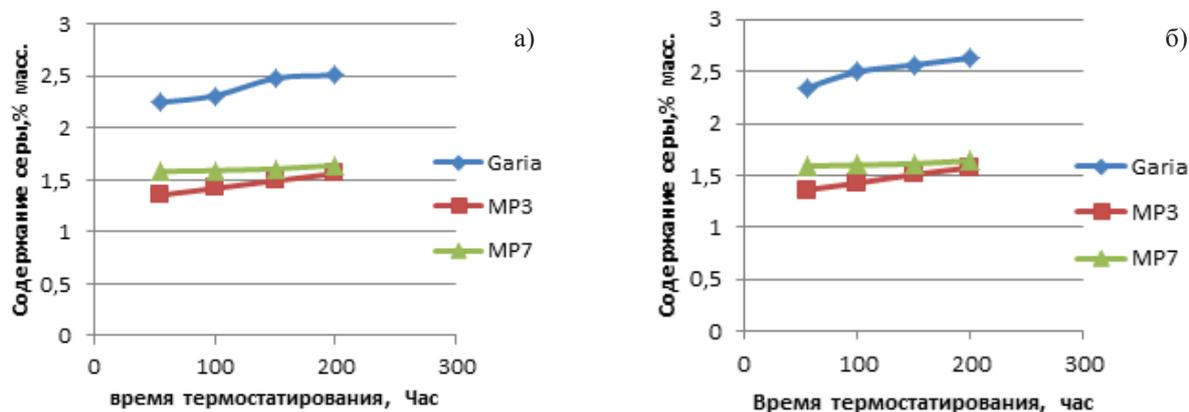


Рис. 2. Зависимость содержания серы от времени термостатирования: а) без металлической стружки; б) при наличии металлической стружки

дыспаряются. Следовательно, основная масса легких углеводородов переходящая в газовую фазу удаляется из образца в течение 150 часов после чего мы наблюдаем пологую кривую на графике зависимости потери массы образца от времени термостатирования. При термостатировании образцов с металлической стружкой возможно образование легких углеводородов в результате деструкции молекул, что приводит к увеличению потери массы образца.

Увеличение содержания серы (рис. 2) в образцах связано с испарением части образцов с

течением времени. Изменения содержания общего количества серы для всех образцов (без стружки) не значительны, так как потеря массы в пределах 1%. При термостатировании образцов со стружкой испарение происходит более интенсивно, вследствие чего, содержание серы возрастает, нежели без стружки. Однако характер кривых не изменился.

На основании полученных результатов можно сделать вывод, что образец Garia оказался наиболее термически стабильным.

### Список литературы

1. Худобин Л.В. СОЖ при обработке резанием // Научные технологии размерной обработки в производстве деталей машин. – М., 1992. – С.23–25.

## ИССЛЕДОВАНИЕ ПАРАМЕТРИЧЕСКОЙ ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТИ СХЕМ МНОГОКОМПОНЕНТНОЙ РЕКТИФИКАЦИИ С ИНТЕГРАЦИЕЙ ПОТОКОВ

А.В. Вольф, А.Н. Сабиев

Научный руководитель – к.т.н., доцент М.А. Самборская

Национальный исследовательский Томский политехнический университет  
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, awolf@tpu.ru

Повышение ресурсоэффективности химических технологических процессов для разделения многокомпонентных смесей требует использования многоколонных ректификационных установок с интеграцией материальных и тепловых потоков [3]. Применение таких схем повышает энергоэффективность процесса, однако их промышленная реализация ограничена, поскольку интеграция потоков существенно усложняет управление [1].

Выявление сложностей в управлении и подбор оптимальных контуров управления на стадии проектирования требует анализа параметрической чувствительности (ПЧ) технологической схемы с использованием математического моделирования.

Целью работы был расчёт и анализ коэффициентов ПЧ схемы фракционирования нефти с полной интеграцией потоков, т.н. колонна Петлюка [4].

Технологическая схема установки, для которой авторами разработана математическая модель изображена на рис. 1.

Схема предназначена для разделения нефти на бензиновую, дизельную фракции и мазут. Нефть поступает в колонну К-1, где предварительно делится на 2 потока (жидкость из К-1 и пар из К-1), поступающих на различные тарелки колонны К-2. К-1 орошается жидкостью, отбираемой с верхних тарелок К-2, паровой поток в К-1 создаётся паром с нижних тарелок К-2. В К-2 происходит разделение входящих потоков на бензиновую, дизельную фракции и мазут. Орошение К-2 осуществляется бензиновой фракцией, паровой поток в К-2 создаётся горячей струей из части отбираемого мазута.

Методика заключается в расчёте нормированных коэффициентов чувствительности (КЧ) к варьируемому параметру, формировании зависимости данного КЧ от величины варьируемого параметра и анализа полученной зависимости.

Расчет нормированных КЧ выполняется на основе производной функций состояния [2]:

$$S_{E_i}^F = \frac{\partial F}{\partial E_i} \cdot \frac{E_i}{F}, \quad (1)$$

где  $S_i$  – коэффициент чувствительности элемента;  $F$  – функция состояния элемента (формируется в аналитическом виде на основе математической модели процесса);  $E_i$  – изменяемый параметр, чувствительность к которому представлена в данном КЧ.

Рассчитана параметрическая чувствитель-

### Список литературы

1. Самборская М.А., Вольф А.В., Грязнова И.А. и др. // *Фундаментальные исследования*, 2013.– №8.– Ч.3.– С.714–719.
2. Самборская М.А., Гусев В.П., Грязнова И.А., Вольф А.В. // *Научный вестник Новосибирского государственного технического университета / Новосибирский государственный технический университет (НГТУ)*, 2015.– №2(59).– С.157–168.
3. Тимошенко А.В., Анохина Е.А., Рудаков Д.Г.,

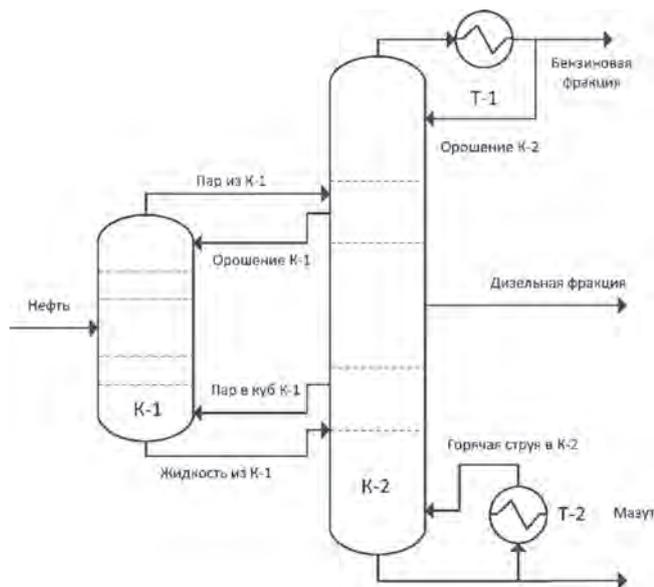


Рис. 1. Колонна с полной интеграцией потоков

ность для следующих параметров: состав бензиновой фракции к расходу потока пара из К-1, состав потока мазута к расходу жидкости из К-1, состав потока дизельной фракции к расходу пара в секциях К-2 над и под тарелкой ввода жидкости из К-1, состав потока дизельной фракции к расходу жидкости в секциях К-2, расположенных над и под тарелкой ввода пара из К-1. Выполнен анализ полученных данных, выявлены области нежелательных значений параметров (которые могут привести к аварийным ситуациям), составлены рекомендации для формирования контуров управления.

Полученные результаты позволили выявить области изменения параметров, работа в которых потенциально опасна, определить оптимальные способы замыкания контуров управления.

Тимофеев В.С., Тациевская Г.И., Матюшенкова Ю.В. // *Теоретические основы химической технологии / Научный вестник Московского института тонкой химической технологии (МИТХТ)*, 2011.– Т.6.– №4.– С.28–39.

4. Rangaiah G.P., Ooi E.L., Premkumar R. // *Chemical product and process modeling*, 2009.– Vol.4.– Iss.1.– DOI: 10.2202/1934–2659.1265

# ПЕРЕРАБОТКА ТЯЖЕЛЫХ НЕФТЯНЫХ ОСТАТКОВ В ТОВАРНОЕ ДИЗЕЛЬНОЕ ТОПЛИВО С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МАТРИЧНЫХ СТРУКТУР

А.В. Выжанов

Научный руководитель – д.т.н., профессор, заведующая кафедрой А.И. Леонтьева

*Тамбовский государственный технический университет*

392036, Россия, г. Тамбов, ул. Ленинградская 1, к-т 117, htov@mail.tambov.ru

## Введение

Очистка дизельного топлива от соединений серы одна из важных проблем существующих технологий переработки нефти [1]. Наиболее широко используемая технология очистки – это гидроочистка. Технологические недостатки этого метода – высокая температура и давление, сложное аппаратное оформление [2].

## Предлагаемая технология

Предлагается способ переработки тяжелых вакуумных газойлей (печное топливо) в товарный вид топлива (дизельное топливо), заключающийся в низкотемпературном крекинге и очистке от серосодержащих соединений тяжелых нефтяных дистиллятов с использованием структур матриц.

Технология представляет собой простую перегонку с введением структур матриц – 1 в емкость с исходным продуктом и прохождением паров через слой насадки с матричной структурой – 2.

## Механизм

Для осуществления предлагаемого способа переработки тяжелых вакуумных газойлей (печное топливо) в товарный вид топлива (дизельное топливо) с использованием структур матриц необходимо:

1. Получить пепельные структуры рабочих сред зольным методом,
2. Провести рентгенофлуоресцентный анализ пепельных структур на элементный состав,
3. На основании элементного состава составить композиции структур матриц. На рисунке 1 представлена возможная структура активных центров матриц.
4. Провести процесс низкотемпературного крекинга и очистки от серосодержащих соединений.

## Результаты испытаний

Экспериментальные исследования матричных структур проводились на лабораторной установке. Исходным сырьем для перегонки служило печное топливо, продуктом перегонки являлось дизельное топливо. Исследуемыми параметрами являлись выход дизельной фракции (% от исходного сырья) и концентрация серосодержащих соединений (ppm). Результаты представлены в таблице 1.

## Выводы

Применение матричных структур в процессе низкотемпературного крекинга и удаления серосодержащих соединений позволяет увеличить

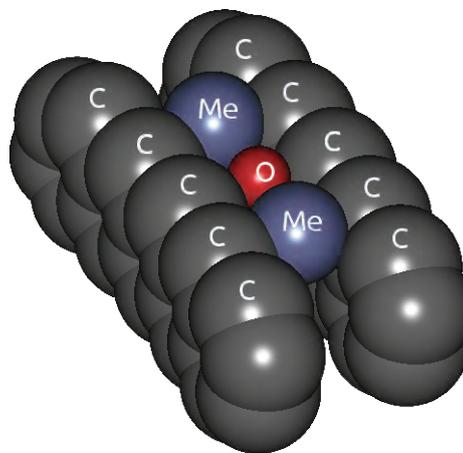


Рис. 1. Возможная структура активных центров структур

Таблица 1. Влияние структур матриц на выход дизельных фракций и концентрацию серосодержащих соединений

Эксперимент	Выход дизельных фракций %, масс.	Концентрация серосодержащих соединений (ppm)
Простая перегонка	62,8	1470
Перегонка с матричной структурой	91,8	103

выход низкокипящих фракций и снизить концентрацию серосодержащих соединений. ма-

тричная структура имеет низкую себестоимость производства.

### Список литературы

1. J.G. Speight. *Handbook of petroleum product analysis* John Wiley and Sons, New Jersey (2002).
2. M.L. Occelli, R.G. Anthony *Hydrotreating Catalysts*, Texas A & M University, College Station, TX, USA (1989).

## СВОЙСТВА УЛЬТРАДИСПЕРСНЫХ ЖЕЛЕЗНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ ДЛЯ ПРОЦЕССА ФИШЕРА-ТРОПША

Т.М. Гладченко, Е.В. Попок  
 Научный руководитель – к.т.н., доцент А.И. Левашова

Национальный исследовательский Томский политехнический университет  
 634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, Tanya\_gl\_92@mail.ru

В развитых странах химическая промышленность, металлургия и моторные топлива составляют более 60% от общего потребления энергии и энергоносителей. Этот сектор потребления обеспечивается углеводородным сырьем. Добываемая нефть обеспечивает 70% потребностей в химическом сырье и моторных топливах. Ограниченность известных запасов нефти обуславливает необходимость поиска новых источников для производства моторных топлив. Альтернативами нефти могут быть природный и попутные газы, уголь и биомасса. Запасы природного газа по современным представлениям практически исчерпаемы. Именно поэтому большую роль в современной науке играют GTL-технологии [1]. В их число входит синтез жидких углеводородов методом Фишера-Тропша.

Катализатор в процессе Фишера-Тропша является главным компонентом, который влияет на состав и качество продуктов синтеза. Выбор типа катализатора зависит, прежде всего, от потребностей рынка в конечных продуктах и исходного сырья [2].

Цель работы заключается в изучении свойств ультрадисперсных железных катализаторов полученных при электрическом взрыве железных проволочек в различных газовых средах (оксида и диоксида углерода и азота) [3].

Для анализа каталитических свойств порошка были проведены исследования гранулометрического состава, удельной поверхности, рентгенофазовый анализ, сканирующая микроскопия и парамагнитный резонанс.

Распределение частиц по размерам было исследовано методом лазерной дифракции на

приборе «HORIBA LA-950S2» (Япония). Анализируемый катализатор является железным порошком со сферической формой частиц диаметром 80 и 105 мкм.

Удельная поверхность является одним из наиболее важных параметров катализатора. Измерения проводились на аппарате СОРБИ-М методом теории БЭТ. Результаты представлены в таблице 1.

Из рентгенофазового анализа было выявлено, что все образцы находятся в аморфном состоянии и содержат различные модификации железа. В большей степени присутствует  $\alpha$ -железо.

Для получения элементного состава была проведена электронная сканирующая микроскопия (табл. 2).

По результатам электронного парамагнитного анализа дана предварительная оценка каталитической активности.

Проанализировав полученные результаты,

**Таблица 1.** Результаты исследований удельной поверхности

Металл (среда)	Fe (CO)	Fe (CO <sub>2</sub> )	Fe (N)
$S_{уд}$ , м <sup>2</sup> /г	8,	8,4	5,6
Удельный объем монослоя, см <sup>3</sup> /г	1,8	1,9	1,3

**Таблица 2.** Элементный состав катализаторов

Катализатор	Элементы, % масс			
	Fe	O	Mg	C
Fe(CO)	94,3	6,3	0,5	следы
Fe(CO <sub>2</sub> )	87,2	6,6	0,4	следы
Fe(N <sub>2</sub> )	89,1	6,5	0,3	–

выявлено, что катализатор, полученный в среде оксида углерода, обладает более высокой активностью, так как имеет наибольшее количество неспаренных электронов ( $1,162 \cdot 10^{16}$ ), развитую удельную поверхность и большой объем монослоя, что указывает на высокое содержание ак-

тивных центров. Имея в своем составе наиболее активную модификацию железа ( $\alpha$ -Fe), оксид и карбид железа, катализатор не нуждается в предварительном восстановлении, что уменьшает его себестоимость, и обладает высокой избирательностью при синтезе жидких углеводородов.

### Список литературы

1. Pour A.N. // *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2014.– №20.– P.591–594.
2. Левашова А.И. // *Фундаментальные исследования*, 2013.– №8.– С.645–649.
3. Назаренко О.Б. *Формирование наночастиц в условиях электрического взрыва проводников*.– Т.: ТПУ, 2008.– 87с.

## РАЗРАБОТКА МОДЕЛИРУЮЩЕЙ СИСТЕМЫ КАЛЕНДАРНОГО ПЛАНИРОВАНИЯ ВЫПУСКА АВТОМОБИЛЬНЫХ БЕНЗИНОВ ОМСКОГО НПЗ

П.А. Глик, И.М. Долганов, В.А. Чузлов

Научный руководитель – д.т.н., профессор Э.Д. Иванчина

*Национальный исследовательский Томский политехнический университет  
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, glik.pavel@mail.ru*

Потребность в автомобильных бензинах, соответствующих современным экологическим требованиям Евро-4, Евро-5, ежегодно растет. Увеличение объемов производства бензинов требует планирования производства исходя из имеющихся запасов по сырью. При этом качество получаемой марки бензина определяется эксплуатационными характеристиками и составом идущих на смешение сырьевых потоков.

В процессе получения автомобильных бензинов компаундированием на смешение направляется до 40 различных потоков (углеводородного и гетероатомного элементного состава). Между компонентами потоков смешения происходит химическое взаимодействие, которое обуславливает отклонение свойств потока смешения от принципа аддитивности. Таким образом, расчёт свойств автомобильных бензинов на основе аддитивности свойств не позволяет получить топливо с требуемыми показателями качества.

Задачей исследования является разработка и создание математической модели, в основе которой заложен учет химического взаимодействия углеводородов в потоках, с целью планирования промышленного производства автомобильных бензинов.

Для действующего производства автомобильных бензинов была разработана математическая модель, в основе которой лежит принцип

расчёта свойств потоков смешения с поправками на химическое взаимодействие компонентов смеси. Созданная моделирующая система "Compounding" позволяет рассчитывать свойства и показатели качества автомобильных бензинов, полученных в результате смешения различных сырьевых потоков, то есть проводить текущий расчет с целью проверки партии бензина на соответствие требованиям к качеству товарной продукции (А-80, АИ-92, АИ-95, АИ-98).

Одновременно с текущим контролем качества моделирующая система позволяет получить из имеющихся потоков смешения требуемый объем товарного бензина с минимальным запасом по качеству, что позволяет обеспечить снижение себестоимости продукции.

В рамках работы по разработке системы

**Таблица 1.** Планирование производства различных марок бензина

Сутки	Производство бензина, тонн			
	А-80	АИ-92	АИ-95	АИ-98
1	1801	5200	1650	–
2	–	10100	–	1082
3	–	5712	2600	–
4	–	3800	2201	–
5	–	4000	2100	–
Итого	1801	28812	8851	1082

**Таблица 2.** Расчетные свойства товарных бензинов

Параметр	А-80	АИ-92	АИ-95	АИ-98
ОЧИ	80,00	92,00	95,00	98,00
ОЧМ	73,00	84,00	87,00	91,00
ДНП, кПа	54,15	52,60	51,82	56,70
Содержание бензола, % мас.	0,84	0,98	0,90	0,79
Содержание ароматики, % мас.	22,89	34,96	34,97	34,36
Содержание олефинов, % мас.	13,36	11,23	9,70	5,01
Содержание серы, % мас.	0,001	0,001	0,0009	0,0007

календарного планирования производства автомобильных бензинов для Омского НПЗ был проведен оптимизационный расчет периода (5 суток) по выпуску различных марок бензина с заданной выработкой (табл. 1).

Согласно представленному плану производства (табл. 1) показатели качества продукции полностью соответствуют современным требованиям (табл. 2).

### Список литературы

1. Рахматуллин А.Р., Ахметов А.Ф., Нурмухаметова Э.Р. Получение автомобильных бензинов с пониженным содержанием аро-

матических компонентов // Нефтегазовое дело, 2014. – №12–2. – С.106–112.

## КРИТЕРИЙ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЙ ЭФФЕКТИВНОСТИ МНОГОКОЛОННЫХ СХЕМ РЕКТИФИКАЦИИ

И.А. Грязнова, А.В. Вольф

Научный руководитель – к.т.н., доцент М.А. Самборская

Национальный исследовательский Томский политехнический университет  
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, ingeborga@tpu.ru

Оптимизация схем фракционирования нефти, как на стадии проектирования – с выбором наиболее энерго- и ресурсоэффективной структуры технологической схемы процесса, так и на стадии эксплуатации, рассмотрена множеством авторов [1, 2]. Предпочтительна предпроектная оптимизация, совмещающая в себе оптимизацию структуры технологической схемы процесса, конструкций аппаратов и режимных параметров [3].

Основным недостатком большинства существующих подходов является учет только капитальных затрат или энергопотребления установки. Затраты только на конструкцию колонн не учитывают обвязку аппаратов и эксплуатационные расходы. Учет нагрузок только на ребойлеры [1] и печи не рассматривает эффективность использования подведенного тепла и капиталъ-

ные вложения.

Цель настоящей работы состояла в разработке универсального критерия эффективности многоколонных схем фракционирования нефти, учитывающего структуру технологической схемы, эффективность использования энергии и стоимость произведенной продукции при выполнении набора ограничений на ее качество. Для достижения поставленной цели был решен ряд задач. Разработана фундаментальная математическая модель базовой схемы ректификации нефти и шести альтернативных схем фракционирования, для которых выполнена параметрическая оптимизация, определены предельные нагрузки и выходы продуктов.

Относительные суммарные капитальные затраты на модернизацию базовой схемы составляют 11,03–14,68%. Учтены не только затраты

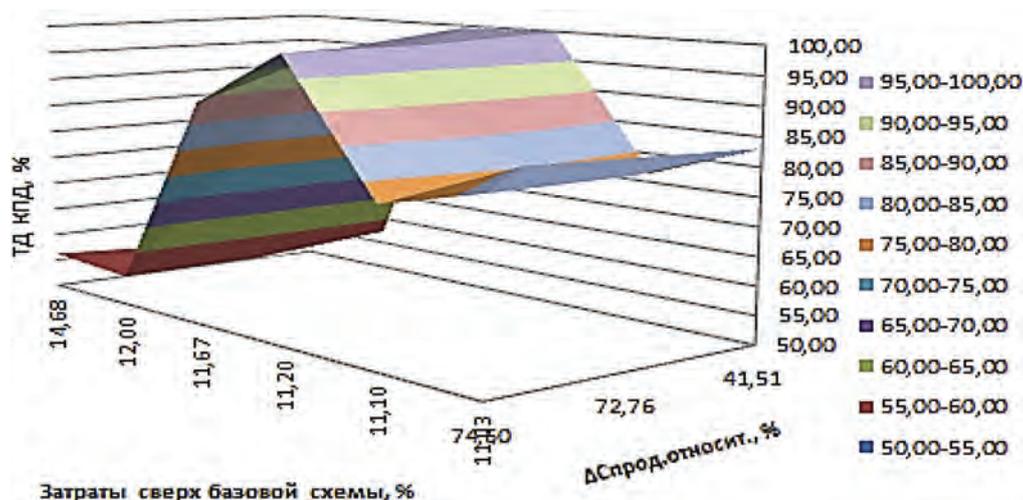


Рис. 1. Термодинамический критерий

на ректификационные колонны, внутренние устройства, но и ёмкостное, насосное, теплообменное оборудование, обвязка аппаратов. Поиск оптимального технологического режима работы каждой из схем с увеличением выходов светлых нефтепродуктов приводит к изменению термодинамического коэффициента полезного действия, учитывающего теплоту, подведенную к системе с сырьем и перегретым водяным паром, и теплоту, отведенную в водяных и воздушных холодильниках. Оценка выхода продукции выражена через относительную суммарную выручку от ее продажи.

Выполнены расчеты связи стоимости про-

изведенной продукции (выхода целевых продуктов) и энергоэффективности работы каждой из схем фракционирования. Результаты расчетов представлены в виде поверхности (рис. 1).

По результатам исследования для каждой альтернативной схемы фракционирования найдены оптимальные режимы эксплуатации. Предпочтительный вариант для проектирования характеризуется относительно невысокими капитальными затратами 11,2%. Оптимизация технологического режима работы этой схемы с максимальным выходом продукции позволила получить относительно высокую энергоэффективность.

### Список литературы

1. Jose Antonio Vazquez-Castillo, Josue Addiel Venegas-Sanchez, Juan Gabriel Segovia-Hernandez, Hector Hernandez-Escoto, Salvador Hernandez, Claudia Gutierrez-Antonio, Abel Briones-Ramirez // *Computers and Chemical Engineering*, 2009. – 33. – P.1841–1850.
2. Caballero J.A. // *Computers & Chemical Engineering*, 2015. – Vol.72. – P.284–299.
3. Samborskaya M.A., Gryaznova I.A., Volf A.V. // *Procedia Chemistry* 15 (2015) 134–142.

## ПОВЫШЕНИЕ СТАБИЛЬНОСТИ И ЭФФЕКТИВНОСТИ РАБОТЫ АППАРАТОВ УСТАНОВКИ СИНТЕЗА АЛКИЛБЕНЗОСУЛЬФОКИСЛОТЫ

И.О. Долганова

Научные руководители – д.т.н., профессор Э.Д. Иванчина; д.т.н., профессор Е.Н. Ивашкина

Национальный исследовательский Томский политехнический университет  
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, [dolganovaio@tpu.ru](mailto:dolganovaio@tpu.ru)

Линейные алкилбензосульфونات (ЛАБС) представляют собой химические вещества с насыщенной углеводородной цепью из 10–13 атомов углерода, связанных с одной или сульфогруппами. Эти вещества является одним из

распространенных анионов, используемых для производства синтетических моющих средств. Сырьем для производства ЛАБС является алкилбензосульфокислота (АБСК), которую получают на ООО «КИНЕФ» в результате протекания сле-

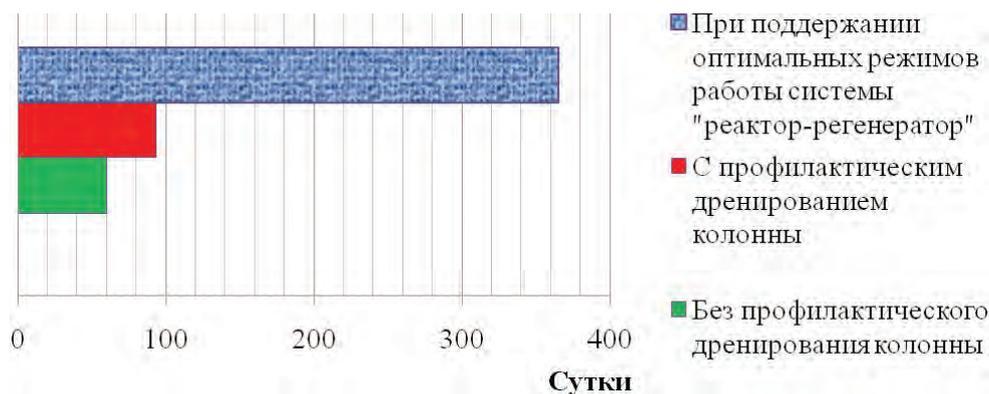


Рис. 1. Продолжительность стабильной работы установки производства линейных алкилбензолов

дующих стадий: 1) дегидрирование парафинов с получением олефинов; 2) алкилирование бензола олефинами с получением линейных алкилбензолов (ЛАБ). Процесс проводится с использованием HF-катализатора, который подвергают регенерации в аппарате колонного типа; 3) сульфирование ЛАБ с получением АБСК.

Оптимизация работы химико-технологической системы в целом возможна лишь при повышении эффективности каждого из сопряженных процессов всех стадий производства с учетом их взаимосвязи.

Разработанные ранее математические модели реакторов дегидрирования, гидрирования, алкилирования не учитывали взаимного влияния режимов работы аппаратов и состава сырья на других стадиях производства. Целью настоящего исследования является разработка математического описания для ключевых стадий алкилирования и сульфирования, а также применение полученной компьютерной моделирующей системы к повышению эффективности и стабильности работы аппаратов.

На рис. 1 представлен эффект от поддержа-

ния эффективных режимов работы системы «реактор алкилирования-колонна регенерации HF», спрогнозированных с использованием компьютерной моделирующей системы [1–2].

Таким образом, эффект от прогнозирования даты нарушения режима стабильной работы колонны-регенерации HF на взрыво- и пожароопасном производстве, использующем токсичный катализатор, заключается в предотвращении нештатной ситуации, возникающей в результате неконтролируемого роста температуры в кубе колонны регенерации HF, а также снижении материальных и временных затрат, связанных с необходимостью вывода из работы колонны регенерации HF.

Для реактора сульфирования оптимизация с помощью математической модели сводится к определению оптимальных режимов работы реактора в зависимости от состава поступающего сырья. Так, при поддержании соотношения  $SO_3/ЛАБ$  в пределах, определенных для конкретной доли ароматики в сырье реактора дегидрирования, значение доли АБСК будет выше минимально допустимого значения – 96 % мас.

### Список литературы

1. Иванчина Э.Д., Ивашкина Е.Н., Долганова И.О., Платонов В.В. Влияние термодинамической устойчивости высокомолекулярных ароматических углеводов на активность HF-катализатора процесса алкилирования бензола олефинами C9-C14 // Нефтехимия, 2014.– Т.54.– №6.– С.1–8.
2. Долганова И.О. Дисс. ... канд. техн. наук.– Томск: ТПУ, 2014.– 155с.

## МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА КАПЛЕОБРАЗОВАНИЯ ПРИ ПРОМЫСЛОВОЙ ПОДГОТОВКЕ НЕФТИ

Е.Г. Ефимова

Научный руководитель – к.т.н., доцент О.Е. Мойзес

Национальный исследовательский Томский политехнический университет  
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, тое@tpu.ru

Процесс обезвоживания при промышленной подготовке нефти включает стадии каплеобразования и отстаивания. Эффективность процесса отстаивания на установках промышленной подготовки нефти (УПН) зависит, в основном, от интенсивности процесса коалесценции капель воды. Чем эффективнее прошел процесс каплеобразования, тем эффективнее будет разделение эмульсии на нефть и воду. Поэтому необходимо знать способы интенсификации этого процесса и эффективность влияния различных технологических параметров на процессы отделения воды.

Обезвоживание нефти проводят путем разрушения (расслоения) водно-нефтяной эмульсии с применением деэмульгаторов.

Целью данной работы является изучение и анализ методик расчета размеров капель воды, учет влияния деэмульгатора на процесс каплеобразования при разрушении водонефтяных эмульсий и проведение расчетов с применением математической модели.

Анализ литературных данных показывает [1, 2] что существует достаточно большое количество методик для расчета размера капель жидкости в нефтяном потоке.

При разработке математической модели процесса коалесценции капель газожидкостной смеси при промышленной подготовке нефти за основу была принята известная методика Тронова [1], позволяющая определить максимальные размеры устойчивых капель, которые могут существовать в турбулентном потоке при движении потока нефти по трубопроводам.

$$d_{\max} = 43,3 \cdot$$

$$\frac{\sigma^{1,5} + 0,7\mu_B(u_0 \cdot 100)^{0,7} \sigma^{0,8}}{(u_0 \cdot 100)^{2,4} \text{Re}^{0,1} (v_3 \cdot 10000)^{0,1} (\rho_H/1000) \mu_H^{0,5}}$$

где  $d_{\max}$  – максимальный размер устойчивых капель, см;  $\sigma$  – поверхностное натяжение, дин/см;  $\mu_B, \mu_H$  – динамическая вязкость воды и нефти, Пуаз;  $u_0$  – линейная скорость потока, м/с.

Кроме того, для моделирования предложены методики расчета размеров капель воды других авторов [1, 2].

Разработан программный блок математической модели расчета процессов каплеобразования, выполнены исследования влияния расхода эмульсии на диаметр капли.

На рисунке 1 приведены зависимости максимального диаметра капель воды от расхода водонефтяной эмульсии.

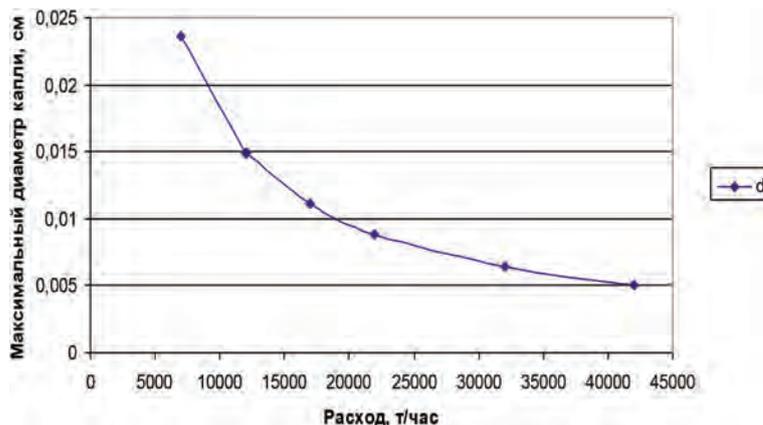


Рис. 1. Зависимость диаметра капель воды от расхода водонефтяной эмульсии

Исследования показали, что при варьировании расходом нефти в интервале 5000–40000 т/ч диаметр капель воды снижается с 250 до 50 мкм.

Таким образом, с применением математической модели можно прогнозировать влияние технологических параметров на процессы каплеобразования, обезвоживания и обессоливания при промышленной подготовке нефти.

## Список литературы

1. Тронов В.П. Промысловая подготовка нефти.– Казань: ФЭН, 2000.– 417с.
2. Пергушев Л.П., Деникаев Р.Т. Расчет скорости транспортирования высокообводненной эмульсии по трубопроводу без её расслоения // Нефтепромысловое дело, 2001.– №12.– С.23–31.
3. Ушева Н.В., Кравцов А.В., Мойзес О.Е., Кузьменко Е.А. Моделирование технологии промышленной подготовки нефти // Известия Томского политехнического университета, 2005.– Т.308.– №4.– С.127–130.

## РАЗРАБОТКА КИНЕТИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ СИНТЕЗА ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ ИЗ СО И Н<sub>2</sub>

Е.В. Ефремова, М.М. Григорьева<sup>1</sup>Научный руководитель – к.х.н., доцент Н.В. Ушева<sup>1</sup><sup>1</sup>Национальный исследовательский Томский политехнический университет  
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, efremovae95@mail2000.ru

Альтернативные источники углеводородного сырья играют все более важную роль в расширении энергетических ресурсов. Одним из перспективных вариантов производства синтетического топлива является синтез Фишера-Тропша, который позволяет получить углеводороды – от метана до твердых парафинов и различные кислородсодержащие соединения.

В настоящее время на кафедре ХТТ и ХК разработаны катализаторы синтеза Фишера-Тропша на основе ультрадисперсных порошков (УДП) железа и проведены кинетические исследования.

Целью данной работы является разработка кинетической модели синтеза органических соединений из СО и Н<sub>2</sub> с учетом группового состава

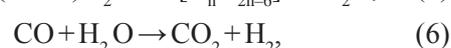
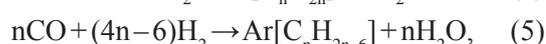
**Таблица 1.** Материальный баланс синтеза Фишера-Тропша

№	Наименование компонента	Содержание, % мас.
1	СН <sub>4</sub>	25,40
2	СО <sub>2</sub>	36,91
3	СО	6,75
4	Н <sub>2</sub>	6,38
5	С <sub>2</sub> Н <sub>6</sub>	0,58
6	С <sub>3</sub> Н <sub>8</sub>	6,17
7	i-С <sub>4</sub> Н <sub>10</sub>	0,26
8	С <sub>4</sub> Н <sub>10</sub>	2,14
9	Алканы	8,83
10	Изоалканы	2,90
11	Алкены	1,68
12	Циклоалканы	0,51
13	Арены	1,36

продуктов.

Нами были обработаны результаты эксперимента, который проводился на каталитической лабораторной установке при следующих условиях: температура 283 °С, давление 1,1 МПа, соотношение СО:Н<sub>2</sub>=1:2. Материальный баланс состава полученных продуктов синтеза представлен в таблице 1.

На основании анализа механизма и кинетики синтеза Фишера-Тропша [1, 2], а также полученных экспериментальных данных совокупность брутто-реакций может быть представлена следующим образом:



где 1,2,3,4,5 реакции протекают с образованием соответственно алканов, алкенов, изо-алканов, циклоалканов и аренов, а 6 реакция – реакция конверсии.

На основании предложенной совокупности реакций с учетом группового состава жидких продуктов синтеза была сформирована кинетическая модель процесса, которая представляет собой систему девяти дифференциальных уравнений скоростей превращения компонентов. В качестве начального приближения значений кинетических параметров были использованы данные ранее разработанной на кафедре ХТТ и ХК кинетической модели синтеза Фишера-Тропша

на модифицированном катализаторе [2].

Результаты проведенных исследований показали удовлетворительное соответствие рас-

четных и экспериментальных данных по степени превращения оксида углерода и составу продуктов синтеза Фишера-Тропша.

### Список литературы

1. Ушева Н.В., Левашова А.И., Мойзес О.Е., Федяева И.М., Кравцов А.В. Моделирование технологических процессов синтеза Фишера-Тропша // Известия Томского политехнического университета, 2004.– Т.307.– №7.– 93–95с.
2. Кравцов А.В., Ушева Н.В., Мойзес О.Е., Федоров А.Ф. Математическое моделирование многокомпонентных химических процессов: учебное пособие ТПУ.– Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2010.– 108с.

## ОПТИМИЗАЦИЯ ПРОЦЕССА ОТДЕЛЕНИЯ СЕРОВОДОРОДА В СТАБИЛИЗАЦИОННОЙ КОЛОННЕ НА УСТАНОВКЕ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ ДЕПАРАФИНИЗАЦИИ ДИЗЕЛЬНЫХ ФРАКЦИЙ

И.В. Зырянова

Научный руководитель – к.т.н., ассистент Н.С. Белинская

Национальный исследовательский Томский политехнический университет  
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, 0909ziv@mail.ru

Одной из приоритетных задач при переработке нефтегазового сырья является снижение содержания в нем сероводорода. В процессе депарафинизации значительная доля сероводорода образуется на стадии гидроочистки. Решение данной проблемы – это не только продление срока службы нефтеперерабатывающего оборудования, уменьшение эксплуатационных затрат на его ремонт, но и улучшение технико-экономических показателей переработки нефти [1].

Целью работы является исследование влияния параметров в колонне стабилизации установки каталитической депарафинизации на содержание сероводорода в стабильном бензине.

На рис. 1 показано, что по мере увеличения расхода орошения в колонну с 70 до 90

м<sup>3</sup>/ч наблюдается сокращение содержания H<sub>2</sub>S в стабильном бензине для разных составов более чем в 1,6 раза. Для состава 1 наблюдается наибольшее снижение содержания сероводорода в стабильном бензине – с 0,0012 % мас. до 0,006 % мас.

Исходя из полученных данных, представленных на рис. 2 следует, что увеличение расхода стабильного бензина в низ колонны К-1с 0 до 20 м<sup>3</sup>/ч способствует снижению содержания сероводорода в стабильном бензине в среднем на 0,02 % мас.

Достичь снижения содержания H<sub>2</sub>S в стабильном бензине и вывода его в составе углеводородного газа и легкого бензина из верхней части колонны можно, если в колонне стабилиза-

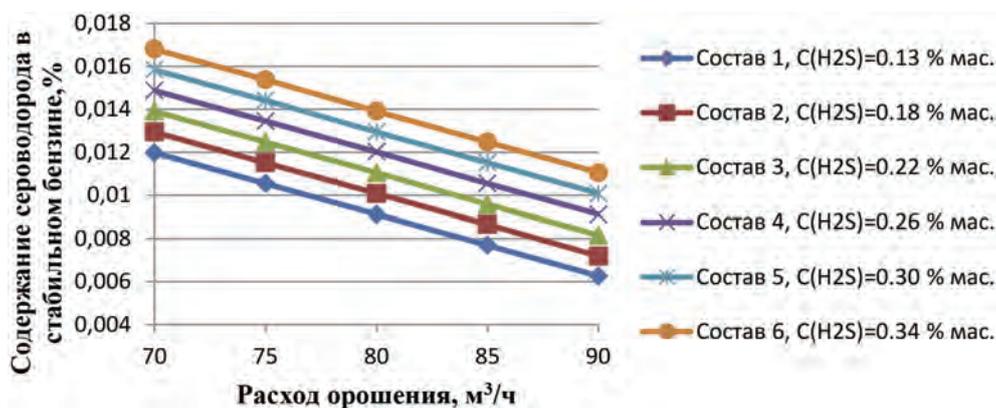


Рис. 1. Влияние расхода орошения на содержание H<sub>2</sub>S в стабильном бензине

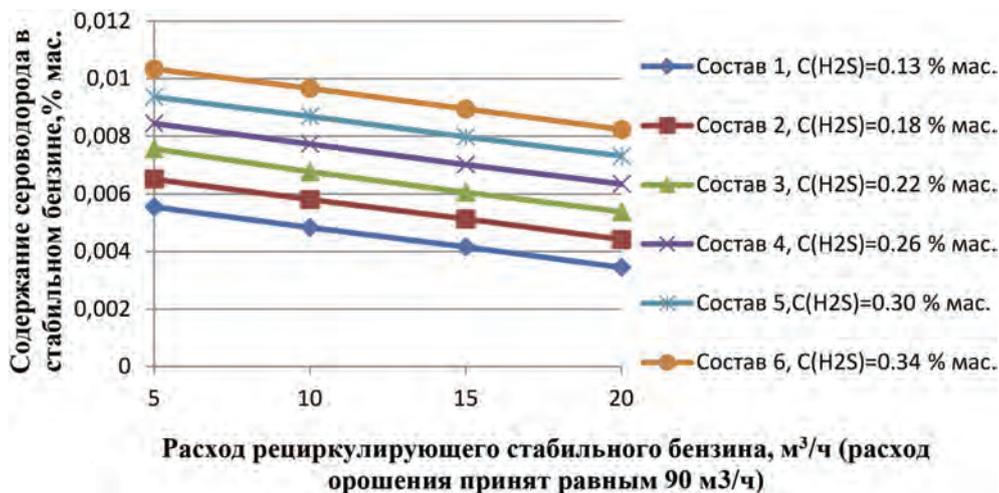


Рис. 2. Влияние расхода рециркулирующего стабильного бензина на содержание  $H_2S$  в стабильном бензине

ции получится создать сильный паровой поток, а именно повысить расход острого орошения, осуществить возврат части стабильного бензина с блока ректификации в низ колонны стабилизации [2]. Содержание сероводорода в стабильном

бензине снижается и таким образом, возрастает коррозионная безопасность продукта, повышается эффективность установки каталитической депарафинизации дизельных фракций.

### Список литературы

1. Медведева М.Л. Коррозия и защита оборудования при переработке нефти и газа. – М.: ФГУП Изд-во Нефть и газ РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина, 2005. – 312с.
2. Belinskaya N.S., Ivanchina E.D., Ivashkina E.N., Chuzlov V.A., Faleev S.A. Mathematical

modeling of the process of catalytic hydrodewaxing of atmospheric gasoil considering the interconnection of the technological scheme devices // Procedia Engineering, 2015. – Vol.113. – P.68–72.

## РАЗРАБОТКА МОДЕЛИ РЕАКТОРА ТРАНСАЛКИЛИРОВАНИЯ БЕНЗОЛА ЭТИЛЕНОМ НА ЦЕОЛИТСОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИЗАТОРАХ

Л.С. Игнатова, С.А. Кошкин

Научный руководитель – д.т.н., профессор Е.Н. Ивашкина

Национальный исследовательский Томский политехнический университет  
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, ignatovalyibov@gmail.com

Этилбензол (ЭБ) является основным сырьем для производства стирола, который в дальнейшем перерабатывается в полистирол. Полистирол нашел широкое применение во многих отраслях, например, в радиотехнике, строительной промышленности, автомобилестроении и т.д.

Для производства ЭБ существуют различные технологии. В настоящее время наблюдается тенденция перевода существующих установок алкилирования на современные твердые цеолитсодержащие катализаторы. Именно поэ-

тому перед нефтеперерабатывающими заводами стоит задача повышения эффективности действующих установок производства алкилата [1].

Для повышения эффективности процесса применяется метод математического моделирования.

Целью данной работы является разработка формализованной схемы превращений углеводородов процесса трансалкилирования, необходимой для создания математической модели промышленной технологии этилбензола на цеолитсодержащих катализаторах на основе анали-

**Таблица 1.** Термодинамическая характеристика реакций процесса (T=473 К, P=33,56 атм.)

№	Реакция	$\Delta H$ , кДж/моль	$\Delta S$ , кДж/(моль·К)	$\Delta G$ , кДж/моль
1	$C_6H_4(C_2H_5)_2 + C_6H_6 \rightarrow 2C_6H_5CH_2CH_3$	-11,65	0,013	-18,01
2	$C_6H_5CH_2CH_3 + C_2H_4 \rightarrow C_6H_4(C_2H_5)_2$	-93,75	0,141	-27,20
3	$2C_6H_4(C_2H_5)_2 \rightarrow$ $\rightarrow C_6H_3(C_2H_5)_3 + C_6H_5CH_2CH_3$	-22,55	0,028	-36,01
4	$C_2H_4(C_6H_5)_2 \rightarrow C_6H_5CH_2CH_3 + C_6H_6$	-54,01	0,041	-73,58
5	$C_2H_4 + C_6H_6 \rightarrow C_6H_5CH_2CH_3$	-105,40	0,127	-45,21
6	$C_6H_4(C_2H_5)_2 + C_6H_5CH_2CH_3 \rightarrow$ $\rightarrow C_6H_3(C_2H_5)_3 + C_6H_6$	-10,90	0,015	-18,00
7	$C_6H_5C_4H_9 \rightarrow C_6H_6 + C_4H_8$	-91,80	163,56	-12,80
8	$C_6H_5C_4H_9 \rightarrow C_6H_5CH_2CH_3 + C_2H_4$	70,15	161,91	-8,05
9	$C_4H_8 + H_2 \rightarrow C_4H_{10}$	-136,87	0,106	-86,72

за работы промышленного реактора в сочетании с методом квантово-химического моделирования.

В результате проведения исследований были выделены следующие псевдокомпоненты для разработки формализованной схемы превращений:

1) фракция парафинов (этана, этилена, пропана, бутана, пентана).

2) фракции парафинов  $C_6$ ,  $C_7$ , представлена метилциклопентаном и циклогексаном.

3) индивидуальные углеводороды этилбензол (ЭБ), бензол, диэтилбензол (ДЭБ), триэтилбензол (ТЭБ), бутилбензол (ББ);

4) тяжелые фракции углеводородов.

Для численного исследования каталитического процесса использован метод DFT, основанный на теории функционала плотности (DFT–Density Functional Theory), который учитывает эффект электронной корреляции [2]. Метод реализован в прикладной программе Gaussian.

В таблице 1 приведен список реакций, протекающих в реакторе трансалкилирования. Тер-

модинамическая характеристика реакций процесса, определенные с привлечением методов квантовой химии, представлены в таблице 1.

Расчитанные значения изменения энергии Гиббса показали, что все реакции при условиях проведения процесса в промышленности, являются термодинамически возможными, и большинство из них обратимы. Результаты расчетов легли в основу разработки математической модели промышленной установки этилбензола на цеолитсодержащих катализаторах.

Кинетические параметры модели согласно предложенной схеме превращений углеводородов определены решением обратной кинетической задачи с использованием данных промышленной эксплуатации цеолитсодержащего катализатора трансалкилирования.

Погрешность расчетов по модели основных показателей работы реактора трансалкилирования (концентрации целевых и побочных компонентов в продуктовой смеси, селективность, конверсия) не превысила 10%, что соизмеримо с экспериментальными методами их определения.

### Список литературы

1. Данхэм Д. Усовершенствование процесса алкилирования для нефтеперерабатывающей промышленности. // Нефтегазовые технологии, 2006. – №6. – С.81–84.
2. Полещук О.Х., Кижнер Д.М. Химические исследования методами расчета электронной структуры молекул. – Томск: Изд-во ТПУ, 2006. – 145с.

## МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА КОНВЕРСИИ АЛКАНОВ В БАРЬЕРНОМ РАЗРЯДЕ

М.Е. Калаев, С.С. Семенов, П.Т. Циркунов  
Научный руководитель – д.т.н., профессор В.В. Гузеев

Северский технологический институт НИЯУ МИФИ  
636036, Россия, г. Северск, пр. Коммунистический 65, с777Mikael@mail.ru

Прямое превращение метана в углеводороды с более высокой молекулярной массой представляется сложной химической и технологической задачей, как для химического машиностроения, так и для нефтехимической промышленности. Неокислительная плазменная конверсия метана может быть перспективной альтернативой кислородсодержащей конверсии из-за ее более высокой селективности по отношению к углеводородам ряда  $C_4$  и выше.

Газообразная плазма – хороший источник для генерирования активных частиц, включая электроны, ионы и радикалы. Хотя много экспериментальных исследований проводилось по этой теме [1, 2], проблемы в отношении химии плазмы, кинетики процесса конверсии метана, выхода жидких углеводородов и селективности, каталитической активности поверхности катализатора и т.д. в должной степени все еще не изучены.

В связи с этим полезным будет проведение моделирования и создание теоретических моделей для решения этих задач. Встречаются отдельные работы относительно моделирования метановой плазмы [3, 4]. Все эти модели – проблемно ориентированные, в особенности относительно химии плазмы, учет же поверхностных реакций вызовет много сложностей и неточностей. Одна из наиболее полных моделей, которая может объединить газофазные реакции, плазмохимию и поверхностные реакции, может быть реализована в программном комплексе СНЕМКИН, разработанном в Сандийских национальных лабораториях.

Этот комплекс позволяет вычислить мольные доли, как стабильных, так и нестабильных частиц, которые реагируют вместе в газовой фазе, и различных ионов в пределах плазмы. Вычисления проводятся из исходного набора значений, используя различные литературные данные для констант скорости и энергии активации каждой из приведенных реакций. Данный комплекс имеет сравнительно невысокие тре-

бования к вычислительной технике и способен учитывать конкурирующие каналы реакции в полезном диапазоне условий работы реактора. Основные реакции, определенные из исследований, будут рассмотрены в докладе и могут быть в дальнейшем применены к реакциям поверхности плазменных катализаторов. Соответственно, модель, описанная здесь, сосредотачивается на тонкостях физики и химии плазмы, но игнорирует детали поверхностных реакций.

Основные недостатки нетепловой плазменной технологии конверсии метана, заключаются в том, что она приводит к более высокому потреблению энергии или низкой эффективности использования энергии, а также низкой селективности по отношению к необходимым продуктам. Альтернативный подход к этой проблеме подразумевает глубокое понимание основных физических и химических процессов и развитие соответствующей теоретической модели, которая должна содержать количественные характеристики рассматриваемой системы. С помощью такой модели возможно выбрать наиболее эффективный химической путь к целевому продукту, определить лимитирующие элементарные стадии и попытаться ускорить или заменить их. В рамках такой общей стратегии, в данной работе процесс конверсии метана в углеводороды ряда  $C_4$  и выше в реакторе диэлектрического барьерного разряда (ДБР) был исследован теоретически.

В докладе будут подробно рассмотрены доминирующие пути реакций и возможность повышения селективности по отношению к углеводородам ряда  $C_4$  и выше. В данной работе основной акцент сделан на плазмохимические реакции при конверсии метана и не учтены более сложные пространственные эффекты, а также поверхностная кинетика в плазме. В докладе также будет приведено сравнение результатов моделирования, с экспериментальными данными, полученными в реакторе ДБР.

### Список литературы

1. T.V. Choudhary, E. Aksoylu, D.W. Goodman. *Nonoxidative activation of methane // Catal. Rev., 2003.– Vol.45.– P.151–203.*
2. Гончаров И.В., Веклич М.А. *Бескислородная конверсия насыщенных углеводородов C1–C4 в условиях барьерного разряда // Фундаментальные исследования, 2014.– №9–1.– С.64–69.*
3. E. Gogolides, D. Mary, A. Rhallabi and G. Turban // *Jpn. J. Appl. Phys., 1995.– Vol.34.– P.261.*
4. K. Bera, B. Farouk and P. Vitello // *J. Phys. D: Appl. Phys., 2001.– Vol.34.– P.1479–1490.*

## АНАЛИЗ И РАЗРАБОТКА МАТЕМАТИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ ПРОЦЕССА КОМПАУНДИРОВАНИЯ АВТОМОБИЛЬНЫХ БЕНЗИНОВ

Н.В. Карелина

Научный руководитель – д.т.н., профессор Н.К. Кондрашева

Национальный минерально-сырьевой университет «Горный»  
199106, Россия, г. Санкт-Петербург, Васильевский остров 21, линия 2  
rectorat@spmi.ru, nvkarelina@mail.ru

Основной задачей, стоящей перед отечественной нефтеперерабатывающей промышленностью на современном этапе является повышение эффективности переработки нефти и качества выпускаемых нефтепродуктов. В решении этой задачи большая роль отводится процессу компаундирования.

Одним из недостатков имеющихся систем управления процессом компаундирования бензинов является отсутствие эффективных автоматизированных систем оперативного управления, позволяющих осуществлять процесс компаундирования в оптимальном режиме при приготовлении товарных бензинов. Это, в первую очередь, связано со сложностью разработки математических моделей, адекватных данному процессу, ошибками в определении соотношений между компонентами и измерении их качественных и количественных показателей, а также наличием потерь производства.

В настоящей работе рассмотрена математическая модель смешения автомобильных бензинов в условиях изменяющегося состава перерабатываемого сырья.

Для решения поставленной задачи был предложен алгоритм нахождения состава аддитивных смесей со свойствами, с определенной степенью точности соответствующими требованиям стандарта. Такой подход объясняется тем, что в процессе приготовления реальных рецептур смешения допускаются небольшие от-

клонения свойств смеси от желаемых значений, связанные, в частности, с неизбежными погрешностями при измерении свойств смеси.

Допустим, что смесь предполагается составлять из  $n$  компонентов, а долю каждого компонента в смеси примем за  $c_j$ , при этом надо контролировать  $m$  свойств. Обозначим численные значения  $i$ -го свойства смеси через  $T_i$ , а его идеальное значение через  $T_i^*$ . Показатели качества компонентов измеряются заранее или применяются как стандартные по нормативным документам.

Предположение об аддитивном характере смеси означает, что измеренное значение любого свойства или показателя смеси равно:

$$T_i = \sum_{j=1}^n a_{ij} c_j,$$

где  $c_j$  – доля компонента в смеси,  $j=1, \dots, n$ ;  $n$  – количество компонентов в смеси;  $a_{ij}$  –  $i$ -ый показатель  $j$ -го компонента,  $i=1, \dots, m$ ;  $m$  – количество контролируемых показателей качества;  $T_i$  –  $i$ -ый показатель качества смеси.

Пусть  $\Delta T_i$  – максимально допустимое отклонение  $i$ -го показателя смеси от его эталонного значения. Будем считать, что допустимые отклонения каждого показателя в сторону его увеличения или уменьшения одинаковы, тогда модель аддитивного смешения можно представить следующим образом:

$$\begin{cases} T_i^* - \Delta T_i \leq \sum_{j=1}^N a_{ij} c_j \leq T_i^* + \Delta T_i, i = 1, \dots, m; \\ 0 \leq c_j \leq 1, j = 1, \dots, n; \\ \sum_{j=1}^N c_j \leq 1. \end{cases}$$

Ограничения по показателям качества автомобильных бензинов запишем в виде неравенств: по октановому числу:  $|T_1 - 92| < 0,0001$ ; по давлению насыщенных паров (ДНП):  $50 < T_2 < 100$ ; по содержанию бензола:  $|T_3 - 1| < 0,0001$ ; по содержанию ароматических углеводородов:

$|T_4 - 35| < 0,0001$ ; по содержанию олефиновых углеводородов:  $|T_5 - 18| < 0,0001$ ; по ресурсам вовлекаемых в смешение компонентов из резервуаров парков смешения:  $|T_6 - 500| < 0,0001$ ; по содержанию серы:  $|T_7 - 1| < 0,0001$ .

Сформулированная выше задача решена численными методами на ЭВМ.

Проведена проверка соответствия полученных рецептур смешения реальным значениям для нескольких НПЗ России. Имеющаяся погрешность расчетов связана с отсутствием неаддитивной составляющей в формуле расчета октанового числа смесового бензина.

### Список литературы

1. Леффлер Уильям Л. Переработка нефти. – 2-е изд., пересмотренное / Пер. с англ. – М.: ЗАО «Олимп – бизнес», 2004. – 224с: ил.
2. Паркаш Суриндер. Справочник по переработке нефти / Перевод с английского. – М.: ООО «Премимум Инжиниринг», 2012. – 776с.: ил.

## ИССЛЕДОВАНИЕ И МОДИФИКАЦИЯ МЕТОДОВ РАСЧЕТА ОКТАНОВОГО ЧИСЛА БЕНЗИНА

А.М. Карпова, И.С. Терновая

Научный руководитель – к.т.н., доцент М.А. Самборская

Национальный исследовательский Томский политехнический университет  
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, [alyona.m.karпова@mail.ru](mailto:alyona.m.karпова@mail.ru)

В связи с ужесточающимися требованиями к качеству бензинов, возникает необходимость исследования и разработки методов улучшения показателя его детонационной стойкости – октанового числа. Проблема повышения октанового числа бензинов решается добавлением к последнему антидетонационных добавок и присадок. Получение бензина с требуемым октановым числом сложный и трудоемкий процесс, который предлагается сократить благодаря исполь-

зованию экспресс-методов расчета октанового числа, а также нахождением универсального пути разработки рецептур октаноповышающих добавок. На рисунках 1 (а, б, в) приведены результаты проделанной работы. Они показывают зависимости октанового числа от концентрации присадок в исследуемом бензине.

Из зависимости, приведенной на рисунке 1а, получено выражение для вычисления октанового числа смешения бензина с МТБЭ ( $ОЧ_{см}$ ):

Таблица 1. Расчет аддитивности присадок

Название присадки	Концентрация присадки, % об.	Расчетное значение прироста ОЧИ	Экспериментальное значение прироста ОЧИ	Абсолютная погрешность
МТБЭ	8	8,76	10,45	1,66
	12	13,13	13,40	0,27
	15	18,32	15,50	2,82
Толуол	5	4,84	0,45	4,39
	10	9,68	1,30	8,38
	15	14,63	3,10	11,53
ММА	0,8	1,68	0,10	1,58
	1	1,96	0,60	1,36

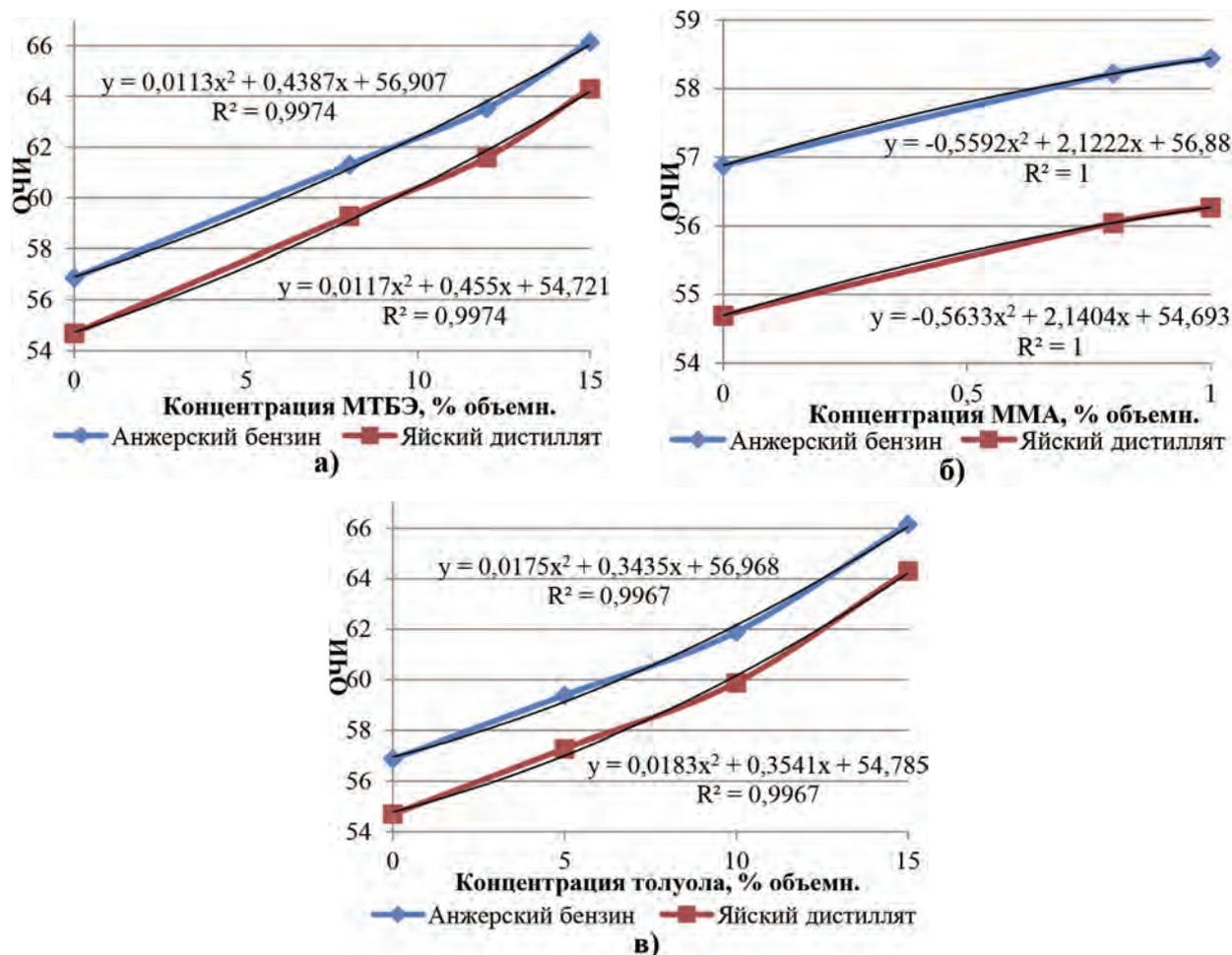


Рис. 1. Зависимость октанового числа бензина от концентрации метил-трет-бутилового эфира (МТБЭ), моно-метил-анилина (ММА), толуола

$$ОЧ_{см} = 0,0115C^2 + 0,4469C + ОЧ_6 \quad (1)$$

где  $C$  – концентрация МТБЭ, %;  $ОЧ_6$  – октановое число чистого бензина.

Из зависимости, приведенной на рисунке 1б, получено выражение для вычисления октанового числа смешения бензина с ММА ( $ОЧ_{см}$ ):

$$ОЧ_{см} = -0,56125C^2 + 2,1313C + ОЧ_6 \quad (2)$$

где  $C$  – концентрация ММА в смеси, %.

Из зависимости, приведенной на рисунке 1в, получено выражение для октанового числа смешения бензина с толуолом ( $ОЧ_{см}$ ):

$$ОЧ_{см} = 0,0179C^2 + 0,3488C + ОЧ_6 \quad (3)$$

где  $C$  – концентрация толуола в смеси, %.

В таблице 1 приведены результаты расчет аддитивности каждой исследуемой присадки. В рамках научно-исследовательской работы разработаны рецептуры смесей октаноповышающих добавок с прямогонными бензинами. В качестве добавок выбраны ММА, МТБЭ и толуол. Экспериментально исследованы октановые числа полученных смесей. Рассчитаны октановые числа бензина с присадками по аддитивности. Проверены подобранные методы расчета октанового числа для смесей бензина и присадок, сделаны выводы об адекватности выбранных методов.

## ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ДАВЛЕНИЯ В РЕАКТОРАХ НА ПРОЦЕСС КАТАЛИТИЧЕСКОГО РИФОРМИНГА БЕНЗИНОВ

М.Д. Кириллова

Научный руководитель – к.т.н., доцент Е.С. Чернякова

Национальный исследовательский Томский политехнический университет  
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, m.d.kirillova@mail.ru

Процесс каталитического риформинга бензиновых фракций является основным процессом в нефтепереработке, основной целью которого является получение высокооктанового компонента бензина [1]. Эффективность процесса определяется технологическими параметрами. Термодинамически благоприятные условия протекания целевых реакций находятся в области низких давлений и высоких температур. В зависимости от применяемой технологии давление в реакторах с загруженным катализатором составляет 0,35–2,0 МПа [2, 3].

Объект исследования – промышленная установка риформинга Л-35-11/450К ООО «РН Комсомольского НПЗ». Рабочее давление составляет 16,7–17,0 атм. Для продления срока эксплуатации катализатора PR-9, из-за снижения выхода и качества целевого продукта, предложено снижать давление в системе. В связи с этим с помощью компьютерной моделирующей системы «Контроль работы катализатора» был проведен мониторинг работы промышленной установки риформинга в период с 05.08.2014 по 07.04.2015 гг. при понижении давления с 17 до 13 атм.

При работе установки каталитического риформинга на давлении 17 атм. содержание кокса на поверхности катализатора составляет около 4 % масс., а при давлении 13 атм. его содержание незначительно увеличивается. Казалось бы очевидным эксплуатация установки при текущем давлении, однако, для поддержания выхода

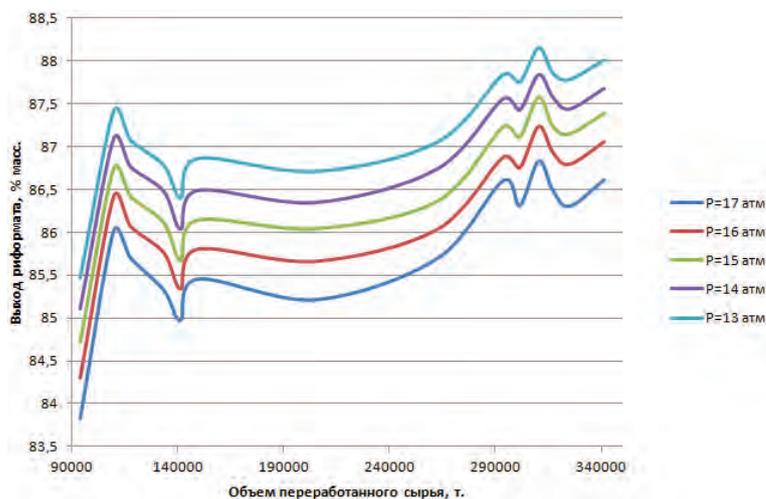


Рис. 1. Выход риформата при различном давлении

целевого продукта в пределах 87,0–87,5 % масс. проведены исследования влияния давления в системе на выход риформата (рис. 1).

На рисунке показано, что при минимальном давлении (13 атм.) выход риформата значительно выше примерно на 1,4 % масс., нежели при максимальном давлении (17 атм.).

Таким образом, проведенные исследования по понижению давления в системе доказывают, что давление оказывает значительное влияние на скорость коксонакопления, выход продукта. Снижение рабочего давления в реакторах установки каталитического риформинга способствует увеличению выхода целевого продукта, однако, из-за снижения срока службы катализатора, необходимо принять компромиссное решение. Рекомендуется снизить рабочее давление на 2–3 атм. для того чтобы увеличить выход риформата на 1,4 % масс.

### Список литературы

1. Ахметов С.А., Ишимьяров М.Х., Кауфман А.А. *Технология переработки нефти, газа и твердых горючих ископаемых.* – СПб.: Недра, 2009. – 828с.
2. Chernyakova E.S., Koksharov A.G., Ivanchina E.D., Yakupova I.V. *Heavy Naphtha Fractions 85–155 °C Recycling in the Catalytic Reforming Industrial Unit // Procedia Chemistry, 2015.– Vol.15: Chemistry and Chemical Engineering in XXI century (CCE 2015).* – P.378–383.
3. Белый А.С. // *Катализ в промышленности, 2014.* – №5. – С.23–28.

## ВЛИЯНИЕ СООТНОШЕНИЯ КАТАЛИЗАТОР : СЫРЬЕ НА ВЫХОД И ОКТАНОВОЕ ЧИСЛО БЕНЗИНОВОЙ ФРАКЦИИ УСТАНОВКИ КАТАЛИТИЧЕСКОГО КРЕКИНГА

С.В. Киселёва, Г.Ю. Назарова

Научный руководитель – д.т.н., профессор Е.Н. Ивашкина

Национальный исследовательский Томский политехнический университет  
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30

На современном этапе развития промышленности широкое использование вторичных процессов позволяет нефтеперерабатывающим предприятиям значительно сократить переработку сырой нефти, не только сохранив ассортимент выпускаемой продукции, но и значительно его увеличив.

Каталитический крекинг является основным актуальным процессом химической технологии, направленным на углубление переработки нефти как за рубежом, так и в России. Он позволяет получить суммарный выход светлых нефтепродуктов до 85–87% за счет выработки компонентов высокооктанового бензина. Целевым назначением процесса является получение высококачественных компонентов моторных топлив, при этом попутно извлекается значительное количество газа, богатого пропан-пропиленовой и бутан-бутиленовой фракциями [1].

Целью данной работы является увеличение выхода высокооктановой бензиновой фракции в процессе каталитического крекинга.

Работа была выполнена с применением компьютерной моделирующей системы (КМС) процесса каталитического крекинга вакуумного газойля, разработанной на кафедре химической технологии топлива и химической кибернетики ТПУ [2]. В основу данной КМС заложены физико-химические закономерности протекания процесса каталитического крекинга. Эта модель может применяться для повышения ресурсоэффективности процесса каталитического крекинга, в том числе для проведения расчетов по прогнозированию состава получаемой бензиновой фракции.

В ходе данной работы было

проведено исследование влияния кратности циркуляции катализатора на выход нестабильного бензина (рис. 1) и октановое число нестабильного бензина (рис. 2).

С увеличением кратности циркуляции катализатора с 5 до 8 выход нестабильного бензина и его октановое число проходят через максимум. Наибольшее значение выхода нестабильного бензина (60,2%) достигается при кратности циркуляции катализатора равном 7, октановое число при этом равно 96,2.

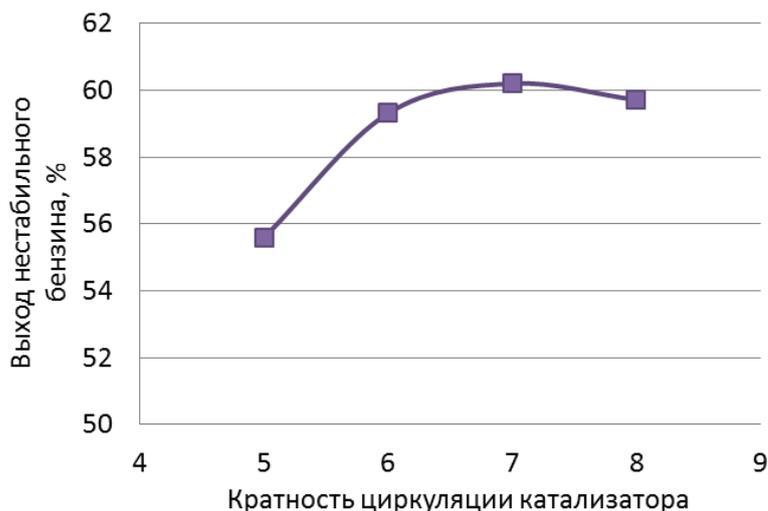


Рис. 1. Влияние кратности циркуляции катализатора на выход нестабильного бензина

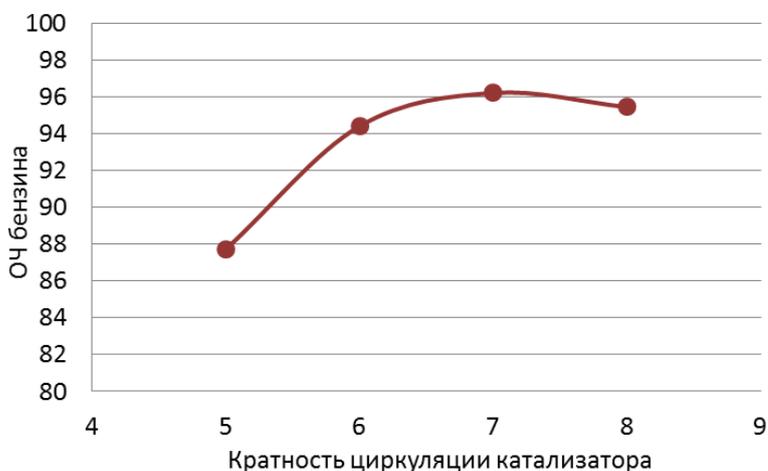
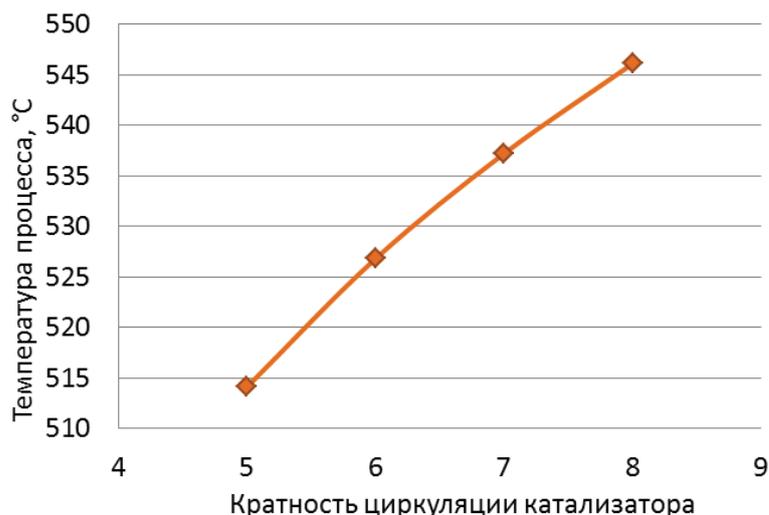


Рис. 2. Влияние кратности циркуляции катализатора на октановое число нестабильного бензина

Такая зависимость выхода нестабильного бензина и значения октанового числа объясняется тем, что с увеличением кратности катализатора с 5 до 7, увеличивается температура процесса с 514,1 °С до 546,1 °С (рис. 3), что приводит к интенсификации реакций крекинга, дальнейшее увеличение кратности циркуляции приводит к еще большему росту температуры и в следствии этого начинают протекать реакции крекинга образовавшихся продуктов и при этом выход целевых продуктов уменьшается. Поэтому для достижения максимального выхода бензиновой фракции целесообразно поддерживать кратность циркуляции на уровне 6,2, выход бензина, при этом составит 59,3%.



**Рис. 3.** Влияние кратности циркуляции катализатора на температуру процесса

### Список литературы

1. Ломова О.С., Яковлева Е.И., Олейник Л.Н. // Омский научный вестник, 2010.– №2–90(90).– С.217.
2. Nazarova G.Y., Ivanchina E.D., Ivashkina E.N., Kiseleyova C.V., Stebeneva V.I. // IOP Conf. Series: Earth and Environmental Science, 2015.– Vol.27.– С.1.

## ДИНАМИКА ОБЩЕГО СОДЕРЖАНИЯ СЕРЫ В ПРОЦЕССЕ ГИДРООЧИСТКИ ДИЗЕЛЬНОГО ТОПЛИВА

Е.Р. Кислицкая

Научный руководитель – к.т.н., доцент Н.И. Кривцова

Национальный исследовательский Томский политехнический университет  
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30

В нефтепродуктах встречаются сернистые соединения следующих классов[1]: меркаптаны (RSH), сульфиды (RSR), дисульфиды (RSSR), тиофены.

Повышенное содержание данных веществ значительно повышает токсичность топлива, снижает его качество и сильно сказывается на экологии. Также сернистые соединения, присутствующие в нефтепродуктах, резко ухудшают эксплуатационные качества топлив и масел, так как вызывают коррозию аппаратуры.

Уменьшение износа двигателей, вызываемого сернистой коррозией, может быть достигнуто[2]:

- 1) очисткой дизельных топлив от содержащихся в них сернистых соединений;
- 2) использованием коррозионно устойчивых

металлов для гильз цилиндров и верхних компрессионных колец;

3) улучшением смазочных масел при помощи присадок, предотвращающих повышенный коррозионный износ деталей.

На сегодняшний день гидроочистка нефтяных дистиллятов является самым распространенным процессом, целью которого является уменьшение содержания в них сернистых, азотистых и металлоорганических соединений, тем самым улучшая качество топлива.

Целью данной работы является исследование изменения общего содержания серы в дизельном топливе в процессе гидроочистки при различных температурах.

Гидроочистка дизельного топлива, с общим

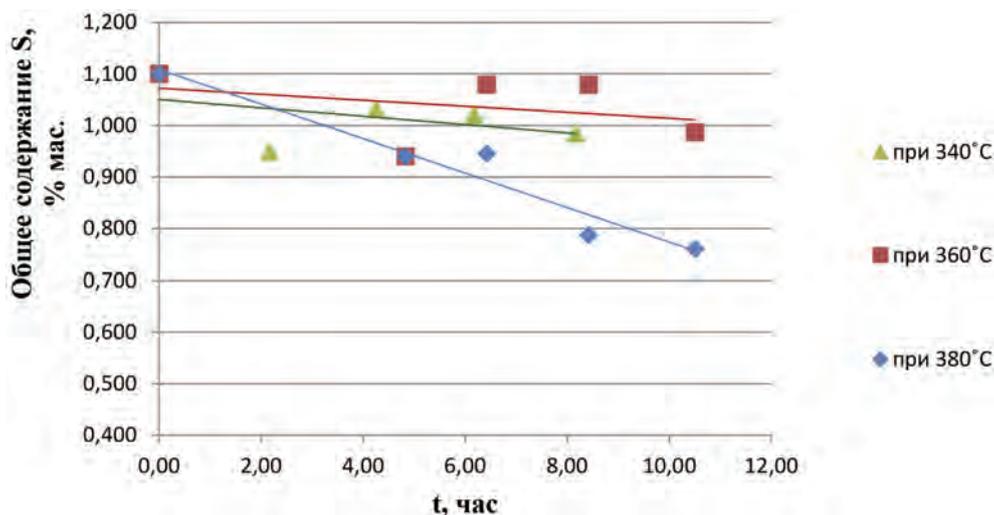


Рис. 1. Зависимость общего содержания серы от времени гидроочистки при различных температурах процесса

содержанием серы 1,1 % масс, проводилась на каталитической установке для исследования процессов в условиях повышенных давлений при заданных температурах: 340 °C, 360 °C и 380 °C. Для определения концентрации серы в исходном дизельном топливе и гидрогенизате использовали спектрофотометр SPECTROSKAN-S. Зависимость изменения общего содержания серы от времени процесса гидроочистки при различных температурных условиях представлена на рис. 1.

Степень извлечения серы в процессе гидроочистки дизельного топлива с общим содер-

жанием серы 1,1 % масс. составила 69%, 83,5% и 89,5% при температуре процесса 340, 360 и 380 °C, соответственно.

С увеличением температуры гидрирование органических сернистых соединений протекает эффективно с образованием соответствующих углеводородов и сероводорода, увеличивается скорость гидрокрекинга на катализаторе, а также термодинамически возможный и реально достигаемый выход соответствующих углеводородов [3].

### Список литературы

1. Большаков Г.Ф. // *Сераорганические соединения нефти.* – Новосибирск: Наука, 1986. – 246с.
2. Пучков Н.Г. // *Дизельные топлива.* Москва – Ленинград: Государственное научно-техническое издательство нефтяной и горно-топливной литературы, 1953. – 194с.
3. Каминский Э.Ф., Хавкин В.А., Курганов В.М. // *Деароматизация прямогонных дизельных дистиллятов при умеренном давлении водорода.* Химия и технология топлив и масел, 1996. – №6. – С.13–14.

## ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ ПРЕВРАЩЕНИЯ ВЕЩЕСТВ В ПРОЦЕССЕ ГИДРООЧИСТКИ ДИЗЕЛЬНОГО ТОПЛИВА

В.В. Клименко

Научный руководитель – к.т.н., доцент Н.И. Кривцова

Национальный исследовательский Томский политехнический университет  
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, viktoriavklimenko@gmail.com

Гидроочистка является объектом дискуссий во многих научно-технических изданиях, связанных с химической промышленностью [1]. Данный процесс в общем смысле относится к гидрогенизационным процессам в нефте-

химической технологии. Нефтяные фракции подвергаются гидроочистке с целью снижения содержания сернистых соединений в нефтепродуктах, включающих товарные бензины и дизельное топливо.

**Таблица 1.** Содержание серы в различных группах сернистых соединений в продуктах очистки

Фракция	Содержание S <sub>0</sub> , % мас.					
	С2-БТ	С3-БТ	С4-БТ	ДБТ	Метил-ДБТ	Диметил-ДБТ
Исходная	0,0667	0,2076	0,1906	0,0518	0,1375	0,1063
После гидроочистки	0,00187	0,01247	0,02195	0,02201	0,00300	0,00705

Примечание: БТ – бензотиофеновые углеводороды; ДБТ – дибензотиофеновые углеводороды.

**Таблица 2.** Структурно-групповой состав

t пр-са, час.	M	n	ρ, г/см <sup>3</sup>	C <sub>A</sub>	C <sub>кол</sub>	K <sub>A</sub>	K <sub>O</sub>	C <sub>n</sub>	C <sub>n</sub>	K <sub>n</sub>
0	211,53	1,48	0,84	19,68	55,08	0,50	1,46	35,40	44,92	0,96
	209,91	1,48	0,84	16,45	58,66	0,42	1,54	42,21	41,34	1,13
	209,66	1,478	0,84	12,11	66,08	0,31	1,74	53,97	33,92	1,43
	209,35	1,477	0,83	3,74	79,27	0,13	2,08	74,18	20,73	1,95
	209,04	1,47	0,81	1,64	98,72	0,04	2,59	97,08	1,281	2,54

Примечание: C<sub>A</sub> – содержание углерода в ароматических структурах; C<sub>кол</sub> – содержание углерода в кольчатых структурах (ароматических + нафтеновых); K<sub>A</sub> – среднее число ароматических колец в молекуле; K<sub>O</sub> – общее число колец (ароматических + нафтеновых); C<sub>n</sub> – доля углерода, содержащегося в парафиновых структурах, %; C<sub>n</sub> – доля углерода, содержащегося в нафтеновых структурах, %; K<sub>n</sub> – среднее число нафтеновых колец в молекуле.

Задачей данной работы является изучение изменения групп сернистых соединений и структурно группового состава дизельной фракции до и после процесса гидроочистки с целью нахождения кинетических параметров протекающих химических реакций.

Гидроочистку дизельного топлива с общим содержанием серы 1,043 % мас. проводили при следующих условиях процесса: объемная скорость потока жидкого сырья 2 ч<sup>-1</sup>, давление 3,5 МПа, соотношение водород/сырье=300/1, температура 340 °С.

Для определения концентрации серы в исходном дизельном топливе и гидрогенезате использовали спекрофотометр СПЕКТРОСКАН S.

Для идентификации групп сернистых соединений применяли метод газожидкостной хроматографии (ГЖХ). Газожидкостную хроматографию проводили на хроматографе «Кристалл-2000М» с кварцевой капиллярной колонкой 25 м×0,22 мм, со стационарной фазой

SE-54, газ-носитель-гелий.

Для определения структурно-группового состава фракции использовали метод n-d-M, дающий возможность получить представление о «средней» молекуле данной фракции, распределении углерода и содержание колец в углеводородах нефтяных фракций, выкипающих выше 200 °С [2].

Полученные данные о содержании серы в различных группах сернистых соединений и информация о структурно-групповом составе фракции до и после процесса гидроочистки позволит отследить основные превращения для нахождения значений констант скоростей превращения серосодержащих соединений и энергий активации. Кинетическая модель позволит рассчитать кинетические параметры, т.е. найти эффективные константы скоростей превращения серосодержащих соединений по возможным маршрутам протекающих реакций в процессе гидроочистки.

### Список литературы

1. Шарипов А.Х., Нигматулин В.Р. Удаление серы из гидроочищенного дизельного топлива. *Химия и технология топлив и масел*, 2005. – №3. – С.42–44.
2. Абрютин Н.Н., Абушаева В.В., Арефьев О.А. и др. *Современные методы исследования нефтей (справочно-методическое пособие)*. – Л.: Недра, 1984. – 431с.

## ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ, МОЛЕКУЛЯРНЫЕ И ИЗОТОПНЫЕ ПАРАМЕТРЫ НЕФТЕЙ ПАРАБЕЛЬСКОГО РАЙОНА ТОМСКОЙ ОБЛАСТИ

Е.В. Климова

Научные руководители – д.г.-м.н., профессор И.В. Гончаров<sup>1</sup>; к.т.н., доцент Н.И. Кривцова<sup>2</sup>

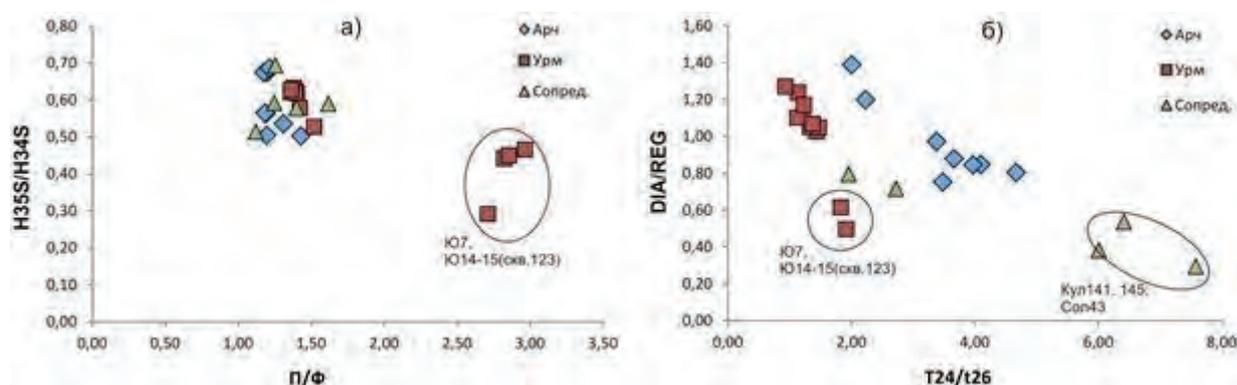
<sup>1</sup>ОАО «ТомскНИПИнефть»  
Россия, г. Томск, пр. Мира 72

<sup>2</sup>Национальный исследовательский Томский политехнический университет  
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, laysnay@mail.ru

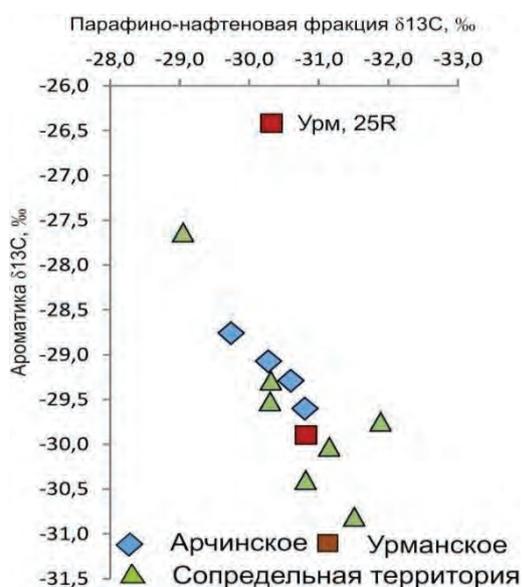
Знание особенностей физико-химических свойств и состава нефти чрезвычайно важно с позиций организации добычи, промышленной подготовки нефти и выбора направления ее дальнейшей переработки. С другой стороны, особенности молекулярного и изотопного состава дают важную информацию относительно генезиса нефтей, что позволяет провести их ге-

нетическую типизацию.

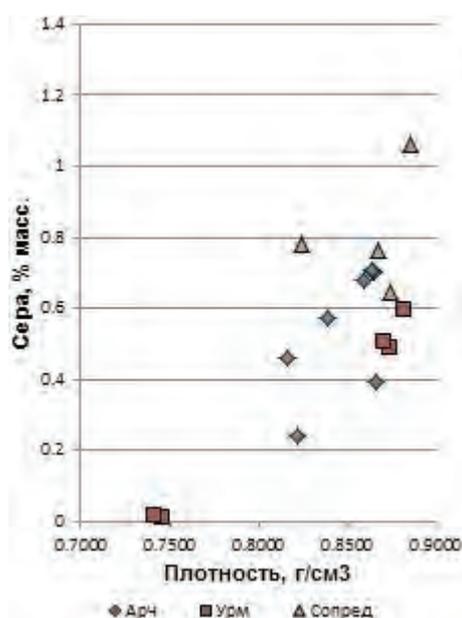
Объектом исследования послужили 25 образцов нефтей Арчинского, Урманского месторождения и сопредельной территории (Парабельский район), залежи которых находятся в отложениях от верхней юры до палеозоя. Были исследованы физико-химические свойства нефтей (плотность, вязкость, содержание серы и



**Рис. 1.** Взаимосвязь фациально-генетических молекулярных параметров нефтей исследованного района



**Рис. 2.** Изотопный состав углерода нефтей и их хроматографических фракций



**Рис. 3.** Взаимосвязь плотности и содержания серы в нефтях района исследования

др.), а также выполнен изотопный и хромато-масс-спектрометрический (ХМС) анализ.

ХМС методом нефти проанализированы на приборе «Hewlett Packard» 6890/5973. Определение изотопного состава углерода нефтей выполнено на изотопном масс-спектрометре DELTA V ADVANTAGE (производитель «Thermo Fisher Scientific»).

По результатам ХМС анализа были рассчитаны молекулярные параметры, которые характеризуют природу и катагенез ОБ, генерировавшего исследованные нефти. Взаимосвязь молекулярных параметров нефтей района исследования отображена на рисунке 1. Изотопный состав углерода нефтей (и их фракций) также указывает на различия в их генезисе (рис. 2).

Молекулярные параметры и изотопный состав разделяют изученные нефти на два генетических типа: тогурский и палеозойский. В генерации каждого типа нефти участвовало ОБ

пород нижней юры и палеозоя, соответственно. Каждый тип имеет ряд существенных отличий в физико-химических свойствах, являющихся следствием их разного молекулярного и группового состава (рис. 3).

Так, нефти Урманского месторождения по молекулярным и изотопным параметрам делятся на два типа палеозойский (из М+М1) и тогурский (из Ю14-15 и Ю7), рисунки 1 а, б и 2.

Нефти палеозойского генезиса Кулгинского и Солоновского месторождений выделяются в отдельную группу в пределах типа (рис. 1б). Из рисунка 1б видно, что палеозойские нефти Арчинского месторождения разделяются на две группы в пределах месторождения.

Таким образом, ХМС и ИСУ являются независимыми друг от друга инструментами, которые используются для дифференциации нефтей по генетическому типу.

### Список литературы

1. Гончаров И.В. *Геохимия нефтей Западной Сибири.* – М.: Недра, 1987. – 180с.

## ТЕРМОЛИЗ ПРИРОДНОГО БИТУМА В ПРИСУТСТВИИ УЛЬТРАДИСПЕРСНОГО ПОРОШКА МОЛИБДЕНА

Д.С. Корнеев, Н.Н. Свириденко  
Научный руководитель – д.х.н., профессор А.К. Головкин

*Институт химии нефти СО РАН  
Россия, г. Томск, Академический 4, korneev@ipc.tsc.ru*

*Национальный исследовательский Томский политехнический университет  
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, tpu@tpu.ru*

Увеличение объемов добычи тяжелых нефтей и природных битумов во многих нефтедобывающих регионах России и мира обусловлено снижением запасов легких маловязких нефтей [1]. Однако существующие технологии не позволяют перерабатывать такое сырье, в связи с чем в мире интенсивно ведутся исследования, направленные на переработку тяжелого углеводородного сырья с использованием добавок, способствующих деструкции компонентов нефти и увеличению выхода светлых фракций [2].

Целью работы является исследование влияния добавки ультрадисперсного порошка молибдена на глубину деструкции компонентов природного битума.

В качестве объекта исследования использовался особо высокосернистый ( $S_o=4,6\%$ ) при-

родный битум ( $\rho=0,978$  г/см<sup>3</sup>) Ашальчинского месторождения, характеризующийся низким содержанием светлых фракций, выкипающих до 360 °С – 32,4% и высоким содержанием смол и асфальтенов более 30 % мас. (табл. 1). В качестве добавки, инициирующей реакции крекинга компонентов битума, использовался ультрадисперсный порошок (УДП) молибдена. УДП Мо характеризуется удельной поверхностью 3,3 м<sup>2</sup>/г и размером частиц 0,5–1,0 мкм.

Крекинг образцов проводился в закрытых реакторах объемом 12 см<sup>3</sup>. Масса навески образца во всех экспериментах составляла около 7 г. Эксперименты проводились при температуре 450 °С в течение 100 минут. Выход газообразных продуктов определялся по потере массы реактора с образцом после удаления из него газообраз-

**Таблица 1.** Характеристика ашальчинского битума

Элементный состав, % мас.					Вещественный состав, % мас.		
С	Н	S	О	N	Масла	Смолы	Асфальтены
82,1	10,4	4,6	1,9	1,0	67,6	26,2	6,2

**Таблица 2.** Состав продуктов термолиза природного битума

Добавка Мо, % мас.	Продукты крекинга, % мас.			Содержание, % мас.		
	Газ	Жидкие	Кокс	Масла	Смолы	Асф-ны
0,0	1,0	97,2	1,8	70,2	19,7	7,3
1,0	5,2	93,8	1,0	72,0	15,2	6,6
0,5	2,0	96,9	1,1	74,9	15,0	7,0
0,1	0,9	97,3	1,8	74,9	17,0	5,4

ных продуктов. Оставшиеся продукты вымывались из реактора хлороформом и фильтровались. Затем фильтр с осадком отмывался в аппарате Сокслета от мальтенов (углеводороды + смолы). Совокупность масс твердого остатка в реакторе, после промывки его хлороформом, и на фильтре, за вычетом УДП, определялась как количество образовавшегося при термолизе кокса.

Содержание асфальтенов определялось путем растворения навески в н-гексане в объемном соотношении 1:40 с последующим выдерживанием раствора в течение суток и фильтрацией выпавшего осадка. Фильтр с осадком отмывался от масел (углеводородов) и смол, а затем асфальтены с фильтра выделялись хлороформом. Мальтены наносились на силикагель АСК и загружались в аппарат Сокслета для последо-

вательного элюирования масел горячим н-гексаном и затем смол смесью этанола и бензола 1:1 по объему. Выделенные масла и смолы и асфальтены доводились до постоянного веса.

По составу продуктов термолиза видно, что в отсутствие добавки образуется наибольшее суммарное количество кокса и асфальтенов (9,2 % мас.), тогда как термолиз битума с добавками сопровождается образованием меньших количеств твердых продуктов и смолисто-асфальтеновых веществ (табл. 2).

Установлено, что добавление к битуму 0,1% УДП Мо способствует наибольшему выходу масляных компонентов 74,9% при минимальном выходе газа и кокса – 0,9 и 1,8 % мас. При этом доля асфальтенов в термолизате наименьшая и составляет 5,4 % мас.

### Список литературы

1. Дорохин В.П., Палий А.О. Состояние и перспективы добычи тяжелых и битуминозных нефтей в мире // *Нефтепромышленное дело*, 2004. – №5. – С.47–50.
2. Шарыпов В.И., Береговцова Н.Г., Барышников

ков С.В., Кузнецов Б.Н. Пиролиз нефтяного остатка и некоторых органических соединений в среде водяного пара в присутствии гематита // *Химия в интересах устойчивого развития*, 1997. – №3. – С.287–291.

## МОДЕЛИРОВАНИЕ РЕАКТОРА ГИДРООЧИСТКИ ДИЗЕЛЬНОГО ТОПЛИВА

М.С. Курзаева

Научный руководитель – к.т.н., доцент Н.И. Кривцова

Национальный исследовательский Томский политехнический университет  
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, lina\_margo@sibnet.ru

Под химическим реактором подразумевают аппарат, в котором осуществляют химическую реакцию. Конструкция реактора и химический процесс, протекающий в нем, оказывают важное влияние на технологию процесса, в данном

случае на протекание процесса гидроочистки дизельного топлива [1].

Основная цель процесса гидроочистки дизельных топлив удаление из исходной дизельной фракции сернистых и смолистых соединений,

непредельных углеводородов и в некоторых случаях частично ароматических углеводородов.

Гидроочистка сернистых дизельных фракций осуществляется на АКМ или АНМ катализаторах при следующих параметрах процесса: давление 3,0–4,0 МПа; температура 350–360 °С; объемная скорость подачи сырья 4–6 ч<sup>-1</sup>, парциальное давление водорода 1,8–2,0 МПа.

Основными реакциями процесса гидроочистки являются [2]:

1) для углеводородных компонентов:

- насыщение непредельных углеводородов,
- насыщение ароматических колец,
- крекинг алканов и циклоалканов,
- dealкилирование алкилбензолов,
- гидроизомеризация алканов.

2) для неуглеводородных компонентов:

- гидрогенолиз сернистых соединений,
- гидрогенолиз азотсодержащих, соединений,
- гидрогенолиз кислородсодержащих соединений,
- разрушение металлоорганических соединений.

Реактор процесса гидроочистки дизельного топлива представляет собой цилиндрический аппарат со сферическими днищами. Данный реактор представляет собой сосуд, предназначенный для работы под давлением водорода (до 6,6 МПа) и температуре до 500 °С [3].

Математические модели химических реакторов строятся на основе блочного принципа с использованием типовых гидродинамических моделей, учитывающих движение потоков вещества.

Математическая модель идеального вытеснения представляет собой дифференциальное уравнение в частных производных. Если в математической модели идеального вытеснения учесть источник изменения концентрации за счёт химической реакции, то материальный баланс реактора идеального вытеснения можно записать в виде:

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = -U \frac{\partial C_i}{\partial t} \pm W_i$$

где  $C_i$  – концентрация соответствующего  $i$ -го вещества;  $W_i$  – скорость реакции по  $i$ -му веществу.

При расчете любого химического реактора используют уравнение материального баланса записанного в виде мольного потока  $i$ -го исходного реагента:

$$G_{i,вх} = G_{i,вых} + G_{i,нак} + G_{i,r}$$

$G_{i,вх}$  – количество  $i$ -го исходного реагента, поступающего в элементарный объем реактора в единицу времени;  $G_{i,вых}$  – количество вещества, выходящего из элементарного объема реактора в единицу времени;  $G_{i,нак}$  – количество  $i$ -го исходного реагента накапливаемого в элементарном объеме реактора;  $G_{i,r}$  – количество  $i$ -го исходного реагента, вступившего в реакцию.

Уравнение теплового баланса реактора гидроочистки можно записать так:

$$Q_c + Q_{ц} + Q_s + Q_{гн} = \sum Q_{см}$$

где  $Q_c$ ,  $Q_{ц}$  – тепло, вносимое в реактор со свежим сырьем и циркулирующим водородсодержащим газом;  $Q_s$ ,  $Q_{гн}$  – тепло, выделяемое при протекании реакций гидрогенолиза сернистых и гидрирования непредельных соединений;  $\sum Q_{см}$  – тепло, отводимое из реактора реакционной смесью.

Средняя теплоемкость реакционной смеси при гидроочистке незначительно изменяется в ходе процесса, поэтому тепловой баланс реактора можно записать в следующем виде:

$$Gct_0 + \Delta S q_s + \Delta C_{H_2} = Gct, \\ t = t_0 + (\Delta S q_s + \Delta C_{H_2}) / (Gc),$$

где  $G$  – суммарное количество реакционной смеси, % (масс.);  $c$  – средняя теплоемкость реакционной смеси, кДж/(кг·К);  $\Delta S$ ,  $\Delta C$  – количество серы и непредельных, удаленных из сырья, % (масс.);  $t$ ,  $t_0$  – температуры на входе в реактор и при удалении серы  $\Delta S$ , °С;  $q_s$ ,  $q_H$  – тепловые эффекты гидрирования сернистых и непредельных соединений, кДж/кг.

### Список литературы

1. Солодова Н.Л., Терентьева Н.А. *Гидроочистка топлив. Учебное пособие.* – Казань: Изд-во Казан. гос. технол. ун-та, 2008. – 103с.
2. Ахметов С.А. *Технология глубокой переработки нефти и газа* – Уфа: Гилем, 2002. – 669с.
3. *Методические указания к курсовому и ди-*

пломному проектированию «Гидроочистка, гидрообессеривание и гидрокрекинг нефтя-

ного сырья». // Сост. В.Г. Власов.– Самара: СамГТУ, 2010.

## АДСОРБЦИЯ КРАСИТЕЛЯ МЕТИЛЕНОВОГО ГОЛУБОГО НА ТОРФЕ

К. Курмаш

Научный руководитель – к.т.н., доцент В.С. Архипов

Национальный исследовательский Томский политехнический университет  
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, kota\_kz\_83@mail.ru

По современным представлениям нефти и нефтепродукты признаны приоритетными загрязнителями окружающей среды. По степени влияния на окружающую среду нефтедобывающие предприятия входят в десятку наиболее опасных. Неизбежный вынос на поверхность нефти и нефтепродуктов в результате аварий в процессе нефтедобычи приводит к гибели растений и деградации осень неустойчивых почв западной Сибири, ведет к общему сдвигу биосферных процессов на земле.

Для очистки нефтезагрязненных территорий находят применения сорбционные методы. На территории Томской области для этих целей может быть использован торф, распространенный в районах добычи нефти. Перспективность использования торфа для поглощения нефтяных загрязнений связана с его доступностью, дешевизной и высоким уровнем механизации торфодобычи [1–3].

В экспериментальной практике водорастворимые синтетические органические красители нашли широкое применение как модельные вещества для определения показателей адсорбции из водных растворов. Органические красители образуют в водных растворах ассоциаты различной сложности. Это их свойство позволяет

использовать растворы красителей для оценки качества сорбентов по отношению к НП и другим загрязнителям СВ с близкими физико-химическими свойствами. Применение красителей для оценки качества сорбентов обусловлено рядом методических преимуществ: стабильность состава красителей, простота приготовления растворов, высокая чувствительность, экспрессность и надежность фотоколориметрического определения концентрации красителей в растворе.

Адсорбцию проводили на установке, включающей адсорбционную ячейку и перистальтический насос. В ячейку помещали 1 г торфа и 25 см<sup>3</sup> красителя. В течение 30 мин. раствор циркулировал в ячейке с торфам. Затем в растворе определяли конечную концентрацию красителя с помощью фотоэлектроколориметра ФЭК-56М. Вес поглощенного торфом красителя определяли по разнице между исходной и конечной концентрацией красителя в растворе.

В данной работе для проведения анализа был использован верховой сфагновый торф, отобранный в центральной части Васюганского торфяного месторождения в районе г. Кедрового (в 74 км от г. Кедровый, 168 км от село Парбиг).

Исследован деятельный слой торфяной за-

Таблица 1.

Слой торфа, см	Навеска Мс, г	Влажность торфа W, %	Масса сухого торфа М, г	Оптическая плотность ρ	Конц. МГ после адсорбции С, мг/л	Вес МГ а, мг	Величина адсорбции А, мг/г	А ср. мг/г
0–10	1,1347	76	0,2723	0,118	27,5	9,31	34,19	34,21
	1,1409		0,2738	0,100	25,0	9,375	34,24	
15–30	0,9785	51,66	0,5055	0,093	24,3	9,392	18,58	18,79
	0,9817		0,5071	0,058	12,5	9,687	19,0	
50–60	1,1358	78,77	0,2411	0,125	28,7	9,282	38,5	39
	1,1102		0,2357	0,120	27,5	9,312	39,5	
Ниже 60	1,0956	81,77	0,1997	0,158	37,1	9,072	45,42	45,39
	1,0958		0,1997	0,16	37,5	9,062	45,37	

лежи толщиной 60 см.

Слой: 0–10 см – моховой очес верхового выпуклого сфагнового болота.

15–30 см – пористый слой губчатого торфа.

50–60 см – переходный слой залежи к инертному слою.

Ниже 60 см – инертный слой торфяной залежи.

В данной работе применялся краситель метиленовый голубой, который по технологической классификации красителей является основ-

ным (катионным) красителем.

Исследование проводится при концентрации метиленового голубого, равной 400 мг/дм<sup>3</sup>, в слоях торфа 0–10, 15–30, 50–60 и ниже 60 см.

Результаты приведены в таблице 1.

По результатам работы был проведен расчет адсорбционной способности торфа, по полученным данным можно сделать вывод о том, что величина адсорбции увеличивается с 34 до 45 мг/г с увеличением глубины слоя торфа.

### Список литературы

1. Белькевич П.И., Чистова Л.Р. *Торф и проблема защиты окружающей среды.* – Минск: Наука и техника, 1979. – 55с.
2. Лиштван И.И., Базин Е.Т., Гамаюнов И.И., Терентьев А.А. *Физика и химия торфа.* – М.: Недра, 1989. – 304с.
3. Лиштван И.И., Базин Е.Т., Косов В.И. *Физические свойства торфа и торфяных залежей.* – Минск: Наука и техника, 1985. – 240с.

## ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА КАТАЛИТИЧЕСКОГО РИФОРМИНГА БЕНЗИНОВ МЕТОДОМ МАТЕМАТИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ

Д.А. Курская

Научный руководитель – к.т.н., доцент Е.С. Чернякова

*Национальный исследовательский Томский политехнический университет  
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, spdf@t-sk.ru*

Основными технологическими параметрами, в значительной степени определяющими процесс каталитического риформинга и характеристики получаемых продуктов, являются температура, давление, кратность циркуляции водородсодержащего газа и объемная скорость подачи сырья. Методом математического моделирования проведены исследования этих величин [1, 2].

Температуру варьировали в диапазоне 475–515 °С. При увеличении параметра от меньшего к большему значению коксонакопление увеличивается на 4 % масс., выход продукта уменьшается на 2 % масс., а октановое число (ОЧ) увеличивается на 3,5 пункта.

Давление – это второй по значимости технологический параметр процесса. Установлено, что при увеличении давления на 10 атм. выход продукта уменьшается на 2,6 % масс., ОЧ – на 1,2 пункта.

Средняя объемная скорость подачи сырья может корректироваться путем изменения загрузки катализатора или средней производительности установки. Увеличение расхода сырья

на 10 м<sup>3</sup>/час по расчетным данным уменьшает коксонакопление на 4 % масс. и ОЧ продукта на 1 пункт, выход продукта увеличивается при этом на 1,5 % масс.

Кратность циркуляции водородсодержащего газа (ВСГ) выбирается в зависимости от фракционного состава перерабатываемого сырья, давления в системе риформинга, вида катализатора и задаваемой жесткости процесса при проектировании установки. Изменение кратности циркуляции ВСГ в диапазоне 70000–86000 м<sup>3</sup>/час в меньшей степени отражается на качестве и количестве продукта, чем влияние вышеперечисленных технологических параметров. При увеличении расхода ВСГ выход продукта уменьшается на 0,25 % масс., ОЧ увеличивается на 0,2 пункта. Однако, качество ВСГ здесь тоже играет важную роль.

Для того, чтобы процесс риформинга протекал эффективно, на каждом производстве необходимо активно использовать компьютерные моделирующие систем на физико-химической основе. Проводить непрерывный, в режиме реального времени, мониторинг работы про-

мышленных установок. Это позволяет анализировать качество эксплуатации производственных мощностей, а также выявлять причины отклонения от оптимального режима работы.

Отклонения по активности составляют 0,15–0,05 отн. ед. (рис. 1). Эти, достаточно небольшие, отклонения, которые могут быть вызваны как отклонением в режимных параметрах, так и составом перерабатываемого сырья, оказывают влияние на весь процесс в целом.

Исследования показали, что явных скачков в режимных параметрах не наблюдалось. Были проведены расчеты по влиянию состава перерабатываемого сырья на эффективность промышленного процесса.

Соотношение парфиновых к нафтеновым и ароматическим углеводородам – в пределах 0,77–0,89, а соотношение алканов нормально-

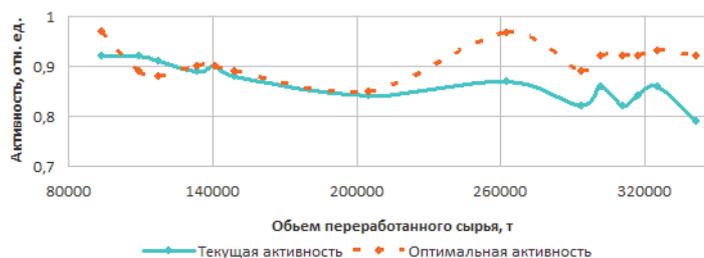


Рис. 1. Мониторинг работы промышленной установки

го к изо-строению – в пределах 0,63–0,69. Это влечет за собой изменения октанового числа, выхода продукта, а также динамики коксообразования.

Так как эффективность промышленного процесса главным образом определяется получением продукта заданного качества, то применение компьютерных моделирующих систем является удобным инструментом для анализа и выполнения оптимизации производства.

### Список литературы

1. Иванчина Э.Д., Шарова Е.С., Якупова И.В. Повышение ресурсоэффективности процесса каталитического риформинга бензинов методом математического моделирования // Известия вузов. Химия и химическая технология: научно-технический журнал, 2014.– Т.57.– №11.– С.87–89.
2. Chernyakova E.S., Koksharov A.G., Ivanchina E.D., Yakupova I.V. Heavy Naphtha Fractions 85-155 °C Recycling in the Catalytic Reforming Industrial Unit // Procedia Chemistry, 2015.– Vol.15: Chemistry and Chemical Engineering in XXI century (CCE 2015).– P.378–383.

## ПОВЫШЕНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ ПРОЦЕССА КОМПАУНДИРОВАНИЯ ТОВАРНЫХ БЕНЗИНОВ С УЧЕТОМ НЕАДДИТИВНОСТИ ОКТАНОВЫХ ЧИСЕЛ КОМПОНЕНТОВ

Я.В. Кусова, О.А. Касьянова

Научный руководитель – к.т.н., доцент И.М. Долганов

Национальный исследовательский Томский политехнический университет  
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, <http://tpu.ru>

Процесс компаундирования компонентов товарных бензинов всегда присутствует в схеме нефтеперерабатывающего завода. Этот процесс позволяет получить высокооктановый бензин, отвечающий требованиям ГОСТ Р 51866-2002, уменьшить запас качества бензинов и общую стоимость бензинов, что является экономически выгодным для производителя.

Для повышения качества получаемого бензина ведётся поиск путей совершенствования технологии данного процесса. Эта решается экспериментальными способами и методами математического описания данного процесса.

Оптимизация процесса компаундирования затрудняется неаддитивностью ряда физико-химических свойств компонентов смесей. Сокращение времени на компаундирование и повышение эффективности этой стадии становится возможным при использовании метода математического моделирования на физико-химической основе, реализованного в виде компьютерной системы [1].

В данной работе была использована математическая модель расчета октановых чисел на основе межмолекулярных взаимодействий компонентов в бензиновой смеси. Математическая

**Таблица 1.** Соотношение потоков компонентов бензиновых смесей, согласно Евро-5

Компонент	Доля, %					
	Регуляр-92	Премиум-95	Супер-98	Регуляр-92	Премиум-95	Супер-98
КРА С400 Рфинат	1,9	0,5	0	1	0,5	0
КРА С100 фр. 62-85	0,3	0,5	0	1,1	0,5	0
МТБЕ	0	2	7	0	1,9	7,2
n-butан	3,5	3	0	3,5	3,1	0
АВТ-10 фр. нк. 62	1,7	0,5	0	1,1	0,6	0
Алкилбензин	1,7	13,9	13	6,4	14	12,5
ГО БКК	35,5	24,5	10	31,7	24	10,5
Изомеризат Изомалк-2	8,9	5	11	7,9	5,5	11
Изопентан	1,69	6	11	5,1	6	11,5
Крекинг КТ-1	14,21	13,2	11	13,5	13,6	11,1
Риформат Л-35-11-1000	15,9	24,9	8	21	25	22,3
Риформат Л-35-11-600	12,7	3	22	7,7	2,8	7,9
Толуол концентрат	1	3	5	0	3,2	6,1
ОЧИ	92,02	95,07	98,35	92,08	95,11	98,1
Ароматика, % мас	34,029	34,97	34,98	34,72	35,5	34,99
Сера, % мас	0,001	0,0009	0,0007	0,001	0,00098	0,0007
ДНП потока	65,01	64,07	57,96	67,12	65,16	60,61
Бензол, % мас	1,0	0,9	0,8	0,9	0,9	0,8
Себестоимость, руб/т	17771,8	20055,2	22271,2	18332,5	21047,3	23548,1

модель программно реализована в виде компьютерной моделирующей системы "Compaunding". Данная модель используется для разработки оптимальных рецептур товарных бензинов требуемого качества [2].

Цель данной научной работы заключается в том, чтобы с помощью программы "Compaunding" оптимизировать рецептуру бензинов Регуляр-92, Премиум-95, Супер-98, согласно стандарту Евро-5. При этом необходимо

максимально приблизить характеристики бензинов к стандарту и снизить общую стоимость готовой продукции.

С помощью компьютерной моделирующей системы "Compaunding" возможно определить оптимальную рецептуру смешения компонентов бензиновой смеси, исходя из состава сырья. В зависимости от рецептур готовые продукты отличаются по себестоимости, октановым числам, содержанием серы и прочим характеристикам.

### Список литературы

1. А.В. Кравцов, Э.Д. Иванчина, Ю.А. Смышляева. Математическое моделирование процесса компаундирования товарных бензинов с учетом реакционной способности компонентов смеси. // Известия Томского политехнического университета, 2009.– Т.314.– №3.
2. Ю.А. Смышляева, Э.Д. Иванчина, А.В. Кравцов, Ч.Т. Зыонг, Ф. Фан. Разработка базы данных по октановым числам для математической модели процесса компаундирования товарных бензинов. // Известия Томского политехнического университета, 2011.– Т.318.– №3.

## ИССЛЕДОВАНИЕ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ УЛЬТРАДИСПЕРСНОГО ЖЕЛЕЗНОГО ПОРОШКА В ПРОЦЕССЕ ФИШЕРА-ТРОПША

А.Е. Литвинова, Н.П. Бурлуцкий

Научный руководитель – к.т.н., доцент Е.В. Попок

*Национальный исследовательский Томский политехнический университет  
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, anglitvinova94@gmail.com*

Получение синтетических жидких углеводородов из синтез-газа по методу Фишера-Тропша является одним из перспективных направлений в развитии технологий получения альтернативных видов топлив, так как источниками сырья для процесса могут служить: природный и попутные газы, уголь, биомасса. В зависимости от используемых катализаторов и условий проведения процесса возможен синтез углеводородов широкого диапазона.

Целью данной работы является получение активного катализатора на основе ультрадисперсного железного порошка, полученного методом электрического взрыва проводника [1], для переработки синтез-газа в искусственные жидкие топлива.

Исследование образца катализатора проводилось на лабораторной каталитической установке [2]. Для проведения эксперимента было выбрано классическое соотношение реагентов  $\text{CO}:\text{H}_2=1:2$ . Расход  $\text{CO}$  и  $\text{H}_2$  для эксперимента составлял 300 мл/мин. Эксперимент проводился в течение 100 часов. При проведении исследования значения температуры и давления процесса, гранулометрический состав катализатора, а также соотношение реагентов оставалось неизменным.

В таблице 1 приведено групповое содержание компонентов в жидком продукте синтеза, проводимом при давлении 0,1 МПа и температуре 280 °С. Значения в таблице приведены в масс. %.

Проведение хроматографического анализа газа, выходящего из газосепаратора в первые 15 минут опыта показало, что катализатор не нуждается в предварительном восстановлении и при рабочих условиях сразу начинает проявлять каталитическую активность.

Полученный жидкий продукт синтеза содержит значительное количество парафиновых углеводородов, в результате чего можно сделать вывод о том, что железный катализатор проявляет наибольшую селективность в образовании данного класса соединений. Причем в смеси в основном представлены парафины с числом атомов углерода от 5 до 11. Общее содержание изопарафиновых углеводородов составляет 17,6 % масс., среди которых большая часть – вещества с числом атомов углерода от 6 до 10. Данные изопарафиновые углеводороды обладают высоким октановым числом. Содержание ароматических углеводородов достаточно мало – всего 10,5 % масс. Вероятно это связано с преобладанием реакций гидрирования, ароматические углеводороды гидрируются с образованием циклоалканов, которые в свою очередь также проходят стадию гидрирования с образованием линейных алканов, это и объясняет столь низкое содержание нафтенов – всего 4 % масс. Также в смеси присутствуют олефиновые углеводороды, их содержание составляет около 13 % масс.. Кислородсодержащие соединения в жидком продукте практически полностью отсутствуют.

Таким образом, ультрадисперсные порошки железа показывают достаточно высокую каталитическую активность в процессе синтеза жидких углеводородов по методу Фишера-Тропша. Полученные жидкие продукты содержат значительное количество изопарафиновых углеводородов и нормальных алканов с числом атомов углерода в молекуле от 5 до 10, однако в связи с низким октановым числом и несоответствием фракционного состава требованиям ГОСТ получаемая смесь углеводородов не может быть использована непосредственно в качестве топлива для двигателей внутреннего сгорания, однако

**Таблица 1.** Результаты хроматографического анализа

Параметры синтеза	Содержание компонентов в смеси, % масс					
	Парафины	Изопарафины	Ароматика	Нафтены	Олефины	Оксигенаты
T=280 °С, P=0,1 МПа	54,6	17,6	10,5	4,2	13	0

компонентный состав позволяет сделать вывод о возможности переработки данной смеси с це-

лью получения моторных топлив.

### Список литературы

1. Яворовский Н.А., Пустовалов А.В. Выбор параметров электрического взрыва алюминиевых и железных проводников в атмосфере аргона // Известия вузов. Физика, 2013.– Т.56.– №7/2.– С. 164–169.
2. Popok E.V., Levashova A.I., Chekantsev N.V., Kirgina M.V., Rafegerst K.V. *Ultradispersed Hydrocarbon Synthesis Catalyst from CO and H<sub>2</sub> Based on Electroexplosion of Iron Powder // Procedia Chemistry 10 (2014) 20–24.*

## МОДЕЛИРОВАНИЕ СИНТЕЗА ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ ИЗ ОКСИДА УГЛЕРОДА И ВОДОРОДА

А.В. Максимова, Д.В. Зайцев  
 Научный руководитель – к.х.н., доцент Н.В. Ушева

Национальный исследовательский Томский политехнический университет  
 634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, anastasiya-maksimova-93@mail.ru

В настоящее время, в связи с потребностью поиска альтернативных источников углеводородов для топливной и нефтехимической промышленности, все больше внимания уделяется изучению синтезов на основе оксида углерода и водорода.

Исследование процесса синтеза из СО и Н<sub>2</sub> на математической модели, адекватно описывающей реальный процесс, позволит подобрать оптимальные режимы работы промышленных установок, оперативно изучить поведение процесса при изменении технологических параметров.

Целью работы является анализ экспериментальных данных по кинетике синтеза из оксида углерода и водорода и построение кинетической модели процесса.

Исследования проводились на лабораторной каталитической установке, разработанной в институте катализа им. Г.К. Борескова, на ультрадисперсном железосодержащем катализаторе (УДП), который был получен в Институте физики высоких технологий Томского политехнического университета, на основе электровзрывных порошков. Условия проведения исследования: соотношение Н<sub>2</sub>:СО=2:1, температура на входе в реактор 260 °С, температура слоя катализатора 283 °С, давление в реакторе 1,1 МПа, время проведения – 94 часа, объем катализатора 8,3 см<sup>3</sup> (масса 12,09 гр).

Анализ продуктов синте-

за осуществлялся на газовом хроматографе «Хроматэк-Кристалл 5000.1» и на хромато-масс-спектрометре «Кристалл 5000» с масс-спектрометрическим детектором хроматэк.

Распределение компонентов жидкого продукта синтеза по числу атомов углерода в молекуле представлено на рис. 1, на котором показано, что в продуктах синтеза значительно преобладают алканы нормального строения. Выход углеводородов уменьшается в ряду: изоалканы, алкены, арены, циклоалканы.

С использованием литературных данных [1] и с применением программ расчёта HyperChem, ChemCraft, Gaussian были проведены термодинамические расчёты. Так как энергии Гиббса имеют отрицательные значения, протекание реакций образования углеводородов из оксида углерода и водорода является возможным. Были произведены расчёты констант равновесия (Кр).

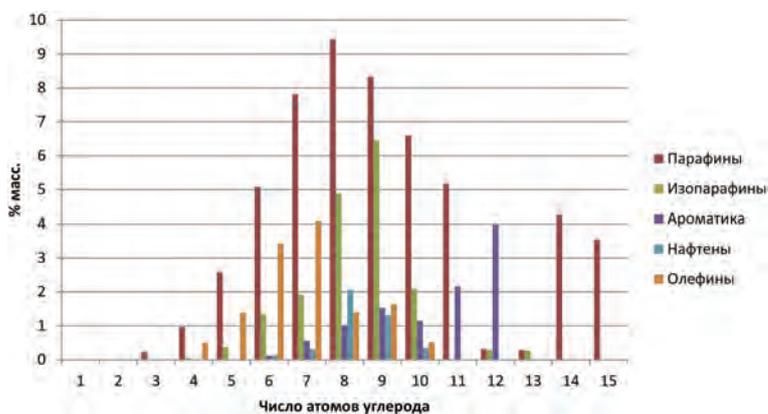


Рис. 1. Выход жидкого продукта в результате экспериментального исследования

Так как  $K_p \gg 1$ , следовательно, в синтезе преобладают необратимые реакции.

На основании полученных экспериментальных данных по исследованию кинетики синтеза, результатов термодинамических расчётов и с использованием разработанной на кафедре кинетической модели синтеза Фишера-Тропша на модифицированном катализаторе [2], была

сформирована кинетическая модель процесса на ультрадисперсном катализаторе.

Таким образом, анализ полученных результатов показал, что на данном катализаторе состав жидких продуктов сильно отличается по сравнению с ранее применяемыми катализаторами высоким содержанием изо-парафинов, нафтенов и ароматических углеводородов.

### Список литературы

1. Ю.М. Жоров «Термодинамика химических процессов. Нефтехимический синтез, переработка нефти, угля и природного газа». – Москва: Химия, 1995. – 466с.
2. Кравцов А.В., Левашова А.И., Ушева Н.В.,

Мойзес О.Е. Проблемы комплексного исследования синтеза Фишера-Тропша // Химия и химическая технология на рубеже тысячелетий: Матер. научно-практ. конф. – Томск, 2002. – Т.2. – С.65–67.

## АНАЛИЗ МНОЖЕСТВЕННОСТИ СТАЦИОНАРНЫХ СОСТОЯНИЙ ВЫХОДА КОЛОННЫ РЕАКЦИОННОЙ РЕКТИФИКАЦИИ СИНТЕЗА МЕТИЛ-ТРЕТ-БУТИЛОВОГО ЭФИРА

О.Е. Митянина

Национальный исследовательский Томский политехнический университет  
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, oem@tpu.ru

В настоящее время реакционная ректификация, совмещающая в одном аппарате процессы реакционного синтеза и разделения, представляет повышенный интерес для промышленности. Благодаря ее существенным экономическим, технологическим и термодинамическим преимуществам, реакционная ректификация используется в различных областях органического синтеза, в частности в производстве топливных добавок и присадок, к которым относятся метилтретбутиловый эфир (МТБЭ), этилтретбутиловый эфир (ЭТБЭ), третамилбутиловый эфир (ТАБЭ), получаемых в результате реакции изоолефинов со спиртами [1].

В то же время, комбинирование химической реакции и разделения в одном аппарате порождает высокую нелинейность процесса, что существенно осложняет управление и может привести к множественным стационарным состояниям [2]. В частности, множественные значения выходных параметров при неизменных входных показателях (множественность выхода) могут привести к нестабильной работе аппарата.

Таким образом, целью данной работы является анализ множественности стационарных состояний выхода реакционной колонны синтеза

МТБЭ.

Рассмотрим возможность возникновения множественности стационарных состояний выхода в реакционной зоне колонны. Для этого целесообразно представить уравнение материального баланса [3] как функции подвода и отвода вещества во всем диапазоне возможных концентраций, выраженные через единицы расхода.

$$\left\{ \begin{array}{l} \Gamma_{\text{подвод}} = \frac{L_d}{R} + \frac{L_d}{R} \cdot \frac{L_d}{k_i} + \left[ \frac{L_d}{R} \right] \cdot \frac{L_d^2}{k_i \cdot k_{i-1}} + \dots \\ \dots + \frac{L_d^i}{\prod_{i=1}^M k_i} + k_f \frac{x^{\text{i-but}} \cdot \gamma^{\text{i-but}}}{x^{\text{MeOH}} \cdot \gamma^{\text{MeOH}}} \\ \Gamma_{\text{подвод}} = L_d \frac{x_i}{x_d} + k_f \frac{x^{\text{MTBE}} \cdot \gamma^{\text{MTBE}}}{K_{\text{eq}} (x^{\text{MeOH}} \cdot \gamma^{\text{MeOH}})^2} \end{array} \right.$$

$i = 1, 2, \dots, s'$ ;  $s'$  – количество ступеней в реакционной зоне колонны.

На рисунках 1–2 представлены зависимости функций подвода и отвода вещества на тарелках реакционной зоны от концентрации метанола и МТБЭ.

Согласно рисунку 1, точки пересечения графиков подвода и отвода вещества соответствуют стационарным состояниям. При этом в реакци-

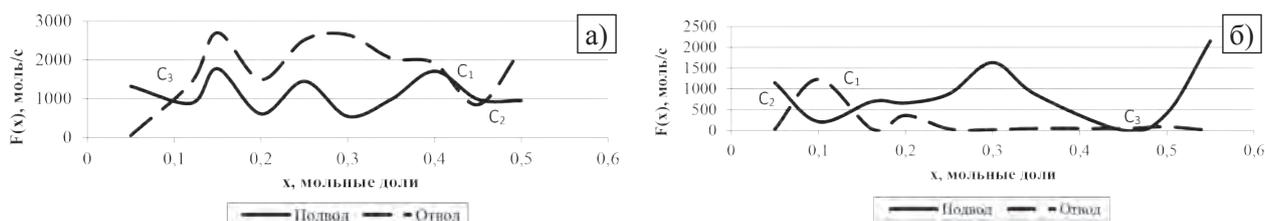


Рис. 1. Зависимость функций подвода и отвода вещества от мольной доли а) метанола; б) МТБЭ

Таблица 1. Составы материальных потоков, соответствующие стационарным состояниям в реакционной секции колонны

C <sub>1</sub>		C <sub>2</sub>		C <sub>3</sub>	
x <sup>i-bu</sup>	0,08	x <sup>i-bu</sup>	0,08	x <sup>i-bu</sup>	0,01
x <sup>MeOH</sup>	0,41	x <sup>MeOH</sup>	0,47	x <sup>MeOH</sup>	0,11
x <sup>MTBE</sup>	0,14	x <sup>MTBE</sup>	0,08	x <sup>MTBE</sup>	0,47
x <sup>n-but</sup>	0,37	x <sup>n-but</sup>	0,37	x <sup>n-but</sup>	0,41
S, %	28,9	S, %	16,5	S, %	97,0

онной зоне возможны три стационарных состояния, соответствующие различным концентрациям компонентов смеси (табл. 1).

Как видно из таблицы 1, наиболее предпоч-

тительным является стационарное состояние C<sub>3</sub>, которое соответствует наибольшему выходу целевого продукта в реакционной секции колонны (S – выход целевого продукта).

### Список литературы

1. Писаренко Ю.А., Серафимов Л.А., Кулов Н.Н. Основы анализа статистики реакционно-ректификационных процессов с несколькими химическими реакциями // Теоретические основы химической технологии, 2009. – Т.43. – №5. – С.491;
2. Segovia-Hernández J.G., Hernández S., Petriciolet A.B. Reactive distillation: A review of optimal design using deterministic and stochastic techniques // Chemical Engineering and Processing, 2015. – 97. – P.134–143.
3. Самборская М.А., Кравцов А.В., Митянина О.Е. Формирование математической модели и исследование множественности стационарных состояний реакционно-ректификационного процесса // Известия Томского политехнического университета, 2011. – №9. – Т.319. – С.90–95.

## ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ДИЗЕЛЬНОГО ТОПЛИВА

Г. Мягмарсурэн

Научный руководитель – к.т.н., доцент Н.И. Кривцова

Национальный исследовательский Томский политехнический университет  
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, ss\_miigaa@yahoo.com

Основными потребителями дизельного топлива являются железно-дорожный транспорт, военная и сельхозаграрная техника, водный транспорт. Так же дизельное топливо пользуется спросом у владельцев легковых автомобилей, используется для дизельных электростанций, обогревателей и т.д.

В зависимости от условий применения установлены основные три марки дизельного топлива: «Л» – летнее дизельное топливо: при-

меняется в условиях от 0 градусов и выше; «З» – зимнее дизельное топливо: подмарка для температур –20° и выше и подмарка для температур наружного воздуха –30° и выше. В первой подмарке температура застывания топлива не ниже –35°, во второй не ниже –45°; «А» – арктическое дизельное топливо: воздух с температурой –50° и ниже.

Каждое дизельное топливо по ГОСТ должно соответствовать определённым характери-

стикам. Одной из таких общих характеристик являются низкотемпературные характеристики дизельного топлива. Оцениваются температурами помутнения, началом кристаллизации и застывания.

При постепенном охлаждении оно становится мутным. Внешний вид его меняется из-за выпадения твердых углеводородов.

Температурой помутнения называют температуру, при которой начинается процесс кристаллизации содержащегося в топливе парафина. Кристаллы растут, когда постепенно при дальнейшем охлаждении количество твердой фазы увеличивается. Температуру, при которой в топливе появляются первые кристаллы, видимые невооруженным глазом, называют температурой начала кристаллизации. Температура полной потери подвижности называется температурой застывания. Предельная температура фильтруемости – самая высокая температура, при которой данным объемом топлива не протекает через стандартизованную фильтрующую установку в течение минуты.

Использовать топливо можно только при температуре окружающего воздуха выше точки помутнения. Температура застывания должна быть, по крайней мере, на 10 °С ниже возможной температуры эксплуатации. Если применять зимой летнее топливо, то выпадающие кристаллы будут забивать систему питания дизеля.

Для улучшения низкотемпературных свойств дизельных и более тяжелых топлив

все больше применяют депрессорные присадки. Наиболее эффективные из них представляют собой полимерные соединения. Депрессорные присадки, достаточно эффективно понижая температуру застывания, практически не влияют на температуру помутнения топлива, что в значительной мере ограничивает температуру его применения.

Применение депрессорных присадок с целью улучшения низкотемпературных свойств дизельных топлив намного экономичнее получения зимних топлив по классической схеме на основе керосино-газойлевых дистиллятов, так как в последнем случае снижается общий выход дизельных топлив на нефть в среднем с 30% до 16%, а в состав таких топлив приходится вовлекать до 70% дефицитных керосиновых фракций.

В настоящее время испытаны и допущены к применению дизельные топлива с отечественными и зарубежными депрессорными присадками, например «Миксент 2010», «Keroflux», «Dodiflow». В результате исследований установлено, что введение в летнее топливо депрессорной присадки обеспечивает более низкой температуре воздуха.

Применение депрессорных присадок к топливам позволяет во многих случаях избежать дорогостоящего процесса депарафинизации и увеличить ресурсы сырья для производства зимних сортов дизельных и более тяжелых топлив.

### Список литературы

1. Васильева Л.С. Автомобильные эксплуатационные материалы: Учебник для вузов. – М.: Транспорт, 1986. – 59–87с.
2. Джерихов В.Б. Автомобильные эксплуатационные материалы. Часть I. Топлива. Учебное пособие. – СПб.: ГАСУ, 2008. – 120–141с.
3. Кузьмин, Н.А. Автомобильный справочник – энциклопедия / Н.А. Кузьмин, В.И. Песков. – М.: ФОРУМ, 2011. – 72с.

## ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ ФАЗОВЫХ ПРОЦЕССОВ В ТЕХНОЛОГИИ СЕПАРАЦИИ УГЛЕВОДОРОДНЫХ СРЕД

Е.В. Николаев

Научный руководитель – д.ф.-м.н., профессор С.Н. Харламов

Национальный исследовательский Томский политехнический университет  
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, nickolaev\_evgeny@mail.ru

Данная работа посвящена исследованию особенностей моделирования процесса сепарации в углеводородных средах, в рамках тер-

модинамики равновесных состояний. Цель исследования: уяснить закономерности процесса сепарации в углеводородных средах, выдать

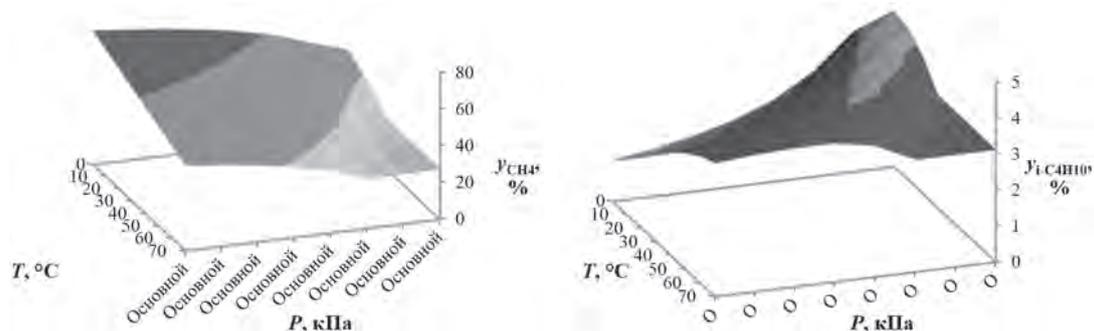


Рис. 1. Эволюции концентраций метана ( $y_{CH_4}$ ) и изобутана ( $y_{i-C_4H_{10}}$ ) в зависимости от температуры и давления

рекомендации в практику прикладных расчетов компонентного состава сложных гомогенных систем в диапазоне следующих изменений термобарических условий: температуры  $T \equiv 0 \div 70$  °С и давления  $P \equiv 50 \div 700$  кПа. Эффективное прогнозирование процессов сепарации является важной частью при проектировании и эксплуатации оборудования подготовки нефти.

Моделирование. Модель первой ступени сепарации была построена на базе данных пластовой нефти Вынгапуровского месторождения [1] с помощью программного продукта Aspen HYSYS. Достоинства коммерческого кода HYSYS в прогнозах фазовых процессов в гомогенных и гетерогенных средах с последующей визуализацией деталей достаточно известны [2, 3]. Для углеводородных сред рекомендуется использовать уравнение состояния Пенга-Робинсона [3, 4]. Данное уравнение наиболее точно описывает разнообразные системы в широком диапазоне термобарических условий.

Результаты и их обсуждение. Построены поверхности эволюции концентраций компонент в выходящем потоке газа в зависимости от изменений температуры и давления. Некоторые из них представлены на рисунке ниже.

Установлено, что эволюции концентраций

метана, углеводородов  $C_{6+}$  выше, азота и двуокиси углерода в выходящем потоке газа в зависимости от изменения температуры и давления происходят монотонно, причем поведения концентраций метана, азота и двуокиси углерода подобны между собой, а углеводородов  $C_{6+}$  выше, наоборот, подобно метану. А концентрации этана, пропана, бутанов и пентанов, как в плоскостях изобар, так и в плоскостях изотерм имеют экстремальные зависимости, проходящие через максимум, помимо этого, подобие встречается между эволюциями концентраций изобутана и н-бутана, а также между эволюциями изопентана и н-пентана. Выявлено, что при условиях  $T=0$  °С и  $P=700$  кПа достигается снижение концентрации тяжелых углеводородов ( $C_{4+}$  выше) в выходящем потоке газа до 48,41%. Результаты показывают, что в многокомпонентных системах фазовые процессы успешно предсказываются на базе представленной математической модели. В подобных смесях интенсифицируются механизмы переноса тепла и массы, как за счет прямых, так и скрещивающихся эффектов. Пренебрежение последними способно заметно исказить картину сепарации в смесях с переменными термобарическими условиями и фазовыми эффектами.

### Список литературы

1. Леонтьев С.А., Марченко А.Н., Фоминых О.В. Обоснование рациональных технологических параметров подготовки скважинной продукции Вынгапуровского месторождения // *Электронный научный журнал «Нефтегазовое дело»*, 2012. – №3. – С.211–221. Режим доступа: [http://www.ogbus.ru/authors/LeontievSA\\_1.pdf](http://www.ogbus.ru/authors/LeontievSA_1.pdf) (дата обращения: 25.09.2015).
2. Руководство пользователя HYSYS. AspenTech, 2006. – 737с.
3. Базис HYSYS. AspenTech, 2006. – 311с.
4. Peng D.Y., Robinson D.B. A new two-constant equation of state // *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, 1976. – Vol.15. – P.59–64.

## ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА КАТАЛИТИЧЕСКОЙ ДЕПАРАФИНИЗАЦИИ СМЕСИ ДИЗЕЛЬНЫХ ФРАКЦИЙ И АТМОСФЕРНОГО ГАЗОЙЛЯ С ПРИМЕНЕНИЕМ КОМПЬЮТЕРНОЙ МОДЕЛИРУЮЩЕЙ СИСТЕМЫ

А.С. Новикова, Е.В. Францина

Научный руководитель – к.т.н., ассистент Н.С. Белинская

Национальный исследовательский Томский политехнический университет

634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, belinskaya@tpu.ru

Задача производства низкозастывающих нефтепродуктов, удовлетворяющих современным требованиям, особенно актуальна в связи с суровыми климатическими условиями нашей страны. Ресурсы сырья, используемого для получения низкозастывающих нефтепродуктов (малопарафинистые нефти нафтенового основания), практически исчерпаны. Поэтому возникла необходимость в переработке и получении указанных нефтепродуктов из парафинистых нефтей.

Так как в нефтяных дистиллятах присутствуют парафиновые углеводороды нормального и слабо-разветвленного строения, которые обладают высокими значениями температуры кристаллизации, понижение температуры приводит к быстрому снижению подвижности дистиллятов, структурообразованию и выпадению осадка. Это негативно влияет на низкотемпературные свойства дистиллятов.

Одним из способов получения высококачественных низкозастывающих дизельных топлив (ДТ) из дистиллятных фракций парафинистых нефтей является снижение температуры застывания, помутнения путем процесса депарафинизации. В данном процессе протекает селективный гидрокрекинг н-парафинов на бифункциональном катализаторе [1].

Целью работы являлось исследование влияния температуры в реакторе депарафинизации на выход н-парафинов и ДТ.

В данной работе с применением компьютерной моделирующей системы процесса депарафинизации

дизельных фракций для 5 составов сырья были получены зависимости выхода ДТ и н-парафинов от температуры в реакторе.

Результаты расчета представлены на рис. 1 и рис. 2.

По результатам расчетов можно сделать вывод, что с увеличением температуры в реакторе депарафинизации от 300 до 380 °С выход дизельного топлива в среднем падает на 10%. При этом содержание н-парафинов значительно снижается до 1 % мас.

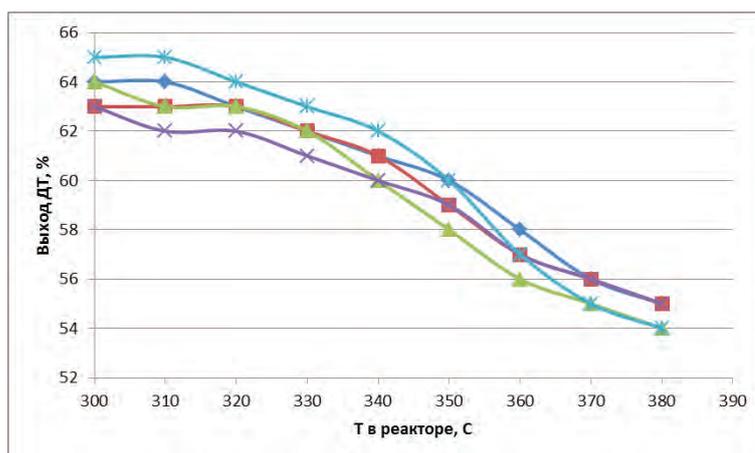


Рис. 1. Зависимость выхода дизельного топлива от температуры в реакторе депарафинизации

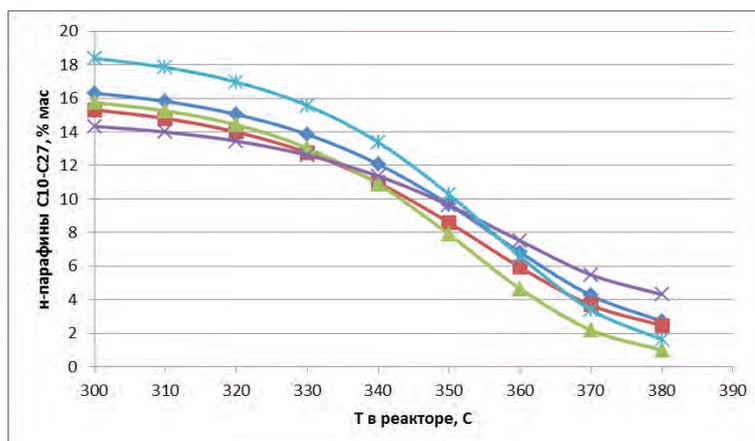


Рис. 2. Зависимость выхода н-парафинов C10-C27 от температуры в реакторе депарафинизации

## Список литературы

1. Белинская Н.С., Силко Г.Ю., Францина Е.В., Ивашкина Е.Н., Иванчина Э.Д. // Известия Томского политехнического университета, 2013.– Т.322.– №3.– С.129–133.

## ПРИМЕНЕНИЕ БАРЬЕРНОГО РАЗРЯДА ДЛЯ СИНТЕЗА ЦЕННЫХ КИСЛОРОДСОДЕРЖАЩИХ ПРОДУКТОВ

А.Н. Очередько, А.Ю. Рябов

Научный руководитель – к.х.н., с.н.с. С.В. Кудряшов

Институт химии нефти СО РАН

634055, Россия, г. Томск, пр. Академический 4, andrew@ipc.tsc.ru

В настоящее время для получения химической продукции, упрочнения поверхности различных материалов, очистки воздуха от вредных примесей и т.д. исследуется возможность применения неравновесной плазмы различных видов газовых разрядов. Однако практическая реализация методов обработки углеводородного сырья и синтеза ценных кислородсодержащих продуктов с использованием плазмохимии сдерживается трудностью исследования механизмов реакций в плазме.

В связи с этим целью данной работы явилось изучение процесса синтеза кислородсодержащих соединений при окислении пропилена в плазме барьерного разряда в различных условиях.

Эксперименты проводились в плазмохимическом реакторе коаксиальной конструкции, позволяющей эффективно выводить продукты реакции из зоны действия разряда путём их растворения в плёнке октана (воды) и стекания в охлаждаемый приёмник. Плёнка образуется из подаваемых одновременно с газовой смесью в реактор их паров, конденсирующихся на охлаждаемых стенках реактора.

Окисление пропилена в барьерном разряде показало, что основными продуктами его окисления являются оксид и карбонильные соединения (пропаналь, ацетон). Продукты глубокого окисления и отложения на стенках реактора не обнаружены.

В оптимальных условиях (смесь 91 % об. кислорода и 9 % об. пропилена) выход оксида пропилена составил 45,0 мас.%, пропаналя – 26,5 мас.%, ацетона – 3,2 мас.%, конверсия пропилена составила 12,9 мас.%. Следует отметить, что максимальный достигнутый выход оксида достигает, а в некоторых случаях превышает выход этого продукта в современных термokatали-

тических процессах.

В результате исследования влияния растворителя на процесс окисления пропилена в плазме барьерного разряда установлено, что расход октана оказывает незначительное влияние. Увеличение объемного расхода октана приводит к незначительному росту селективности образования окиси пропилена, конверсия пропилена при этом уменьшается с 10,4 до 6,8 % мас.

С целью изучения использования более дешёвого, чем кислород, окислителя было исследовано окисление пропилена воздухом. Показано, что набор продуктов окисления пропилена не изменяется. Селективность образования окиси пропилена снижается с 45,0 до 22,7 мас.%, ацетона – увеличивается с 3,2 до 21,8 мас.%, пропаналя – практически не изменяется. Конверсия пропилена также снижается с 12,9 до 7,5 мас. %.

Также с целью использования более доступного растворителя для вывода продуктов из зоны действия разряда было исследована возможность замены октана дистиллированной водой. В ходе экспериментальной работы было установлено, что, добавление воды в исходную газовую смесь не оказывает заметного влияния на электрические характеристики разряда. К продуктам окисления пропилена по сравнению с окислением с октаном в присутствии воды добавляется только уксусная кислота в небольшом количестве (~ 6 мас. %), выход окиси пропилена снижается с 45 до 30 мас. %, ацетона и пропаналя – практически не изменяется. Конверсия пропилена возрастает с 12,9 мас. % при использовании октана до 15,4 мас. % при использовании воды.

Таким образом, полученные экспериментальные данные позволяют рассматривать плазмохимический способ получения окиси пропи-

лена, ацетона и пропаналя как перспективный в практическом плане и альтернативный каталитическим метод.

### Список литературы

1. Nijhuis A.T. et al. // *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2006. – Vol.45. – P.3447–3459.
2. Очередько А.Н. и др. // *ЖПХ*, 2011. – Т.84. – №8. – С.1339–1342.
3. Самойлович В. Г. и др. *Физическая химия барьерного разряда*. – М.: Изд-во МГУ, 1989. – 176с.

## ПОВЕДЕНИЕ СЕРОВОДОРОДА В ПРОЦЕССЕ ОЧИСТКИ УГЛЕВОДОРОДОВ В БАРЬЕРНОМ РАЗРЯДЕ С ДОБАВКАМИ O<sub>2</sub> И CO<sub>2</sub>

А.Н. Очередько, А.Ю. Рябов

Научный руководитель – к.х.н., с.н.с. С.В. Кудряшов

*Институт химии нефти СО РАН*

634055, Россия, г. Томск, пр. Академический 4, andrew@ipc.tsc.ru

Литературные данные последних десятилетий показывают значительный интерес исследователей к плазмохимическим методам конверсии сероводорода при очистке газов, при получении серы, водорода [1, 2] в различных видах газового разряда, в том числе барьерного (БР). БР реализуется при атмосферном давлении и комнатной температуре, а очистка не требует предварительной подготовки сырья, использования катализаторов и осуществляется в одну стадию при минимальной конверсии основного сырья. Предлагаемый способ очистки может показать свою экономическую эффективность для подготовки ПНГ на малых и средних месторождениях, на которых применение традиционных методов очистки газов [3, 4] будет экономически неэффективным.

В данной работе представлены результаты исследования процесса очистки смесей сероводорода и метана, пропан-бутановой смеси (ПБС) от сероводорода в плазме БР без добавок, а также с добавками кислорода и углекислого газа. Изучены зависимости конверсии сероводорода, углеводородов и энергозатрат на удаление сероводорода от содержания сероводорода в исходных газовых смесях.

Для экспериментов использовался газоразрядный металлический реактор с одним диэлектрическим барьером и стеклянный реактор с двумя диэлектрическими барьерами. Разряд в реакторах возбуждался высоковольтными импульсами напряжения, подаваемыми от генератора. Амплитуда высоковольтных импульсов напряжения и частота их повторения равнялись

9 кВ, 2000 Гц, активная мощность разряда – 8,7 Вт. Объемная скорость подачи исходной смеси составляла 60 см<sup>3</sup>/мин, начальное содержание сероводорода в исходной смеси было постоянным – 3 % об.

В результате экспериментов показано, что добавки газов приводят к росту конверсии сероводорода и в метане, и в ПБС. Для смесей сероводорода с метаном максимальная конверсия сероводорода составила 92,2 % об.

При добавлении 8 % об. кислорода конверсия сероводорода возрастает до 97,4 % об., а при добавлении 50 % об. CO<sub>2</sub> – до 96 % об., при этом энергозатраты на удаление сероводорода из метана возрастают с 52 кВт·ч/кг до 84 и 66 кВт·ч/кг для смесей метана с добавками кислорода и углекислого газа соответственно. При удалении сероводорода из ПБС конверсия ниже, чем для метана и составляет 57,7 % об. Однако при добавлении кислорода максимальная конверсия сероводорода достигается при концентрации кислорода уже 2 % об. и составляет 64,1 % об. В случае добавления CO<sub>2</sub> конверсия сероводорода 100% наблюдается для смеси с добавкой 27 % об. углекислого газа. Энергозатраты на удаление сероводорода из его смеси с ПБС выше, чем для метана, и составляют 165 кВт·ч/кг для ПБС без добавок, 198 кВт·ч/кг для смесей ПБС с добавкой кислорода и 108 кВт·ч/кг для смесей с добавкой углекислого газа.

В условиях БР состав послереакционной газовой фазы представлен как в случае метана, так и ПБС в основном водородом, C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> углеводо-

родами и смесью CO+CO<sub>2</sub>, в метане также был обнаружен метилмеркаптан. Основными продуктами превращения сероводорода и углеводородов являются высокомолекулярные сероорганические соединения, оседающие на стенках реактора. Исследованы ИК-спектры полимера, его элементный состав, хроматомасс-спектры экстрактов полимера на стенках реактора (на примере смесей с метаном), состав газовой фазы в реакторе.

Таким образом, показана высокая эффективность использования БР для очистки углеводородных газов, протекающей практически

без потери углеводородного сырья. Установка каскада реакторов позволит увеличить глубину удаления сероводорода, а незначительное увеличение энергозатрат на удаление сероводорода при добавлении газов компенсируется низкой конверсией углеводородного сырья. Полученные экспериментальные закономерности при исследовании процесса удаления сероводорода из углеводородных смесей позволяют говорить о возможности разработки базовой технологии удаления сероводорода в плазме барьерного ряда.

### Список литературы

1. Кудряшов С.В. и др. // ХВЭ, 2014.– Т.48.– №6.– С.491–495.
2. Sekine Y. et al. // Chem. Eng. Sci., 2010.– Vol.65.– №1.– P.487–491.
3. Pandey R.A. et al. // Crit. Rev. Environ. Sci. Technol., 1999.– Vol.29.– №3.– P.229–268.
4. Yildirim Ö. et al. // Chem. Eng. J., 2012.– Vol.213.– P.371–391.
5. Robertson J. // Mat. Sci. Eng. R., 2002.– Vol.37.– P.129–281.

## МОДЕЛИРОВАНИЕ ЭКСПЛУАТАЦИОННЫХ СВОЙСТВ ДИЗЕЛЬНОГО ТОПЛИВА

М.В. Павлова

Научный руководитель – к.т.н., доцент Н.И. Кривцова

Национальный исследовательский Томский политехнический университет  
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, pavlovamargarita212@gmail.com

В настоящее время четко прослеживается тенденция увеличения автомобильного парка и других транспортных средств с дизельными двигателями. Объяснением такого явления является экономичность дизельного двигателя по сравнению с бензиновым [1].

На данный период времени качество дизельных топлив, произведенных в России, должно соответствовать: ГОСТ 305-82 или ГОСТ Р 52368-2005 «Топливо дизельное Евро. Технические условия». Высокие требования к топливам являются главной причиной применения различных добавок и присадок, которые значительно улучшают показатели эксплуатационных свойств топлив [2–3].

Главной проблемой применения дизельных топлив при отрицательных температурах является плохая прокачиваемость дизельного топли-

ва из-за его загустевания и застывания, а также расслаивание дизельных топлив при холодном хранении [4–5]. Доклад посвящен вопросам моделирования низкотемпературных свойств дизельного топлива, с целью получения математических зависимостей свойств дизельных топлив от использования присадок.

В работе в качестве присадок использовались Keroflux 3614, Keroflux 3501, Антигель Элтранс. Присадки добавлялись после термостатирования образца при температуре 50 °С в течении 30 минут.

Наблюдается улучшение низкотемпературных показателей с увеличением концентрации присадки. Анализ полученных зависимостей и подбор уравнения выявил, что преимущественно графики описываются полиномом третьего порядка, степень достоверности R<sup>2</sup> составила 1,0

**Таблица 1.** Результаты испытаний без добавления присадок

Показатель № п/п	Температура помутнения, °С	Предельная температура фильтруемости, °С	Температура застывания, °С
1	-18	-18	-31

**Таблица 2.** Результаты испытаний с добавлением присадок

Образец №1	Присадка №1 Keroflux 3614			Присадка №2 Антигель Элтранс			Присадка №3 Keroflux 3501		
	т-ра пом, °С	ПТФ, °С	т-ра заст, °С	т-ра пом, °С	ПТФ, °С	т-ра заст, °С	т-ра пом, °С	ПТФ, °С	т-ра заст, °С
$C_{\text{масс}}=0,02\%$	-18	-18	-31	-18	-20	-33	-18	-34	-42
$C_{\text{масс}}=0,05\%$	-18	-19	-32	-18	-25	-37	-19	-37	-45
$C_{\text{масс}}=0,08\%$	-18	-23	-38	-19	-29	-38	-19	-38	-46
$C_{\text{масс}}=0,1\%$	-18	-23	-38	-19	-31	-39	-19	-39	-48

**Таблица 3.** Уравнения и степень достоверности

Присадка	Keroflux 3614		Антигель Элтранс		Keroflux 3501	
Образец №1	Уравнение	R <sup>2</sup>	Уравнение	R <sup>2</sup>	Уравнение	R <sup>2</sup>
т-ра пом, °С	$Y=-18$	1	$Y=15278x^3-2847,2x^2+139,72x-19,778$	1	$Y=-6944,4x^3+1597,2x^2-118,06x-16,222$	1
ПТФ, °С	$Y=54167x^3-9791,7x^2+440,83x-23,333$	1	$Y=597,11x^2-209,38x-16,045$	1	$Y=-18056x^3+3819,4x^2-296,94x-29,444$	1
т-ра заст, °С	$Y=84722x^3-15486x^2+720,28x-39,889$	1	$Y=-25000x^3+5416,7x^2-415x-26,667$	1	$Y=-30556x^3+5694,4x^2-379,44x-36,444$	1

для всех уравнений.

По полученным уравнениям был произведен расчет низкотемпературных свойств дизельного топлива, концентрация присадки изменялась от 0,01 до 0,1 % масс. с шагом 0,01. Для оценки полученные значения результаты сравнены с экспериментом, максимальная погрешность расчетов составляет 0,0119.

С помощью подобранных уравнений можно рассчитать необходимую концентрацию присад-

ки для данного дизельного топлива с необходимыми низкотемпературными свойствами с небольшой относительной погрешностью. Таким образом, с помощью моделирования эксплуатационных свойств дизельного топлива, можно значительно улучшить качество топлива, что является одним из главных способов повышения его конкурентоспособности без больших материальных затрат на поиски оптимального соотношения топливо : присадка.

### Список литературы

1. Митусова Т.Н., Полина Е.В., Калинина М.В. *Современные дизельные топлива и присадки к ним.* – М.: Издательство «Техника», 2002. – 64с.
2. *Новое в переработке тяжелых нефтяных остатков. Информационно-аналитический материал.* – М.: ЦНИИТ Энефтехим, 2012. – 51с.
3. Данилов А.М. // *Химия и технология топлив и масел*, 2007. – №2. – С.47.
4. Данилов А.М. *Применение присадок в топливах.* – изд. 3, дополненное. – Санкт-Петербург, Химиздат, 2010.
5. Капустин В.М. *Нефтяные и альтернативные топлива с присадками и добавками.* – М.: Колос, 2008.

## МОДЕЛИРОВАНИЕ РАБОТЫ ПРОМЫШЛЕННОЙ УСТАНОВКИ ПОЛУЧЕНИЯ ЭТИЛБЕНЗОЛА

К.Х. Паппел, Е.С. Хлебникова, Т.В. Фатеева

Научный руководитель – д.т.н., профессор Е.Н. Ивашкина

Национальный исследовательский Томский политехнический университет  
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, pappe194@mail.ru

Одним из наиболее динамично развивающихся направлений нефтехимии является получение этилбензола – необходимого полуфабриката в производстве стирола. Большую часть этилбензола (ЭБ) получают алкилированием бензола этиленом. Производство этилбензола является самым крупнотоннажным коммерческим процессом по объему потребления и переработки бензола – почти 75% получаемого в мире нефтехимического бензола приходится на производство этилбензола и изопропилбензола [1]. Реакция алкилирования может протекать как в жидкой, так и в газовой фазах.

В решении различных задач нефтепереработки и нефтехимии хорошо зарекомендовал себя метод математического моделирования, который является действенным инструментом для

составлен список возможных реакций процесса на основе учета физико-химических закономерностей их протекания [2].

Программная реализация осуществлена с применением объектно-ориентированной среды программирования Wolfram Mathematica. Ее успех в значительной степени объясняется ее широкими графическими возможностями, а также электронной документацией, которую можно рассматривать как электронную библиотеку, посвященную различным разделам математики и информатики [3].

Сравнение расчетных и экспериментальных данных, полученных с установки производства этилбензола одного из нефтехимических предприятий, для трех различных дат приведена в табл. 1 ( $\Delta$ , % – отн. погрешность расчета).

**Таблица 1.** Сравнение расчетных и экспериментальных данных

Вариант	Температура, °С	Выход бензола, кг/ч		$\Delta$ , %	Выход ЭБ, кг/ч		$\Delta$ , %
		Расч.	Эксп.		Расч.	Эксп.	
1	122	11976,8	11594,5	3,3	6572,8	6822,7	3,7
2	121	12316,7	11996,1	2,7	6488,4	6698,8	3,1
3	120	12413,9	11982,7	3,6	6272,6	6686,6	6,2

повышения эффективности работы промышленных установок.

Целью данной работы является разработка модели промышленного процесса алкилирования бензола этиленом на основе термодинамических и кинетических реакций, протекающих в присутствии хлорида алюминия одного из нефтехимических предприятий России.

Для составления математической модели процесса алкилирования бензола этиленом был

Как показали расчеты по разработанной модели, значения погрешности не превышают 10%, что позволяет использовать модель для различных технологических расчетов, например прогнозирования качества получаемого продукта. Численные исследования показали, что с увеличением температуры увеличивается выход этилбензола, соответственно, уменьшается выход бензола.

### Список литературы

1. Ebrahimi AN et al (2011) Modification and optimization of benzene alkylation process for production of ethylbenzene. *Chem Eng Process* 50(1):31–36.
2. Elena Khlebnikova, Alexander Bekker, Elena Ivashkina, Irena Dolganova, Egor Yurev. *Thermodynamic Analysis of Benzene Alkylation with Ethylene* // *Procedia Chemistry*, 2015.– Vol.15.– P.42–48.
3. Наиболее полная система для современных технических вычислений в мире [Электронный ресурс], URL: <http://www.Wolfram.com>, свободный.– Загл. с экрана.– Яз. рус., англ. Дата обращения: 15.04.2015 г.

# ПОВЫШЕНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ РАБОТЫ АППАРАТОВ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЙ УСТАНОВКИ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ СЕПАРАЦИИ ГАЗА С ПРИМЕНЕНИЕМ ИМИТАЦИОННОЙ ДИНАМИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ

М.О. Писарев, И.М. Долганов, Е.Н. Сизова  
Научный руководитель – д.т.н., профессор Е.Н. Ивашкина

Национальный исследовательский Томский политехнический университет  
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, tpu@tpu.ru

Использование компьютерных моделирующих систем, основанных на стационарных математических моделях, не позволяет выявить и оценить не очевидные изменения параметров работы аппаратов [1]. Поэтому используют имитационную динамическую модель в процессе низкотемпературной сепарации газа, чтобы определить показатели работы перехода со стационарного режима в динамический.

**Целью работы** является разработать имитационную динамическую модель процесса низкотемпературной сепарации газа для дальнейшего использования.

Динамическая модель описывается следующими дифференциальными уравнениями:

На рисунке 1а и 1б представлены аппараты для описания материального и теплового балансов, где  $^{вх}F_{ij}^k$  – мольный расход k-го входа в i-аппарат j-компонента,  $^{вых}F_{ij}^k$  – мольный расход k-го выхода из i-аппарата j-компонента.

Материальный баланс:

$$\frac{dN_{ij}}{dt} = \sum_k ^{вх}F_{ij}^k - \sum_k ^{вых}F_{ij}^k$$

$N_{ij}$  – расход i-аппарате j-компонента;  $^{вх}F_{ij}^k$  – мольный расход k-го входа в i-аппарат j-компонента;  $^{вых}F_{ij}^k$  – мольный расход k-го выхода из i-аппарата j-компонента.

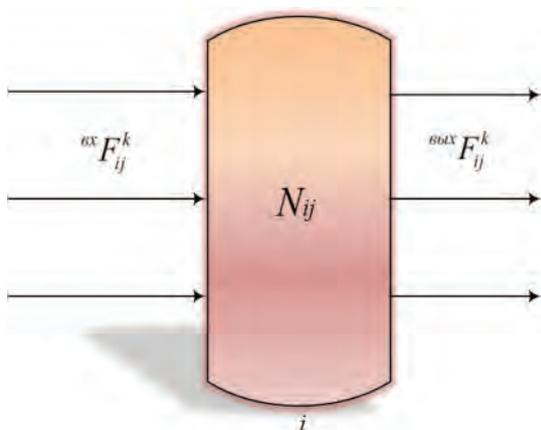


Рис. 1а. Аппарат для описания материального баланса

та j-компонента.

С помощью уравнения материального баланса возможно определить фазовое состояние системы, уровень жидкости и давление в аппарате с течением времени.

Тепловой баланс:

$$\frac{dQ_{ij}}{dt} = \left( \sum_k ^{вх}F_{ij}^k \cdot ^{вх}H_{ij}^k - \sum_k ^{вых}F_{ij}^k \cdot ^{вых}H_{ij}^k \right) + \Delta Q^*$$

$Q_{ij}$  – тепло в i-м аппарате в j-м компоненте;  $^{вх}H_{ij}^k$  – энтальпия k-го входа в i-аппарат j-компонента;  $^{вых}H_{ij}^k$  – энтальпия k-го выхода из i-аппарата j-компонента;  $\Delta Q^* = K \cdot F \cdot \Delta T_{cp} \cdot \tau$  – основное уравнение теплопередачи;

При помощи уравнения теплового баланса возможно определить изменение температуры процесса во времени.

На рисунках 2а, 2б представлено поведение системы при изменении точки росы и давления сырья в аппараты.

Были выбраны скорости закрытия клапана 0,5; 0,1; 0,01 и 0,001 %/с.

На рисунке 2а можно увидеть, что при скоростях 0,5 и 0,1 %/с происходит быстрое снижение точки росы, что не приемлемо. При 0,001 %/с точка росы уменьшается постепенно. На

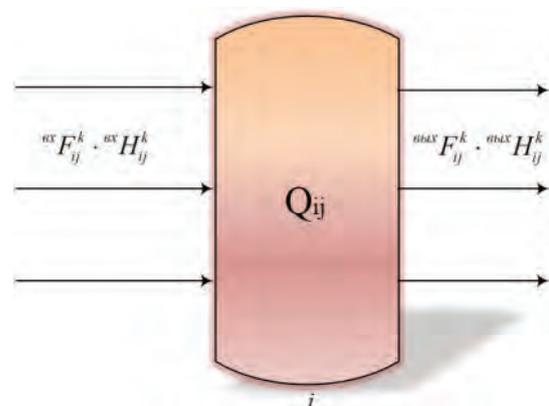


Рис. 1б. Аппарат для описания теплового баланса

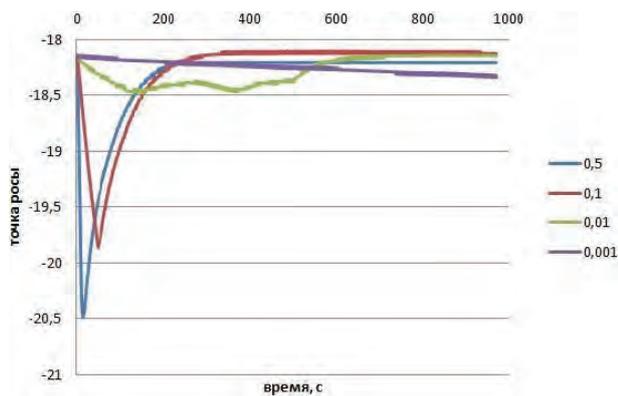


Рис. 2а. Зависимость точки росы в сепараторе третьей ступени от скорости закрытия клапана

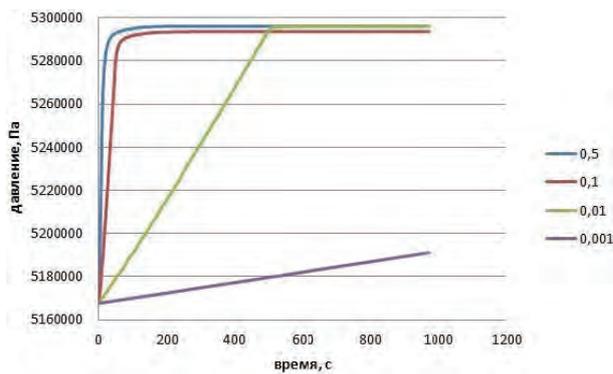


Рис. 2б. Зависимость давления в сепараторе третьей ступени от скорости закрытия клапана

рисунке 2б показан резкий перепад давлений, который характеризует гидроудар, который не удовлетворительно влияет на систему.

Таким образом, на основе математических

моделей разработана имитационная динамическая модель процесса низкотемпературной сепарации газа, пригодная для использования.

### Список литературы

1. Pisarev M.O. , Dolganov I.M. , Dolganova I.O. , Ivashkina E.N. Modes of Gas And Gas Condensate Preparation Unit in Lowtemperature

Separation Technology Modeling [Electronic resorces] // Petroleum and Coal, 2014.– Iss.2.– №56.– P.182–187.

## ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ОБРАЗОВАНИЯ И РАЗРУШЕНИЯ ВОДОНЕФТЯНЫХ ЭМУЛЬСИЙ

К.А. Полякова

Научный руководитель – к.т.н., доцент Е.А. Кузьменко

Национальный исследовательский Томский политехнический университет  
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, kap2k21@mail.ru

Одним из основных этапов при промышленной подготовке нефти является процесс обезвоживания. Учесть влияние процессов каплеобразования при моделировании этого процесса без экспериментальных данных в системах с реальными жидкостями практически невозможно. Поэтому целью данной работы являлось изучение процессов образования и разрушения водонефтяных эмульсий.

Исследования были проведены для проб трех нефтей: Грушевой (проба 59), Конторовичской (проба 8), Соболиной (проба 31), физико-химические свойства которых определялись по стандартным методикам в лаборатории «Природные энергоносители» Томского политехнического университета (табл. 1).

Методика эксперимента подробно изложена в работе [1].

Приготавливались эмульсии на основе

воды, отстоявшейся в пробах нефти, отобранных на месторождениях для проведения анализа (пластовой воды), раствора поваренной соли (40 г/л) в дистиллированной воде и раствора поваренной соли (40 г/л) в водопроводной воде.

Основные исследования проводились с эмульсиями, приготовленными на основе раствора соли в водопроводной воде.

При приготовлении эмульсий использовались два режима перемешивания: 1000 об/мин ( $\gamma_1$ ) и 2000 об/мин ( $\gamma_2$ ). Приготовленные при режиме перемешивания 3000 об/мин эмульсии были мелкодисперсными и практически не отстаивались.

Наблюдались размеры капель в свежеприготовленных эмульсиях (табл. 2) и динамика отделения водной фазы при 20 и 50 °С.

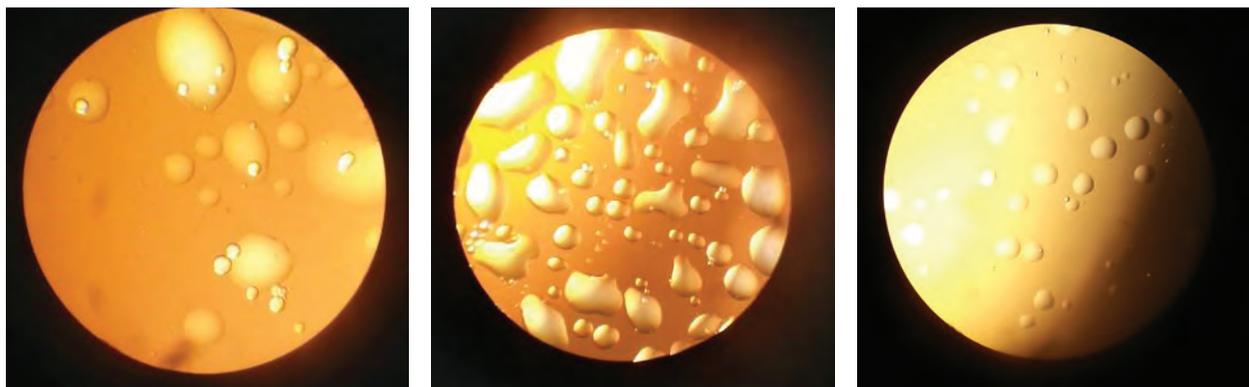
Если сопоставить эмульсии, приготовленные при аналогичных условиях из нефтей трех

**Таблица 1.** Физико-химические характеристики нефтей

Показатели	Проба 8	Проба 31	Проба 59
Плотность при 20 °С, кг/м <sup>3</sup>	826,5	862,2	814,6
Кинематическая вязкость			
при 20 °С, м <sup>2</sup> /с	3,697	11,442	2,751
при 50 °С, м <sup>2</sup> /с	2,298	4,864	1,285
Содержание парафинов, мас. %	Не определялось	0,98	0,03
Содержание, мас. %:			
асфальтенов,	Не определялось	1,03	0,01
смола		14,33	0,19

**Таблица 2.** Максимальные диаметры капель

Обводненность	$d_{max}$ , мм					
	$\gamma_1$ (1000 об/мин)			$\gamma_2$ (2000 об/мин)		
	Пр. 59	Пр. 8	Пр. 31	Пр. 59	Пр. 8	Пр. 31
10%		0,346		0,196	0,160	0,078
20%	0,130	0,123		0,081	0,158	0,019
30%		0,121			0,128	

**Рис. 1.** Эмульсии проб 59, 8 и 31, соответственно, приготовленные с начальной обводненностью 10% при скорости перемешивания 2000 об/мин

различных проб, то наблюдается уменьшение максимального диаметра капли с увеличением значений плотности и вязкости нефти (рис. 1).

В результате экспериментальных исследований выявлено, что при повторном перемешивании расслоившихся эмульсий, образуются более стойкие мелкодисперсные образцы, обезвоживание которых возможно только при добавлении

деэмульгатора.

Полученные экспериментальные данные позволят в дальнейшем получить зависимость максимального диаметра капель воды в водонефтяной эмульсии от начальной обводненности, интенсивности перемешивания и свойств нефти, а также выявить связь дисперсности с остаточной обводненностью отстаившейся эмульсии.

### Список литературы

1. Ермаков С.А. Прогнозирование технологических показателей подготовки нефти в зависимости от свойств продукции, поступающей на установку подготовки. // Нефтегазовое дело, 2007.– №5.– С.102–118.

пьющей на установку подготовки. // Нефтегазовое дело, 2007.– №5.– С.102–118.

## УВЕЛИЧЕНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ ПРОЦЕССА КОМПАУНДИРОВАНИЯ ПУТЕМ ВЫБОРА РЕЦЕПТУРЫ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ РАЗЛИЧНЫХ МАРОК БЕНЗИНОВ

Д.А. Ремезов

Научный руководитель – к.т.н., доцент И.М. Долганов

*Национальный исследовательский Томский политехнический университет  
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, remezov\_dimka18.11@mail.ru*

В условиях сложной экономической ситуации в стране и мире, потребитель как никогда заинтересован в получении качественного, подходящего по всем показателям стандарту Евро-4, 5, 6 и недорогого моторного топлива. Для этих целей применяется процесс компаундирования компонентов высокооктановых бензинов.

Процесс компаундирования предназначен для получения высокооктановых бензинов, удовлетворяющих требованиям нормативной документации Российской Федерации ГОСТ Р 51866-2002 (ЕН 228 – 2004) [1]. Оптимизация процесса позволит получать продукцию товарного качества, используя более дешевые компоненты, при этом себестоимость бензинов значительно снижается. Для точного расчета рецептуры смешения используется достаточно большое количество программных продуктов, таких как «Neftbiz» [2] и другие, однако боль-

шинство из них не учитывает неаддитивность октановых чисел смешения бензинов.

На кафедре химической технологии топлива и химической кибернетики института природных ресурсов Томского политехнического университета разработана программа «Compounding», позволяющая рассчитывать показатели качества бензинов с учетом неаддитивности смешения потоков по октановому числу.

В таблице 1 представлен компонентный состав по потокам 4 вариантов бензинов марки АИ-95, также некоторые физические показатели, такие как плотность, вязкость, октановое число. Содержание ароматических углеводородов, серы, нафтеновых углеводородов и бензола. Все эти показатели отвечают требованиям ГОСТ Р 51866-2002 (ЕН 228 – 2004) [1] и, вместе с себестоимостью, рассчитаны с помощью программы «Compounding».

**Таблица 1.** Состав и свойства АИ-95

Компонент	% масс.				Показатель	Значения			
	№1	№2	№3	№4		№1	№2	№3	№4
КРА С400 Рафинат	0,004	0,004	0,004	0,004	ДНП потока	65,86	67,21	74,73	78,78
КПА С-100 фр, 62-85	0,003	0,003	0,003	0,003	Плотность по- тока, кг/м <sup>3</sup>	729,42	727,24	725,65	724,68
МТБЕ	2	2	2	1	Вязкость по- тока, с•Па	42,25	41,87	41,6	41,71
n-butane	0	0	2	4	Н-парафины, % мас	4,996	4,966	6,956	9,270
АВТ-10 фр, нк, 62	0,003	0,003	0,003	0,003	Изо-парафины, % мас	39,481	40,210	38,331	40,423
Алкилбензин	5,89	3,89	3,89	10,89	Нафтены, % мас	6,841	6,784	6,674	5,484
ГО БКК	39,72	37,72	37,72	28,72	Олефины, % мас	12,713	12,373	12,373	9,955
изомеризат изомалк-2	1,03	3,03	1,03	0,03	Бензол, % мас	0,9	0,9	0,9	0,9
изопентан	13,69	14,69	14,69	12,69	Ароматика, % мас	33,979	33,677	33,676	33,87
Крекинг КТ-1	10,31	11,31	11,31	11,31	Сера, % мас	0,0009	0,0009	0,0009	0,0009
Риформат Л-35-11-1000	18,81	17,81	17,81	18,81	Себестоимость, руб/т	18662	18957	18580	18821
Риформат Л-35-11-600	7,39	8,39	8,39	12,39	ОЧ по потокам	95,35	95,12	95,14	95,07
толуол кон- центрат	1,14	1,14	1,14	0,14					

Таким образом, в данной работе рассмотрены варианты расчета показателей качества бензинов, таких как: октановое число, содержание серы, бензола, ароматических и олефиновых углеводородов, нафтенов, показатели плотности, и т.д. с использованием программы «compounding» для процесса компаундирования. Согласно расчетам бензин марки АИ-95 №3 имеет самую низкую себестоимость – 18580

рубль на тонну топлива, при этом имея запас качества по таким то показателям как: содержание серы 0,0009 при максимально допустимых 0,001, содержания ароматических углеводородов 33,68 массовых процентов при максимально допустимых 35, 0,9 массовых процентов бензола при максимально допустимых 1 массовом проценте.

### Список литературы

1. ГОСТ Р 51866-2002 (ЕН 228 – 2004). Топлива моторные. Бензин неэтилированный. Технические условия.
2. <http://www.nefibiz.ru>.

## ОПТИМИЗАЦИЯ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО РЕЖИМА УСТАНОВОК ПРОЦЕССА «ЦЕОФОРМИНГ»

В.В. Романенкова, О.А. Чередниченко

Научный руководитель – к.т.н., доцент М.А. Самборская

Национальный исследовательский Томский политехнический университет  
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, [mashinavv@mail.ru](mailto:mashinavv@mail.ru)

Сокращению времени масштабного перехода от лабораторной к промышленной установке может способствовать применение, как математической модели, так и реальных аппаратов. Использование математической модели для реальных процессов нефтепереработки и нефтехимии осуществляется по имеющимся параметрам лабораторной или пилотной установки. Математическая модель позволяет изучить свойства объекта, его функции, а также произвести оптимизацию имеющихся конструкций аппаратов с целью улучшения качества и выхода готовой продукции.

Целью работы являлось определение оптимальных размеров и технологических параметров работы реактора облагораживания углеводородов на цеолитах и узла фракционирования для выделения товарного бензина.

На начальном этапе был произведен предварительный расчет реактора. Исходными данными для расчета послужили: производительность установки 30 тыс. тонн/год, давление процесса 1,5 МПа, объемная скорость подачи сырья  $2 \text{ ч}^{-1}$ , тип катализатора КН-30 с относительной плотностью 0,67–0,73.

В ходе расчета были определены основные показатели, характеризующие геометрические размеры аппарата, а именно высота слоя катализатора составила 0,18 м, диаметр аппарата

4,18 м.

Для реализации следующего этапа работы – разработки модели реактора в среде HYSYS Aspen Plus, авторами [1] была предложена модельная схема превращения углеводородов на цеолитах, также была оценена термодинамическая вероятность протекания этих реакций, и проведена оценка адекватности полученных данных экспериментальным. Схема реактора в модели представлена на рисунке. Гидродинамическая обстановка в реакторе – идеальное вытеснение была выбрана в модели в качестве предварительной.

Для идентификации оптимальных конструктивных и технологических параметров работы реактора, были выбраны параметры оптимизации, которые позволили сформировать целевую функцию в безразмерном виде: октановое число и относительный выход бензина. В качестве варьируемых параметров были выбраны температура процесса и объем реакционной зоны аппарата. Расчеты на математической модели были выполнены в интервалах: температура –  $T=335\text{--}435 \text{ }^\circ\text{C}$  и объем реактора –  $V_p=0,57\text{--}3,39 \text{ м}^3$ .

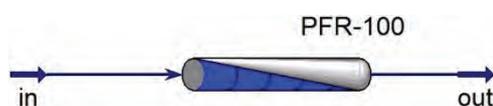


Рис. 1. Схема реактора в модели

Основное ограничение при оптимизации узла фракционирования в среде Aspen HYSYS – состав товарного бензина должен быть близок к требованиям ГОСТ Р 51105-97 [2]. Профили давления, температуры и расходы орошения были выбраны в качестве основных варьируемых параметров в модели. Однако существенное влияние на состав конечного продукта оказывает давление в колоннах стабилизации и ректификации.

Результаты данной работы позволили сделать следующие выводы:

1. определили оптимальный объем реакционной зоны аппарата и температурный режим процесса;

2. разработанная модель позволяет выполнять оптимизацию режимов при работе на максимальный выход или максимальное октановое число продукта;

3. безразмерный вид целевой функции делает ее удобным инструментом для выполнения экономической оптимизации и оценки энергоэффективности;

4. определены оптимальные параметры работы узла фракционирования;

5. с ростом температуры проведения процесса выход товарного бензина падает за счет образования большого количества газов; выход дизельной фракции также возрастает.

### Список литература

1. *M.A. Samborskaya, V.V. Mashina, O.A. Cherednichenko, A.V. Makarovskikh. Modeling of Reactor of Straight-run Gasoline Fractions Refining on Zeolite Catalysts // Procedia Chemistry, 2015. – Vol.15. – P.237– 244.*
2. *ГОСТ Р 51105-97. Топлива для двигателей внутреннего сгорания. Неэтилированный бензин. – М.: Стандартинформ, 2012. – 9с.*

## ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ НИЗКОЧАСТОТНОГО АКУСТИЧЕСКОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ И ПРИСАДКИ КОМПЛЕКСНОГО ДЕЙСТВИЯ НА КИНЕТИКУ РЕЛАКСАЦИОННЫХ ПРОЦЕССОВ В ВЫСОКОПАРАФИНИСТОЙ НЕФТИ

Н.С. Рыжова<sup>1</sup>

Научные руководители – к.т.н., доцент Е.В. Попок<sup>1</sup>; к.х.н., с.н.с. Ю.В. Лоскутова<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Национальный исследовательский Томский политехнический университет  
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30

<sup>2</sup>Институт химии нефти СО РАН  
634055, Россия, г. Томск, пр. Академический 4

Основные проблемы, возникающие при добыче и перекачке парафинистых нефтей, связаны с их пониженной подвижностью, высокой температурой застывания и отложениями парафина на стенках трубопровода. Разработка новых высокоэффективных энергосберегающих технологий освоения нефтяных месторождений, добычи и транспорта проблемных нефтей для улучшения их текучести и стабильности при хранении тесно связана с изучением особенностей вязкостно-температурного поведения таких нефтей при воздействии внешних факторов в условиях пониженных температур.

Физические методы находят все более широкое применение в нефтяной промышленности из-за их эффективности, экономичности и до-

ступности. Изучение влияния низкочастотного акустического воздействия (НАО) на кинетику осадкообразования и агрегативно-седиментационную устойчивость нефтесодержащих систем проводили на высокопарафинистой малосмолистой нефти Ондатрового месторождения (Томская область), в которой отсутствуют асфальтены, содержится 3,5 % мас. смол, а 6 % мас. парафинов обеспечивают высокую температуру застывания – минус 4,4 °С.

Термостатированную при 0 °С в течение 1 ч нефть обрабатывали 1 и 3 мин. на лабораторном вибраторе при частоте 50 Гц и виброускорениях до 100 g. Кинетику процесса образования нефтяных отложений изучали на установке, основанной на методе «холодного стержня», модели-

рующей процесс парафиноотложения в потоке нефти в нефтепроводе (НИ ТПУ). Установка состоит из 4 охлаждаемых до 0 °С стальных стержней, помещенных в анализируемые пробы нефти с температурой 25 °С. Количество отложений в динамическом режиме определяли через фиксированные промежутки времени в течение 1 ч. В качестве добавки использовали присадку комплексного действия Difron 3004 (D04), обладающую депрессорными, ингибирующими парафинообразование и диспергирующими свойствами (концентрация в нефти 0,05 % мас.).

НАО нефти в течение 1 и 3 мин. приводит к значительному росту интенсивности осадкообразования, при этом максимальная скорость осадкообразования  $V_{аспо}$  в первые 10 мин. после обработки в 3,1–3,6 раз превышает  $V_{аспо}$  исходной нефти. Через 30–60 минут интенсивности процесса осадкообразования обработанной нефти стабилизируется, но остается выше, чем для необработанной. Ввод присадки D04 существенно влияет на процесс осадкообразования: в течение часа после обработки на «холодном стержне» формируется в 3,0–3,7 раза меньше осадка, чем в исходной нефти. Совместное использование НАО и присадки D04 позволяет снизить количество АСПО на 27–49%.

Изучение агрегативной и седиментационной устойчивости нефти проводили на приборе ИНПН «Кристалл» (ИХН СО РАН). Для этого были получены зависимости амплитуды сигнала А инфракрасного излучения датчика прибора от температуры среды в условиях понижения тем-

пературы с постоянной скоростью и рассчитаны температуры помутнения  $T_n$  и кристаллизации  $T_k$ , а также максимум температурного коэффициента кристаллизации  $K_k$  ( $dA/dT$ ).

Установлено, что после НАО происходит незначительный сдвиг в высокотемпературную область температуры помутнения  $T_n$ , кристаллизации  $T_k$ , однако, максимум коэффициента кристаллизации  $K_k$ , который характеризует интенсивность роста кристаллической дисперсной фазы в процессе охлаждения нефти, значительно ниже, чем до обработки. Это может быть связано с постепенным увеличением при охлаждении размеров и/или количества компонентов дисперсной фазы.

При совместной обработке акустическим полем и присадкой, напротив, наблюдается снижение  $T_n$  и  $T_k$ , но максимум коэффициента  $K_k$  при этом значительно выше, чем у необработанного и обработанных образцов. При охлаждении обработанной нефти в присутствии депрессорно-дисперсионной присадки кристаллические парафиносодержащие частицы более длительный период удерживаются в дисперсионной среде, и лишь при достижении определенного узкого интервала температур происходит спонтанный рост  $K_k$ , что может быть связано с массовым выпадением кристаллических частиц. В случае образца после 1 мин. НАО с добавкой D04 этот интервал находится в области температур 13–11,7 °С, а для образца после 3 мин. НАО с D04 – при 13,3–12,2 °С.

## ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НА КОНСТАНТУ СКОРОСТИ ПРЕВРАЩЕНИЯ СЕРНИСТЫХ СОЕДИНЕНИЙ В ПРОЦЕССЕ ГИДРООЧИСТКИ

Ш.М. Сабиев

Научный руководитель – к.т.н., доцент Н.И. Кривцова

*Национальный исследовательский Томский политехнический университет  
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, tpu@tpu.ru*

В настоящее время гидроочистке подвергаются почти все нефтяные топлива, как прямогонные, так и вторичного происхождения: бензин, керосин, реактивное и дизельное топливо, вакуумный газойль. Процесс гидроочистки применяют также для облагораживания компонентов смазочных масел и парафинов.

Остаточное содержание серы в целевых продуктах невелико, например гидроочищенное

реактивное топливо содержит 0,002–0,005, дизельное топливо – 0,02–0,05% (масс) серы. При гидроочистке получают также газ, отгон, сероводород.

Целью данной работы является изучение кинетических закономерностей дизельного топлива в процессе гидроочистки. Объектом исследования является дизельное топливо с содержанием серы 1,043 % масс., используемое

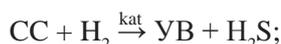
**Таблица 1.** Изменение общей серы и константы скорости при T = 340 °С

Время процесса, ч.	Собщ, % масс	k, ч <sup>-1</sup>
0	1,043	–
2	0,095	7,26
4	0,094	7,29
6	0,079	7,82
8	0,076	7,94

на установке гидроочистки дизельного топлива ЛГ-24/7. В качестве катализатора использовался алюмокобальтмолибденовый катализатор ГДК-202, предназначенный для использования в процессах глубокой гидроочистки дизельных фракций нефтяного происхождения (производитель – ООО «Новокубыйшешевский завод катализаторов»).

Химизм процесса гидроочистки представляет собой гидрирование всех классов органических сернистых соединений до сероводорода и углеводородов, частичное гидрирование органических азотистых и кислородсодержащих соединений, насыщение непредельных углеводородов, частичное гидрирование полициклических ароматических соединений с образованием одноядерной ароматики [1].

Упрощенно реакция гидроочистки сернистых соединений с образованием сероводорода и углеводородов выглядит следующим образом:



Для того чтобы рассчитать константу скорости реакции использовали кинетическое уравнение для реакций первого порядка в логарифми-

**Таблица 2.** Изменение общей серы и константы скорости при T = 360 °С

Время процесса, ч.	Собщ, % масс	k, ч <sup>-1</sup>
0	1,043	–
2	0,091	7,39
4	0,087	7,53
6	0,075	7,98
8	0,068	8,27

**Таблица 3.** Изменение общей серы и константы скорости при T = 380 °С

Время процесса, ч.	Собщ, % масс	k, ч <sup>-1</sup>
0	1,043	–
2	0,094	7,29
4	0,079	7,82
6	0,070	8,19
8	0,060	8,65

ческом виде.

$$\ln \frac{C}{C_0} = -k \cdot \tau;$$

где, время контакта  $\tau = \frac{V_{kat}}{g_{сырья}}$ ;

Результаты расчета константы скорости при различных температурах процесса и изменения общей серы в процессе гидроочистки в зависимости от времени приведены в таблицах 1, 2, 3. Основываясь на результаты расчетов можно сделать вывод, что с увеличением температуры процесса и времени проведения процесса константа скорости увеличивается, а значит процесс гидроочистки проходит глубже.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ЭМУЛЬСИОННЫХ НЕФТЯНЫХ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ И ОЦЕНКА ИХ УСТОЙЧИВОСТИ

А.В. Ситало, М.М. Галиуллина, Ф.А. Шараф, И.С. Ермилова  
Научный руководитель – д.т.н., профессор Р.Ф. Хамидуллин

*Казанский национальный исследовательский технологический университет  
420015, Россия, г. Казань, К. Марса 68, office@kstu.ru*

Фракционный, структурно-групповой и компонентный составы высоковязких и тяжелых нефтей характеризуют плотность, вязкость дисперсионной среды и свойства формирующихся водонефтяных эмульсий типа в/м на промыслах. Для эмульсионных нефтяных дисперсных си-

стем с повышенным содержанием смолисто-асфальтеновых веществ, механических примесей и осложненными реологическими свойствами характерен эффект флокуляции, то есть слипания глобул воды при отсутствии процесса их коалесценции, что способствует формированию

множественных и полидисперсных водонефтяных эмульсий. При определенных соотношениях дисперсионной среды и дисперсной фазы подобные системы за короткий промежуток времени склонны к резкому повышению устойчивости образующейся эмульсии из-за формирования «мощного» бронирующего слоя на границе раздела фаз нефть-вода.

При выборе способов разрушения стойких водонефтяных эмульсий и последующей разработки технологии подготовки высоковязких нефтей, необходимо иметь сведения о способности нефти и пластовой воды формировать в тех или иных условиях эмульсионные системы с высокой агрегативной устойчивостью. При этом неотъемлемой частью экспериментальных исследований, главным образом, проводимых вдали от промысловых объектов, является прогнозирование времени «старения» естественных эмульсий, а также установление режима и условий приготовления искусственных (модельных) дисперсных систем со схожими в сравнении с промысловыми эмульсиями физико-химическими и реологическими свойствами. Только в этом случае модели, обеспечивающие постоянство состава, неизменность свойств и устойчивости во времени, могут стать пригодными для испытания деэмульгаторов при реализации различных видов воздействий, а также проведения исследований по нахождению оптимальных режимных условий протекания процессов обезвоживания и обессоливания в технологии подготовки высоковязких нефтей. Это особенно важно при отсутствии больших объемов естественных промысловых свежетоотобранных эмульсий в исследовательской лаборатории.

В данной работе объектом исследования являлась отобранная в НГДУ «Альметьевнефть» ПАО «Татнефть» высоковязкая нефть после предварительного сброса пластовой воды и, соответственно, водонефтяная эмульсия, формирующаяся в системе сбора и транспортировки продукции скважин. Методом центрифугирования нефтяной дисперсной системы проведена эмпирическая оценка агрегативной и произведен расчет кинетической устойчивостей промысловой эмульсии. Естественная эмульсия, после частично отделившейся в течение суток пластовой воды, характеризовалась эксперимен-

таль-но полученной агрегативной устойчивостью  $A_y = 89,3\%$  и численным значением расчетной кинетической устойчивости  $K_y = 14,25 \cdot 10^6$   $(\text{м/с})^{-1}$ . При этом первоначальная обводненность исходной нефти составила 38,5 % об., а после отстоя свободно отделившейся пластовой воды – 28,9 % об.

За период хранения (2 месяца) естественной промысловой водонефтяной эмульсии в статических условиях не произошло никакого дополнительного отделения пластовой воды из объема нефти. Данный факт свидетельствовал о достаточно высокой устойчивости эмульсии, сформированной в промысловых условиях. Кроме того, за текущий период времени было отмечено «старение» водонефтяной эмульсии, которое отразилось на повышении ее устойчивости. Чтобы зафиксировать данное обстоятельство, предвидя возможность проявления данного факта, в течение  $\approx 1,5$  месяца с момента отбора пробы проведены исследования по установлению временной зависимости изменения устойчивости естественной промысловой эмульсии. Произведенная микрофотосъемка «застаревшей» эмульсии позволила визуально констатировать, что структура нефтяной дисперсной системы существенно преобразилась по сравнению со свежетоотобранной пробой за счет ассоциирования смолисто-асфальтеновых веществ и перераспределения полярных по своей природе структур из объема дисперсионной среды ближе к границе раздела фаз нефть-вода.

В этой связи, проведено экспериментальное моделирование универсальной эмульсионной нефтяной дисперсной системы, пригодной для дальнейшего исследования процесса деэмульсации водонефтяной эмульсии. Установлены режимные условия диспергирования и приготовления стабильной по составу и дисперсности, а также устойчивой во времени водонефтяной эмульсии, пригодной для использования ее в последующих экспериментальных исследованиях процессов обезвоживания и обессоливания высоковязкой и тяжелой нефти. Исследования проводились в рамках реализации ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014–2020 годы».

## **КОМПОЗИЦИОННЫЙ СОСТАВ ДЕЭМУЛЬГАТОРА МНОГОФУНКЦИОНАЛЬНОГО ДЕЙСТВИЯ ДЛЯ РАЗРУШЕНИЯ УСТОЙЧИВОЙ ЭМУЛЬСИИ ВЫСОКОВЯЗКОЙ НЕФТИ**

А.В. Ситало, Ф.А. Шараф, И.С. Ермилова, М.М. Галиуллина

Научный руководитель – д.т.н., профессор Р.Ф. Хамидуллин

*Казанский национальный исследовательский технологический университет*

*420015, Россия, г. Казань, ул. К. Марса 68, office@kstu.ru*

Ухудшение качественных показателей подготавливаемой нефти, особенно на месторождениях, вступивших в позднюю стадию разработки из-за несвоевременной разработки или невозможности внедрения современных реагентных технологий привело к формированию эмульсионных систем воды в нефти вторичного происхождения – это стойкие эмульсионные промежуточные слои, амбарные и ловушечные нефти, нефтяные шламы и прочие отходы промышленной подготовки нефти. Важно и актуально разрабатывать и внедрять такие современные и усовершенствованные технологии, которые основаны на применении комбинированных способов и методов (реагенты, аппараты и оборудование с новыми конструктивными особенностями) воздействия на граничные адсорбционные слои между нефтью и пластовой водой. Это позволит исключить образование и накопление различных видов некондиционных продуктов в системе сбора, транспорта и подготовки продукции скважин, и, в первую очередь, где добывается высоковязкое и тяжелое углеводородное сырье. Решая на современном научно-техническом уровне актуальные промышленные проблемы, в том числе тесно связанные с разработкой композиционных составов деэмульгаторов многофункционального действия, можно обеспечить не только нормальную работу и технологический режим эксплуатации установок подготовки высоковязких нефтей, но и дополнительно вовлечь большой объем нефти в товарные поставки. Вместе с тем, также можно исключить или, по крайней мере, свести к минимуму образование побочных нефтепродуктов – как источников потерь и экологически опасных загрязнений.

За весь период существования науки о поверхностно-активных веществах большой ассортимент химических соединений был вовлечен в те или иные отрасли народного хозяйства, в том числе в нефтяной промышленности в качестве деэмульгаторов, которые должны обладать многофункциональным действием, в том числе

смачивающею действием на границе раздела фаз нефть-вода в эмульсионных системах.

Для определения смачивающей и моющей способности поверхностно-активных веществ, применяемых в таких отраслях промышленности как легкая, парфюмерная, масложировая и бытовая химия, имеется большое многообразие различных методик. Однако существующие известные методы, в основном, связаны с изучением поверхностных явлений при действии ПАВ в процессе стирки с использованием стандартных искусственно загрязненных образцов ткани, кожи, пряди волос и т.п., непригодны для исследования деэмульгаторов. Поэтому в ходе разработки и испытания композиционного деэмульгатора в данной работе усовершенствованы и применены существующие методики [1], наиболее реально отражающие поверхностные явления на границе раздела фаз нефть-вода и механизм действия отдельных компонентов, и в целом деэмульгирующего состава, в процессе разрушения устойчивой эмульсии высоковязкой нефти.

Примененный методологический подход для подбора ингредиентов композиционного состава позволил выявить наиболее эффективные из широкого ассортимента исследованных поверхностно-активных веществ (ПАВ) различных классов, предназначений и разной природы происхождения, которые способны сообщить деэмульгатору ряд особо значимых функциональных свойств – смачивающую способность, моющее действие, признаки депрессанта и реагента, улучшающего реологические свойства высоковязкой и устойчивой нефтяной дисперсной системы.

Лабораторные испытания экспериментальных образцов композиционных деэмульгаторов при разрушении устойчивой эмульсии высоковязкой нефти, отобранной на промыслах в НГДУ «Альметьевнефть» ПАО «Татнефть», позволили констатировать целесообразность применения методологии подбора ПАВ, позволяющей вы-

явить наиболее эффективные из них. При этом разрушенная эмульсия после отделения пластовой воды от нефти соответствует требованиям по качественным показателям к товарной нефти. Данная работа выполнена в рамках реализации ФЦП «Исследования и разработки по приори-

тетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014–2020 годы» по теме: «Новые физико-химические технологии в процессах сбора, транспортировки, подготовки и переработки продукции скважин высоковязких и тяжелых нефтей».

### Список литературы

1. Хамидуллин Р.Ф. и др. // *Химия и технология топлив и масел*, 2013. – №4. – С.23–30.

## ГИДРОИЗОМЕРИЗАЦИЯ БЕНЗОЛСОДЕРЖАЩЕЙ ФРАКЦИИ НА УСТАНОВКЕ ПРОЦЕССА КАТАЛИТИЧЕСКОГО РИФОРМИНГА БЕНЗИНОВ

Ю.А. Смольянова, В.А. Чузлов

Научный руководитель – д.т.н., профессор Э.Д. Иванчина

Национальный исследовательский Томский политехнический университет  
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, Murphy\_1@mail.ru

Современные требования к качеству автомобильных бензинов жестко регламентируют содержание бензола, являющегося канцерогенным соединением, а также источником образования высокотоксичных продуктов неполного окисления его в двигателях внутреннего сгорания. Основным источником поступления бензола в автобензины является катализат риформинга.

Известные в настоящее время способы снижения содержания бензола путем предварительного фракционирования сырья либо продукта риформинга, кроме снижения объема производства автомобильных бензинов, влекут за собой образование дополнительного количества не-

кондиционных продуктов: низкооктановой прямой фракции и бензолсодержащей фракции с концентрацией бензола до 30–40% (масс.).

В связи с этим актуальным является вопрос разработки эффективных способов снижения содержания бензола в катализате. Один из способов – гидрокаталитическая изомеризация бензолсодержащих фракций с использованием бифункциональных платиносодержащих катализаторов.

В данной работе рассмотрена возможность внедрения процесса гидроизомеризации бензолсодержащей фракции на существующую установку каталитического риформинга бензинов

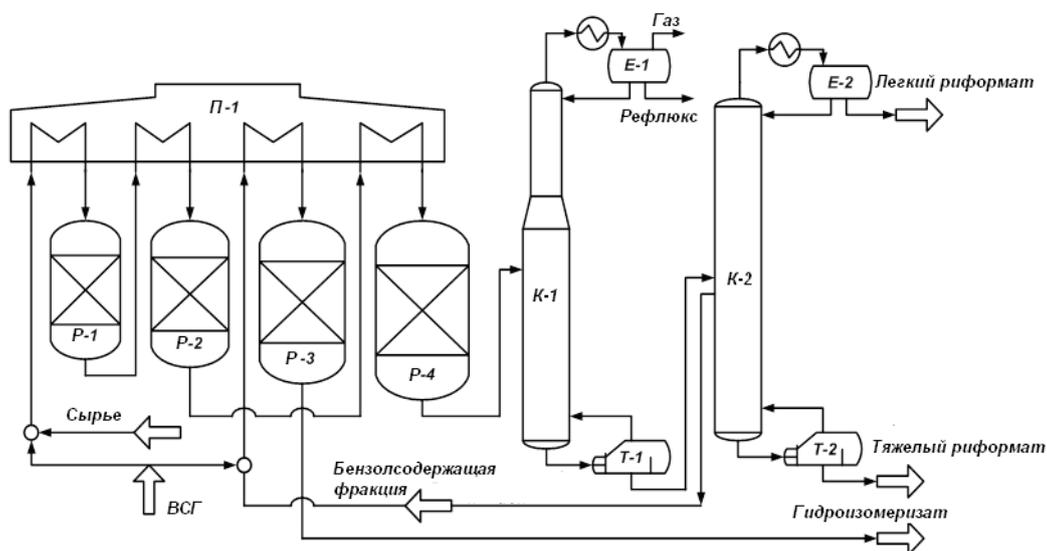


Рис. 1. Структура реакторного блока

Комсомольского НПЗ с использованием компьютерной моделирующей системы АСТIV, разработанной на кафедре химической технологии топлива и химической кибернетики Томского политехнического университета.

Гипотетически обобщенная технологическая структура реакторного блока процесса каталитического риформинга и гидроизомеризации содержит последовательно соединенные реакторы и колонны для разделения потоков (рис. 1).

Гидроочищенное сырье смешивается с водородсодержащим газом (ВСГ), затем поступает в печь П-1, где нагревается до температуры процесса, и затем газо-сырьевой поток поступает в первый реактор риформинга Р-1. Газо-продуктовая смесь после Р-1 снова нагревается в П-1

и поступает во второй реактор Р-2. Далее смесь опять нагревается и поступает в четвертый реактор Р-4. Газопродуктовая смесь после Р-4 отправляется в колонну стабилизации К-1.

Стабильный риформат снизу колонны К-1 отправляется в колонну фракционирования К-2. В К-2 бензолсодержащая фракция отводится боковым погоном и поступает в реактор Р-3, где подвергается гидроизомеризации.

Вовлечение гидроизомеризата в процесс смешивания товарного бензина позволяет уменьшать капитальные затраты для производства бензинов марок Регуляр-92 и Премиум-95 на 8,4 и 6,4% соответственно. Этот эффект достигается путем уменьшения содержания дорогостоящего компонента (МТБЕ).

### Список литературы

1. Kuznetsova L.N., Kazbanova A.V., Kuznetsov P.N., Tarasova L.S. Activity of the Pt/WO<sub>4</sub> 2- / ZrO<sub>2</sub> catalyst in hydroisomerization reaction of n-heptane-benzene mixture. *Petroleum Chemistry*, 2015.– Vol.55(1).– P.57–62.
2. Белопухов Е.А., Белый А.С., Смоликов М.Д., Кирьянов Д.И., Гуляева Т.И. Гидроизомеризация бензола на катализаторах Pt/MOR / Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> // Катализ в промышленности, 2012.– №3.– С.37а–43.

## ПОВЫШЕНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ ПРОЦЕССА СМЕШЕНИЯ КОМПОНЕНТОВ ВЫСОКООКТАНОВЫХ БЕНЗИНОВ С УЧЕТОМ СЕБЕСТОИМОСТИ ПРОДУКТОВ

А.А. Солопова

Научный руководитель – к.т.н., доцент И.М. Долганов

Национальный исследовательский Томский политехнический университет  
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, anastasiasolopova@20.ru

Повышение качества выпускаемых нефтепродуктов и эффективности переработки нефти является одной из основных задач на современном этапе развития отечественной нефтеперерабатывающей промышленности. При совершенствовании процесса компаундирования возможно повысить качество получаемого бензина и его выхода. Однако оптимизация процесса осложняется наличием большого числа вовлекаемых компонентов. Вместе с тем, основной трудностью при расчете процесса компаундирования является то, что детонационная стойкость не обладает аддитивностью, при этом является основным эксплуатационным свойством топлива. Так же октановые числа смешения отличаются от взвешенной суммы октановых чисел, что объясняется наличием межмолекулярных взаимодействий между углеводородами, входящими в состав бензинов.

Произведены начальные расчеты для проектирования насадочного смесителя для производства бензинов. Определено оптимальное соотношение потоков для получения высокооктановых бензинов марок «Супер-98» и «Бензин-92» на основе данных о качественных показателях потоков, направляемых на компаундирование с учетом межмолекулярных взаимодействий. Рассчитаны основные показатели качества полученных бензинов, а так же определены массовые и объемные расходы потоков, исходя из расхода сырья, составляющего 45 т/час и продолжительности смешения – 3 часа. Результаты представлены в таблицах 1, 2.

В представленных выше таблицах приведены результаты расчета рецептур бензинов марок «Супер-98» и «Бензин-92», рассчитана их себестоимость и показатели качества. Показатели качества соответствуют ГОСТ Р 51866-2002. Для

**Таблица 1.** Результаты расчёта

Название потока	Начальная рецептура, % масс.		Расход потоков, м <sup>3</sup> /ч	
	Супер-98	Бензин-92	Супер-98	Бензин-92
Гидроочищенный бензин	10,50	31,7	6,496	19,45
Бензин крекинга	11,10	13,5	6,868	8,28
Риформат Л-35-11-1000	22,30	19	13,700	11,66
Риформат Л-35-11-600	7,90	10,2	4,888	6,26
Толуол	5,10	0	3,155	0,00
Изомеризат	11,00	6,9	6,806	4,23
Изопентан	11,50	5,1	7,115	3,13
Алкилбензин	13,50	7,4	8,352	4,54
МТБЭ	7,20	0	4,455	0,00
Прямогонный бензин фр. нк. 62	0,00	1,1	0	0,67
Прямогонный бензин фр. 62-85	0,00	1,1	0	0,67
Прямогонный бензин Рафинат	0,00	4	0	2,45
Н-бутан	0,00	0	0	0,00

смешения используется 3 аппарата, объем каждого из которых, с учетом допустимого объема бензина в резервуаре, равно 70% от общего объема резервуара составляет 100 м<sup>3</sup>.

**Таблица 2.** Показатели качества

Показатель	Значение	
	Супер-98	Бензин-92
ОЧИ	98,49	90,95
ОЧМ	91,12	83,53
ДНП	62,62	56,36
Плотность кг/м <sup>3</sup>	727,33	733,53
Вязкость, с • Па	40,62	43,64
Н-парафины, % мас	5,23	6,16
Изо-парафины, % мас	45,1	40,45
Нафтены, % мас	3,55	8,10
Олефины, % мас	4,96	11,25
Бензол, % мас	0,80	1,00
Ароматика, % мас	34,00	34,06
Сера, % мас	0,0007	0,001
Стоимость, руб/т	23417,37	17725,72

## МОДЕЛИРОВАНИЕ КИНЕТИКИ ПРЕВРАЩЕНИЯ СЕРОСОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЙ В ПРОЦЕССЕ ГИДРООЧИСТКИ НА ОСНОВЕ ПРОМЫШЛЕННЫХ ДАНЫХ УСТАНОВКИ ЛГ-24/7

А.А. Татауршиков, Н.И. Кривцова  
Научный руководитель – д.т.н., профессор Э.Д. Иванчина

*Национальный исследовательский Томский политехнический университет  
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, tataurshikov@yandex.ru*

Гидроочистка дизельного топлива остаётся важным процессом в области вторичной переработки нефти. Математическое моделирование

гидроочистки позволяет оптимизировать данный процесс.

Данная научная работа нацелена на выявление

**Таблица 1.** Кинетические параметры реакций гидрообессеривания

Константа скорости, $k, \text{ч}^{-1}$	Реакция
2,114	$(C_1 \text{ БТ}) C_9H_8S + 6H_2 \rightarrow C_9H_{18} + H_2S$
2,065	$(C_2 \text{ БТ}) C_{10}H_{10}S + 6H_2 \rightarrow C_{10}H_{20} + H_2S$
1,956	$(C_3 \text{ БТ}) C_{11}H_{12}S + 6H_2 \rightarrow C_{11}H_{22} + H_2S$
1,907	$(\text{ДБТ}) C_{12}H_8S + 6H_2 \rightarrow C_{12}H_{22} + H_2S$
1,877	$(C_1 \text{ ДБТ}) C_{13}H_{10}S + 6H_2 \rightarrow C_{13}H_{24} + H_2S$
1,761	$(C_2 \text{ ДБТ}) C_{14}H_{12}S + 6H_2 \rightarrow C_{14}H_{26} + H_2S$
0,968	$(C_3 \text{ ДБТ}) C_{15}H_{14}S + 6H_2 \rightarrow C_{15}H_{28} + H_2S$

ние закономерностей между технологическими параметрами установки гидроочистки ЛГ-24/7 и свойствами продукта.

В предыдущих работах [1, 2] рассчитаны термодинамические и кинетические параметры (табл. 1) параметры, взятые за основу при построении математической модели процесса гидроочистки. Решение обратной кинетической задачи позволило получить константы скорости по каждому маршруту реакций.

Для расчётов использовался программный пакет Gaussian 09 и GaussView, а также собственная программная разработка для поиска кинетических констант.

Разработанная математическая модель применена при расчётах материального и теплового баланса. За основу для расчётов были взяты экспериментальные данные, такие как расход, температура сырья и продукта, содержание в них серы, а также давление, полученные из мо-

ниторинга работы установки ЛГ-24/7. Давление парожидкостной смеси в реакторе составляло от 30 до 34 кгс/см<sup>2</sup>. Температура в реакторе за весь наблюдаемый цикл работы установки лежала в пределах от 320 до 350 °С. Погрешность расчётов составила около 5%. Полученная моделирующая система использована при построении графической зависимости степени очистки дизельного топлива от серосодержащих соединений в зависимости от температуры процесса.

Созданная модель процесса гидроочистки может быть использована для расчёта профиля температур по длине реакционной зоны в реакторе, а также профиля концентраций серосодержащих соединений. На основе полученных в результате расчётов значений выносятся рекомендации по поводу изменения конструкции аппарата для повышения эффективности, избирательности, экономичности процесса гидроочистки дизельного топлива.

### Список литературы

1. Krivtsova N.I., Tataurshikov A.A., Ivanchina I.D., Krivtsov E.B., Golovko A.K. // *Procedia Engineering*, 2015.– Vol.113.– P.73–78.
2. Tataurshchikov A.A. // *Проблемы геологии и освоения недр: Труды XIX Международно-*

*го симпозиума имени академика М.А. Усова студентов и молодых ученых, Том II; Томский политехнический университет, 2015.– 962с.*

## ИЗМЕНЕНИЕ ОТНОСИТЕЛЬНОЙ АКТИВНОСТИ КАТАЛИЗАТОРА ДИЗЕЛЬНОГО ТОПЛИВА

И.М. Ткаченко

Научный руководитель – к.т.н., доцент Н.И. Кривцова

*Национальный исследовательский Томский политехнический университет  
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, tkachenko-ira@rambler.ru*

Гидроочистка топлив – один из важнейших процессов нефтепереработки, который позволяет понизить содержание в них вредных примесей. В настоящее время в России установлены

жесткие нормы по содержанию в топливах сераорганических соединений. С 2005 г. в РФ действует государственный стандарт на дизельное топливо – ГОСТ Р 52368-2005. Он полностью

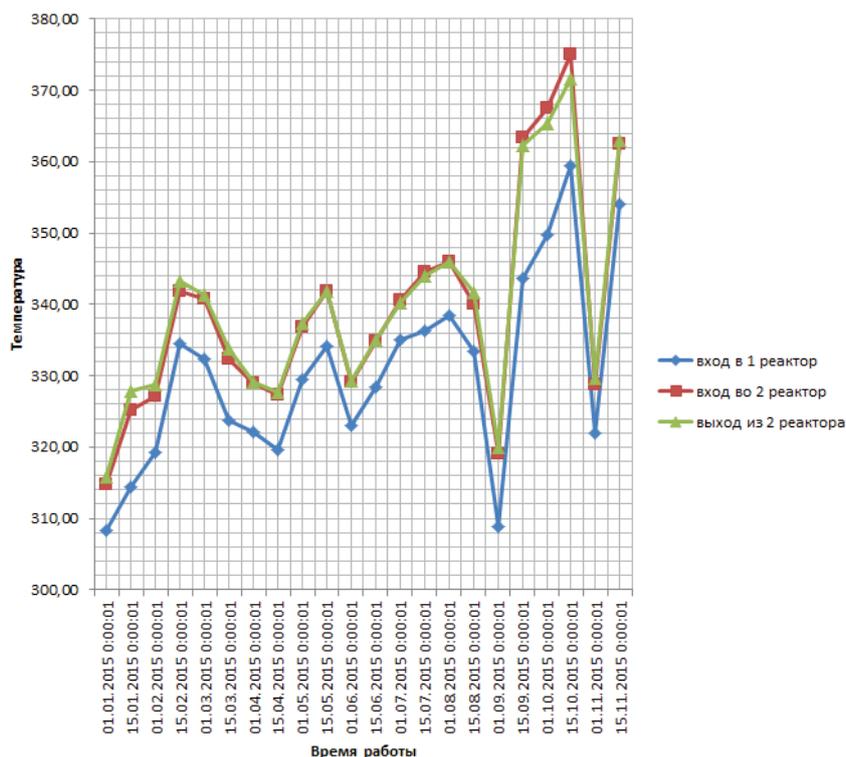


Рис. 1. Зависимость температуры процесса гидроочистки от времени работы установки

соответствует спецификации EN 590. Согласно данному стандарту в дизельном топливе содержание серы не должно превышать допустимые нормы, а именно:

- вид I - содержание серы максимум 350 мг/кг;
- вид II - содержание серы максимум 50 мг/кг;
- вид III - содержание серы максимум 10 мг/кг.

В дизельном топливе снижение содержания серы может быть достигнуто путем гидроочистки, проводимой в наиболее жестких условиях или подбором наиболее эффективного для данного вида сырья катализатора.

Целью данной работы являлось исследование активности катализатора отечественного производства, выпускаемого Новокуйбышевским заводом катализаторов, для гидроочистки керосиновой и дизельной фракции.

Одним из критериев оценки активности катализаторов считается изменение температуры, которая обеспечивает компенсацию его дезактивации. Для определения активности катализатора были проанализированы данные завода ООО «КИНЕФ» за период с 01.01.2015 по 17.11.2015 гг.

На рисунке 1 показана зависимость температуры на входе в первый и второй реактора и на выходе из второго реактора процесса гидроочистки от времени работы установки. На входе в первый реактор минимальная температура составляет 308 °С, а на входе во второй реактор 314 °С. Максимальная температура 360–374 °С на входе в первый и во второй реактор, соответственно. Перепад температур в первом реакторе равен 52 °С и 60 °С во втором реакторе.

Увеличение температуры процесса гидроочистки приводит к наиболее глубокому удалению сернистых соединений из топлива и одновременно уменьшает влияние качества сырья на качество продукта.

Располагая данными по изменению температурного режима работы реакторов процесса гидроочистки возможно отследить изменение относительной активности катализатора, определяемой через температуру по уравнению [1]:

$$Akt = \frac{(\Delta - \Delta T)}{\Delta}$$

где  $\Delta$  – это максимально возможный температурный интервал работы катализатора;  $\Delta T$  – изменение температуры работы по сравнению с первоначальной для каждой даты;  $Akt$  – активность катализатора.

### Список литературы

1. Кравцов А.В., Иванчина Э.Д., Галушин С.А., Полубоярцев Д.С. Системный анализ и повышение эффективности нефтеперерабатывающих производств методом математического моделирования: Учебное пособие. – Томск: Изд-во ТПУ, 2004. – 170с.

## ПОСТРОЕНИЕ МАТЕМАТИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ ПРОЦЕССА СЕРНОКИСЛОТНОГО АЛКИЛИРОВАНИЯ ИЗОБУТАНА ОЛЕФИНАМИ

А.С. Ушаков, С.С. Бойченко, А.Е. Нурмаканова  
 Научный руководитель – д.т.н., профессор Е.Н. Ивашкина

Национальный исследовательский Томский политехнический университет  
 634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, boychenko-stanislav@mail.ru

Процесс алкилирования изобутана олефинами применяется в нефтеперерабатывающей промышленности с целью получения алкилата, важнейшего компонента экологически чистых бензинов. Он имеет высокое октановое число (ОЧ), низкое давление насыщенных паров, не содержит ароматических соединений, олефинов и серы.

Рынок российского бензина пока не соответствует оптимальным пропорциям, необходимым для производства бензина ЕВРО-5 в связи с недостатком бензина каталитического крекинга и алкилата, а также избытком риформата и нефти. Доля алкилбензина на российском рынке составляет около 5%, когда в странах Евросоюза – до 16%.

Моделирование процесса алкилирования изобутана олефинами является крайне актуальной задачей современной нефтепереработки, так как это позволяет обеспечить оптимальные ус-

ловия его проведения, а значит, найти ресурсы для увеличения производительности промышленных установок.

Но для успешного моделирования таких сложных многокомпонентных процессов необходимо глубокое понимание химизма, кинетических и термодинамических закономерностей процесса.

Целью работы стало построение математической модели процесса сернокислотного алкилирования изобутана олефинами.

Для установления количественной взаимосвязи между скоростями и параметрами химического процесса (концентрациями реагентов, температурой, временем контакта, давлением) был проведен термодинамический анализ наиболее вероятных реакций. С использованием квантово-химических расчётов, реализованных в программе Gaussian, были определены основные параметры реакций: энергия Гиббса, энтропия и

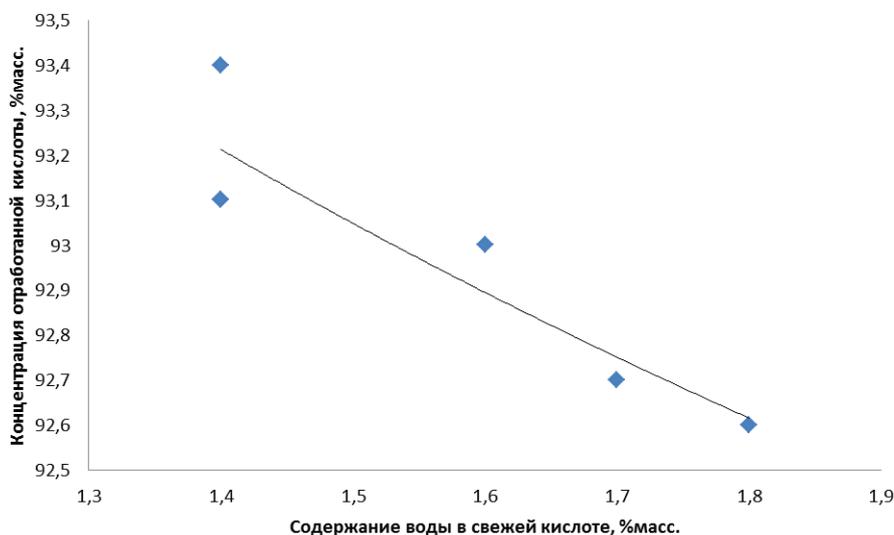


Рис. 1. Концентрация отработанной серной кислоты в зависимости от содержания воды в свежей кислоте

энтальпия. Также были выделены основные целевые и побочные реакции, на основании чего была составлена формализованная схема превращения веществ [1], составлены уравнения материального и теплового балансов реактора.

Деактивация катализатора – концентрации серной кислоты является основной причиной нестационарности процесса. Причиной деактивации является взаимодействием кислоты с непредельными высокомолекулярными углеводородами и разбавление ее влагой. При понижении концентрации кислоты ослабляется целевая реакция алкилирования и увеличивается количество полимеризующихся олефинов. Это приводит к уменьшению октанового числа алкилата и увеличению расхода кислоты.

Важным параметром, влияющем на активность кислоты является содержание воды в исходной кислоте, так как вода снижает актив-

ность катализатора в значительно большей степени, чем загрязнение углеводородными продуктами (рис. 1).

Уравнения математической модели были дополнены функциональными зависимостями концентрации серной кислоты от содержания влаги и высокомолекулярных углеводородов, что придало математическому описанию прогнозирующую способность в отношении октанового числа и выхода алкилата.

Таким образом, были определены кинетические и термодинамические закономерности реакций процесса алкилирования изобутана олефинами, которые стали основой создания математической модели. Определено, что основным фактором, определяющим снижение концентрации серной кислоты в процессе алкилирования изобутана олефинами, является концентрация свежей кислоты.

### Список литературы

1. Иванчина Э.Д., Ивашкина Е.Н., Нурмаканова А.Е., Бойченко С.С., Храпов Д.В., Короткова Н.В., Есипенко Р.В. // Мир нефтепродуктов.

*Вестник нефтяных компаний, 2016.– №2.– С.33–46.*

## СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ РАБОТЫ КАТАЛИЗАТОРОВ ДЕГИДРИРОВАНИЯ В РАЗЛИЧНЫХ СЫРЬЕВЫХ ЦИКЛАХ

К.О. Фефелова

Научный руководитель – д.т.н., профессор Е.Н. Ивашкина

*Национальный исследовательский Томский политехнический университет  
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, fks@mail2000.ru*

В состав катализаторов процесса дегидрирования парафинов входят металлы платиновой группы Pt, Pd, Rh, диспергированные на носителе – оксиде алюминия в  $\gamma$ -модификации. Широко применяемыми и наиболее эффективными являются платиносодержащие системы, которые в процессе их промышленной эксплуатации подвержены деактивации коксом.

Целью работы стал сравнительный анализ работы Pt-катализаторов дегидрирования в различных сырьевых циклах по данным промышленной эксплуатации с применением математической модели.

Для сравнения работы катализатора в различных сырьевых циклах при различных технологических условиях были проанализированы текущий (с 30 июля 2015 г. по настоящее время) и предыдущий (18 апреля 2014 – 27 июля 2015) периоды работы Pt-катализаторов одного и того

же типа.

Из рис. 1. видно, что концентрация олефинов в первые 125 суток в текущем цикле выше, чем в предыдущем. Это можно объяснить тем, что на начало цикла 2014–2015 гг. мольное соотношение водород/сырье было равным 7/1 по сравнению с действующим 6/1 в цикле 2015–2016 гг. Резкое уменьшение концентрации олефинов в текущем цикле после 125 суток вызвано высоким давлением в реакторе (более 0,21 МПа).

На рис. 2 можно проследить тенденцию роста содержания кокса на катализаторе. В действующем цикле это содержание несколько превышает содержание кокса в предыдущем сырьевом цикле, т.к. при снижении мольного соотношения до 6,5 : 1,0 количество образующегося кокса увеличилось.

На интенсивность коксообразования можно

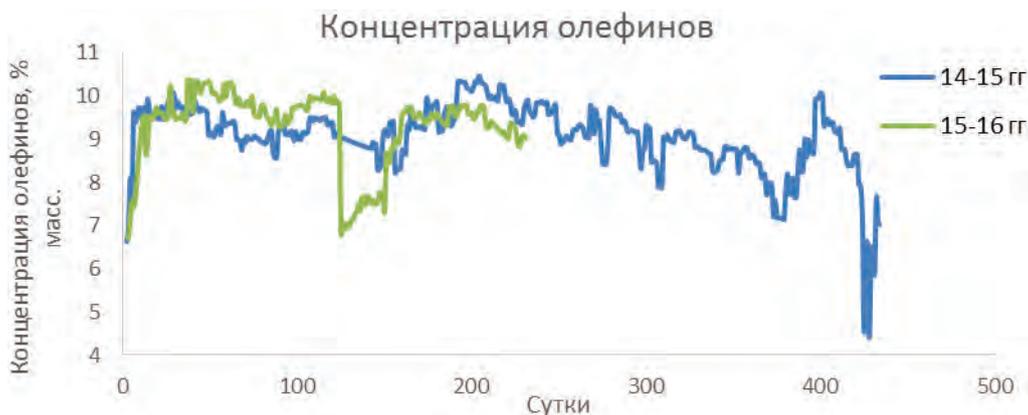


Рис. 1. Профиль концентрации олефинов

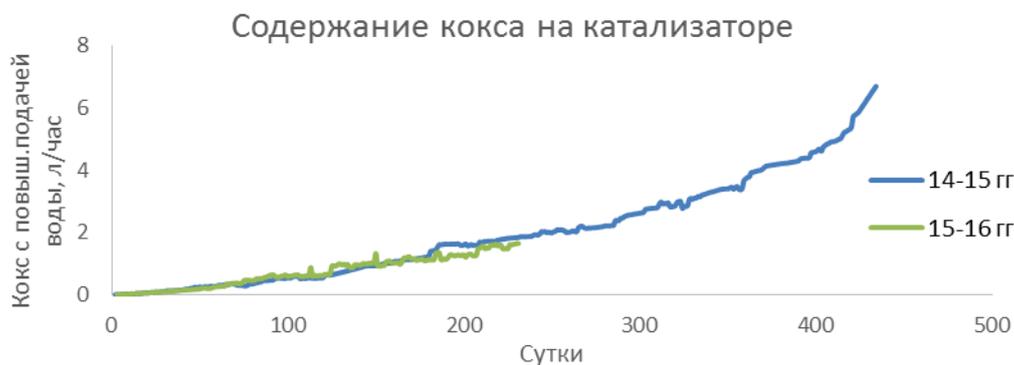


Рис. 2. Содержание кокса на катализаторе

повлиять регулированием подачи воды (кислотные центры Льюиса). Вместе с тем, ограничение по максимально возможной подаче воды обу-

словлено тем, что избыточное количество влаги в реакторе способствуют крекингу углеводородов.

## МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА КАПЛЕОБРАЗОВАНИЯ ПРИ ПРОМЫСЛОВОЙ ПОДГОТОВКЕ НЕФТИ ПРИОБСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

Т.В. Филиппова

Научный руководитель – к.т.н., доцент О.Е. Мойзес

Национальный исследовательский Томский политехнический университет  
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, tvf1@tpu.ru

В промышленной подготовке нефти одним из важнейших этапов является процесс обезвоживания и обессоливания. Дестабилизация водонефтяной эмульсии может быть осуществлена путем добавления реагентов – деэмульгаторов, которые улучшают и ускоряют процесс разделения фаз.

Эффективность процесса деэмульсации обусловлена интенсивностью процесса каплеобразования. Поэтому важно знать способы интенсификации этого процесса, и эффективность влияния различных технологических параметров.

Целью настоящего исследования является анализ влияния технологических параметров на процесс каплеобразования при движении водонефтяной эмульсии по трубопроводу с использованием метода математического моделирования.

Ранее на основе опытных данных были получены теоретические зависимости влияния концентрации реагента на поверхностное натяжение [1, 2].

В данной работе изучена технология промышленной подготовки нефти Приобского месторождения, выполнены исследования влияния технологических параметров на процесс разру-



**Рис. 1.** Блок-схема установки подготовки нефти: УПОГ – установка предварительного отделения газа, КСУ – концевая сепарационная установка, РВС – резервуар вертикальный стальной

шения водонефтяной эмульсии с применением моделирующей системы, разработанной на кафедре химической технологии топлива и химической кибернетики Томского политехнического университета [3].

В таблице 1 приведены физико-химические характеристики пластовой нефти месторождения.

На рисунке 1 приведена принципиальная технологическая схема цеха подготовки и перекачки нефти (ЦППН) Приобского месторождения, которая включает следующие основные технологические объекты: сепарационные установки, установки предварительного сброса воды (УПСВ), установки подготовки нефти (УТПН), резервуарный парк. УПСВ и УТПН представляют собой аппараты типа «Хитер-Тритер».

В качестве реагента на установке применяется неионогенный демульгатор ДИН-8А, растворимый в воде и в органических растворителях. Удельная дозировка его составляет 20–40 г/т.

### Список литературы

1. Филиппова Т.В. Исследование влияния расхода демульгатора на разрушение водонефтяной эмульсии при промышленной подготовке нефти // *Химия и химическая технология в XXI веке: материалы XVI Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых, посвященной 115-летию со дня рождения профессора Л.П. Кулёва.* – Томск: Изд-во ТПУ, 2015. – Т.2. – С.97–99.
2. Филиппова Т.В. Анализ влияния технологических параметров на процесс каплеобразования при промышленной подготовке нефти

**Таблица 1.** Физико-химические свойства сырой нефти

Показатель	Среднее значение
1. Плотность эмульсии, г/см <sup>3</sup> при t=20 °С, P=атм.	0,900–0,950
2. Содержание воды, %	До 75
3. Вязкость динамическая при t=20 °С, мПа•с	10,0–15,0
4. Вязкость кинематическая, мм <sup>2</sup> /с	11,6–17,4
5. Содержание серы, % масс	1,1–1,4
6. Содержание парафина, % масс	1,9–2,5
7. Газовый фактор, м <sup>3</sup> /м <sup>3</sup>	10–22

Расход жидкости на установку составляет 50000 м<sup>3</sup>/сут.

На основе технологической схемы сформирована расчетная схема установки. Моделирующая система адаптирована к технологической схеме УПН, выполнены исследования влияния технологических параметров на процесс каплеобразования.

// *Проблемы геологии и освоения недр: труды XIX Международного симпозиума имени академика М. А. Усова студентов и молодых ученых, посвященного 70-летию юбилею Победы советского народа над фашистской Германией.* – Томск: Изд-во ТПУ, 2015. – Т.2. – С.236–238.

3. S.F. Kim, N.V. Usheva, O.E. Moyzes, E.A. Kuzmenko, M.A. Samborskaya, E.A. Novoseltseva. *Modelling of dewatering and desalting processes for large-capacity oil treatment technology // Procedia Chemistry, 2014. – №10. – С.448–453.*

## ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ НА ПРОЦЕСС НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ СЕПАРАЦИИ ГАЗОВОГО КОНДЕНСАТА

Е.В. Фролова

Научный руководитель – к.х.н., доцент Н.В. Ушева

*Национальный исследовательский Томский политехнический университет  
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, f-1995@mail.ru*

В настоящее время, в процессе разработки газоконденсатных залежей газодобывающие компании сталкиваются с постоянно меняющимися условиями, это заставляет искать решения по оптимизации технологических режимов работы эксплуатируемых установок комплексной подготовки газа (УКПГ) [1].

В настоящее время доступно большое число моделирующих систем, в том числе и для химико-технологических процессов, которые являются универсальными и применяются при проведении проектных расчетов [2].

следования при варьировании технологических параметров (температура и давление). Рассчитаны основные показатели процесса сепарации: выход товарного газа, влагосодержание, точка росы по углеводородам и воде. Результаты расчетов приведены в таблице 1. Расчет точки росы по углеводородам и воде проведен для давления в трубопроводе 4 МПа.

Изменение температуры и давления на различных ступенях сепарации показало (табл. 1), что можно добиться увеличения выхода товарного газа на 1736 кг/ч.

**Таблица 1.** Результаты расчетов процесса низкотемпературной сепарации газового конденсата (расход сырья:  $G = 204852$ ,  $\text{нм}^3/\text{ч}$ )

	Варианты технологических режимов УКПГ									
	1		2		3		4		5	
	P, МПа	T, °C	P, МПа	T, °C	P, МПа	T, °C	P, МПа	T, °C	P, МПа	T, °C
Сепаратор 3	5,2	-30,4	5,2	-34	6,2	-34	4,2	-34	4,2	-26
Расход товарного газа, кг/ч	152814		152255		152143		152477		153879	
Точка росы по углеводородам, °C	-8,57		-10,03		-10,35		-9,28		-7,73	

Поэтому для повышения эффективности и поиска оптимальных режимов, действующих промышленных установок целесообразно применять математическое моделирование процесса.

Разработанная ранее на кафедре Химической технологии топлива моделирующая система (МС) комплексной подготовки газа и газового конденсата позволяет рассчитывать: процессы сепарации, каплеобразования и отстаивания и применяется для прогнозирования работы УКПГ [3].

Целью данной работы являлось исследование влияния технологических параметров на процессы низкотемпературной сепарации газового конденсата и выбор оптимального режима УКПГ.

С применением МС были выполнены ис-

Однако, расчет точки росы по углеводородам показал, что требуемые по ГОСТ Р 53762-2009 значения точки росы наблюдаются только для технологических режимов 2 и 3. Для всех исследованных вариантов варьирования технологических параметров точка росы по воде соответствовала ГОСТ.

Как показали результаты исследований получить значение точки росы по углеводородам соответствующем ГОСТ возможно лишь при повышении давления и снижении температуры в третьем сепараторе до  $-34$  °C, при этом расход товарного газа составляет 152143 кг/ч.

Таким образом, в результате математического моделирования процесса низкотемпературной сепарации с применением МС определен оптимальный режим работы УКПГ.

## Список литературы

1. Под ред. В.И. Мурина. *Технология переработки природного газа и конденсата. Справочник.* – М.: ООО «Недра Бизнесцентр», 2002. – Ч.1. – 517с.
2. Лисицын Н.В., Федоров В.И. *Разработка моделей аппаратов химической технологии в системе компьютерного моделирования HYSYS.* – Санкт-Петербург, 2005. – 30с.
3. Кравцов А.В., Ушева Н.В., Мойзес О.Е., Кузьменко Е.А., Рейзлин В.И., Гавриков А.А. *Информационно-моделирующая система процессов промышленной подготовки газа и газового конденсата // Известия Томского политехнического университета, 2011. – Т.318. – №5. – С.132–137.*

## РАСЧЕТ ПОКАЗАТЕЛЕЙ РАБОТЫ УСТАНОВКИ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ СЕПАРАЦИИ ГАЗА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ИМИТАЦИОННОЙ ДИНАМИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ

Р.Ф. Хосоенова, Н.А. Чиркина

Научный руководитель – к. т. н., доцент И.М. Долганов

Национальный исследовательский Томский политехнический университет  
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, n.chirkina96@bk.ru

На нашей планете существуют большие запасы природного газа, залегающие в недрах Земли. Природный газ используется для различных целей, начиная с получения красок, уксуса, удобрения, заканчивая топливом, энергией и многим другим. Данный ресурс необходимо подготавливать для его дальнейшей эксплуатации. В стандарте организации «Газпром» представлены необходимые требования к газу горючему природному (ГП), который поставляют с промыслов, подземных хранилищ и газоперерабатывающих заводов в магистральные газопроводы и транспортируют по ним. Одним из физико-химических показателей качества природного газа является температура точки росы по воде ( $TTR_w$ ) [1–5].

Большое количество характеристик природного газа зависит от различных критериев. Существуют две группы методов определения необходимых характеристик газа: экспериментальные и расчетные. Применение экспериментальных методов затруднено, так как состав газа различных месторождений варьируется в широком диапазоне, и, помимо этого, может изменяться в процессе разработки месторождения. Поэтому наиболее используемыми являются расчетные методы. Данные методы позволяют прогнозировать значения теплофизических свойств природного газа в зависимости от его состава в интересующем диапазоне температур и давлений. Один из основных методов подго-

товки природного газа – низкотемпературная сепарация (НТС), сущность которой состоит в получении низких температур при расширении газа.

С помощью установки подготовки природного газа (УППГ) газ подготавливают до требуемых характеристик. В ГОСТе Р 53763-2009 «Газы горючие природные. Определение температуры точки росы по воде» установлены требования к выполнению измерений температуры точки росы по воде различными методами в

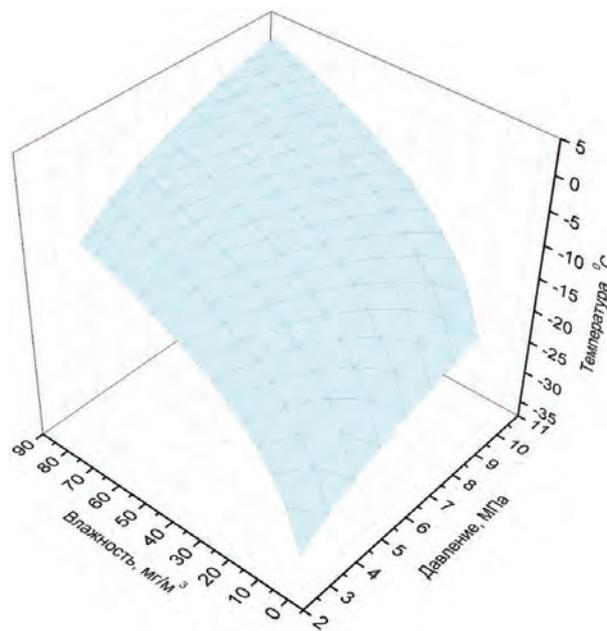


Рис. 1. Изменения значений  $TTR_w$  в зависимости от влажности и давления

ГТП.

При расчете температуры точки росы по воде горючего природного газа по значению массовой концентрации паров воды была использована формула данного расчета из ГОСТа:

$$t_x = \frac{1}{-0,0001956 \ln(P_3) + 0,004647} + (-0,1495P_3 + 6,938) \ln(\beta_B) + 0,4316P_3^{0,28} (\ln(\beta_B))^2 - 273,15$$

В результате расчета в зависимости от влажности (в диапазоне концентрации паров воды от

5,0 до 80,0 мг/м<sup>3</sup>) и от давления (в диапазоне от 3,0 до 10,0 МПа) был получен график изменения значений ТТР по воде (рис. 1).

Таким образом, была исследована формула, которую можно применять в расчете показателей работы установки низкотемпературной сепарации газа с использованием имитационной динамической модели; был построен график зависимости ТТР по воде, исходя из которого сделаны следующие выводы: при повышении давления ТТР увеличивается, а при повышении влажности ТТР уменьшается.

### Список литературы

1. *ГОСТ Р 53763-2009. Газы горючие природные. Определение температуры точки росы по воде.* – Москва: Стандартинформ, 2010. – 46с.
2. *СТО Газпром 089-2010. Газ горючий природный, поставляемый и транспортируемый по магистральным газопроводам. Технические условия.* – Москва: Издание официальное, 2010. – 19с.
3. *Модуль НефтеГазКомплект. АО Научно Техническая Компания. Установки подготовки, очистки и утилизации природного и попутного нефтяного газа.* <http://www.mngk.ru/catalog/26/135/>.
4. *Большая техническая энциклопедия. Подготовка – природный газ.* <http://www.ai08.org/index.php/term/>.
5. *Нефтегазовое оборудование. Установки подготовки газа.* <http://www.generation-ngo.ru/podgotovka/upg>.

## КАТАЛИТИЧЕСКАЯ КОНВЕРСИЯ МЕТАНА В УСЛОВИЯХ ХОЛОДНОЙ ПЛАЗМЫ

П.Т. Циркунов, С.С. Семенов, М.Е. Калаев  
 Научный руководитель – д.т.н., профессор В.В. Гужеев

Северский технологический институт НИЯУ МИФИ  
 636036, Россия, г. Северск, пр. Коммунистический 65, с777Mikael@mail.ru

Существенная потенциальная выгода экономичного превращения метана в более ценные углеводороды в настоящее время хорошо обоснована. До сих пор все еще нет ни одной апробированной технологии для прямой каталитической конверсии метана. Плазма – перспективная альтернатива для конверсии метана, так как превращение метана, используя плазму, может привести к намного более высокой конверсии метана [1, 2].

В этом докладе мы рассмотрим процесс конверсии метана на катализаторе в условиях холодной плазмы. Нами была спроектирована и собрана установка для осуществления конверсии метана, схема которой изображена на рисунке 1, позволяющая получать углеводороды ряда C<sub>4</sub> и выше в лабораторных условиях.

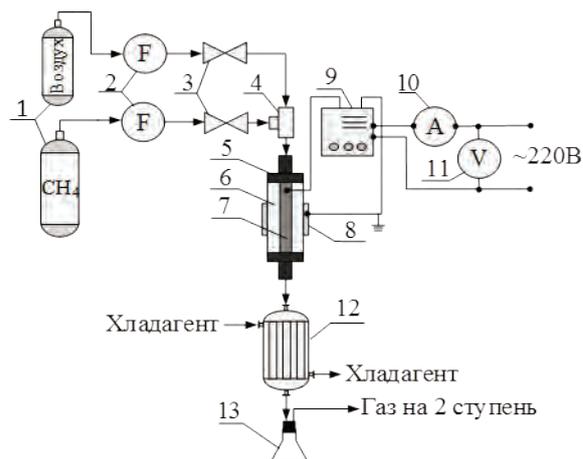
В экспериментальный реактор подавали

газы – метан и воздух из баллонов (1) через входной вентиль (3) и расходомеры (2). Смешение газов происходило в смесителе (4). Эксперимент осуществляли при наложении на газ в реакторе конверсии (6) электрического поля, вырабатываемого генератором импульсного электрического тока (9), при напряжении на электродах до 25 кВ и частотой 1–50 кГц. Реактор конверсии (6) состоит из внешнего корпуса (диэлектрик), катода (8) и анода (7) с нанесенным на него катализатором. В указанных интервалах изменения частоты и напряжения обеспечивается получение электрического поля с напряженностью до 5 МВ/м. Электрическое поле, получаемое при этих параметрах импульсного электрического тока, приводит к возникновению в газе электрических зарядов, ультрафиолетового излучения, которое свидетельствует о химической реакции.

Так как электрическое поле имеет направление, по этому направлению происходит заряд (ионизация) молекул газа, т.е. происходит образование химически активных веществ, которые инициируют цепную химическую реакцию. При любых соотношениях значений частоты и напряжения, взятых из этих диапазонов, обеспечивается устойчивое протекание процесса конверсии газовой среды, без разрушения реактора конверсии и газа (образование золы). Выход продукта регулируется путем установки определенных соотношений напряженности электрического поля и частоты.

Для измерения тока и напряжения использовался амперметр (10) и вольтметр (11). Продукты конверсии охлаждались и конденсировались в холодильнике (12), конденсат собирался в сборнике (13). Оставшийся газ после реактора поступал на вторую стадию.

Из полученных экспериментальных данных установлено, что оптимальный режим работы является при мощности до 50 Вт и времени пребывания газа в реакционной зоне 0,1 с. При увеличении мощности источника происходит уменьшение массы выхода жидкости и начинают преобладать паразитные реакции с образованием смол. Увеличение времени пребывания газа в реакционной зоне ведет к уменьшению массы выхода жидкости, но изменение выхода



1 – баллон с газом; 2 – расходомер; 3 – вентиль; 4 – смеситель; 5 – штуцер; 6 – корпус реактора конверсии (диэлектрик); 7 – анод; 8 – катод; 9 – импульсный источник питания; 10 – амперметр; 11 – вольтметр; 12 – холодильник; 13 – сборник продуктов конверсии.

**Рис. 1.** Схема экспериментальной установки

продуктов  $C_5$ - $C_9$ , не значительны.

В докладе будет рассмотрен механизм процесса каталитической конверсии метана в условиях холодной плазмы, приведены зависимости выхода углеводородов от мощности и времени пребывания газа в реакционной зоне, а также показаны результаты хроматографического анализа проб после конверсии метана.

### Список литературы

1. Liu C.-J., Xu G.-H., Wang T. // *Fuel Processing Tech.*, 1999.– Vol.58.– №119.
2. S.L. Yao, F. Ouyang, A. Nakayama et al. // *Energy Fuels.*, 2000.– Vol.14.– P.910–914.

## ПРОГНОЗИРОВАНИЕ ГРУППОВОГО СОСТАВА ВАКУУМНОГО ДИСТИЛЛЯТА НА ОСНОВЕ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ДАННЫХ О ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВАХ

Т.А. Шафран, Г.Ю. Назарова, К.Б. Шалжанова, М. Алматкызы  
Научный руководитель – д.т.н., профессор Е.Н. Ивашкина

Национальный исследовательский Томский политехнический университет  
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, silko@tpu.ru

В данной работе предложена методика для расчёта группового состава вакуумного дистиллята из Западно-Сибирской нефти в зависимости от физико-химических свойств – фракционного состава, плотности и вязкости. Этапы расчета выбраны на основании методики API [1]. При этом эмпирические формулы определения мо-

лекулярной массы и показателя преломления вакуумного дистиллята по методике API не учитывают степень парафинистости фракции.

В данной работе молекулярная масса и показатель преломления вакуумного дистиллята рассчитан с учетом характеристического фактора вакуумного дистиллята, характеризующего

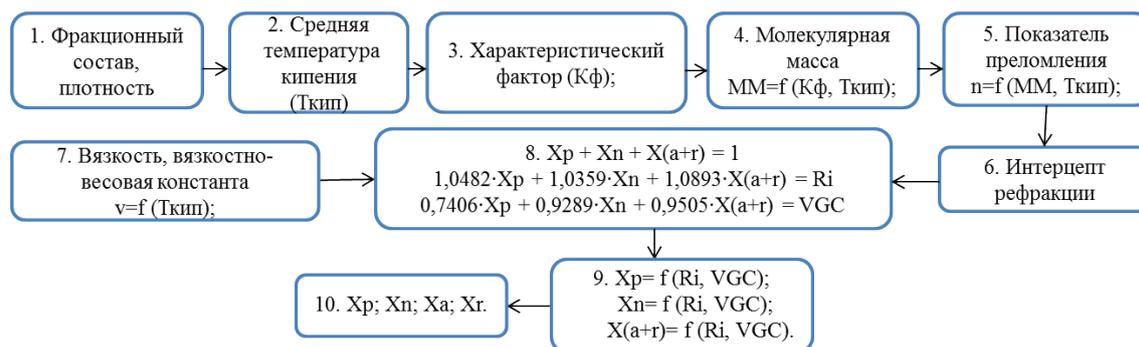


Рис. 1. Блок-схема расчёта группового состава сырья каталитического крекинга:  $x_p, x_n, x_{a+r}$  – мольные долевые концентрации парафиновых, нафтеновых и смолисто-ароматических углеводородов

Таблица 1. Сравнение рассчитанных значений концентраций групп углеводородов с лабораторными исследованиями

Дата	Сравнение значений	Групповой состав сырья, % мас.			
		Xp	Xn	Xa	Xr
06.11.2013	Расчетные значения	43,74	16,64	35,75	3,86
	Лабораторные значения	42,82	19,48	33,90	3,80
	Абсолютная погрешность	0,92	2,84	1,85	0,06
17.10.2012	Расчетные значения	47,01	25,13	25,12	2,72
	Лабораторные значения	47,90	21,80	28,20	2,10
	Абсолютная погрешность	0,89	3,33	3,05	0,62
22.04.2015	Расчетные значения	46,84	21,36	28,70	3,10
	Лабораторные значения	45,16	20,54	31,40	2,90
	Абсолютная погрешность	1,68	0,82	2,7	0,2

степень парафинистости фракции, установлена зависимость вязкости вакуумного дистиллята от средне-объемной температуры кипения фракции, а также введено разделение группы ароматических углеводородов на ароматику и смолы. Этапы расчета группового состава вакуумного дистиллята по предложенной методике представлены на рисунке 1.

Для определения мольной долевой концентрации парафиновых ( $x_p$ ), нафтеновых ( $x_n$ ), смолисто-ароматических углеводородов ( $x_{a+r}$ ) была составлена система трех уравнений с тремя неизвестными, в которой 1,0482; 1,0359; 1,0893 – средний интерцепт рефракции для парафиновых, нафтеновых и смолисто-ароматических углеводородов и 0,7406; 0,9289; 0,9505 – вязкостно-весовая константа для вышеуказанных углеводородов соответственно. Далее система

уравнений была решена относительно  $x_p, x_n$  и  $x_{a+r}$  по методу Крамера и выполнен пересчет из мольных долей в массовые доли.

Результаты по сопоставлению группового состава вакуумного дистиллята каталитического крекинга, полученного расчетным путем с лабораторными результатами, выполненными на приборе «ГРАДИЕНТ-М» представлены в таблице 1.

Абсолютная погрешность между расчетными концентрациями групп углеводородов вакуумного дистиллята и экспериментальными составила менее 4%, следовательно, данный подход может быть использован для определения содержания различных групп углеводородов на основании физико-химических свойств вакуумного дистиллята.

### Список литературы

1. Задегбейджи Р. Каталитический крекинг в псевдооживленном слое катализатора. Справочник по эксплуатации, проектирова-

нию и оптимизации установок ККФ: пер. с англ. яз. 3-го изд; под ред. О.Ф. Глаголева.– СПб.: ЦОП «Профессия», 2014.– 384с.

## ВЛИЯНИЕ ДИБЕНЗОТИОФЕНА НА СМАЗЫВАЮЩУЮ СПОСОБНОСТЬ ДИЗЕЛЬНЫХ ТОПЛИВ

Г.А. Шевченко

Научный руководитель – к.т.н., доцент Н.И. Кривцова

Национальный исследовательский Томский политехнический университет  
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, shevchenko\_gena@mail.ru

Важной характеристикой, влияющей на срок службы дизельного двигателя, является смазывающая способность дизельного топлива.

Смазывающая способность дизельного топлива – показатель, оценивающий изнашивание трущихся пар топливной системы, работающих в среде данного топлива. Интенсивность изнашивания зависит от наличия и свойств смазочной пленки на поверхности металла, образованной полярными гетероатомными соединениями топлива. Гидроочищенные низкосернистые дизельные топлива содержат относительно стабильные сернистые соединения, которые не обладают достаточной адсорбционной и хемосорбционной активностью для образования смазочной пленки. Поэтому снижение содержания серы в дизельном топливе – определяющий фактор в ухудшении его смазывающей способности.

В связи с ужесточением требований к содержанию соединений серы в дизельном топливе, многие исследователи изучали взаимосвязь общего содержания серы и ее органических соединений со смазывающей способностью дизельных топлив. Во многих работах [1] отмечена положительная связь между содержанием общей серы и смазывающей способностью (рис. 1).

Однако изучение влияния отдельных представителей меркаптанов, органических сульфидов, дисульфидов и тиофена на смазывающую

способность дизельных топлив обнаружило отрицательную связь между концентрацией этих соединений и смазывающей способностью [3]. Исследований по влиянию соединений дибензотиофена на смазывающую способность топлива в литературе не встречается.

Целью данной работы стало изучение влияния дибензотиофена на показатель смазывающей способности.

Для изучения влияния дибензотиофена на смазывающую способность готовились растворы дибензотиофена в гексадекане с концентрациями дибензотиофеновой серы от 50 до 1000 ppm. Содержание серы в полученных растворах измерялось с помощью энергодисперсионного рентгено-флуоресцентного анализатора «Спектроскан S». Смазывающая способность топлив определялась на аппарате HFRR (ГОСТ Р ИСО 12156-1-2006).

С увеличением концентрации дибензотиофеновой серы в диапазоне от 0–1000 ppm (по сере) диаметр пятна износа увеличивается примерно на 30 мкм (рис. 2).

В районе 800 ppm наблюдается локальный минимум, что требует более детального изучения. Таким образом, дибензотиофен вызывает ухудшение смазывающих свойств дизельного топлива.

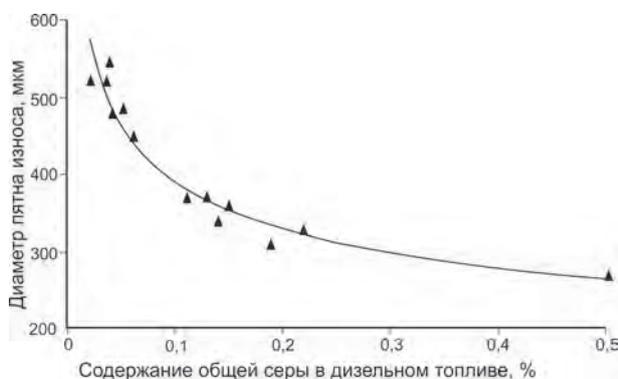


Рис. 1. Зависимость смазывающих свойств дизельных топлив от содержания общей серы [2]

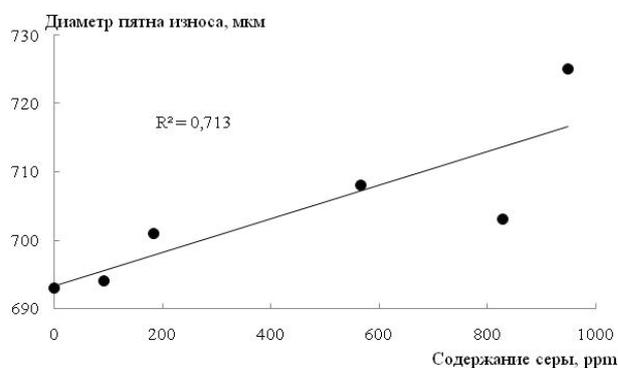


Рис. 2. Зависимость диаметра пятна износа от концентрации дибензотиофеновой серы

### Список литературы

1. Г.А. Шевченко, Н.И. Кривцова. Влияние сернистых соединений на смазывающую способность дизельных топлив // Вестник Томского государственного университета. Химия, 2015.– №2.– С.45–58.
2. Калинина М.В. Улучшение смазывающих свойств дизельных топлив: дис.– Автореферат диссертации на соискание ученой степени канд. техн. наук.– М., 2001.
3. Azev V.S., Sereda A.V. Influence of sulfur compounds on antiwear properties of diesel oils // Chemistry and technology of fuels and oils, 2009.– Vol.45.– №3.– P.170–176.

# Химическая технология редких элементов

## КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ВОССТАНОВЛЕНИЕ УРАНА В ТЕХНОЛОГИИ ПРОИЗВОДСТВА СМЕШАННЫХ ОКСИДОВ УРАНА И ПЛУТОНИЯ

Г.А. Апальков<sup>1</sup>, А.Ю. Жабин, С.И. Смирнов, А.С. Дьяченко, А.И. Коробейников  
Научный руководитель – д.т.н., профессор А.Н. Дьяченко<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Горно-химический комбинат

662970, Россия, г. Железногорск, ул. Ленина 53, [atomlink@mcc.krasnoyarsk.su](mailto:atomlink@mcc.krasnoyarsk.su)

<sup>2</sup>Национальный исследовательский Томский политехнический университет  
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30

Концепция замыкания ядерного топливного цикла основана на повторном использовании регенерированных из отработавшего ядерного топлива (ОЯТ) урана и плутония для изготовления смешанного оксидного топлива (МОКС-топливо) реакторов на быстрых нейтронах. Используемый в производстве МОКС-топлива двухстадийный MIMAS-процесс (MICronized MASTer blend – микронная мастер-смесь) предполагает отдельное получение порошков  $UO_2$  и  $PuO_2$ , которые далее измельчают до микрометрических размеров, гомогенизируют смесь и таблетуют в инертной атмосфере. Отсутствие гомогенности полученных смесей является существенным недостатком, обусловленным сложностью процессов измельчения и смешения, которые не всегда обеспечивают необходимую однородность порошков перед таблетированием.

Высокая степень однородности распределения компонентов может быть достигнута при совместном выделении урана и плутония из азотнокислых растворов и последующей термической обработке полученных смесей. Разработанный способ получения смешанных оксидов урана и плутония заключается в одновременном оксалатном осаждении из раствора урана и плутония с последующей прокалкой в восстановительной атмосфере с получением требуемой степени гомогенизации смешанных оксидов [1]. Совместное оксалатное осаждение урана и плутония является, по сути, изоморфным, что способствует образованию твердых растворов, обладает достаточной гибкостью и предоставляет

возможность изменения морфологии частиц для оптимизации свойств порошков. Однако указанные преимущества получения смешанных оксидов с использованием оксалатного осаждения могут быть реализованы только при количественном переведении урана в четырехвалентную форму и ее стабилизации при осаждении.

Технологически пригодным способом переведения урана в четырехвалентное состояние является процесс восстановления его шестивалентной формы в присутствии твердофазных катализаторов, в качестве которых используют платиновые катализаторы с носителями в виде анионитов, силикагелей, углей, оксидов металлов и др. [2]. Широкое использование платиновых катализаторов в радиохимическом производстве ограничено высокой стоимостью и необратимыми потерями платины в ходе эксплуатации катализатора. Актуальной задачей при этом является поиск альтернативных каталитически активных материалов для снижения расхода платины или ее замены.

В результате экспериментальной апробации разработана методика синтеза биметаллического платино-циркониевого катализатора путем нанесения на инертный носитель ( $Al_2O_3$ ) поверхностно интегрированного тонкодисперсного слоя микрокристаллических агломератов циркония с последовательным нанесением на развитую металлизированную поверхность ультратонкого слоя платины [3]. Синергетический каталитический эффект влияния циркония (как активирующего промотора), отмеченный в ходе

лабораторных исследований по получению азотнокислых растворов четырехвалентного урана, позволил существенно сократить количество платины. Характеристики катализатора (фракция до 1 мм): содержание платины – 0,08–0,2 % масс., циркония – до 0,5 % масс., удельная поверхность – до 20 м<sup>2</sup>/г.

Эксперименты по каталитическому восстановлению урана в азотнокислой среде, оптимизацию температуры процесса, содержания гидразин-нитрата и азотной кислоты проводили в динамическом режиме в разработанном термостатируемом аппарате колонного типа

непрерывного действия [4]. Эффективное восстановление урана (98,6–99,5%) отмечено при температуре 65 °С и скорости потока 3,6 к.о./ч. при [HNO<sub>3</sub>]=0,8–1 моль/л и [N<sub>2</sub>H<sub>5</sub>NO<sub>3</sub>]=0,5–0,65 моль/л.

Предложенный платино-циркониевый катализатор в 10–100 раз дешевле традиционно используемых платиновых катализаторов с сохранением каталитической активности и срока эксплуатации и является перспективным для использования в разработанной технологии получения смешанных оксидов урана и плутония.

### Список литературы

1. Жабин А.Ю., Апальков Г.А., Дьяченко А.С., Коробейников А.И., Смирнов С.И. Заявка на изобретение № 2015157473 от 31.12.2015.
2. Ананьев А.В. Дис... докт. хим. наук, 2005.– 391с.
3. Жабин А.Ю., Апальков Г.А., Смирнов С.И. Заявка на изобретение № 2015118092 от 14.05.2015.
4. Патент на полезную модель № 158504 от 10.01.2016.

## ИССЛЕДОВАНИЕ ПОВЕДЕНИЯ ФТОРИД-СЕЛЕКТИВНОГО ЭЛЕКТРОДА ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ МИКРОКОНЦЕНТРАЦИЙ ФТОРИД-ИОНОВ

Я.Е. Баженова, А.В. Дубровин

Научный руководитель – д.х.н., профессор В.А. Карелин

Национальный исследовательский Томский политехнический университет  
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, janika12.03@mail.ru

Безопасность и долговечность работы технологического оборудования АЭС зависит от содержания F<sup>-</sup>-ионов в воде теплоносителя АЭС. Концентрация этих ионов в технологических водах не должна превышать 4–6 мкг/дм<sup>3</sup>. Для их определения необходим экспрессный, неразрушающий метод контроля [1].

В настоящей работе для решения указанной задачи выбран потенциометрический метод. В качестве ионоселективного электрода применен выпускаемый промышленностью фторидселективный электрод ИСЭ-F-01. Для обеспечения его работы в диапазоне микроконцентраций исследованы добавки различных фоновых электролитов – соляной, серной, азотной кислот, а также уксусной и муравьиной кислот и их солей [2].

Для обеспечения удовлетворительных метрологических характеристик ИСЭ-F-01 в диапазоне концентраций от 10<sup>-7</sup> до 10<sup>-4</sup> М F<sup>-</sup>-ионов в глубокообессоленных водах водоподготовительных установок (ВПУ) в качестве фонового

электролита необходимо использовать уксусную кислоту с концентрацией от 0,001 до 0,1 М.

Исследовано влияние различных мешающих ионов на основные метрологические характеристики фторидселективного электрода ИСЭ-F-01 [3]. Установлены предельно допустимые концентрации мешающих ионов, не оказывающие мешающего воздействия на устойчивость и воспроизводимость показаний измерительного электрода.

При исследовании влияния катионов Fe<sup>3+</sup> на метрологические характеристики ИСЭ-F-01 показано, что концентрация катионов железа, равная 70 мкг/дм<sup>3</sup>, существенно влияет на фторидную функцию электрода. Это связано с образованием комплексных ионов катионов железа с фторид-ионами. При добавлении 0,01 N раствора Трилона Б в калибровочные растворы показатели работы электрода улучшаются. Поэтому для определения концентрации фторид-ионов в технологических водах, содержащих до 70 мкг/дм<sup>3</sup> катионов Fe<sup>3+</sup>, в измеряемых растворах

необходимо создавать указанную концентрацию Трилона Б.

При исследовании влияния кислотности среды на метрологические характеристики электрода показано, что при увеличении рН среды (от 2,2 до 7,5 ед.) ИСЭ-F-01 теряет чувствительность.

Установлено, что квадратическое отклонение при увеличении кислотности среды в указанном диапазоне рН уменьшается: с 88 до 30%. Поэтому для определения микроконцентраций F<sup>-</sup>-ионов предпочтительно использование кислотной среды рН=2,2.

Таким образом, наилучшие метрологические характеристики электрода в диапазоне микроконцентраций получены при использовании в качестве фонового электролита – 0,1 М HCl. Выполнены исследования и сделан выбор условий проведения анализа на реальных тех-

нологических растворах водоподготовительной установки АЭС.

Выполнены исследования возможности применения фторидселективного электрода в динамических условиях (в непрерывно протекающем растворе) и проведено сравнение полученных метрологических характеристик со значениями в статических условиях. Показано, что чувствительность и воспроизводимость показаний электрода в динамических условиях лучше, чем в статических. Это объясняется стабильностью условий проведения эксперимента и большим объемом исследованных растворов.

Разработанный способ позволяет создать на его основе непрерывную автоматическую установку для определения микроконцентраций F<sup>-</sup>-ионов в динамических условиях (в непрерывно протекающем растворе).

### Список литературы

1. Карелин В.А., Иванова И.В. *Непрерывный автоматический контроль концентрации F<sup>-</sup>-ионов в технологических водах АЭС / Доклад на научно-технической конференции, посвященной 40-летию Северского технологического института ТПУ, 17–20 марта 1999 г.*
2. Карелин В.А., Деркасова В.Г., Микуцкая Е.Н. *Потенциометрическое определение фторид-ионов в обессоленных водах энергетических установок / Журнал аналитической химии, 2003.– Т.58.– №10.– С.1056–1063.*
3. Карелин В.А., Деркасова В.Г., Микуцкая Е.Н. *Потенциометрическое определение фторид-ионов в обессоленных водах атомных энергетических установок дифференциальным методом / Физика. Известия высших учебных заведений, 2004.– №12.– С.176–180.*

## РАЗРАБОТКА МЕТОДИКИ ПРИГОТОВЛЕНИЯ АТТЕСТОВАННЫХ СМЕСЕЙ РАДИОНУКЛИДОВ ЯДЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

А.А. Борболин<sup>2</sup>, Ю.С. Вахрушева<sup>1</sup>, С.В. Гораль<sup>2</sup>, Н.Н. Кузьменко<sup>2</sup>  
Научный руководитель – к.т.н., доцент Б.П. Степанов<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Национальный исследовательский Томский политехнический университет  
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30

<sup>2</sup>АО «ПО «Электрохимический завод»  
663690, Россия, г. Зеленогорск, ул. Первая Промышленная 1, spb@tpu.ru

На предприятиях атомной отрасли актуальными являются вопросы разработки аттестованных методик определения удельной активности ядерных материалов и радионуклидов в гексафториде и закиси-оксида урана с применением аттестованных смесей (АС).

Аттестованные смеси по своему назначению могут выполнять функцию стандартных образцов (СО) [1]. Практика показала, что использование СО экономически нецелесообраз-

но. Поэтому была поставлена задача методики по приготовлению АС.

В результате проведенных экспериментальных работ на предприятии разработана методика по приготовлению АС радионуклидов плутония-239, нептуния-237, технеция-99, которая устанавливает порядок и условия приготовления аттестованных смесей. АС готовят на месте применения непосредственно перед выдачей в работу исполнителям. Их дальнейшее исполь-

зование производится в соответствии с разработанной методикой по приготовлению аттестованных смесей радионуклидов плутония-239, нептуния-237, технеция-99.

По своему составу применяемые АС полностью соответствует реальным пробам, которая представляет собой смесь радионуклида и раствора гексафторида урана, не содержащего данный радионуклид.

Для приготовления АС применяются образцовый раствор радионуклида (ОРР) и раствор гексафторида урана.

Процедура приготовления аттестованных смесей предполагает последовательное выполнение следующих основных операций:

- приготовление реактивов;
- приготовление основного раствора радионуклида;
- приготовление рабочего раствора радионуклида;
- приготовление аттестованной смеси.

Одной из основных операций по приготовлению аттестованных смесей является формирование основного и рабочего растворов.

Для этих целей вскрывают ампулу с ОРР. Далее, с помощью шприца переносят раствор в колбу №1 вместимостью 100 см<sup>3</sup> и доводят объем раствора в колбе до метки раствором азотной кислоты с молярной концентрацией 1 моль/дм<sup>3</sup>.

Для приготовления рабочего раствора радионуклида из основного раствора отбирают пипеткой 2–10 см<sup>3</sup> основного раствора и переносят его в колбу №2 вместимостью 50–100 см<sup>3</sup>. Далее доводят объем раствора в колбе до метки раствором азотной кислоты. Закрывают колбу пробкой,

содержимое колбы перемешивают.

Для приготовления аттестованной смеси плутония-239, нептуния-237, технеция-99 взвешивают навеску гидролизата гексафторида урана, содержащую необходимое количество урана соответствующее процедуре приготовления пробы. Пипеткой отбирают 1 см<sup>3</sup> рабочего раствора радионуклида, вносят её во фторопластовый стакан с навеской гидролизата гексафторида урана.

Аттестованные смеси готовят непосредственно перед выдачей в работу исполнителям [2]. В соответствии с предложенной процедурой рассчитываются метрологические характеристики АС.

При создании аттестованной смеси используется образцовый раствор соответствующего радионуклида с известной удельной активностью (погрешность измерения удельной активности  $\delta=3\%$ ).

Разработанная методика позволяет рассчитать метрологические характеристики радионуклида в рабочем и основном растворе. Аттестованное значение удельной активности радионуклида в смеси рассчитывают исходя из удельной объемной активности радионуклида в рабочем растворе и навески гидролизата гексафторида урана.

По результатам проведенных экспериментальных работ разработана методика по приготовлению аттестованных смесей радионуклидов плутония-239, нептуния-237, технеция-99. Данная методика позволяет провести определение метрологических характеристик ядерных материалов и радионуклидов.

### Список литературы

1. РК С. Т. РК 2.10-2009 Смесей аттестованные // Порядок разработки, аттестации и применения. – С.1–12.
2. Габескирия Л. и др. Метрологическая атте-

*стация масс спектрометрических методик измерения изотопного состава и массы урана, плутония, америция, кюрия, калифорния.*

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СТРУКТУР ТЕТРАФТОРОБРОМАТОВ НАТРИЯ И РУБИДИЯ

А.А. Воробьева

Научный руководитель – ассистент С.И. Ивлев

Национальный исследовательский Томский политехнический университет  
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, anechka\_vorobyova@mail.ru

Важное место в технологии редких элементов и материалов, применяющихся в атомной промышленности, занимают процессы получения фтористых соединений элементов. Многие из фторирующих агентов, например, трифторид брома  $\text{BrF}_3$ , нашли применение в промышленности, они могут эффективно применяться для вскрытия различных руд и концентратов. Но высокая реакционная способность фторокислителей, применяющихся в настоящее время, сильно осложняет их использование в промышленности, создаёт определённые сложности при их хранении и транспортировке [1].

В настоящее время заменой традиционным фторокислителям является применение тетрафтороброматов щелочных металлов, которые способны также одновременно окислять весь ряд радиоактивных и редкоземельных элементов. Они представляют собой твёрдые вещества, состав которых может быть описан формулой  $\text{MeBrF}_4$ . Многие из физико-химических свойств тетрафтороброматов не могут быть определены прямыми методами вследствие их высокой активности и коррозии материалов аппаратуры. В настоящее время для определения их свойств могут быть использованы расчётные методы современной квантовой химии твёрдого тела, поэтому одним из важных вопросов является изучение кристаллических структур тетрафтороброматов, что является исходными данными для таких расчётов [2].

Литературный поиск показал, что на сегодняшний день кристаллические структуры, необходимые для проведения таких расчётов, установлены не для всего ряда тетрафтороброматов. Целью данной работы являлось устранение этого пробела, а именно, определение кристаллических структур тетрафтороброматов натрия и рубидия.

Синтез тетрафтороброматов натрия и рубидия в настоящем исследовании проводился по методике, основанной на следующем взаимодействии:



Смесь реагентов в начальный момент вре-

мени представляла собой систему, состоящую из твёрдого хлорида щелочного металла и двух несмешивающихся жидкостей: трифторида брома и инертного хладона. В качестве хладона использовался фреон с температурой кипения  $47,5^\circ\text{C}$ . При этом плотность трифторида брома больше плотности хладона, поэтому  $\text{BrF}_3$  находился на дне реактора. Полученные в ходе синтеза тетрафтороброматы после измельчения помещались в стеклянные капилляры Линдемманна, которые далее герметично запаивались и использовались в дифракционных экспериментах.

Съёмка дифрактограмм тетрафтороброматов натрия и рубидия проводилась на дифрактометре Stoe Stadi-P с использованием  $\text{Cu-K}\alpha$  излучения. Шаг сканирования составил  $0,015^\circ$ , время сбора данных при каждом значении угла – 10 секунд.

Затем проводилось индексирование дифрактограмм в штатном программном обеспечении дифрактометра – WinXPow. В обоих случаях были получены решения в центрированных тетрагональных типах решётки с достаточно достоверными показателями. В обоих случаях найденное решение представляло собой тетрагональную центрированную решётку. Дальнейшая обработка дифрактограмм проводилась в программном комплексе Jana2006. Определение кристаллических структур тетрафтороброматов натрия и рубидия проводилось исходя из предположения, что соединения  $\text{NaBrF}_4$  и  $\text{RbBrF}_4$  изоструктурны соединению  $\text{KBrF}_4$ . Фрагмент элементарной ячейки  $\text{RbBrF}_4$  представлен на рисунке 1.

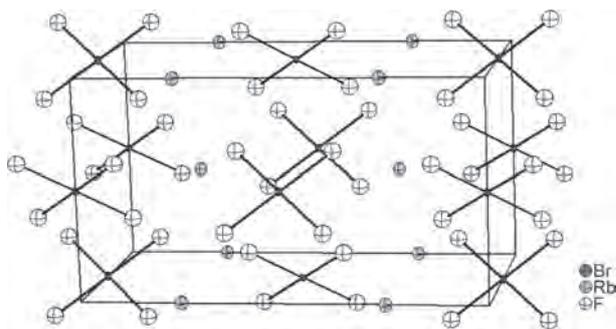


Рис. 1. Фрагмент элементарной ячейки тетрафторобромата рубидия

Опубликованные в настоящей работе кристаллические структуры тетрафтороброматов натрия и рубидия экспериментально установле-

ны впервые и в настоящее время подготавливаются для внесения в международную кристаллографическую базу данных ICSD.

### Список литературы

1. Опаловский А.А. Фторгалогены щелочных металлов // *Успехи химии*, 1967.– Т.36.– №10.– С.1674–1700.
2. Митькин В.Н. Фторокислители в аналитической химии благородных металлов // *ЖАХ*, 2001.– Т.56.– №2.– С.118–142.

## ИССЛЕДОВАНИЕ РАСТВОРИМОСТИ ДИОКСИДА ТИТАНА В ХЛОРИДНО-ФТОРИДНЫХ РАСПЛАВАХ

А.В. Гайворонский

Научный руководитель – к.т.н., доцент Ф.А. Ворошилов

Национальный исследовательский Томский политехнический университет  
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, Andrey2300@mail.ru

В настоящее время все более возрастающий научный и промышленный интерес представляет поиск альтернативного способа производства металлического титана, для замены дорогого Kroll-процесса. Одним из таких способов может являться электролитическое получение титана из хлоридно-фторидных расплавов, где в качестве титанового сырья будет использоваться диоксид титана.

Из литературных данных известно, что растворимость диоксида титана во фторидных расплавах выше, чем в хлоридных и может составлять 2–3%. В работе [1] показано, что во фтортитанате калия растворимость еще выше и может достигать до 40%. Однако такая смесь обладает низкой электропроводностью. Для снижения температуры процесса и увеличения электропроводности можно использовать эвтектическую смесь на основе фторида и хлорида калия. Целью данной работы является изучение растворимости диоксида титана в хлоридно-фторидных расплавах различного состава в широком диапазоне температур.

Для определения растворимости  $TiO_2$  был использован метод изотермического насыщения с визуальным контролем.

Электролит заданного состава загружали в платиновый тигель и плавил в атмосфере аргона, в течение эксперимента расплав просвечивали направленным излучением, все расплавы изученных составов были оптически прозрачны, поэ-

тому блестящее дно платинового тигля хорошо просматривалось в луче света. Была исследована растворимость  $TiO_2$  в расплавах  $KF-KCl-K_2TiF_6$  двух составов: с молярными отношениями 0,37:0,45:0,18 и 0,36:0,43:0,21 мол. %.

Диоксид титана добавляли в электролит небольшими порциями (не более 0,5% масс.) через трубку из нержавеющей стали и визуально наблюдали за растворением твердой фазы и регистрировали время ее полного растворения. Полученные данные представлены на рисунке 1 в виде зависимости растворимости  $TiO_2$  в электролите от температуры.

Для обоих составов растворителей наблюдается общая закономерность: растворимость  $TiO_2$  растет с увеличением температуры. Также было отмечено, что увеличению концентрации  $K_2TiF_6$  с 0,18 до 0,21 мол снижает растворимость  $TiO_2$  в интервале температур 600 до 750 °С. При

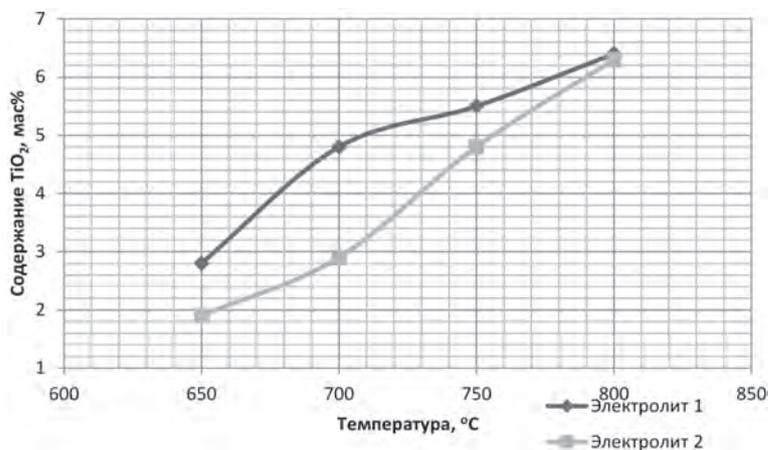


Рис. 1. Зависимость растворимости  $TiO_2$  в электролитах от температуры (0,37KF-0,45KCl-0,18 $K_2TiF_6$  электролит 1; 0,36KF-0,43KCl-0,21 $K_2TiF_6$  электролит 2)

дальнейшем нагревании степень растворимости становится практически одинаковой и составляет 6,2–6,4 % масс.

Результаты опытов позволяют предложить

данный состав электролита для проведения процесса получения металлического титана из расплава в промышленном масштабе.

### Список литературы

1. *Иванов А.И. // Труды ВАМИ, 1957.– №40.– С.365–371.*

## СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ ТЕХНОЛОГИИ ПЕРЕРАБОТКИ УРАНСОДЕРЖАЩИХ ОБОРОТОВ

И.В. Гайдай, А.И. Рудников, Е.В. Борисюк

АО «Сибирский химический комбинат»

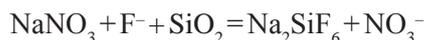
636070, Россия, г. Северск, ул. Курчатова 1, gaydayiv@sxk.ru

В настоящее время на всех предприятиях разделительно-сублиматного комплекса (РСК) в период кампании по наработке продукции происходит образование жидких и твердых уран-фторсодержащих оборотов (УФСО).

На АО «СХК» реализована собственная схема переработки УФСО.

Переработка УФСО обусловлена рядом проблем, связанных с наличием фтор-иона в растворах.

Проводится ряд опытно-промышленных испытаний, направленных на обесфторивание оборотов. Одним из предложенных способов является – осаждение фтор-иона на стекле в виде соединения  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$  перед стадией концентрирования урана по реакции:



Для отработки технологии в динамическом режиме в аппарате колонного типа (насадочная колонна), смонтирована установка.

К исходному раствору добавляли  $\text{NaNO}_3$ , затем раствор из емкости, с заданным временем контакта фаз был пропущен через слой стекла в колонке и собран в приемную емкость. Проанализированы исходные и конечные концентрации фтора в зависимости от концентрации добавляемого  $\text{NaNO}_3$ . В ходе работы производился подбор оптимальных параметров процесса.

На основании полученных предварительных результатов в динамическом режиме, в отличие от лабораторных исследований, не были получены приемлемые результаты по обесфториванию оборотных растворов. На данном этапе исследований не удалось выявить однозначные причины таких результатов. Для определения причин неудовлетворительных результатов на экспериментальном узле предлагается продолжить исследования по отработке режимов обесфторивания с использованием различных конструкций аппаратов, в том числе футерованных.

### Список литературы

1. *Отчет по результатам исследований процесса обесфторивания оборотов Сублиматного завода осаждением фтора в виде фто-*

*рида натрия.*

## ФИЗИЧЕСКОЕ ОСАЖДЕНИЕ КАРБОНАТА НАТРИЯ В ТЕХНОЛОГИЧЕСКОМ ПРОЦЕССЕ ПОЛУЧЕНИЯ ВОЛЬФРАМСОДЕРЖАЩЕЙ ПРОДУКЦИИ

А.Ю. Гартман

Научный руководитель – к.т.н., ассистент Ю.В. Передерин

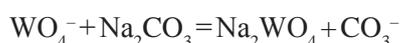
Национальный исследовательский Томский политехнический университет  
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, all1@tpu.ru

На данный момент в России существует проблема переработки вольфрамсодержащего сырья, заключающаяся в повышенном расходе выщелачивающего агента. Все известные содовые технологии стадии выщелачивания потребляют огромное количество карбоната натрия, что является нецелесообразным в масштабах производства. Предлагается введение в технологический процесс самоиспарителя для охлаждения рабочей массы после стадии содового автоклавного выщелачивания, обеспечивая регенерацию соды.

Общая технологическая схема процесса содового автоклавного выщелачивания вольфрамсодержащего сырья представлена на рисунке 1 [1].

По технологической схеме, представленной на рисунке 1, регенерации выщелачивающего агента не происходит. В связи с этим на стадии ионного обмена существует необходимость снижения количества продуктивного раствора.

Известно, что для содового автоклавного выщелачивания вольфрамсодержащего сырья раствором соды требуется значительный избыток выщелачивающего (вскрывающего) реагента [1]. Это избыточное количество в четыре и более раз превышает необходимое стехиометрическое по реакции:



Для возвращения в цикл избытка карбоната натрия необходимо, чтобы его количество в продуктивном растворе снизилось, что предлагается достигнуть за счет снижения количества воды и понижения температуры, в результате чего образуется осадок соды, связанный с уменьшени-

ем ее растворимости. Это достигается в самоиспарителе - сосуде, находящимся под давлением 0,15–0,2 Мпа, где происходит быстрое охлаждение пульпы вследствие интенсивного испарения рабочей жидкости [2].

Наработка продуктивного раствора производилась путем автоклавного содового выщелачивания (объем автоклава равен 1,7 л) вольфрамсодержащего концентрата раствором соды. При разгрузке рабочей массы из автоклава, находящейся при температуре 225 °С и давлении 2,5 Мпа, в самоиспаритель водный раствор вскипает



Рис. 1. Принципиальная схема получения оксида вольфрама из отходов оловянного производства

Таблица 1. Результаты экспериментов по выделению содового осадка из продуктивного раствора в технологическом процессе содового автоклавного выщелачивания вольфрамсодержащего концентрата

Состав пульпы, загруженной в автоклав	Условия выщ-ия	Содержание соды в продуктивном растворе			Масса содового осадка
		После выщ-ия	После прекращ. кипения	При охлажд. до 10 °С	
200 г W конц. 250 г соды 1000 г воды	t=225 °С p=2,5 Мпа V=1,7 л	212,2 г	212,2 г (100%)	73,2 г (34,5%)	139,0 г (65,5%)

и частично переходит в пар. Вследствие уменьшения температуры и количества воды карбонат натрия начинает выпадать в осадок. Вакуумирование рабочего объема самоиспарителя приводит к снижению температуры кипения продуктивного раствора, что, в свою очередь, приводит к интенсивному испарению воды. Результаты экспериментов приведены в таблице 1.

Использование самоиспарителя позволяет

### Список литературы

1. А.Н. Дьяченко, А.П. Дугельный, Р.И. Крайденко, С.Н. Чегринцев // Журн. Известия Томского политехнического университета, 2013. – Т.322. – №3. – С.62–64.
2. Зеликман А.Н., Коришунов Б.Г. *Металлургия редких металлов: Учебник.* – М.: *Металлургия*, 1991. – 432с.

## ВЫБОР МАТЕРИАЛА МЕМБРАНЫ ДЛЯ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО АППАРАТА-РАСТВОРИТЕЛЯ

Е.О. Григорьева, И.Г. Ефремов

Научный руководитель – начальник отдела Материаловедения И.Г. Ефремов

*Горно-химический комбинат*

662970, Россия, г. Железногорск, ул. Ленина 53, [bondin@mcc.krasnoyarsk.su](mailto:bondin@mcc.krasnoyarsk.su)

В настоящее время в современной радиохимической промышленности существует два основных способа растворения диоксида плутония, а именно растворение в минеральных кислотах  $\text{HNO}_3$ -HF и электрохимическое растворение в присутствии медиатора  $\text{Ag}^{2+}$ . Основными преимуществами второго метода являются: высокие скорости растворения, при прочих равных условиях, превосходящих скорости растворения в электролитах  $\text{HNO}_3$ -HF и невысокая температура процесса не превышающая  $35^\circ\text{C}$ . Однако этот метод обладает и некоторыми недостатками, такими как сложное конструктивное исполнение, а также подбор материалов для составных частей аппарата-растворителя. Целью работы является выбор материала мембраны для электрохимического аппарата-растворителя.

Существующее конструкторское решение аппарата электрохимического растворения  $\text{PuO}_2$  представляет собой электролизер с разделенными мембраной анодным и катодным пространствами. Мембрана препятствует смешению анолита и католита и обеспечивает электролитический контакт при проведении процесса. Неправильный выбор материала может отрицательно повлиять как на сам процесс растворения, так и на работу электролизера.

В данной работе рассматривается три ос-

вернуть на стадию выщелачивания до 65,5% карбоната натрия.

Возвращение части соды на стадию выщелачивания позволит снизить затраты на закупку выщелачивающего агента. Для уточнения характеристик промышленного самоиспарителя необходимо проведение дополнительных исследований.

новных материала мембран, которые можно использовать для аппарата-растворителя: ионообменная смола, керамика и политетрафторэтилен.

При использовании ионообменных мембран типа МК-40 достигается абсолютное разделение анолита и католита. Однако опыт показал, что на данную мембрану оказывает разрушающее воздействие высокая концентрация азотной кислоты (8–11 М/л), а также она обладает невысокими прочностными характеристиками.

В промышленном исполнении аппарата используют керамические мембраны. Достаточно большая водопроницаемость 3–13%, стойкость к температурам, простота изготовления являются основными плюсами керамических диафрагм, однако существует и ряд недостатков:

1. Вероятность разрушения, как в процессе монтажа, так и в процессе эксплуатации
2. В силу стерических факторов мембрана может пропускать ионы серебра в катодное пространство, что снижает общее его содержание в анолите.
3. Сорбировать соединения плутония.

В данной работе проведены испытания фторопластовой мембраны. Следует выделить преимущества фторопласта, как материала: высокие прочностные характеристики, хороший

уплотнитель. В сравнении с керамическими мембранами, фторопластовые мембраны практически не сорбируют на поверхности плутоний и другие радиоактивные вещества, в связи с этим упрощаются процессы дезактивации его поверхности.

Проверены четыре фторопластовые пластины с различной пористостью. На первом этапе эксперимента через пластины прокачивался раствор спирта под давлением 0,2 кПа. Образцы с пористостью 0,9 мкм, 2 мкм, 3,5 мкм не пропускали спиртовой раствор и использование материала с такой пористостью в качестве мембран электролизера без дополнительной подготовки невозможно. Образец с пористостью бкм в

аналогичных условиях пропускает раствор.

На втором этапе эксперимента фторопластовая пластина с пористостью бкм была проверена на скорость и полноту протекания электрохимической наработки Ag(II). В ходе эксперимента выяснено, что в анолите в течение 35 мин. концентрация Ag(II) достигает 0,015 моль/л, что обеспечивает оптимальную производительность процесса растворения диоксида плутония.

Таким образом, фторопласт с пористостью бкм может быть использован в качестве мембраны в электролизере, применяемом для растворения диоксида плутония.

## **ВЫДЕЛЕНИЕ ОСКОЛОЧНЫХ Rh, Ru, Pd ИЗ ОСАДКОВ ПОСЛЕ ОСВЕЩЕНИЯ ПРОДУКТА КИСЛОТНОГО ВСКРЫТИЯ ВОЛОКСИДИРОВАННОГО ОЯТ**

А.Ю. Жабин, С.И. Смирнов, Г.А. Апальков, Е.В. Апалькова  
Научный руководитель – д.х.н., профессор И.И. Жерин

*Горно-химический комбинат*

*662970, Россия, г. Железногорск, ул. Ленина 53, atomlink@mcc.krasnoyarsk.su*

Осадки, образующиеся в результате растворения и осветления отработавшего ядерного топлива (ОЯТ), содержат металлы платиновой группы (МПГ) в количестве 5–65% в зависимости от различных факторов и являются неиспользуемым ресурсом ценных компонентов. Переработка отделенных осадков, как альтернатива их иммобилизации и захоронению, обеспечивает не только извлечение ценных компонентов (Rh, Ru, Pd) для последующего использования, но и сокращение количества твердых отходов и устранение влияния МПГ на процессы остекловывания ВАО (осадков).

Разработанная концепция выделения МПГ из волоксидированного ОЯТ ВВЭР-1000 предполагает перевод Rh, Ru, Pd в осадок, отделение осадка на стадии осветления продукта кислотного растворения ОЯТ перед экстракционной переработкой, выделение и фракционирование платиноидов после вскрытия отделенного осадка. Предлагаемый метод выделения МПГ из осадков не нарушает основную технологию переработки ОЯТ и обеспечивает возможность объединения образующихся в результате переработки осадков отходов с продуктами отходной части основной технологической схемы переработки ОЯТ.

Предложенный способ [1] заключается в создании условий для выделения платиноидов из продуктов кислотного растворения ОЯТ до экстракционной переработки путем увеличения содержания нерастворимых форм платиноидов в первичных осадках, увеличения общей полноты выделения платиноидов за счет отделения их растворимых форм с вторичными осадками, укрупнения частиц сформированной твердой фазы для упрощения ее последующего отделения микрофильтрацией [2]. Разработанный способ обеспечивает выделение в осадок более 78,7% платиноидов и отделение 98,1% образующихся при растворении ОЯТ взвесей.

Сущность разработанного способа выделения МПГ из отделенного при микрофильтрационном осветлении растворов ОЯТ осадка заключается в количественном растворении осадка с поэтапным переводением в растворимую форму отдельных компонентов с использованием только азотнокислых сред, выделении и очистке Rh, Ru, Pd из полученных фракций [3].

Фракционирование МПГ на операции растворения осадка осуществляется при растворении рутения совместно с содержащимся в осадке плутонием в результате анодного окисления осадка в присутствии серебра(II), обеспечива-

ищем образование нерастворимых окисленных форм палладия и существенной части родия и позволяющем отделить рутенийсодержащий поток. Селективное отделение рутения из полученного после анодного окисления раствора заключается в его выделении в газовую фазу в виде  $\text{RuO}_4$  путем каталитически активируемого окисления озоно-воздушной смесью в зернистом слое твердофазного катализатора с последующей абсорбцией газового потока раствором-поглотителем.

Переведение в раствор палладия и родия из оставшегося нерастворенным после окислительной трансформации (анодного окисления) осадка заключается в его восстановлении в парогазовой фазе с последующим вскрытием в концентрированной азотной кислоте, насыщенной озоном. Селективное отделение палладия из раствора от вскрытия осадка заключается в его выделении на поверхности твердофазного катализатора в виде металлической дисперсной формы в результате каталитически активируемого

восстановительного процесса в зернистом слое с последующим отделением с поверхности катализатора за счет растворения при элюировании крепким раствором азотной кислоты. Селективное отделение родия состоит в получении его окисленных экстракционно-пригодных форм при обработке раствора, полученного после отделения палладия озоно-воздушной смесью на зернистом слое катализатора, и сорбционном отделении на углеродном носителе с импрегнированными аминсодержащими соединениями с последующим элюированием азотнокислым раствором комплексонов.

В результате лабораторной апробации на реальном ОЯТ ВВЭР-1000 разработанный способ обеспечил извлечение более 92,4% суммы содержащихся в осадках МПГ (отделенных при растворении и осветлении волоксидированного ОЯТ), возвращение в переработку 99,4% содержащегося в осадках плутония, очистку МПГ от продуктов деления с коэффициентами  $10^4$ – $10^5$  [3].

### Список литературы

1. Жабин А.Ю., Апальков Г.А., Смирнов С.И., Апалькова Е.В. Заявка на изобретение № 2015124719 от 23.06.2015.
2. Апальков Г.А., Жабин А.Ю., Смирнов С.И., Апалькова Е.В. Патент RU 158796 от 20.10.2016.
3. Жабин А.Ю., Апальков Г.А., Смирнов С.И., Апалькова Е.В. Заявка на изобретение № 2016103362 от 02.02.2016.

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЗАГРЯЗНЕНИЯ ВОЗДУШНОЙ СРЕДЫ ЛАБОРАТОРИИ ТРИТИЕМ

А.П. Иль, А.Н. Шатров

Научный руководитель – нач. лаборатории А.Н. Шатров

Национальный исследовательский Томский политехнический университет  
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, nastya\_il1993@mail.ru

Цель эксперимента – определение объемной активности трития, содержащегося в виде тритиевой воды НТО в атмосферном воздухе лаборатории ядерно-физических методов анализа ИРБЭ НЯЦ РК г. Курчатова.

В качестве места исследования была выбрана лаборатория, где проводилась подготовка проб на установке Sample Oxidizer 307. Объектом исследования был выбран атмосферный воздух. Отбор проб проводился методом криогенного вымораживания с помощью радиатора. Радиатор состоит из металлических пластин соединенных с медным хладопроводом. Хладопровод опускается в сосуд Дьюара наполненный

жидким азотом, и выдерживается до появления конденсата. Во время вымораживания записываются показания температуры гигрометра, и определяется относительная влажность воздуха. Среднее время вымораживания – 2 часа. После этого радиатор вынимается, помещается на поддон и размораживается при комнатной температуре. Далее из полученной воды с помощью дозатора отбирается в пластиковую 20 мл виалу аликвота объемом 10 мл и смешивается с 10 мл сцинтиллятором Ultima Gold LLT. Полученный коктейль измеряется на бета-спектрометре Quantulus 1220 [1–2]. Рассчитывается удельная активность тритиевой воды.

Таблица 1. Результаты содержания трития в воздухе

Дата	$t_{\text{сух}}, ^\circ\text{C}$	$t_{\text{влаж}}, ^\circ\text{C}$	относительная влажность, $\varphi$	$\rho_{\text{насыщ}}$ пара, г/м <sup>3</sup>	$A_{\text{уд}}, \text{Бк/л}$	$A_{\text{уд}}, \text{Бк/м}^3$
15.02.16	28	21	0,51	27,2	6,5	0,09
16.02.16	26	21	0,61	24,4	7,5	0,11
17.02.16	27,6	20,6	0,5	27,2	7,9	0,11
18.02.16	26	20	0,54	24,4	11,35	0,15
19.02.16	21,8	17,4	0,64	19,4	7	0,09
22.02.16	24	19	0,59	21,8	10,6	0,14
23.02.16	25	19	0,52	21,8	8,3	0,09
24.02.16	24	17	0,44	21,8	12,7	0,12
25.02.16	23	17	0,5	21,8	8,3	0,09
26.02.16	23	17	0,5	21,8	6,5	0,07

Для пересчета на объемную активность используется следующая формула:

$$A_{\text{об}} = \varphi \cdot \rho_{\text{насыщ}} \cdot A_{\text{уд}} \quad (1)$$

где,  $\varphi$  – относительная влажность;  $\rho_{\text{насыщ}}$  – плотность насыщенного пара (табличное значение), кг/м<sup>3</sup>;  $A_{\text{уд}}$  – удельная активность тритиевой воды, Бк/л.

За время практики было проведено 10 измерений, отбор проб проводился во время работы на установке Sample Oxidizer 307. Результаты представлены в таблице 1.

Как видно из результатов содержание трития в воздухе рабочей зоны является низким и не представляет угрозы для персонала.

### Список литературы

1. Бондарева Л.Г. Новые данные по содержанию трития в одном из притоков реки Енисей. // ДАН, 2002.– Т.385.– №5.– С.714–717.
2. Bolsunovsky A.Ya., Bondareva L.G. Tritium in surface water of the Yenisei River basin. // Journal of Environm. Radioact, 2003.– Vol.66.– P.285–294.

## ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ ДЕАЛКИЛИРОВАНИЯ ДИБРОМИДА ДИМЕТИЛСВИНЦА

Д.В. Индык

Научный руководитель – к.х.н., доцент Н.Б. Егоров

Национальный исследовательский Томский политехнический университет  
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, egorov@tpu.ru

Металлический свинец, обогащенный по изотопу <sup>208</sup>Pb, рассматривается как один из перспективных теплоносителей для реакторов на быстрых нейтронах [1]. В связи с этим существует потребность в технологии получения металлического свинца, обогащенного по изотопу <sup>208</sup>Pb, из газообразного тетраметилсвинца, используемого в качестве рабочего вещества в центрифужном методе разделения изотопов. [2]. В работе [3] предложен метод получения металлического свинца из изотопнообогащенного тетраметилсвинца и схема бромирования тетраметилсвинца с образованием бромида свинца (II), его очисткой, восстановлением до свинца

металлического. В рамках проведения работ по разработке метода получения металлического свинца из изотопнообогащенного тетраметилсвинца [4], было обнаружено, что бромирование тетраметилсвинца следует проводить таким образом, чтобы в качестве конечного продукта образовывался только PbBr<sub>2</sub>. Исследования показали, что конечным продуктом бромирования тетраметилсвинца при н.у. являются дибромид диметилсвинца (Pb(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>), при этом увеличение избытка брома не приводит к образованию PbBr<sub>2</sub>.

Цель настоящей работы – изучение кинетической зависимости получения бромида свинца

ца (II) из дибромидом диметилсвинца.

Раствор  $Pb(CH_3)_4$  в  $CCl_4$  помещали в круглодонную колбу. Далее проводили бромирование тетраметилсвинца при соотношении  $Br_2:Pb(CH_3)_4$ , равном 3:1 при температуре  $20^\circ C$ , раствор перемешивали. В результате реакции в осадок выпадал  $Pb(CH_3)_2Br_2$ , при этом в жидкой фракции наблюдалось наличие непрореагировавшего брома. После проведения процесса бромирования, колбу помещали в криостат, температура теплоносителя в котором варьировалась в интервале от  $25^\circ C$  до  $75^\circ C$  в каждом отдельном эксперименте, раствор перемешивался с помощью верхнеприводной мешалки. Через определенный интервал времени проводили отбор пробы твердого осадка для его качественного и количественного определения дитизиновым методом. Объем реагентов в колбе подбирали таким образом, чтобы время, необходимое для изменения температуры реакционной смеси до температуры, придаваемой криостатом, было незначительным в сравнении с временем проведения эксперимента.

В результате было обнаружено, что по истечении 2 часов дибромид диметилсвинца в системе не определялся.

Из полученной температурной зависимости, был вычислен предэкспоненциальный мно-

житель:  $\ln k_0 = -3,61$ , а  $k_0 = 0,03 \text{ с}^{-1}$ . По тангенсу угла наклона прямой было рассчитано значение кажущейся энергии активации реакции, которая составила  $E_a = 3,4 \text{ кДж/моль}$ . Зависимость степени превращения от времени для данного процесса описывается уравнением:

$$1 - (1 - \alpha)^{1/3} = 0,03 \tau e^{(-3400/RT)} \quad (1)$$

Исходя из величины значения энергии активации реакции деалкилирования  $Pb(CH_3)_2Br_2$ , можно сделать вывод, что процесс лимитируется диффузионными процессами и протекает во внутридиффузионной области. Интенсификация процесса будет наблюдаться в случае уменьшения размера частиц  $Pb(CH_3)_2Br_2$ .

Таким образом, в настоящей работе были проведены кинетические исследования процесса деалкилирования дибромидом диметилсвинца при разных температурах с целью получения бромида свинца (II) в качестве единственного продукта реакции бромирования тетраметилсвинца. На основании полученных данных была определена кажущаяся энергия активации реакции деалкилирования дибромидом диметилсвинца ( $E_a = 3,4 \text{ кДж/моль}$ ), выведено уравнение зависимости степени превращения от времени для данного процесса, сделан вывод о способе его интенсификации.

### Список литературы

1. Khorasanov G.L. *Application of stable lead isotope Pb-208 in nuclear power engineering and it's acquisition techniques.*— NY: Nova publishers, 2013.— P.1–18.
2. Акимов Д.В., Андриенко О.С., Егоров Н.Б., Жерин И.И., Индык Д.В., Казарян М.А., Обмуч К.В. // *Альтернативная энергетика и экология*, 2013.— №4–1.— С.36–40.
3. Андриенко О.С., Афанасьев В.Г., Егоров Н.Б., Жерин И.И., Индык Д.В., Казарян М.А., Полещук О.Х., Соковиков В.Г. // *Перспективные материалы*, 2010.— №6.— С.234–234.
4. Андриенко О.С., Афанасьев В.Г., Егоров Н.Б., Жерин И.И., Индык Д.В., Казарян М.А., Полещук О.Х., Соковиков В.Г. *Способ получения металлического свинца // Патент РФ № 2415185*, 2010.

## ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ ТЕМПЕРАТУРЫ И СОСТАВА РАСПЛАВА $KF-KCl-K_2TiF_6$ НА ЕГО ПЛОТНОСТЬ

Е.В. Кинякин

Научный руководитель – к.т.н., доцент Ф.А. Ворошилов

Национальный исследовательский Томский политехнический университет  
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, kinyakine@bk.ru

Плотность – важное свойство расплавленных солей, оказывающее существенное влияние на технологические процессы. В связи с проведением исследований по получению

металлического титана из расплава  $KF-KCl-K_2TiF_6$  ( $\omega_{KF} = 21,86\%$ ;  $\omega_{KCl} = 34,14$ ;  $\omega_{K_2TiF_6} = 44,0\%$ ) возникла необходимость в определении плотности данной смеси при различных температурах.

Для измерения плотности расплавов использовали метод гидростатического взвешивания, описанный в литературе [1].

Сконструированная нами опытная измерительная установка состоит из электронных аналитических весов, печи с ячейкой из нержавеющей стали, и устройства, перемещающего печь вверх и вниз по двум направляющим. Внутри ячейки устанавливается стеклоуглеродный тигель объемом 50 мл с исследуемым расплавом. Для предотвращения окисления расплава в печи создается инертная атмосфера. В качестве мерного тела использовался никелевый цилиндр массой 15 г, подвешиваемый на тонкой вольфрамовой проволоке. Величину плотности расплава рассчитывали по формуле:

$$\rho = \Delta m / V \quad (1)$$

Калибровку ячейки проводили на чистом расплаве KCl. Полученные результаты хорошо согласуются с литературными данными [2], полученное отклонение составляет менее 3%.

Измерения проводили в следующей последовательности. Опытный образец смеси помещали в стеклоуглеродный тигель и устанавливали его во внутреннюю полость печи. Ячейку заполняли аргоном и поддерживали инертную атмосферу в ней до конца эксперимента. Далее плавили исследуемый состав, нагревая печь до требуемой температуры. После расплавления смеси следовала выдержка для установления

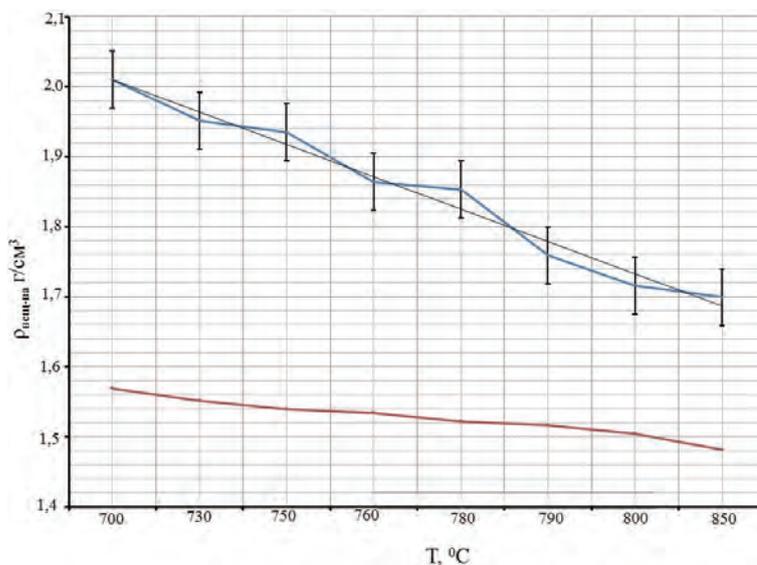


Рис. 1. График зависимости плотности расплава KF–KCl–K<sub>2</sub>TiF<sub>6</sub> от температуры; — KF–KCl–K<sub>2</sub>TiF<sub>6</sub>; — KCl

равновесия. При этой температуре никелевый цилиндр погружали в расплав и регистрировали изменение массы образца. Измерения проводили 5 раз при одной и той же температуре, чтобы учесть ошибку взвешивания. Затем изменяли температуру и повторяли опыт.

Измерение плотности расплава KF–KCl–K<sub>2</sub>TiF<sub>6</sub> проводили в интервале температур 700–850 °C. Результаты измерений представлены на рисунке 1.

При нагревании исследуемой смеси плотность монотонно уменьшается, что свидетельствует о подчинении закону идеальных смесей. Изменение плотности описывается уравнением:

$$\rho = 2,0568 - 4,63 \cdot 10^{-2} \cdot T \pm 2\% \quad (2)$$

где,  $\rho$  – плотность г/см<sup>3</sup>; T – температура, °C.

### Список литературы

1. Smirnov M.V., Stepanov V.P. Density and surface tension of alkali halides and their binary mixtures. *Electrochim. Acta.*, 1982.– Vol.27.– №11.– P.1551–1563.
2. Морачевский А.Г. *Справочник по расплавленным солям.*– Л.: Химия, 1971.– С.24.
3. Исаков А.В. *Дисс. Электролитическое получение кремния из га-логенидных и оксидно-галогенидных расплавов* канд. хим. наук.– Екатеринбург: Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, 2013.– С.25–30.

## ОКИСЛИТЕЛЬНАЯ ОБРАБОТКА ОЯТ

И.А. Курский, И.А. Меркулов, В.В. Бондин, И.Н. Сеелев, А.В. Васильев

*Горно-химический комбинат*

662970, Россия, г. Железногорск, ул. Ленина 53, [atomlink@mcc.krasnoyarsk.su](mailto:atomlink@mcc.krasnoyarsk.su)

В качестве одного из перспективных методов подготовки облученного ядерного топлива (ОЯТ) перед гидрометаллургической переработкой вызывающего значительный интерес является метод волоксации – предварительного (перед растворением) окисления топлива при повышенной температуре. Процесс сопровождается выводом в газовую фазу основной массы летучих продуктов деления (ЛПД): благородных газов, соединений йода, трития и др. Это обстоятельство позволяет сконцентрировать ЛПД (главным образом, трития) в сравнительно небольшом объеме газовой фазы. Способ заключается в температурной окислительной обработке ОЯТ из диоксида урана, включающий разделку тепловыделяющих элементов на фрагменты, окислительную обработку фрагментов газозооной смесью – смесью воздуха и диоксида углерода при температуре 400–650 °С [1]. Цель волоксации – это выделение и локализация трития, являющегося бета-активным излучающим нуклидом, так как в настоящее время самым распространенным методом переработки ОЯТ является водно-экстракционная технология, то если целенаправленно не выделять тритий на начальной стадии переработки ОЯТ перед его растворением, тритий распределяется практически по всем водным технологическим продуктам схемы. Это в значительной степени усложняет переработку жидких радиоактивных отходов (ЖРО) и приводит к увеличению их объемов.

Реакция  $3\text{UO}_2 + \text{O}_2 \rightarrow \text{U}_3\text{O}_8$  приводит к превращению компактного  $\text{UO}_2$  в мелкодисперсный порошок  $\text{U}_3\text{O}_8$  и сопровождается изменением кубической кристаллической решетки  $\text{UO}_2$  вначале в гранецентрированную тетрагональную решетку  $\text{U}_3\text{O}_7$ , а затем в орторомбическую  $\text{U}_3\text{O}_8$  [1]. Двойная перекристаллизация топлива существенно увеличивает подвижность продуктов деления, в том числе газообразных. Повышению скорости удаления газообразных продуктов деления способствует измельчение оксидов урана в процессе окисления в порошок закиси-окиси урана с размерами частиц до нескольких микрометров.

В сущности, при обработке  $\text{UO}_2$  кислородом тритий удаляется в газовую фазу в виде молекул

тритиевой воды  $\text{T}_2\text{O}$ , НТО. Наличие влаги в газовой фазе способствует также увеличению скорости и полноты удаления молекул НТО с поверхности частиц твердой фазы в газовую фазу в результате изотопного обмена. Установлено, что к наиболее значимым факторам, влияющим на удаление газообразных продуктов деления, относятся: степень выгорания топлива, температура и продолжительность окислительной обработки.

Целью данной работы являлась проверка вариантов волоксации ОЯТ, выполненных при различных условиях.

В качестве исходного материала использовались необлученные таблетки ВВЭР-1000.

На первом этапе исследований провели опыты по волоксации двух необлученных таблеток  $\text{UO}_2$  без оболочки при температуре  $450 \pm 30$  °С в течение 2,5 ч. смесью газов, содержащей (об. %):  $\text{N}_2$  – (48–77);  $\text{O}_2$  – (12–19,2);  $\text{CO}_2$  – (0–30);  $\text{H}_2\text{O}$  – (4–10), без встряхивания.

Показано, что при 20–30 – кратном обмене газовой фазы реактора в час полнота перевода таблеток  $\text{UO}_2$  в порошок  $\text{U}_3\text{O}_8$  составляет более 99%. Образовавшийся порошок закиси-окиси имел насыпную плотность 2–2,5 г/см<sup>3</sup>. Опыт, проведенный в тех же условиях с двумя необлученными таблетками, помещенными в циркониевую оболочку, показали, что выход  $\text{U}_3\text{O}_8$  составил 40–60%.

На втором этапе провели опыты по испытанию различных способов волоксации на необлученных фрагментах в условиях механического воздействия на реакционную камеру с частотой 1 встряхивание в секунду.

Результаты опытов показывают, что две необлученные таблетки, помещенные в циркониевую оболочку, в течение двух с половиной часов при температуре  $450 \pm 30$  °С в газовой среде (об. %):  $\text{N}_2$  – (69–75);  $\text{O}_2$  – (17–19);  $\text{CO}_2$  – (0–10);  $\text{H}_2\text{O}$  – (4–6) при встряхивании с частотой 1 раз в секунду и объемной скорости обмена газовой фазы 30 объемов в час, переходят в порошок  $\text{U}_3\text{O}_8$  на 98,9–99,3%. При исключении из исходной газовой смеси азота и кислорода, перехода таблеток  $\text{UO}_2$  в порошок  $\text{U}_3\text{O}_8$  практически не происходит.

## Список литературы

1. Б.В. Громов, В.И. Савельев, В.Б. Шевченко  
Химическая технология облученного ядерного топлива.– М., Энергоатомиздат, 1983.

## ОЦЕНКА ВЛИЯНИЯ ЗАМЯТИЯ ОБОЛОЧЕК ТВЭЛ ПРИ ВОЛОКСИДАЦИИ

И.А. Курский, И.А. Меркулов, В.В. Бондин, И.Н. Сеелев, А.В. Васильев  
Научный руководитель – д.х.н., профессор И.И. Жерин

Горно-химический комбинат

662970, Россия, г. Железногорск, ул. Ленина 53, [atomlink@mcc.krasnoyarsk.su](mailto:atomlink@mcc.krasnoyarsk.su)

В основе технологического процесса волоксидации ОЯТ заложена способность диоксида урана окисляться при температурах выше 230 °С, но заметно протекает процесс только при температурах выше 300 °С. Окисление сопровождается изменением кубической кристаллической решетки  $UO_2$  вначале в гранецентрированную тетрагональную решетку  $U_3O_7$ , а затем в орторомбическую  $U_3O_8$ .

Так как тип кристаллической решетки у оксидов урана различный, то происходит разрушение топливных таблеток до мелкодисперсного состояния 1–10 мкм, что создает благоприятные условия для выхода летучих и газообразных продуктов деления (триций, йод, частично рутений, инертные газы) [1].

Целью испытаний являлось проведение экспериментов по волоксидации свежего (необлученного) топлива. В ходе испытаний выполнена оценка влияния замытия оболочек твэлов, образующегося в процессе их фрагментации, на степень волоксидации и полноту выгрузки порошка волоксирированного топлива.

В качестве аппарата, для изучения данных процессов использовалась установка волоксидации. В состав установки входят следующие основные узлы: реторта с приводом вращения, нагревательная камера, загрузочное устройство, разгрузочное устройство, рама с устройством подъема, фильтр, приемные контейнеры, вибратор.

Продукты вскрытия из контейнера подаются в узел загрузки, далее в реторту. Сюда же в реторту противотоком подается газ-реагент (воздух) с заданным расходом.

При вращении реторты, установленной под

углом, продукт постепенно перемещается в сторону узла разделения оболочек. Проходя через нагревательную камеру, продукт нагревается и вступает в реакцию с кислородом воздуха, происходит окисление порошка ОЯТ. Далее он поступает в «узел отделения оболочек» где происходит отделение порошка от конструкционного материала, затем фракции ссыпаются по контейнерам.

Все эксперименты по волоксидации начинали с измерения массы загружаемого балласта и массы партии фрагментов твэл с занесением значений в технологическую карту. Затем балласт вместе с фрагментами загружали в рабочий объем реторты.

Проведены испытания установки волоксидации на необлученном топливе

Испытания проведены с использованием фрагментов твэлов:

- длиной 30 мм со следующим замытием торцов фрагментов:
  - менее 30% с каждой стороны (1 загрузка);
  - около 50% с каждой стороны (2 загрузка);
  - полное замытие с одной стороны (3 загрузка);
  - около 50% с каждой стороны (4 загрузка)
- фрагментов длиной 40 мм с замытием торцов фрагментов около 50% с каждой стороны (5 загрузка).

Отмечено, что при резке твэлов пневмощипцами происходит разрушение таблеток в местах реза и они высыплются из фрагмента.

Степень отделения топлива от оболочек для фрагментов, попавших в реакционную камеру, составляет 100% независимо от длины и степени замытия фрагментов.

## Список литературы

1. Б.В. Громов, В.И. Савельев, В.Б. Шевченко. *Химическая технология облученного ядерного топлива.* – М., Энергоатомиздат, 1983.

## ИЗУЧЕНИЕ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ ФТОРИДА ЦИРКОНИЯ В РАСТВОРЕ ФТОРИДА АММОНИЯ

Е.И. Курченко

Научный руководитель – к.т.н., ассистент А.Д. Киселев

*Национальный исследовательский Томский политехнический университет  
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, evgenii@tpu.ru*

Диоксид циркония является основным соединением циркония, имеющим спрос на мировом рынке. В промышленности диоксид циркония используется в атомной энергетике для производства тепловыделяющих элементов. Из него делают огнеупоры на основе циркония, керамику, эмалей, стёкол. Применяется в стоматологии для изготовления зубных коронок. Применяется в качестве сверхтвёрдого материала. При нагревании диоксид циркония проводит ток, что иногда используется для получения нагревательных элементов, устойчивых на воздухе при очень высокой температуре [1].

Россия занимает 13-е место в мире по производству диоксида циркония, и в данный момент диоксид циркония из минерального сырья в России производит только ОАО «Чепецкий механический завод» (ОАО «ЧМЗ», г. Глазов, Россия).. В производстве диоксида циркония используются полупродукты высокой степени очистки от гафния и других примесных элементов, что определяет его высокую стоимость [2].

Соединение фторидов циркония  $ZrF_4$  является продуктом разложения гептафторцирконата аммония  $(NH_4)_3ZrF_7$ , при температуре от 380 °С до 410 °С, во фторидных технологиях получения диоксида циркония [3].

Представляет интерес для исследования способ комплексообразования фторида циркония в насыщенном растворе фторида аммония.

Для определения оптимальных условий процесса комплексообразования в водном растворе проведена серия экспериментов по определению зависимости степени фторирования от времени и температуры проведения процесса.

В экспериментах использовался продукт следующего состава:  $(NH_4)_3ZrF_7$  – 96,05%,  $(NH_4)_2SiF_6$  – 0,53%,  $(NH_4)_2TiF_6$  – 0,3%,  $AlF_3$  – 1,78%,  $FeF_3$  – 1,54%.

Навеска продукта фторировалась в насыщенном растворе фторида аммония, взятого согласно стехиометрически необходимому для получения фтораммонийного комплекса циркония:



Полученный продукт фильтровался, маточник – раствор фторида аммония, твердый остаток – растворимый фтораммонийный комплекс циркония – растворялся в избытке воды для отделения растворимого соединения от непроцеживавшего фторида циркония. По нерастворимому остатку определялась степень фторирования.

Процесс перехода  $ZrF_4$  в раствор протекает на 70% в течение 5 минут уже при комнатной температуре (20 °С), что свидетельствует о высокой скорости химической реакции образования фтораммонийных комплексов циркония.

С увеличением температуры степень фторирования возрастает линейно.

Комплексообразование с наилучшей степенью перехода циркония в раствор достигалась при 80 °С в течение 30 минут. При 60 °С степенью перехода циркония в раствор 98% достигается при фторировании от 40 до 50 минут.

Полученные результаты позволяют рекомендовать технологические условия для проведения процесса комплексообразования фторида циркония: температура проведения процесса от 60 °С до 80 °С, время проведения процесса не менее 30 минут.

## Список литературы

1. Меерсон Григорий Абрамович. *Металлургия редких металлов: учебное пособие* / Г.А. Меерсон, А.Н. Зеликман. – Москва: Металлургиздат, 1955. – 608с.: ил. – Библиогр.: с.598–608.
2. *О состоянии и использовании минерально – сырьевых ресурсов Российской Федерации в 2014 году.* – Москва 2014. – 387с.
3. Раков Э.Г., Туманов Ю.Ю., Бутылкин Ю.П., Цветков А.А., Велешко Н.А., Поройков Е.П. *Основные свойства неорганических фторидов.* – М.: Атомиздат, 1976. – 400с.
4. Чекмарев Александр Михайлович. *Химия и технология циркония и гафния: учебное пособие* / А.М. Чекмарев; Московский химико-технологический институт им. Д.И. Менделеева. – Москва: Б. и., 1985. – 60с.

## ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ РЕАКЦИИ ГИДРОЛИЗА ГИДРИДА ЛИТИЯ С ЦЕЛЬЮ ЕЕ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ДЛЯ ГЕНЕРАЦИИ ВОДОРОДА В ТОПЛИВНЫХ ЭЛЕМЕНТАХ

Я.В. Кучукова<sup>1</sup>Научные руководители – к.б.н., доцент А.С. Сачкова<sup>1</sup>; ведущий инженер С.Ю. Соломенцев<sup>2</sup><sup>1</sup>Национальный исследовательский Томский политехнический университет  
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30<sup>2</sup>Новосибирский завод химконцентратов  
630110, Россия, г. Новосибирск, ул. Б. Хмельницкого 94, kuchukova\_yana@mail.ru

Водород – энергоемкий и экологически чистый энергоноситель, поэтому работы в области водородной энергетики относятся к приоритетным направлениям развития науки и техники [1]. Использование водорода требует решения ряда задач, связанных с производством, эффективной системой хранения и транспортировкой [2]. Генерирование водорода в топливных элементах непосредственно на месте использования позволяет исключить эти проблемы. Для создания генераторов водорода наиболее подходящими материалами являются бинарные и комплексные гидриды металлов [3]. Особое место занимает гидрид лития благодаря высокому процентному содержанию водорода [4].

Цель работы – исследование кинетики гидролиза гидрида лития в различных растворах (вода, морская вода, водно-спиртовой раствор) для выявления возможных вариантов регулирования водородопродуктивности топливных картриджей.

Гидрид лития был произведен на Новосибирском заводе химконцентратов (ПАО «НЗХК»). 40% водно-спиртовой раствор готовили из этилового спирта ГОСТ 5962-2013. В экспериментах с морской водой использовали свежеприготовленный раствор с составом близким к морской воде. Воду во всех экспериментах использовали неионизированную.

Объем выделившегося водорода регистри-

ровали прибором «Кальциметр» КОУК (ТУ 25-11-1106-75) (Химлаборприбор, Россия, г. Клин). В ходе экспериментов определяли степень превращения вещества LiH при протекании гидролиза по выделившемуся объему водорода. Для выявления кинетических особенностей взаимодействия экспериментальные данные были построены в линеаризующих координатах уравнений: сокращающейся сферы, Яндера и Гистлинга.

На основе экспериментальных данных показано, что во всех трех средах реакции протекают в кинетической области реагирования – лимитирующей стадией является химическая реакция.

Наилучшей средой для процесса гидролиза является вода. На ряду с которой эквивалентное количество выделившегося водорода дает использование водно-спиртового раствора. Но в присутствии последнего скорость генерации водорода снижается ~17%. Преимуществом использования водно-спиртового раствора является эксплуатация топливных элементов на основе спирта при пониженных температурах (до –25 °С). Это связано с температурой замерзания водно-спиртового раствора, которая равна –28 °С. Однако это значительно усложняет и увеличивает стоимость использования таких топливных картриджей.

Морская вода дает на ~12% более низкую скорость выделения водорода по сравнению с

дистиллированной водой, поэтому при необходимости для эксплуатации топливного картриджа возможно использование морской воды для проведения процесса.

Полученные результаты говорят о возможности разработки прототипов компактных водо-

родных картриджей на основе гидрида лития. При правильном конструкторском решении можно регулировать скорость выделения водорода, и соответственно получать необходимое количество энергии при эксплуатации топливных элементов в различных условиях.

### Список литературы

1. Назаров Р.С., Куц С.Д., Кравченко О.В., Фокина Э.Э., Тарасов Б.П. Водород-генерирующие материалы для источников водорода гидролизного типа // *Альтернативная энергетика и экология. Научно-технический центр ТАТА, Саров, 2010.* – Т.6. – С.26–32.
2. Guarnieri M., Alotto P., Moro F. Modeling the performance of hydrogen-oxygen unitized regenerative proton exchange membrane fuel cells for energy storage. // *Journal of Power Sources. 2015.* – №30. – P.23–32.
3. Kim J., Kim T. Compact PEM fuel cell system combined with all-in-one hydrogen generator using chemical hydride as a hydrogen source // *Applied Energy, 2015.* – №15. – P.945–953.
4. Симагина В.В., Нецкина О.В., Комова О.В. Гидридные материалы – компактная форма хранения водорода для портативных топливных элементов // *Альтернативная энергетика и экология (ISJASS), 2007.* – №10. – С.54–64.

## ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ РУТИЛИЗИРУЮЩИХ ДОБАВОК ВВОДИМЫХ В ГИДРАТИРОВАННЫЙ ДИОКСИД ТИТАНА ПРИ ТЕРМООБРАБОТКЕ

А.Л. Лаштур

Научный руководитель – к.т.н., доцент А.С. Кантаев

*Национальный исследовательский Томский политехнический университет  
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, all1@tpu.ru*

Диоксид титана рутильной формы получить достаточно просто, нужно лишь подобрать рутилизирующую добавку, которая обеспечит более легкую перекристаллизацию анатаза в рутил при более низкой температуре. Гидротированный диоксид титана (ГДТ) имеет сложный состав молекул и может содержать переменное количество связанных с титаном гидроксильных групп. При термообработке ГДТ протекают процессы дегидратации и полиморфного превращения анатаза в рутил. При этом температурные интервалы, в которых реализуется указанные процессы, в значительной степени зависят от условий получения ГДТ, размера его кристаллов, наличия примесей и других параметров.

При выполнении работы были проведены кинетические исследования термообработки ГДТ с добавлением и без добавления рутилизирующей добавки при различных температурах. Навески для анализа массой 11 г растворяли в соляной кислоте и добавляли металлический цинк (Zn), в качестве рутилизирующей добавки. Температура сушки варьировалась от 100 до

230 °С, время термообработки от 1 до 3 ч.

При термообработке ГДТ без и с добавлением рутилизирующей добавки были получены данные для построения кинетических кривых.

В температурном интервале 150–230 °С (рис. 1А) энергия активации процесса составляет величину 2356,3 Дж/моль.

Зависимость степени удаления влаги из осадка от времени и температуры для данного процесса выглядит следующим образом:

$$\alpha = 1 - \left( 1 - 2,4 \cdot \exp\left(-\frac{2356,3}{R \cdot T}\right) \cdot t \right)^3$$

Процесс протекает в внутри диффузионной области реагирования, что обусловлено плотной структурой гидратированного диоксида титана и сложностью выделения паров воды через слой ГДТ. Интенсифицировать процесс можно путем механического перемешивания.

При сушке ГДТ в интервале 150–230 °С (рис. 1В) энергия активации процесса равна 1107,8 Дж/моль.

В данном интервале степень удаления влаги

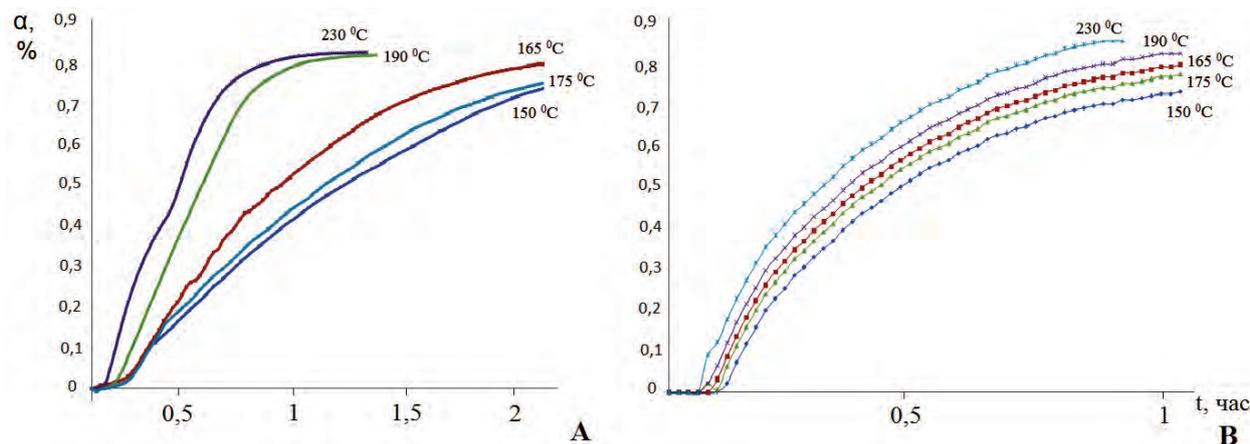


Рис. 1. Зависимость степени испарения воды из ГДТ от времени при различной температуре: А – без добавления рутилизирующей добавки; В – с добавлением рутилизирующей добавки

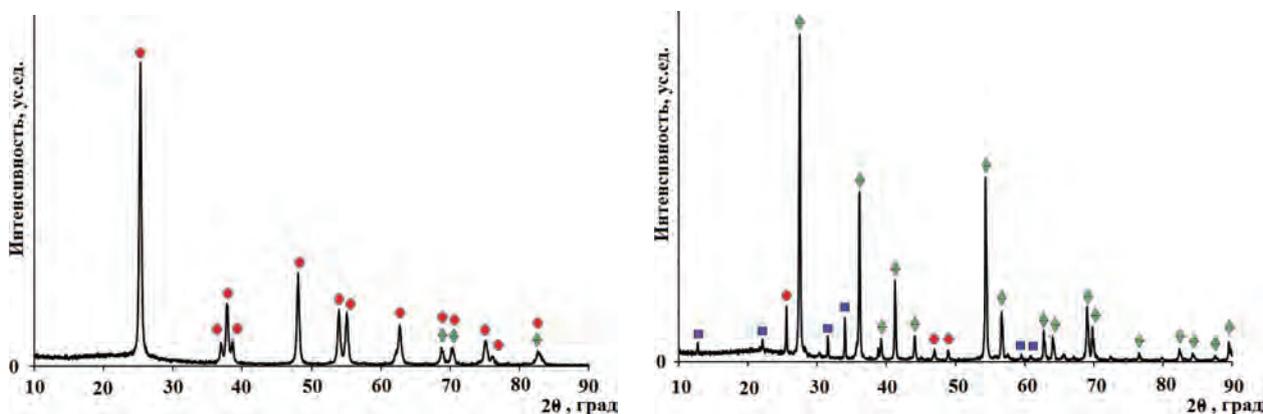


Рис. 2. Рентгенограммы образцов без (I) и с (II) добавлением рутилизирующей добавки:  $\blacklozenge$  –  $\text{TiO}_2$  (рутил),  $\bullet$  –  $\text{TiO}_2$  (анатаз),  $\blacksquare$  –  $\text{Zn}_2\text{SiO}_4$  (виллемит)

можно определить по формуле:

$$\alpha = 1 - \left( 1 - 2,4 \cdot \exp\left(-\frac{1107,8}{R \cdot T}\right) \cdot t \right)^3$$

Процесс протекает в внутри диффузионной области реагирования и лимитируется диффузией продуктов реакции в порах. Способ интенсификации процесса – организация перемешивания.

Образцы, полученные после термообработ-

ки, исследовали с помощью рентгенофазового анализа (РФА) на рентгеновском дифрактометре XRD-7000S. Результаты исследованных образцов показали, что в результате термообработки происходит перекристаллизация анатазной формы в рутильную.

Введение рутилизирующей добавки в ГДТ снижает температуру термообработки и способствует образованию рутильных центров кристаллизации.

## ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ХЛОРИДА АММОНИЯ НА PH РАСТВОРОВ ХЛОРИДОВ ЛАНТАНА И ЦЕРИЯ

Т.И. Лемешенко

Научный руководитель – к.х.н., доцент Н.Б. Егоров

Национальный исследовательский Томский политехнический университет  
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, til1@tpu.ru.

Редкоземельные элементы (РЗЭ), а также скандий и иттрий используют в самых разных областях современной техники – в радиоэлек-

тронике, приборостроении, атомной технике, машиностроении, химической промышленности, в металлургии и т.д. Поэтому в мире имеет-

ся устойчивый рост производства и потребления РЗЭ. С целью их удешевления осуществляется развитие традиционных и поиск новых технологических схем переработки сырья, содержащего РЗЭ.

Хлорид аммония ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ ) при нормальных условиях является не токсичным соединением, его удобно использовать в качестве носителя аммиака и хлорид-иона [1–5]. При пропускании паров, образовавшихся в результате разложения  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , над расплавом соединений металлов, протекает реакция хлорирования. В работе [1]  $\text{NH}_4\text{Cl}$  использовали для хлорирования оксидов церия и лантана методом твердофазного спекания. Хлорирование соединений РЗЭ осуществляли в интервале температур от 200 до 350 °С в избытке  $\text{NH}_4\text{Cl}$  от 3 до 12 моль. Хлорирование оксидов церия и лантана протекает по следующим реакциям:



После получения хлоридов РЗЭ их отделяют от непрореагировавших оксидов растворением в воде, в которой растворяются как хлориды РЗЭ, так и  $\text{NH}_4\text{Cl}$ . В результате получают водные растворы, содержащие хлориды РЗЭ и  $\text{NH}_4\text{Cl}$ . Физико-химические исследования растворов хлоридов РЗЭ в присутствии  $\text{NH}_4\text{Cl}$  в литературе не описаны. В то же время исследование поведения при совместном присутствии хлоридов РЗЭ и аммония в водных растворах представляет интерес для выяснения возможности образования комплексных соединений при технологической переработке редкоземельного сырья.

Таким образом, целью данной работы было изучение рН растворов хлорида лантана и церия в присутствии хлорида аммония при различных концентрациях.

Значение рН растворов хлоридов определяли с помощью рН-метра «inoLab 740» с использованием комбинированного рН-электрода «Sentix 81».

В ходе данного исследования, были проведены опыты, в каждом из которых получали ряд смесей с постоянной концентрацией хлорида лантана или церия и с различной концентрацией

$\text{NH}_4\text{Cl}$ .

В первом опыте брали 0,25 г хлорида La или Ce, затем добавляли  $\text{NH}_4\text{Cl}$  от 0,1 г до 15 г. Полученную смесь хлоридов аммония и лантана (церия) растворяли в 50 мл воды и проводили измерение рН.

В последующих опытах концентрацию хлорида La или Ce повышали от 0,5 до 2,5 г, далее добавляли хлорид аммония в том же диапазоне концентраций, перемешивали и измеряли рН растворов хлоридов.

Исследования показали, что с увеличением концентрации хлорида аммония значения рН растворов хлоридов снижается. Уменьшение в зависимости от содержания хлорида аммония, а также содержания лантана (церия) составляет от 0,62 до 1,09 единиц. Это можно объяснить, учитывая, что при растворении  $\text{NH}_4\text{Cl}$  образуется катион гидроксония  $\text{H}_3\text{O}^+$ , который является носителем кислотности, а также образуется слабое основание – гидрат аммиака  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Реакции образования ионов выглядят следующим образом:



Согласно уравнениям 3 и 4 увеличение концентрации  $\text{NH}_4\text{Cl}$  должно приводить к накоплению ионов гидроксония и снижению значений рН раствора, что наблюдается экспериментально.

Также проводились опыты по измерению рН растворов хлоридов La и Ce при их различной концентрации без участия хлорида аммония. Уменьшение в зависимости от содержания лантана или церия составляет 0,521 и 0,664 единиц. Методика проведения таких опытов не отличалась от предыдущих. Диапазон концентраций хлоридов лантана и церия в воде составлял от 0,25 до 15 г в 50 мл.

Было установлено, что с увеличением концентрации хлоридов La и Ce в объеме наблюдается малое снижение значений рН растворов хлоридов La и Ce. Введение хлорида аммония помогает значительно снизить значение рН растворов хлоридов La и Ce.

### Список литературы

1. Wen-zhong S., Xin Z., Yong-he Z., Jing-yan W., Guo-cai Z. // *Chinese Journal of Process Engineering*, 2005.– №5.– С.23–28.
2. Большаков К.А. *Технология редких и рассеянных элементов.*– М.: Высшая школа, 1969.– Т.2.– 640с.

3. Na Ègele A., Gibson K., Glaser J., Meyer H.-J. // *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 1999.– Vol.625.– С.1940–1943.
4. Zhang Z., Lu X., Yang S., Pan F. // *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2012.– Vol.51.– 9713–9718.
5. Петрутов А.А., Ксандров Н.В., Гагарина Т.Б., Чубенко М.Н., Ким П.П. // *Труды Нижегородского государственного технического университета им. Р.Е. Алексеева*, 1999.– №2.– С.228–236.

## ФТОРОАММОНИЙНАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ МЕТАЛЛИЧЕСКОГО БЕРИЛЛИЯ И ЕГО СОЕДИНЕНИЙ

М.С. Лесникова, И.В. Петлин

Научный руководитель – к.т.н., ассистент И.В. Петлин

Национальный исследовательский Томский политехнический университет  
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, ritalesni@mail.ru

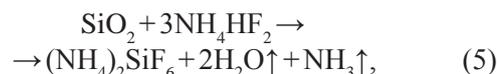
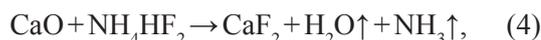
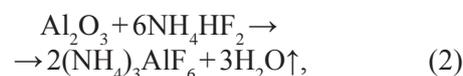
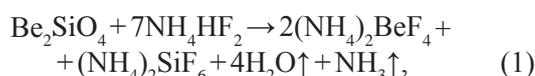
Основными природными бериллийсодержащими минералами являются берилл (и его разновидности – изумруд, аквамарин, гелиодор и т.д.) ( $\text{Be}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_3)_6$ ), фенакит ( $\text{Be}_2\text{SiO}_4$ ), берtrandит  $\text{Be}_4[\text{Si}_2\text{O}_7](\text{OH})_2$  и гельвин  $(\text{Mn, Fe, Zn})_4[\text{BeSiO}_4]_3\text{S}$  [1].

На территории Российской Федерации расположено уникальное Ермаковское месторождение, отличающееся высоким содержанием бериллия (более 1%) и большим количеством бериллиевых минералов. Это единственное в России месторождение бериллия, пригодное для рентабельного освоения, характеризующееся благоприятными горнотехническими, гидрогеологическими условиями, легкостью обогащения руд и переработки концентратов, а также нахождением месторождения в легкодоступном Кижингинском районе Республики Бурятия [2].

Предложен фтораммонийный способ переработки флюорит-фенакит-берtrandитовых руд Ермаковского месторождения с помощью гидрофторида аммония. Фенакит-берtrandитовый концентрат, содержащий до 4 % мас. бериллия получают методами флотационного обогащения. Основа руды – флюорит, не реагирует с гидрофторидом аммония, поэтому отпадает необходимость в идеальном флотационном разделении фенакит-берtrandитового и флюоритового концентратов. После реагирования фтораммонийные соединения бериллия переходят в раствор при водном выщелачивании, а флюорит остаётся в осадке. Основными стадиями технологии переработки бериллийсодержащего сырья по фтораммонийной схеме являются:

1. Сплавление концентрата с гидрофторидом аммония ( $\text{NH}_4\text{HF}_2$ ). Взаимодействие основных компонентов концентрата с гидрофторидом аммония протекает по следующим уравнениям

реакций [3]:



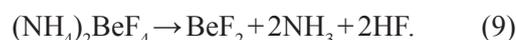
2. Водное выщелачивание спека. При обработке фторированного продукта водой, в раствор переходят соединения бериллия, кремния, железа, частично алюминия, в твердой фазе остаются фториды кальция и алюминия.

3. Осадительная очистка раствора тетрафторобериллата аммония от примесей. Бериллий остается в растворе в виде  $\text{BeF}_4^{2-}$  – иона, а примеси (основной примесью является кремний) выпадают в осадок в результате гидролиза по следующим реакциям:



4. Упарка раствора для получения кристаллического  $(\text{NH}_4)_2\text{BeF}_4$ .

5. Термическое разложение тетрафторобериллата аммония до фторида бериллия ( $\text{BeF}_2$ ) по следующему уравнению реакции:



6. Магнийтермическое восстановление

фторида бериллия до металлического бериллия по уравнению реакции:



Предлагаемая фтораммонийная технология имеет множество преимуществ по сравнению с

традиционной серноокислотной схемой: отпадает необходимость в закупке дорогостоящей серной кислоты, уменьшается объем водооборота, существенно сокращается количество стадий технологического передела.

### Список литературы

1. Дарвин Дж., Баддери Дж. Бериллий / Пер. с англ. – Москва: ИЛ, 1962. – 237 с.
2. Бериллий // Химическая энциклопедия: в 5 т / Кнунянц И.Л. (гл. ред.). – М.: Советская энциклопедия, 1988. – Т.1: Абл–Дар. – С.280.– 623с.
3. Андреев А.А., Дьяченко А.Н., Крайденко Р.И. Фторирование бериллиевых концентратов фторидами аммония // Журнал прикладной химии, 2008. – Т.81. – №2. – С.190–194.

## ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ХЛОРИДА АММОНИЯ С ГИДРОКСИДАМИ РЗЭ ЦЕРИЕВОЙ ГРУППЫ

С.В. Литовкин, Н.А. Журавлев  
Научный руководитель – к.х.н., доцент Н.Б. Егоров

Национальный исследовательский Томский политехнический университет  
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, sergeylab@tpu.ru

В литературе имеется большое количество публикаций по использованию хлорида аммония ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ ) в качестве хлорирующего агента в различных отраслях промышленности. В технологии получения кремния высокой чистоты, производства магнезия и д.р. При нормальных условиях хлорид аммония является не токсичным и безопасным соединением, которое содержит хлорид-ион и аммиак. Уникальные свойства этого соединения заключаются в низкой температуре разложения ( $338^\circ\text{C}$ ) и возможности использовать его как в твердом состоянии, так и в качестве растворов [1–5].

Имеются сведения о использовании  $\text{NH}_4\text{Cl}$  в качестве хлорирующего агента для оксида лантана. Приводятся данные термогравиметрического анализа, которые показывают, что реакция протекает в интервале от  $230$  до  $260^\circ\text{C}$  [1].

В литературных источниках отсутствует информация о реакции взаимодействия  $\text{NH}_4\text{Cl}$  с гидроксидами РЗЭ. Исследование взаимодействия  $\text{NH}_4\text{Cl}$  с гидроксидами РЗЭ цериевой группы является целью данной работы.

Контроль за прохождением реакции между компонентами осуществляли методами дифференциального термического, рентгенофазового и химического анализов.

Дифференциальный термический анализ (ДТА) осуществляли на анализаторе SDT Q600 в диапазоне температур от  $20$  до  $300^\circ\text{C}$  в воздуш-

ной атмосфере. Скорость нагревания составляла  $10$  град/мин.

Рентгенофазовый анализ исходных смесей и твердых остатков, полученных после нагревания проводили при комнатной температуре на дифрактометре D8 DISCOVER ( $\text{CuK}\alpha$ -излучение,  $\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$ ).

Содержание РЗЭ определяли на атомно-эмиссионном спектрометре с индуктивно связанной плазмой iCAP 6300. Содержание ионов аммония устанавливали фотоколориметрическим методом с реактивом Несслера.

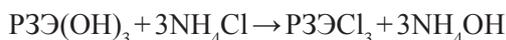
Как показали данные исследований ДТА, на термограммах нагревания смеси  $\text{NH}_4\text{Cl}$  и  $\text{Ln}(\text{OH})_3$  в ряду La-Sm вне зависимости от соотношения компонентов наряду с обратимым эффектом полиморфного превращения  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , максимум которого приходится на  $183$ – $185^\circ\text{C}$ . Наблюдается необратимый эндоэффект, максимум которого лежит в интервале  $220$ – $240^\circ\text{C}$  для различных лантанидов. Максимальной величиной этот эндоэффект характеризуется для образцов с мольным соотношением  $\text{NH}_4 : \text{Ln} = 5 : 1$ .

Непосредственно после эффекта с максимумом при  $220$ – $240^\circ\text{C}$  следует еще один эндоэффект с максимумом при  $280$ – $300^\circ\text{C}$ , относящийся к удалению  $\text{NH}_4\text{Cl}$ .

При исследовании образцов, подвергнутых ДТА и содержащих  $\text{NH}_4\text{Cl}$  больше мольного соотношения  $\text{NH}_4 : \text{Ln} = 5 : 1$  наряду с хлоридами

РЗЭ найден непрореагировавший  $\text{NH}_4\text{Cl}$ .

Таким образом, проведенные исследования показали, что процесс взаимодействия гидроксидов РЗЭ с  $\text{NH}_4\text{Cl}$  описываются уравнением



Полученные продукты представляют собой мелкодисперсные образцы, окраска которых обусловлена окраской соответствующего РЗЭ.

Определение степени хлорирования гидроксидов РЗЭ было изучено на лабораторной кинетической установке, содержащей нагревательный элемент, в который помещается тигель с

шихтой. Тигель устанавливается на платформе, стоящей на весах, позволяющих отслеживать изменение массы в процессе реакции.

Показано, что процесс характеризуется быстрым протеканием реакции в начальный период взаимодействия и медленным увеличением доли продукта реакции в последующие периоды, что обусловлено, видимо, диффузионным торможением реакции слоем образующейся фазы. Учитывая, что давление пара при сублимации  $\text{NH}_4\text{Cl}$  при  $250^\circ\text{C}$  составляет  $\sim 67$  Гпа, взаимодействие гидроксидов РЗЭ и  $\text{NH}_4\text{Cl}$  протекает в основном через газовую фазу.

### Список литературы

1. Wen-zhong S., Xin Z., Yong-he Z., Jing-yan W., Guo-cai Z. // *Chinese Journal of Process Engineering*, 2005.– №5.– С.23–28.
2. Большаков К.А. *Технология редких и рассеянных элементов*.– М.: Высшая школа, 1969.– Т.2.– 640с.
3. Na Ègele A., Gibson K., Glaser J., Meyer H.-J. // *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 1999.– Vol.625.– С.1940–1943.
4. Zhang Z., Lu X., Yang S., Pan F. // *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2012.– Vol.51.– 9713–9718.
5. Перепрутов А.А., Ксандров Н.В., Гагарина Т.Б., Чубенко М.Н., Ким П.П. // *Труды Нижегородского государственного технического университета им. П.Е. Алексеева*, 1999.– №2.– С.228–236.

## ИЗУЧЕНИЕ ПОВЕДЕНИЯ ЛИТИЙ-СЕЛЕКТИВНОГО ЭЛЕКТРОДА ПРИ ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКОМ ИЗМЕРЕНИИ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

Е.М. Максименков, М.А. Босякова

Научный руководитель – к.т.н., ассистент А.Н Страшко

Национальный исследовательский Томский политехнический университет  
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, tyzmax@bk.ru

Широта областей применения лития, обусловлена его уникальными физико-химическими свойствами такими как: высокий электрохимический потенциал, низкий коэффициент теплового расширения и каталитические свойства [1]. Увеличение потребления особо чистого литиего продукта, налагает требования к методам его определения.

Целью данной работы является подбор оптимальных условий количественного определения лития потенциометрическим методом в водных растворах в присутствии примесей.

Экспериментальная установка состоит из: потенциометра, литий-селективного электрода, стандартного лабораторного электрода для определения кислотности и электрода сравнения – хлорсеребряного. Опыты представляли собой последовательное измерение потенциала в потенциометрической ячейке с изменением од-

ного или нескольких параметров: кислотность, концентрация хлорида лития, концентрация примеси.

Согласно собранной потенциометрической ячейки, рабочий диапазон кислотности среды должен быть не менее 8 рН [2]. Для выбора регулятора кислотности проведено сравнение показаний литий-селективного электрода при разных содержаниях КОН и  $\text{NH}_4\text{OH}$  при постоянстве концентрации хлорида лития. Критерием выбора являлись изменение значения потенциала литий-селективного электрода при разных значениях кислотности. Эксперимент с введением КОН показал, что для концентрации хлорида лития  $10^{-2}$  моль/л электрод проявляет различную чувствительность. Опыты с раствором  $\text{NH}_4\text{OH}$  также приводят к изменению чувствительности. Однако наилучших показаний удалось достичь при использовании  $\text{NH}_4\text{OH}$  в качестве регулято-

ра кислотности среды.

Экспериментально определена зависимость показаний литий-селективного электрода от содержания хлорида лития. Эксперимент проводился в водных растворах без присутствия примесей. Показания литий-селективного электрода фиксировались в пределах чувствительности электрода по литию от  $10^{-4}$  до  $10^{-1}$  моль/л. Концентрация хлорида лития изменялась добавлением 4 М раствора хлорида лития. Последовательное увеличение содержания лития в растворе позволило определить характер реагирования потенциометрической ячейки. Чувствительность литий-селективного электрода меняется с увеличением содержания хлорида лития. Так для концентраций лития от  $10^{-4}$  до  $10^{-3}$  моль/л наблюдается резкое падение чувствительности на два порядка, при увеличении концентрации хлорида лития до  $10^{-1}$  моль/л зарегистрировано прямолинейное уменьшение чувствительности. В качестве области концентраций лития для количественного потенциометрического определения, рекомендуется использовать области с максимальной чувствительностью.

Исследование зависимости показаний литий-селективного электрода при изменении содержания примесей, проводилось также при постоянстве концентрации лития. В качестве примесей использовался раствор хлорида ка-

лия. Проводилось последовательное изменение концентрации лития и калия в растворах, при этом соотношение концентраций лития к калию не изменялось и было равно единице. В ходе эксперимента при добавлении хлорида калия наблюдалось незначительное повышение потенциала с последующим возвращением в исходное состояние. Было установлено время выхода в равновесное состояние потенциометрической ячейки при изменениях концентраций хлорида калия в растворе. Также замерено время выхода в равновесное состояние потенциометрической ячейки при изменениях концентраций хлорида лития в растворе. Полученные временные показатели сопоставимы друг с другом. Выявлено, что добавки хлорида калия не влияют на избирательность литий-селективного электрода.

В ходе проведенных опытов установлена возможность использования гидроксида аммония для регулирования кислотности среды. Также определено поведение литий-селективного электрода при изменении содержания лития. Установлен характер реагирования литий-селективного электрода на содержание хлорида калия в растворе. Полученные данные указывают на возможность проводить количественное потенциометрическое определение лития в водных растворах в присутствии хлорида калия с высокой селективностью к литию.

### Список литературы

1. Гришин В.К. *Свойства лития*. – М.: Металлургиздат, 1963. – 116с.
2. Остроушко Ю.И. *Литий, его химия и технология*. – М.: Наука, 1960. – 200с.

## ОБОГАЩЕНИЕ ПОЛИМЕТАЛЛИЧЕСКОГО СЫРЬЯ РАДИОЭЛЕКТРОННОГО ЛОМА МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОМАГНИТНОЙ СЕПАРАЦИИ

А.В. Малин, Б.В. Сахневич  
Научный руководитель – к.х.н., доцент Р.В. Оствальд

*Национальный исследовательский Томский политехнический университет  
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, avmalin.work@gmail.com*

Переработка вторичного металлосодержащего сырья в современном мировом производстве металлов быстро возрастает. Темпы развития современных IT технологий и объемы накопленных отходов, вызывают все больший интерес к рециклингу металлов техногенного сырья [1]. Сложность обусловлена следующими факторами [2, 3]:

- Экономическая целесообразность пере-

работки отходов радиоэлектронной промышленности имеет только при целевом извлечении золота и прочих благородных металлов;

- Полиметаллический состав техногенных источников сырья, наличие компонентов в элементарном виде, и трудности их разделения являются сложной научно-технической задачей.

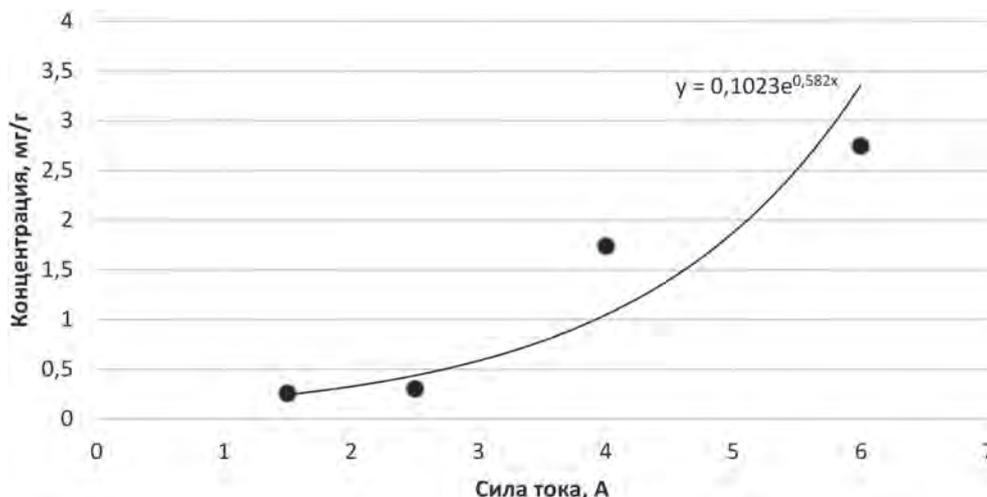


Рис. 1. ЗСодержание золота в диамагнитных фракциях

В целях снижения расходов на реагенты, увеличения доли содержания благородных металлов в сырье, а так же удаления текстолита, керамики и пластмасс используются различные методы физического обогащения материала [4].

Авторами был изучен характер а так же эффективность электромагнитного обогащения продуктов радиоэлектронной промышленности вышедшей из использования. Сепарация осуществлялась на электромагнитном сепараторе ЭВС-10/5 (Механобр техника, Россия). Распределение компонентов отслеживалось на атомно-эмиссионном спектрометре с индуктивно связанной плазмой Thermo Scientific ICAP6000 Series (Thermo Scientific, UK). Для вскрытия материала использовалась лабораторная микроволновая система Mars 6 (CEM Corporation, USA).

В первую очередь рассматривалось влияние силы тока в электромагните в диапазоне от 0,7 до 6 А, на разделение диамагнетиков таких как золото, серебро, медь и т.д. от ферромагнетиков железа и никеля. При заданной силе тока проводилось разделение материала на парамагнитную и диамагнитную фракции. В дальнейшем диамагнитную и парамагнитную фракции отдельно подвергали повторной сепарации. Стадии разделения проводились три раза.

В ходе сепарации был установлен электростатический характер поведения текстолитовой основы электронных плат. Так как текстолит имеет наибольший объем в материале, при его движении совместно с парамагнитными металлами захватываются частицы диамагнитных

металлов. Снижение силы тока приводит к незначительному снижению захвата текстолита, но и хуже проводит отделение парамагнитных частиц.

Также рассматривался вопрос распределения золота в связи с электростатическим характером сепарации.

Начальная концентрация золота в материале соответствовала  $m=0,8$  мг/г. Что позволяет судить о достаточно высоком концентрировании благородных металлов, однако в парамагнитной фракции содержание золота так же велико, и увеличивается по мере увеличения силы тока. Увеличение содержания благородных компонентов в полученном полиметаллическом материале осуществляется за счет отделения текстолита и парамагнитных металлов. Со снижением содержания этих примесей, доля золота увеличивается в массовом отношении.

Итогом рассмотрения электромагнитного обогащения продуктов радиоэлектронной промышленности является установление распределения благородных металлов и в парамагнитную и диамагнитную фракции и возникающие из этого потери целевого металла на уровне 20%. Высокий коэффициент разделения золота характерен для низких токов. Для глубокой очистки на малых токах требуется значительное количество стадий сепарирования, что содержит высокие энергетические затраты и риски потери целевого металла. Высокие токи разделяют измельченный материал намного быстрее, однако потери золота существенны.

## Список литературы

1. E. White, R. Singh, *Patent Landscape Report on E-Waste Recycling Technologies*, Thomson Reuters IP Analytics, 2013.
2. Теляков А.Н., Горленков Д.В., Рубис С.А., Богуславский А.Ю. *Обоснование процесса перехода благородных металлов в раствор при растворении медно-никелевых анодов на основании диаграмм Пурбэ // Записки горного института*, 2013.
3. Стрижко Л.С., Лолейт С. И. *Извлечение цветных и благородных металлов из электронного лома.* – М. : Руда и Металлы, 2009.
4. Tam V.W.Y., Tam C.M. *A review on the viable technology for construction waste recycling // Resource Conservation Recycling*, 2006.– Vol.47.– №3.

## ФЛОТАЦИОННОЕ ДООБОГАЩЕНИЕ БЕРИЛЛИЕВОГО КОНЦЕНТРАТА

Л.Н. Малютин

Научный руководитель – д.т.н. А.Н. Дьяченко

Национальный исследовательский Томский политехнический университет  
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, prof1990@tpu.ru

На сегодняшний момент наблюдается стабильный рост потребления промышленностью бериллия. Потребление бериллия и продукции из него в 2015 году составило около 400 т, в пересчете на металл [1]. Наиболее востребован бериллий и его оксид в таких отраслях, как аэрокосмическая и атомная промышленность, производство лазерных материалов и рентгено-техники. Также его используют как добавку к ракетному топливу, высокотеплопроводный изолятор и огнеупорный материал для лабораторных тиглей и т.п. [2]. На территории Российской Федерации на сегодняшний день отсутствуют предприятия полного цикла, производящие бериллиевую продукцию, также остановлена добыча бериллиевой руды и ее обогащение. В то же время на складах Росрезерва разбронировано 18 тыс. тонн бериллиевого концентрата, содержащего 0,45–0,50% оксида бериллия. Утилизировать концентрат с таким содержанием BeO по существующим технологиям нерентабельно: выручка от реализации произведенного количества бериллиевой продукции не покрывает расходы на энергию (тепловую, электрическую) и реагенты.

Рассматриваемый концентрат был произведен Ярославским ГОКом из руд Ермаковского месторождения флотационным методом. Бериллий в концентрате в основном представлен флюорит-фенакит-бертрандитовыми метосо-

матитами [3]. Усредненный фазовый состав флюорит-фенакит-бертрандитового концентрата (ФФБК) приведен в таблице 1.

Добогащение флюорит-бериллиевого сырья проводили методом флотации. За основу была взята схема флотации фенакит-бертрандитовых руд, использованная для обогащения сырья месторождения Маунт-Уиллер (США) [4]. Навеску ФФБК смешивали с умягченной водой (Т : Ж = 1 : 4) и перемешивали до образования однородной пульпы. На каждые 100 г ФФБК добавляли 0,16 г NaF и 0,035 г гексаметафосфата и перемешивали в течение 5 мин. Непосредственно перед флотацией к пульпе добавляли 0,15 мл олеиновой кислоты и 0,10 мл керосина на каждые 100 г ФФБК. Перемешивали пульпу с органическими флотореагентами 30 с. Флотацию проводили при 1, 3, 5 мин. и 25, 40, 60 °С. Наилучший результат, достигнут при 60 °С и 3 мин., коэффициент распределения бериллия составил 1,50. Были проведены исследования на прокаленном концентрате. Прокалка необходима для удаления с поверхности ФФБК органической фазы, нанесенной при обогащении Ярославским ГОКом. Наилучший результат был достигнут при 20 °С и 3 мин., коэффициент распределения бериллия составил 1,70.

Были проведены исследования влияния предварительных промывок ФФБК на активацию поверхности концентрата и увеличение

**Таблица 1.** Усредненный фазовый состав ФФБК, % масс.

BeO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaF <sub>2</sub>	MgO	SiO <sub>2</sub>	CaCO <sub>3</sub>
0,47	1,86	6,67	60,24	3,15	23,17	4,44

коэффициента распределения бериллия. ФФБК промывали в 3%-ных растворах  $\text{NH}_4\text{OH}$ ,  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и  $\text{NH}_4\text{HF}_2$ . Промывки растворами  $\text{NH}_4\text{OH}$ ,  $\text{NH}_4\text{Cl}$  и  $\text{H}_2\text{SO}_4$  не улучшили смачиваемость ФФБК и коэффициент распределения бериллия. При использовании раствора  $\text{NH}_4\text{HF}_2$  смачиваемость ФФБК улучшилась, наилучший результат по обогащению был получен при 40 °С и 3 мин., коэффициент распределения составил 3,80. Кон-

центрация  $\text{BeO}$  в пенном продукте (концентрате) составила 0,94%, содержание  $\text{BeO}$  в камерном продукте (хвостах) составило 0,25%.

Дальнейшие исследования будут направлены на изучение возможности получения ФФБК с содержанием  $\text{BeO}$  5,0%, эффективности применения перечистных и контрольных флотации, а также на изучение механизма активации концентрата фторсодержащими солями аммония.

### Список литературы

1. *Beryllium Science & Technology Association (BeST). Production Statistics.* URL: <http://beryllium.eu/about-beryllium-and-beryllium-alloys/facts-and-figures/production-statistics/> (дата обращения: 18.01.2016).
2. *Beryllium Science & Technology Association (BeST). Uses of Beryllium.* URL: <http://beryllium.eu/about-beryllium-and-beryllium-alloys/uses-and-applications-of-beryllium/> (дата обращения 18.01.2016).
3. *Методические рекомендации по применению*
4. *Классификации запасов месторождений и прогнозных ресурсов твердых полезных ископаемых. Бериллиевые руды. Утверждены распоряжением Министерства природных ресурсов Российской Федерации от 05.06.2007 г.– М.: 2007.– №37-р.– С.5–10.*
4. *Полькии С.И. Обогащение руд и россыпей редких и благородных металлов: Учебник для вузов.– 2-е изд., перераб. и доп.– М.: Недра, 1987.– С.171–176.*

## ОСОБЕННОСТИ ДЕЗАКТИВАЦИИ ПИРОХЛОРОВЫХ КОНЦЕНТРАТОВ

Н.А. Пермякова<sup>1</sup>, А.С. Фатов<sup>2</sup>

Научный руководитель – к.т.н., ведущий научный сотрудник Е.Г. Лихникевич

<sup>1</sup>Московский технологический университет  
119454, Россия, г. Москва, пр. Вернадского 86

<sup>2</sup>ФГБУ «ВИМС»  
119017, Россия, г. Москва, пер. Старомонетный 31, с.1, [vims@df.ru](mailto:vims@df.ru)

Сложность и значительная изменчивость вещественного состава руд Белозиминского месторождения, вариации элементного состава основных рудных минералов по содержанию элементов-примесей приводят к получению на стадии обогащения конечных продуктов нетрадиционного состава, характеризующихся повышенными концентрациями фосфора, урана и тория.

Учитывая, что основным потребителем соединений ниобия и, прежде всего пироклоровых концентратов, является предприятие черной металлургии, предъявляющее к качеству поставляемой для выплавки феррониобия товарной продукции жесткие требования, исследователями и промышленностью значительное внимание уделяется вопросам кондиционирования концентратов по содержанию таких вредных примесных компонентов как P, S, Ti, U, Si, Ba и др.

Исследования по кондиционированию концентратов Белозиминского месторождения были выполнены на пироклоровых концентратах, полученных в цикле редкометалльной флотации, состава, %:  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  – 40,9;  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  – 27,1;  $\text{P}_2\text{O}_5$  – 4,51; S – 0,015; Th – 0,25; U – 0,064;  $\text{TiO}_2$  – 4,2;  $\text{SiO}_2$  – 2,26.

Ниобий представлен пироклором и колумбитизированным пироклором. Пироклоровый концентрат не отвечает требованиям по содержанию фосфора. Кроме того, концентрат радиоактивен, его активность в ториевом эквиваленте составляет 40,8 кБк/кг (без ДПР) и 314,8 кБк/кг (с ДПР). Источником радиационного воздействия являются пироклор, колумбитизированный пироклор и монацит. В соответствии с п. 4 НРБ-99/2009 продукты при неизвестном радионуклидном составе с удельной активностью, превышающей 100 кБк/кг для  $\beta$ -излучателей, 10

кБк/кг для  $\alpha$ -излучателей и 1,0 кБк/кг для трансуранических радионуклидов, не подлежат дальнейшему использованию без предварительной их дезактивации. Это относится и к пироклоровому концентрату, который может быть отнесен по его удельной активности к IV классу минерального сырья в соответствии с п. 5.2 СП 2.6.1.2800-10 «Гигиенические требования по ограничению облучения населения за счет природных источников ионизирующего излучения».

Для дезактивации пироклорового концентрата использован метод сернокислотной обработки при  $t=140-160^\circ\text{C}$  в сочетании с водным выщелачиванием [1]. Непосредственная сульфатизация концентрата сопровождается из-за высокого содержания в нем апатита и монацита, по данным рентгенографического анализа, образованием труднорастворимого фосфата ниобия.

### Список литературы

1. Лихникевич Е.Г. // Разведка и охрана недр, 2015.– Т.1.– №5.– С.57–58.

## ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ${}^7\text{LiClO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ и ${}^6\text{LiClO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

И.Р. Подойников

Научный руководитель – к.х.н., доцент Н.Б. Егоров

Национальный исследовательский Томский политехнический университет  
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, egorov@tpu.ru

При современном уровне прогресса для обеспечения высокой жизнедеятельности, важную роль играют различные источники питания электрической энергии. Одним из таких источников являются аккумуляторы, используемые практически во всех отраслях теле и радиокommunikаций. Наиболее часто в таких устройствах применяют литий-ионные (Li-ion) аккумуляторы. Принцип их работы основан на взаимодействии электродов (отрицательного электрода – углеродистый материал, положительного – оксид кобальта) с ионами лития.

При рассмотрении принципа работы в литий-ионном аккумуляторе для уточнения позиций атомов в структуре привлекается «изотопное контрастирование», особенно если длины рассеяния изотопов имеют не только заметно разные величины, но и разные знаки. Так, для изотопов лития  $b=2,00$  для  ${}^6\text{Li}$  и  $b=-2,22$  для  ${}^7\text{Li}$  [1].

Целью данной работы является исследование свойств  ${}^7\text{LiClO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  и  ${}^6\text{LiClO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  на

В связи с этим, для получения кондиционного по лимитируемым примесям концентрата сернокислотной обработке должна предшествовать операция обесфосфоривания.

Установлено, что предварительное обесфосфоривание пироклорового концентрата (18% HCl) с последующей низкотемпературной сульфатизацией ( $140-160^\circ\text{C}$ ) и водным выщелачиванием сульфатной массы при  $t=85^\circ\text{C}$  и остаточной кислотностью  $\sim 100$  г/л по серной кислоте обеспечивает высокую степень извлечения в раствор и урана ( $\sim 77\%$ ) и тория ( $> 60\%$ ). Ниобий концентрируется в нерастворимом остатке, используемом для выплавки феррониобия с содержанием  $\text{Nb}_2\text{O}_5 - 42,44\%$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5 - 0,16\%$ ,  $\text{U}_3\text{O}_8 - 0,008\%$ ,  $\text{ThO}_2 - 0,03\%$  по стандартной технологии.

их структурные, колебательные и термические свойства.

Для синтеза  $\text{LiClO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  использовали гидроксид LiOH производства ПАО «НЗХК», обогащенный по  ${}^7\text{Li}$  (99,9%) или по  ${}^6\text{Li}$  (90,5%), который растворяли в хлорной кислоте  $\text{HClO}_4$  (чда). После удаления при нагревании избытка  $\text{HClO}_4$ , полученные соли перекристаллизовывали из дистиллированной воды и сушили при комнатной температуре на воздухе.

Рентгенографическое исследование поликристаллов проведено на дифрактометре Shimadzu XRD7000 (CuK  $\alpha$ -излучение, Ni – фильтр, детектор сцинтилляционный с амплитудной дискриминацией). После истирания всухую, образцы были приготовлены тонким слоем на гладкой стороне пластинки, изготовленной из плавленного кварца. В качестве внешнего эталона использовали образец поликристаллического кремния, приготовленный аналогично. Для образца  ${}^{\text{nat}}\text{LiClO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  дополнительно исследовали образец с внутренним эталоном. Полнопро-

фильное уточнение интервала  $62-70^\circ 2\theta$  (шаг съемки  $0,03^\circ$ , время накопления в точке 30 с) выполнено по программе PCW. В качестве стартовой модели использовали кристаллоструктурные данные  $\text{LiClO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  [2]. Профили отражений описывали функцией Лоренца. Полученные положения максимумов отражений (410) и (004), после введения поправок на эталон Si ( $a=5,4309$ ,  $\lambda=1,54059 \text{ \AA}$ ), были использованы для вычисления параметров элементарной гексагональной ячейки.

Полученные результаты рентгеноструктурного анализа  ${}^6\text{LiClO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ,  ${}^7\text{LiClO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  и  ${}^{\text{nat}}\text{LiClO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  совпадают с литературными данными для  ${}^{\text{nat}}\text{LiClO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  ( $a=7,716 \text{ \AA}$ ,  $c=5,450 \text{ \AA}$ ,  $V_{\text{cp}}=281,00 \text{ \AA}^3$ ). Значения для  ${}^6\text{LiClO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  и  ${}^7\text{LiClO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  с учётом погрешностей принимают близкие значения, т.е. схожие структурные параметры.

Анализ, проведённый на Раман-микроскопе LabRAM HR Evolution, Horiba от 100 до 4000  $\text{cm}^{-1}$  при комнатной температуре с разрешением 1  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\text{Ar}^+$ -ионный лазер ( $\lambda=488 \text{ nm}$ , 10 мВт), при регистрации КР-спектров в геометрии обратного рассеяния, показал, что при изотопном

замещении  ${}^6\text{Li}-{}^7\text{Li}$  незначительно изменяются положения линий валентных и деформационных колебаний обеих групп атомов, что указывает на малое влияние атомов лития на эти колебания. Полученные данные совпали с литературными [3].

Анализ кинетических зависимостей выделения  $\text{H}_2\text{O}$ , который показал, что отщепление молекул  $\text{H}_2\text{O}$  для изотопозамещенных перхлоратов лития происходит не одинаково. Представленные кривые имеют два пика, но если пик, ответственный за отщепление третьей молекулы воды для  ${}^7\text{LiClO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  заканчивается при  $170^\circ\text{C}$ , то для  ${}^6\text{LiClO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  он более продолжителен и удаление  $\text{H}_2\text{O}$  происходит при более высоких температурах.

Исследование свойств  ${}^7\text{LiClO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  и  ${}^6\text{LiClO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  показало, что их структурные и колебательные свойства отличаются незначительно. Различие в поведении изотопозамещенных перхлоратов лития при нагревании может быть объяснено существованием более сильной связи между атомами лития и молекулами воды в моногидрате  ${}^6\text{LiClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ .

### Список литературы

1. Балагуров А.М., Бобриков И.А., Самойлова Н.Ю., Дрожжин О.А., Антипов Е.В. // *Успехи химии*, 2014. – Т.83. – №12. – С.1181–1203.
2. Lundgren J.O., Liminga R., Tellgren R. // *Acta Crystallogr. Sec. B: Struct. Crystallogr. Cryst. Chem.*, 1982. – P.1151–1154.
3. Chabanel M., Legoff D., Touaj K. // *Soc. Faraday Trans.*, 1996. – №92. – P.4199–4205.

## КОНВЕРСИЯ $\text{UF}_4$ В $\text{U}_3\text{O}_8$ ИЛИ $\text{UO}_2$

Г.Д. Поленов

Научный руководитель – д.х.н., профессор С.В. Чижевская

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева  
125047, Россия, г. Москва, Миусская площадь 9, chizh@rctu.ru

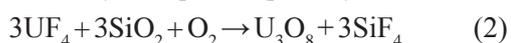
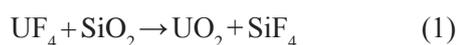
В настоящее время в мире накоплено значительное количество обедненного гексафторида урана (ОГФУ), являющегося побочным продуктом процесса обогащения  $\text{UF}_6$  по изотопу  ${}^{235}\text{U}$ . ОГФУ хранят в цилиндрических стальных контейнерах под открытым небом. В связи с этим предложено конвертировать ОГФУ в более безопасную с точки зрения хранения форму – обедненный тетрафторид урана (ОТФУ,  $\text{UF}_4$ ) или в оксиды ( $\text{U}_3\text{O}_8$ ,  $\text{UO}_2$ ). В известных способах конверсии взаимодействие компонентов протекает при достаточно высоких температурах, что, учитывая коррозионную активность среды реакции,

предполагает использование для аппаратурного оформления процесса дорогостоящих конструкционных материалов на основе никеля [1].

Разработанный в РХТУ им. Д.И. Менделеева вариант конверсии ОТФУ в оксиды урана обеспечивает существенное снижение температуры твердофазного взаимодействия за счет механоактивации одного из компонентов – кварца, что позволяет проводить процесс в оборудовании из нержавеющей стали. Повышение реакционной способности механоактивированного кварца обусловлено переходом его в метастабильный  $\beta$ -кристобалит. Дополнительно снизить темпе-

ратуру твердофазного взаимодействия можно путем использования кварца, механоактивированного в присутствии так называемой «стимулирующей» добавки (СД) – фторида натрия [2]. В связи с тем, что увеличение в образцах после отжига активированного в присутствии NaF кварца содержания  $\alpha$ -кristобалита не является убедительным доказательством роли NaF [3] (при температуре 1200 °С он выступает в роли «минерализатора» [4]) нами проведены дополнительные эксперименты по конверсии ОТФУ в оксиды в условиях отсутствия перемешивания компонентов смеси, результаты которых представлены в настоящей работе.

Исходные вещества, режимы механоактивации кварца, приборы и методы анализа были аналогичны использованным в работе [3]. Образцы ОТФУ смешивали со стехиометрическим количеством механоактивированного в присутствии 1 масс. % NaF или без него кварца в соответствии с уравнениями (1) и (2) в зависимости от среды проведения реакции:



Смесь реагентов гомогенизировали и помещали в корундовые тигли. Твердофазную конверсию (схема установки приведена в [3]) проводили в среде осушенного воздуха или азота. Степень превращения оценивали по убыли массы реагирующей смеси.

Учитывая небольшую величину СД, существенных отличий в физических характеристи-

ках кварца, активированного с NaF и без него, обнаружить не удалось. В то же время сопоставление зависимостей выхода реакции от длительности механоактивации кварца в присутствии NaF и без него при температуре 575 °С показало, что даже после кратковременной механоактивации ( $\tau_{\text{МА}} = 5$  мин.) выход реакции возрастает в 5 раз (с 15% до 65%) по сравнению с системой, содержащей механоактивированный без СД кварц. Необходимо отметить, что кривые зависимости выхода реакции от длительности механоактивации кварца с СД и без нее ( $\tau_{\text{МА}} > 5$  мин.) практически симбатны.

Полная конверсия ОТФУ в оксиды в системе, содержащей механоактивированный в присутствии NaF кварц, происходит значительно быстрее и при более низкой температуре (на 100 °С ниже) в кислородсодержащей (600 °С) и инертной (500 °С) среде по сравнению с системой, содержащей механоактивированный без NaF кварц.

Обработка экспериментальных кривых взаимодействия ОТФУ с механоактивированным без СД кварцем с помощью уравнений формальной кинетики показала, что процесс лимитируют и кинетическая, и диффузионная стадии ( $R^2 > 0,96$ ). В связи с этим столь сильное сокращение времени взаимодействия в случае применения СД может быть связано либо с образованием жидкой фазы, либо с образованием промежуточного более реакционно-способного соединения.

### Список литературы

1. C. Wildman. *Fluorine extraction systems and associated processes: patent US № 7776302, 2010.*
2. Чижевская С.В., Магомедбеков Э.П., Жуков А.В. и др. *Способ получения тетрафторида кремния и октаоксида триурана из тетрафторида урана: пат. РФ. № 2549415 С2 от 05.12.2012.*
3. Жуков А.В., Чижевская С.В., Магомедбеков Э.П. и др. // *Атомная энергия, 2015. – Т.118. – Вып.3. – С.154–159.*
4. Волконский Б.В., Коновалов П.Ф., Макашев С.Д. *Минерализаторы в цементной промышленности. – М.: Стройиздат, 1964. – 197с.*

## ПРОЦЕСС РАЗДЕЛЕНИЯ ХРОМА И ЛАНТАНА ИЗ ФОСФОРНОКИСЛЫХ РАСТВОРОВ ПРИ ПЕРЕРАБОТКЕ ХРОМИТЛАНТАНОВЫХ НАГРЕВАТЕЛЕЙ

А.И. Попов, В.С. Бочков

Научный руководитель – к.х.н., доцент В.В. Шаралов

*Национальный исследовательский Томский политехнический университет  
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, alleks93@inbox.ru*

Разделение хрома и лантана при переработке фосфорнокислых растворов вызывает определённую трудность, т.к. оба элемента находятся в трехвалентном состоянии и их соединения

проявляют одинаковую растворимость. Процесс разделения основан на взаимном осаждении хрома и лантана в форме гидроксидов, для отделения этих элементов от фосфорной кислоты,

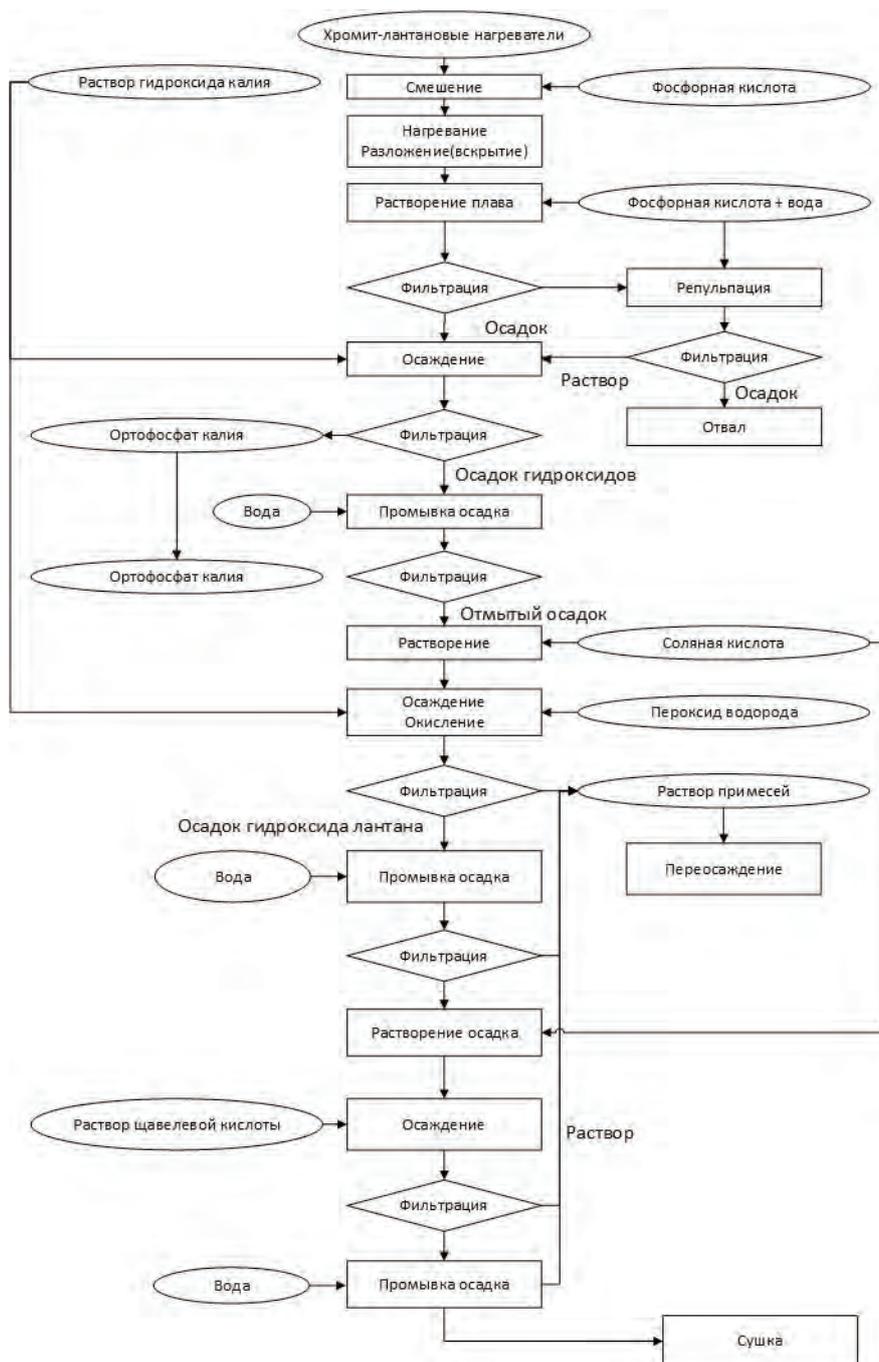
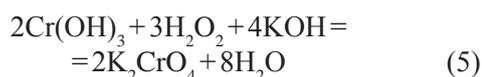


Рис. 1. Технологическая схема переработки хромитлантановых нагревателей

с последующим их растворением и повторным осаждением гидроксидов, с параллельным окислением перекисью водорода трехвалентного хрома до шестивалентного состояния.

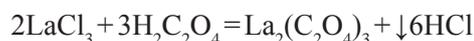
Основные реакции технологии:



Таким образом, хромат ион остается в рас-

творе, а гидроксид лантана выпадает в осадок. Для более полной очистки лантана от примесей, полученный гидроксид растворяется соляной кислотой и осаждается щавелевой кислотой в форме оксалата лантана.

Реакция осаждения лантана щавелевой кислотой:



Полная технологическая схема изображена на рисунке 1, которая полностью отражает весь процесс переработки нагревателей, а так же стадию разделения хрома и лантана. Данный процесс разделения может быть применен так же при переработке апатитовых руд.

### Список литературы

1. *Абрамов А.А.. Переработка, обогащение и комплексное использование твердых полезных ископаемых. Том 2. Технология обогащения полезных ископаемых.* – Издательство Московского государственного горного университета, 2004. – 509с.
2. *Лебедев В.Н., Белокосков В.И., Смирнова И.П. и др. Химическая технология редких элементов и минерального сырья.* – Апатиты: КНЦ АН СССР, 1986. – 224с.

## ВЫБОР СПОСОБА ВСКРЫТИЯ ОСНОВНЫХ РУДНЫХ МИНЕРАЛОВ ОДНОГО ИЗ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ КАЗАХСТАНА

Э.А. Саргелова, З.С. Абишева, З.Б. Каршигина  
Научный руководитель – к.т.н., вед. научн. сотр. Е.Г. Бочевская

Акционерное общество «Центр наук о земле, металлургии и обогащения»  
050010, Казахстан, г. Алматы, ул. Шевченко, уг. ул. Валиханова 29/133, [elena\\_bochevskaya@mail.ru](mailto:elena_bochevskaya@mail.ru)

В Казахстане из собственно редкоземельных (РЗМ) месторождений наиболее перспективным является месторождение «Кундыбай». Содержание суммы редких земель в корях выветривания находится в пределах 0,040–0,064%.

В докладе представлены результаты исследований по вскрытию высококремнистой руды различными способами с целью перевода редкоземельных металлов в водный раствор и получением кремнийсодержащего кека для дальнейшей переработки его на осажденный диоксид кремния («белую сажу»).

Объектом исследования служила технологическая проба руды, содержащая, мас. %: 59,06 SiO<sub>2</sub>; 19,14 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 6,21 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 0,54 CaO и др.; Σоксидов РЗМ 0,0403 (403 г/т).

### Методика проведения эксперимента.

Опыты по автоклавному выщелачиванию проводили на установке, которая представляла собой воздушный термостат с перемешивающей

крестовиной для 6 автоклавов. Контроль давления внутри высокотемпературного реактора, температуры среды и задатчика программы температурного режима осуществляли с помощью электронного блока управления нагревом с индикацией температуры. Опыты по спеканию с серной кислотой (далее сульфатизация) - в муфельной печи марки «SNOL 7,2/1300» при заданных температуре и времени выдержки. Опыты по выщелачиванию в обычных условиях – в герметичной термостатированной ячейке, снабженной обратным холодильником и механической мешалкой «OST basic», обеспечивающей фиксированное число оборотов. Постоянство температуры поддерживали термостатом LT-100.

Полученные кеки, фильтраты и спеки анализировали на содержание ΣРЗМ, алюминия, железа и кремния.

**Результаты и их обсуждение.** Исполь-

зование комплекса физико-химических методов анализа позволило установить наличие в пробе руды основных фаз: кварца  $\alpha\text{-SiO}_2$ , каолинита  $\text{Al}_2(\text{Si}_2\text{O}_5)(\text{OH})_4$  и мусковита  $\text{KAl}_2(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{OH},\text{F})_2$ . Основными носителями РЗМ являются глинистые минералы коры выветривания, а также собственно редкоземельные минералы: иттрорабдофанит, иттриевый и неодимовый бастнезит, черчит, иттриевый и неодимовый паризит [1].

Показано, что автоклавное выщелачивание руды гидроксидом натрия позволило ~ на 58% перевести кремний в фильтрат. При этом алюминий вместе с РЗМ почти на 90 и 80%, соответственно, остаются в кеке в виде труднорастворимых гидроксидов.

Установлено, что сплавление руды с NaOH при температуре 1250 °С и последующее водное выщелачивание полученного плава обычным либо автоклавным способами неэффективно. Кремний и алюминий практически не выщелачиваются и в обоих случаях остаются в кеках.

Известен прием извлечения РЗЭ из минералов-носителей без разрушения кристаллической структуры последних (кислотное декатиониро-

вание) [2]. Обработку руды ведут небольшим количеством  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (10–15% от стехиометрии) при невысоких температурах. Выход РЗЭ в этом случае составляет 70–80%. Показано, что при проведении выщелачивания руды раствором  $\text{H}_2\text{SO}_4$  80 г/дм<sup>3</sup> в зависимости от температуры (26, 40 и 60 °С) извлечение  $\Sigma\text{РЗМ}$  в фильтрат имеет низкие показатели ~30–40%.

Установлено, что при сульфатизации руды концентрированной  $\text{H}_2\text{SO}_4$  18,62 моль/дм<sup>3</sup> при соотношении Т:Ж=1:0,76 и температурах 200–500 °С в течение 2 ч. с последующим водным выщелачиванием спека извлечение в раствор  $\Sigma\text{РЗМ}$  уменьшается от ~68 до ~48%, алюминия и железа от ~58 до ~49% и от ~41 до ~34%, соответственно. Автоклавное выщелачивание полученных кеков раствором NaOH (условия:  $\text{Na}_2\text{O}$  240 г/дм<sup>3</sup>, температура 220 °С, Т:Ж=1:6, время выдержки 3 ч.) приводит к извлечению  $\text{SiO}_2$  в раствор до 90–94%.

Согласно проведенным исследованиям по выбору способа вскрытия редкоземельной высококремнистой руды установлено, что наиболее эффективным является процесс сульфатизации.

### Список литературы

1. Исаева Л.Д., Дюсембаева К.Ш., Кембаев М.К., Юсупова У., Асубаева С.К. *Формы нахождения редкоземельных элементов в коре выветривания месторождения Кундыбай (Северный Казахстан) // Известия Национальной академии наук Республики Казахстан, 2015.– Т.2.– №410.– С.23–30.*
2. Шарипов М.Ш., Стряпков А.В. *Гидрохимическое извлечение РЗЭ из высококремнистого глинозёмсодержащего сырья // Проблемы химии и металлургии Центрального Казахстана: Алма-Ата: Наука, 1985.– Т.1.– С.118–125.*

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ РАСТВОРИМОСТИ ФТОРИДА СТРОНЦИЯ В ТРИФТОРИДЕ БРОМА

Е.А. Семендеева, И.В. Распутин

Научный руководитель – инженер-проектировщик В.И. Соболев

Национальный исследовательский Томский политехнический университет  
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, raspustin.ilia@yandex.ru

Трифторид брома при обычных условиях – бледно-желтая или бесцветная жидкость с удобным диапазоном температур (9–127 °С) для проведения с ним работ. Отнесен к числу наиболее сильных окислителей как в парообразном, так и в жидком состоянии; по химической активности он уступает фторидам хлора и пентафторида брома.

Реакции жидкого  $\text{BrF}_3$  с галогенидами ме-

таллов относят к наипростейшему типу взаимодействия, по причине исключения возможности образования оксифторидов. Шарп и Эмелиус изучили взаимодействия галогенидов лития, натрия, калия, рубидия, цезия, меди, серебра, кальция, стронция, бария, кадмия, алюминия, таллия, свинца, урана, кобальта и железа с жидким дистиллированным  $\text{BrF}_3$ .

Из выше перечисленных соединений, поми-

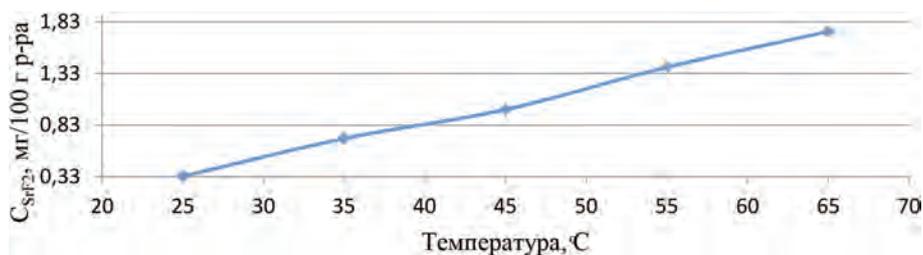


Рис. 1. График зависимости растворимости  $SrF_2$  в  $BrF_3$  от температуры

мо хлоридов кальция, цезия и рубидия, в растворе трифторида брома дали продукты неопределенного состава фторида кальция и стронция. В двух последних соединениях содержание брома зависит от температуры проведения опыта и времени эвакуирования избытка растворителя [1].

Исходя из выше представленного можно назвать цель настоящей работы – определение растворимости фторида стронция в трифториде брома.

Актуальность данной работы – до настоящего времени не установлена величина растворимости фторида стронция в трифториде брома при различных значениях температур.

Определение растворимости проводилось определения содержания металла в растворе трифторида брома. Для приготовления насыщенных растворов отбиралось одно и тоже количество  $BrF_3$ , в которые вносился  $SrF_2$  до образования значительного количества осадка. Полученные смеси выдерживались в термостате в течение 15 минут при периодическом перемешивании через каждые 5 минут для установления межфазового равновесия. Отбор пробы раствора проводился из средней части слоя  $BrF_3$  с последующим переносом пробы в тefлоновый контейнер для гидролиза дистиллированной водой и количественного рентгенофлуоресцент-

Таблица 1. Растворимость  $SrF_2$  в  $BrF_3$  при различных температурах

Температура, °C	$C_{SrF_2}$ , мг/100 г р-ра	Температура, °C	$C_{SrF_2}$ , мг/100 г р-ра
25	0,334	55	1,392
35	0,7	65	1,738
45	0,981		

ного определения стронция и рубидия [2].

Хлорид рубидия вносился в качестве внутреннего стандарта, 7 мг в пересчете на рубидий, относительного которого определялось значение растворимости.

Предварительно был построен калибровочный график по трем точкам: 1-ая точка – 100% (7 мг Rb), 2-ая точка – 50/50% (3,5 мг Rb и 3,5 мг Sr) и 3-я точка – 100% (7 мг Sr). Определение растворимости проводили в интервале температур от 25 до 65 °C. Для каждой температуры проводилось не менее 5 параллельных измерений. Полученные данные по растворимости сведены в таблицу 1 и представлены в виде графика на рисунке 1.

Как следует из представленных зависимостей, при увеличении температуры от 25 до 65 °C растворимость фторида стронция плавно возрастает от 0,33 до 1,73 г вещества на 100 г раствора соответственно.

### Список литературы

1. Николаев Н.С., Суховерхов В.Ф., Шишков Ю.Д., Аленчикова И.Ф. Химия галоидных соединений фтора.– Москва: Наука, 1968.– 349с.
2. Ивлев С.И. Дисс. на соискание ученой степени канд. хим. наук.– Томск: Томский Политехнический Университет, 2014.– 137с.

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОПТИМАЛЬНОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ АЗОТНОЙ КИСЛОТЫ ПРИ ПЕРЕРАБОТКЕ ЭЛЕКТРОННОГО ЛОМА

Е.А. Семендеева, А.В. Малин

Научный руководитель – ассистент В.И. Соболев

*Национальный исследовательский Томский политехнический университет  
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, katesem1099@mail.ru*

Учитывая темпы добычи полезных ископаемых, можно сделать вывод о том, что уже в обозримом будущем известные запасы руд некоторых металлов, например, молибдена, вольфрама, золота, сурьмы будут полностью исчерпаны [1]. Пополнение сырьевой базы возможно как путем открытия и освоения новых месторождений, так и за счет более широкого использования различных вторичных сырьевых ресурсов и отходов, образующихся в процессе производственной деятельности человека [2]. Электронный лом является одним из массовых и ценных видов комплексного вторичного металлургического сырья. Переработка и повторное использование этих элементов в производстве решает одновременно и вопрос утилизации электронного лома без опасности для экологии, и вопрос вторсырья, используемого для производства [3].

Таким образом, целью данной работы явля-

ется определение оптимальной концентрации азотной кислоты, необходимой для максимального удаления примесей при переработке электронного лома. Для определения концентрации кислоты, которая будет применяться для удаления примесей, проведен процесс выщелачивания полиметаллического концентрата азотной кислотой различных концентраций. После проведения процесса выщелачивания твердый остаток растворялся в царской водке и подвергался атомно-эмиссионному анализу с целью определения остаточного содержания примесей.

После проведения серии опытов были получены результаты, представленные в таблице 1.

Таким образом, из приведенных данных можно сделать вывод, что максимальное удаление примесей из полиметаллического концентрата осуществляется 25%-ой азотной кислотой.

**Таблица 1.** Содержание примесей в твердом остатке при проведении выщелачивания азотной кислотой

C(HNO <sub>3</sub> ), %	10	15	20	25
Содержание примесей, мг/л				
Ag	1,45	0,90	0,59	0,54
Au	15,34	13,68	12,22	7,43
Cu	14,98	13,49	10,48	8,80
Fe	58,96	50,26	42,68	30,97
Ni	192,91	189,11	159,10	107,54
Pb	39,17	20,42	11,28	9,66
Sn	165,13	112,31	109,25	90,47

### Список литературы

1. Презентация ОАО Ория [Электронный ресурс] / – Режим доступа: <http://ac.gov.ru/files/content/2535/shimko-prezentaciya-oao-oriya-pdf.pdf>, свободный. (Дата обращения: 21.03.2016).
2. Полейт С.И. Автореферат на соискание ученой степени доктора технических наук «Разработка экологических чистых технологий комплексного извлечения благородных металлов из электронного лома». – Москва: МИСИС, 2009. – 45с.
3. Баркан М.Ш. Технология извлечения драгоценных металлов из отходов электротехники [Электронный ресурс] / – Режим доступа: <http://www.waste.ru/modules/section/print.php?itemid=233> – статья в интернете. (Дата обращения: 21.03.2016).

## СПОСОБ УПАРИВАНИЯ ВЫСОКОАКТИВНОГО РАФИНАТА ОТ ПЕРЕРАБОТКИ ОЯТ

С.И. Смирнов, А.Ю. Жабин, Г.А. Апальков, А.С. Дьяченко

*Горно-химический комбинат*

*662970, Россия, г. Железногорск, ул. Ленина 53, atomlink@mcc.krasnoyarsk.su*

В результате гидрометаллургической переработки ОЯТ накапливаются значительные количества высокоактивного рафината, содержащего в своем составе элементы, образующие твердофазные соединения переменного состава. К таким осадкообразующим элементам высокоактивного рафината относятся молибден, стронций, барий, цирконий, палладий, родий и рутений. В процессе осадкообразования также принимают участие продукты коррозии технологического оборудования, в том числе железо, никель, хром, марганец, вклад которых в солевой состав продукта может быть существенным. Известные на сегодняшний день процессы отверждения высокоактивных рафинатов, такие как остекловывание или перевод в минералоподобное состояние, предполагают предварительное концентрирование рафинатов методом упаривания. Процесс упаривания реальных рафинатов сопровождается образованием осадков, ограничивающих кратность упаривания.

Целью работы стало повышение степени упаривания рафината без фракционирования радионуклидов при сохранении гомогенности раствора. Задачей – предотвращение образования осадков на основе молибдена, циркония, железа, бария, стронция в процессе упаривания высокоактивного рафината ОЯТ.

Задача решается стабилизацией осадкообразующих элементов в растворимом состоянии в процессе упаривания высокоактивного рафината при температуре выше 60 °С путем внесения в раствор аминокислоты (например глицина) и гидроксикарбоновой кислоты (например лимонной кислоты), которые устойчивы к радиолизу и окислительным процессам и не образуют с компонентами высокоактивного рафината нерастворимых форм, а также за счет снижения кислотности раствора.

Аминокислота образует растворимые комплексные соединения в широком диапазоне кислотности с большинством компонентов высокоактивного рафината, и, в значительной степени, с основным осадкообразующим элементом – молибденом. Лимонная кислота, в свою очередь, образует растворимые соединения с цирконием,

и с двух- и трехвалентными, присутствующими в растворе в катионной форме, продуктами коррозии технологического оборудования, в том числе с железом, кобальтом, никелем

Для снижения кислотности раствора предлагается предварительно или периодически вводить гидразин-гидрат, а образовавшийся гидразин-нитрат разлагать в зернистом слое твердофазного катализатора.

Опытным путем установили, что мольное количество вводимой аминокислоты по отношению к молибдену должно составлять не менее 3 : 1, а мольное количество вводимой гидроксикарбоновой кислоты – от 1 : 1 до 3 : 1 суммарного количества циркония и железа. Гидроксикарбоновую кислоту в высокоактивный рафинат можно вводить предварительно или одновременно с введением аминокислоты.

Апробацию способа вели на модельном растворе следующего состава: Мо – 0,18г/л; Zr – 0,2г/л; La – 0,65г/л; Cr – 0,12г/л; Ba – 1,6г/л; Sr – 0,95г/л; Pd – 1,0г/л; Ru – 0,1г/л; Ag – 0,08г/л; Fe – 0,3г/л; Ni – 0,19г/л, с кислотностью 0,7 моль/л.

При упаривании раствора без добавок кратность упаривания до появления осадков составляла не более 3, внесение глицина позволяет увеличить степень упаривания до 8, совместное использование аминокислоты и лимонной кислоты позволяет повысить кратность упаривания до 11. По данным рентгено-флуоресцентного анализа основу осадка в первом случае составляет барий с незначительными количествами циркония и молибдена, во втором – цирконий, молибден, стронций и барий, в третьем – барий и стронций. В условиях эксперимента 3 провели предварительную нейтрализацию и последующую денитрацию раствора, что позволило повысить кратность упарки до 15, при этом периодическая денитрация позволяет повысить кратность упаривания до 17.

Таким образом, предложенный способ позволяет получить кратность упаривания рафината ОЯТ от 8 до 17 при сохранении гомогенности упариваемого раствора. Применяемые в предлагаемом способе комплексобразующие соединения широко используются в технологии

радиохимического производства и доступны по технологического внедрения. ценовому критерию. Способ рекомендован для

## ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ФТОРИРОВАНИЯ ТЕТРАБОРАТА НАТРИЯ

К.А. Соловьева, Е.А. Царёва, В.И. Соболев  
Научный руководитель – ассистент В.И. Соболев

Национальный исследовательский Томский политехнический университет  
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, nsksa94@mail.ru

Фторирование органических и неорганических соединений, руд занимает важное место в современной химической промышленности. Фторирующим агентом должны быть соединения, обладающие высокими окислительными свойствами. Такими свойствами обладает элементный фтор или безводный фторид водорода, но из-за высокой реакционной способности транспортировка этих веществ, например, к местам переработки руд проблематична. Поэтому в роли фторирующего агента можно использовать соединения фтора с неорганическими веществами, которые обладают подходящими окислительными свойствами и легки в транспортировке [1].

Целью данной работы является получение  $\text{NaBF}_4$  при фторировании безводного тетрабората натрия. Соединение  $\text{NaBF}_4$  широко применяется в химическом производстве как фторирующий агент. Так же с помощью данного соединения можно получить трифторид бора, который нашел широкое применение в органическом синтезе.

Навеску безводного  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$  определенной массы поместили в установку, показанную на рис. 1, используя никелевую лодочку. Фторировали вещество элементарным фтором, получаемым в электролизере. После отключения электролизера оставляли  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$  в аппарате на сутки для дальнейшего фторирования. Реакцию проводили до окончания прироста массы. Наблюдался прирост массы с 0,3053 до 0,900 грамм. Данное увеличение массы объясняется сорбцией фторида водорода, содержащегося во фторе на образце. Наличие фторида водорода обусловлено неоптимальным режимом работы электролизера на момент проведения работы (обеднение электролита по  $\text{HF}$ ). После 24 часов извлекали навеску и количественно переносили в пробирку, предварительно обработанную газообразным азотом для удаления влаги. Далее про-

водили анализ на ИК-спектрометре для идентификации полученных продуктов.

Частота колебания иона  $[\text{BF}_4]^-$  по справочным данным составляет  $533 \text{ см}^{-1}$  [2], что близко к экспериментальным значением  $533,7 \text{ см}^{-1}$ . Это свидетельствует о том, что при фторировании безводного тетрабората натрия образуется ион  $[\text{BF}_4]^-$ . Так же на спектре присутствует «седло воды», что объясняет гигроскопичность соединения. Вследствие этого соединение гидролизуетеся с образованием борной кислоты с частотой колебаний  $551,7 \text{ см}^{-1}$ .

Следовательно, можно сделать вывод, что процесс может протекать по реакции:



Таким образом, был изучен процесс взаимодействия фтора с  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ . Обнаружено, что процесс приводит к появлению связей B–F, что может говорить об образовании искомого продукта –  $\text{NaBF}_4$ . Однако дальнейшая идентификация веществ затруднена вследствие гидролиза.

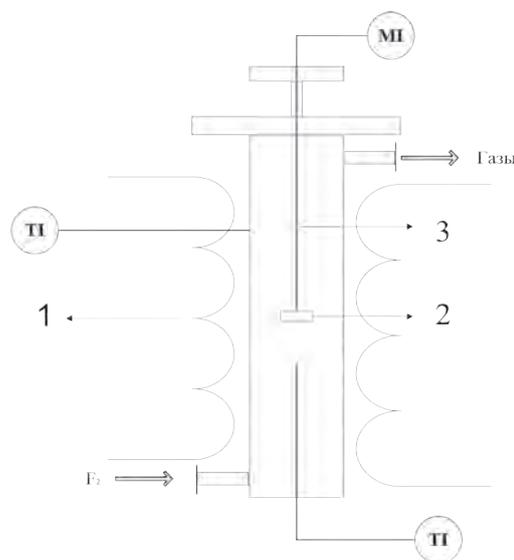


Рис. 1. Схема экспериментальной установки: 1 – ТЭН; 2 – Ni – лодочка с исследуемым образцом; 3 – Ni – подвес

## Список литературы

1. Джолли У. Синтезы неорганических соединений. – М: Мир, 1967. – Т.2. – 434с.
2. Накамото К. Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений. – М: Мир, 1966. – 411с.

## ВЫДЕЛЕНИЕ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ ИЗ ФОСФАТНЫХ РАСТВОРОВ МЕТОДОМ ИОННОГО ОБМЕНА

М.В. Туринская

Научный руководитель – к.х.н., доцент В.В. Шагалов

Национальный исследовательский Томский политехнический университет  
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, mvt6@tpu.ru

Редкоземельные элементы находят широкое применение в современном мире, спрос на них увеличивается с ростом научно-технического прогресса. Области применения редкоземельных элементов весьма разнообразны: они применяются для производства магнитов (22% от объема потребления), конструкционных материалов (19%), катализаторов для нефтехимии (18%), высококачественной оптики и стекла, в химической промышленности, в черной и цветной металлургии, в электронике и электротехнике, в качестве сплавов, люминофоров, а также в ядерной энергетике [1].

Редкоземельные элементы, обладающие большим сечением захвата тепловых нейтронов, применяются в ядерной технике для регулирования нейтронного баланса в активной зоне реактора. Для защиты от радиации изготавливаются краски и лакокрасочные покрытия с добавлением соединений редкоземельных элементов, преимущественно оксидов гадолиния, самария и европия.

Несмотря на схожесть, редкоземельные элементы обладают различным набором свойств, которые обуславливают их применение. Так, например, идентичность кристаллических решеток соединений лантана и плутония позволяет использовать лантан в качестве соосадителя при переработке отработавшего ядерного топлива методом сокристаллизации [2].

За последние 50 лет рынок редкоземельных металлов увеличился более чем в 25 раз. Прогнозируется, что к 2020 г. объем мирового спроса на редкоземельные элементы вырастет еще в 1,5–2 раза [1].

Основными импортируемыми редкоземельными металлами являются лантан и неодим, а также мишметалл (более 80% ввозимых металлов). Из соединений редкоземельных элементов

в основном импортируются церий (оксалат, оксид и карбонат), неодим и лантан.

Как источник редкоземельных элементов можно рассматривать минерал монацит. Содержание редких земель в монаците составляет 50–60% в пересчете на оксиды в зависимости от месторождения. С помощью гравиметрических и магнитных способов обогащения получают монацитовый концентрат, содержание  $\text{Ln}_2\text{O}_3$  в котором достигает 55–68%.

В России существуют собственные месторождения монацита, а также некоторые заводы просто хранят монацитовый концентрат в спецконтейнерах в связи с его радиоактивностью. Спрос на монацитовый концентрат низкий, следовательно, цена концентрата не высока [3]. Главная проблема заключается в отсутствии рабочей технологии переработки монацитового концентрата.

Разработка технологии вскрытия монацитового концентрата является актуальной в связи с востребованностью редкоземельных элементов.

Предлагаемая технологическая схема выделения редких земель из монацитового концентрата включает стадии вскрытия концентрата фосфорной кислотой, выделение редкоземельных элементов из фосфатных растворов на ионообменных смолах, десорбцию, извлечение из растворов и прокаливание до оксидов.

Необходимой стадией технологии переработки монацитового концентрата является очистка редких земель от радиоактивного тория. В ходе исследования была изучена сорбция редкоземельных элементов на катионитах из фосфатных растворов переработки монацитовых концентратов, а также сорбция модельной смеси редкоземельных элементов, состоящая из растворимых фосфатов иттрия, лантана и неодима.

При прохождении катионита фосфатным

раствором ионы редкоземельных элементов сорбируются на катионите, а все примеси, включая торий, остаются в растворе. Десорбция осуществляется разбавленной соляной кислотой или комплексобразующими органическими соединениями, к примеру, трилоном Б. При этом происходит не только выделение, но и концентрирование редкоземельных элементов. На ста-

дии десорбции возможно частичное разделение редкоземельных элементов, так как ионы металлов удерживаются на смоле соответственно размеру ионного радиуса.

Ионообменная смола, используемая выделения редкоземельных элементов, может быть регенерирована и использоваться неоднократно.

### Список литературы

1. Н.Ю. Самсонов, И.Н. Семягин // ЭКО. Всероссийский экономический журнал, 2014.– Т.143.– №3.– С.45–54.
2. Жерин И.И., Амелина Г.Н. Химия тория, урана и плутония.– Томск: Изд-во ТПУ, 2010.– 147с.
3. А.А. Твердов, А.С. Жура, С.Н. Никишев // Глобус, 2013.– Т.92.– №1.– С.16–19.

## ВЫДЕЛЕНИЕ РАДИОАКТИВНОЙ СОСТАВЛЯЮЩЕЙ ИЗ ОТХОДОВ ПЕРЕРАБОТКИ ТИТАНОВОЙ РУДЫ

И.О. Усольцева

Научный руководитель – к.т.н., доцент А.С. Кантаев

Национальный исследовательский Томский политехнический университет  
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, [sira57@yandex.ru](mailto:sira57@yandex.ru)

Железоокисные пигменты характеризуются высокой химической стойкостью хорошей окрашивающей способностью, широкой цветовой палитрой, устойчивостью к атмосферно-климатическим условиям. Интересна их токсикологическая безопасность и относительно низкая цена.

Области применения пигментов – изготовление керамики; окрашивание строительных материалов, разного рода покрытий, пластмасс; производство тонеров для принтеров и другое. Существенным достоинством оксидов железа относительно многих органических пигментов служит их термическая стабильность при температурах переработки большей части полимеров. Железоокисные пигменты представляют собой группу продуктов, которая постоянно совершенствуется в соответствии с требованиями процессов производства и запросами рынка и насчитывает более 100 лет промышленного выпуска [1].

Исходный ильменит содержит  $\text{FeTiO}_3$ , а так же различные примеси, в том числе и радиоактивные. После выделения  $\text{TiO}_2$ , основная масса представляет железистую составляющую.

Проблема дальнейшего использования оксида железа в качестве пигмента заключается в том, что  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  обладает радиоактивностью. Целью настоящего исследования является выделение радиоактивной части из отходов переработ-

ки титановой руды.

В качестве аппарата для разделения продукта переработки на магнитную и не магнитную фракции использовали магнитный сепаратор ЭВС-10/5. Назначение магнитного сепаратора является разделение слабомагнитных материалов и руд на немагнитные и магнитные компоненты. Исполнение аппарата позволяет использовать его в качестве анализатора в лабораторных условиях на предприятиях металлургической и других промышленных отраслях [2].

Провели ряд экспериментов, при каждом опыте брали навеску 20 г. Время эксперимента составило 7–10 минут. Опыт осуществляли при величине намагничивающего тока от 2,5 А, 4,5 А, 6 А, 8,5 А, 10 А, 11 А, 12 А. После проведения опыта получали 2 образца. Первый об-

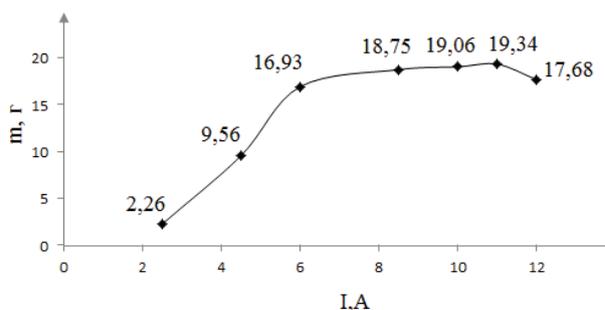


Рис. 1. Зависимость изменения массы магнитной фракции от силы тока намагничивания

разец – магнитная фракция, которая содержит оксид железа. Второй образец – немагнитная фракция, где концентрируется радиоактивная составляющая.

Наиболее эффективное выделение магнитной фракции произошло при силе намагничивающего тока равной 11 А.

Областью дальнейшей работы является проведение исследования полученных образцов на

интенсивность гамма-излучения. Принимаем решение о необходимости повторения серии процесса магнитной сепарации.

На основе полученных результатов и исследовании радиоактивности продолжаем работу по выявлению более эффективного способа отделения магнитной фракции, которая представляет собой, в основном,  $Fe_2O_3$ .

### Список литературы

1. Краснойбай Н.Г., Лейдерман Л.П., Кожеевников Ф.Ф. // *Строительные материалы*, 2001.– №8.– С.19.
2. Кармазин В.И., Кармазин В.В. // *Магнитные*

*и электрические методы обогащения полезных ископаемых.*– М: Московский гос. горный университет, 2005.– 304с.

## БРОМИРОВАНИЕ м-ДИНИТРОБЕНЗОЛА ТРИФТОРИДОМ БРОМА И ТЕТРАФТОРОБОРАТОМ БАРИЯ

Е.А. Царёва, К.А. Соловьева

Научный руководитель – ассистент В.И. Соболев

*Национальный исследовательский Томский политехнический университет  
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, eatsareva0422@mail.ru*

Реакции галоидирования нашли широкое применение в различных областях органического синтеза. Так, галогенсодержащие органические соединения применяются в качестве растворителей, антисептиков, инсектицидов, стимуляторов роста растений, хладагентов, лекарственных препаратов, мономеров в производстве полимеров.

Введение брома придает красителям весьма ценные свойства такие как, светостойкость, чистоту красно-фиолетового оттенка, который соответствует «античному пурпуру» [1].

Для реакции бромирования были выбраны трифторид брома и тетрафторобромат бария. Трифторид брома проявляет высокую химическую активность по отношению к органическим веществам. Тетрафторобромат бария также обладает сильной реакционной способностью, но меньшей по сравнению с трифторидом брома [2].

Целью данной работы было изучить процесс взаимодействия м-динитробензола с различными галогенирующими агентами, а именно с трифторидом брома и тетрафтороброматом бария. Ароматические галоидопроизводные являются ценным соединением и находят применение в различных отраслях промышленности, поэтому их производство имеет огромные пер-

спективы.

Было проведено три опыта: действие тетрафторобромата бария на м-динитробензол в среде фреона, который является инертным к действию  $Ba[BrF_4]_2$ ; реакция непосредственного взаимодействия веществ  $Ba[BrF_4]_2$  и м-динитробензол; реакция взаимодействия м-динитробензола трифторида брома. Схема реакций показана на рис. 1 и рис. 2.

Полученные растворы анализировались при

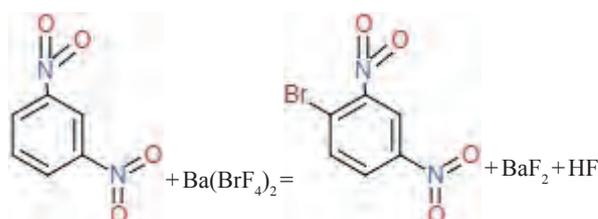


Рис. 1. Схема взаимодействия тетрафторобромата бария и м-динитробензола

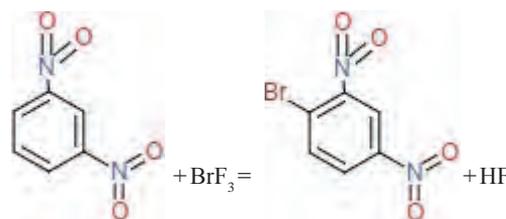


Рис. 2. Схема взаимодействия трифторида брома и м-динитробензола

помощи газовой хроматографии/масс-спектрометрии и тонкослойной хроматографии по методике описанной в [3].

Результаты опытов №1 и №2 (действие тетрафторобромата бария на м-динитробензол в среде фреона и реакция непосредственного взаимодействия веществ  $Ba[BrF_4]_2$  и м-динитробензол) показали, что при взаимодействии тетрафторобромата бария и м-динитробензола выход продукта составил 4–5%, а в опыте №3 бромирование м-динитробензола трифторидом

брома 5–7%.

Таким образом, был изучен процесс бромирования м-динитробензола трифторидом брома и тетрафтороброматом бария. Галогенирование нитросоединений происходит по электрофильному механизму с образованием 1-бром-2,4-динитробензола. Результаты анализа показали, что происходило слабое взаимодействие динитробензола с трифторидом брома и его аналогом – тетрафтороброматом бария.

### Список литературы

1. Богословский Б.М., Змий П.Н., Зыков Д.Д., Пик И.Ш., Стрелихеев А.А., Юкельсон И.И. *Общая химическая технология органических веществ.* – М.: Государственное научно-техническое издательство химической литературы, 1922. – С.233.
2. Соболев В.И., Радченко В.Б., Ивлев С.И., Оствальд Р.В., Филимонов В.Д., Жерин И.И. // *Известия Томского политехнического университета*, 2013. – 322. – №3. – С.45.
3. Schoenberger T. // *Anal. Bioanal. Chem.*, 2012. – 13. – №1. – P.247–255.

## ИССЛЕДОВАНИЕ РАСТВОРИМОСТИ ГЕПТАЦИРКОНАТА АММОНИЯ В ВОДЕ

Р.Р. Цивка, О.С. Молоткова  
Научный руководитель – ассистент А.Д. Киселев

Национальный исследовательский Томский политехнический университет  
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, ziwrom-13@mail.ru

Для получения высокочистой (99,9%) циркониевой продукции предлагается рассмотреть фтораммонийную технологию переработки  $ZrSiO_4$ , одним из полупродуктов которого являются фтораммонийные комплексы Zr и Hf. Данный продукт необходимо очищать от примесей (титан, железо, алюминий) [1].

В промышленности рассматривают следующие способы:

1. Разложение фтораммонийных комплексов и сублимация  $ZrF_4$ ,
2. Экстракция органическими, нейтральными экстрагентами,
3. Очистка растворами комплексных соединений циркония с использованием различных свойств растворимости, в частности используют способ перекристаллизации из  $K_2ZrF_6$  и  $K_2HfF_6$ .

Для 2 и 3 способа необходимо знать растворимость фтораммонийных комплексов [2].

Целью настоящей работы – определение растворимости гептацирконата аммония в воде.

Актуальность данной работы – определяемая растворимость гептацирконата аммония в

воде главным образом повлияет на фтораммонийную технологию: объем воды необходимый для проведения эксперимента, оптимальные параметры для регулирования процесса.

Растворимость проводилась при помощи специальной лабораторной установки, состоящая из плитки и химической посуды. Для определения растворимости использовались кристаллы  $(NH_4)_3ZrF_7$ , которые растворялись в заданном объеме воды. Далее полученный раствор нагревался на плитке до заданной температуры. Определение растворимости проводили

**Таблица 1.** Растворимость  $(NH_4)_3ZrF_7$  в воде при различных температурах

Температура, °С	$C_{(NH_4)_3ZrF_7}$ , г/л
25	191,7
40	238,9
50	261,6
60	267,8
70	269,3
80	266,6
90	265,1

ли в интервале температур от 25 до 90 °С. Для каждой температуры проводилось не менее 3 измерений. После достижения заданной температуры, раствор направляли на фильтрование. После фильтрации, твердый осадок направлялся в печь для удаления остаточной влаги, раствор так же упаривался, при температуре 200 °С для выделения кристаллов из раствора.

Полученные данные по растворимости сведены в таблицу 1 и представлены в виде графика на рисунке 1.

Установлено, что, при увеличении температуры от 25 до 70 °С растворимость гептагидрата аммония плавно возрастает от 191,79 до 269,380 г/л. Далее в температурном диапазоне от 80 до 90 °С растворимость уменьшается, связано это с тем, что в ходе нагревания вода сильно

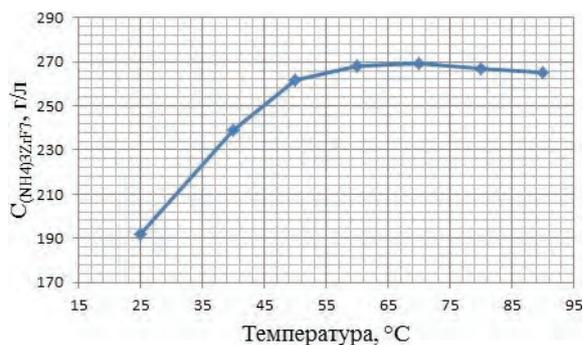


Рис. 1. Зависимость растворимости  $(NH_4)_3ZrF_7$  в воде от температуры

упарилась, что повлияло на конечные результаты, которые можно считать недостоверными, в дальнейших экспериментах будут рассмотрены решения для устранения ошибок, влияющих на результаты эксперимента.

### Список литературы

1. Блюменталь У.Б. *Химия циркония*.— Москва: Наука, 1963.— 345с.
2. Зюлковский З. *Жидкостная экстракция в хи-*

*мической промышленности*.— Москва: Наука, 1963.— 480с.

## ЭЛЕКТРОСТАТИЧЕСКОЕ ВЫДЕЛЕНИЕ ТИТАНА ИЗ КАТОДНОГО ОСАДКА ПОСЛЕ ЭЛЕКТРОЛИЗА РАСПЛАВА $KF \cdot KCl \cdot K_2TiF_6 - TiO_2$

К.С. Чередниченко

Научный руководитель – к.т.н., доцент Ф.А. Ворошилов

Национальный исследовательский Томский политехнический университет  
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, v304tm@gmail.com

Не ослабевает интерес к поиску новых способов получения металлического титана, при которых возможно снизить себестоимость получаемого металла по сравнению с методом Кроля [1]. Одним из таких способов может стать метод электролитического получения металлического титана из фторидной эвтектики щелочных металлов.

После проведения электролиза в расплаве  $KF \cdot KCl \cdot K_2TiF_6 - TiO_2$  катодный осадок содержит металлический титан и соли электролита [2]. Нами был предложен метод разделения катодного осадка, используя электростатическое разделение. Этот метод основан на различии электрической проводимости компонентов разделяемой смеси. Для проверки работоспособности схемы была собрана лабораторная установка, схема которой приведена на рис. 1. Частицы осадка, обладающие высокой электрической проводи-

мостью, попадают в ячейки, которые находятся за барабаном, а диэлектрики попадают в ячейки, расположенные впереди барабана.

Рабочий органа аппарата представляет собой коробку из оргстекла, в которой находятся: вращающийся барабан, коронарный электрод, щетка для очистки барабана и ячейки для приема продуктов разделения. Для подачи катодного осадка в аппарат электростатического разделения было собрана вибрационная панель, которая обеспечивала массовую подачу материала в интервале 1–2 г/мин.

Были проведены опыты на модельной смеси, для этого использовалась смесь электролита и порошка титана с крупностью 20–50 мкм. Поскольку в ходе экспериментов по электролитическому получению титана были получены осадки, содержащие не более 30% металла, то такое же соотношение и было выбрано для наших опы-



Рис. 1. Общий вид установки электростатического разделения

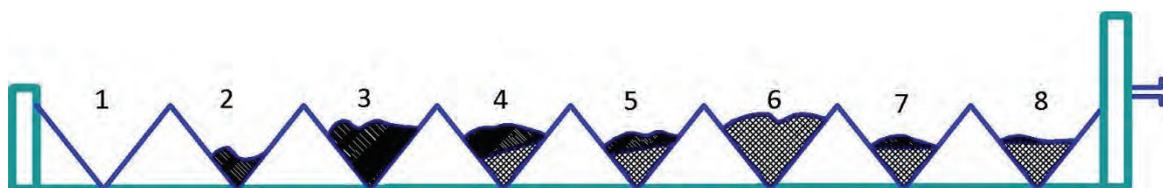


Рис. 2. Распределение продуктов разделения по ячейкам

тов. На электроды подавалось высокое напряжение от узла питания, интервал изменения от 5,0 до 15,0 кВ. В процессе разделения продукты распределялись по ячейкам так, как показано на рис. 2.

В ячейках 2 и 3 содержится 100% титанового порошка, обладающего высокой электрической проводимостью. А в ячейке 6 содержится чистый электролит, материал с меньшей проводимостью. После однократного разделения степень извлечения титана из смеси составила  $\alpha=75\%$ . Чистая соль из ячейки 6 была выведена из цикла. Было отмечено, что ячейки 4, 5, 7, 8 со-

держат обе фракции, поэтому содержимое этих ячеек отправляется на вторую ступень разделения. После второй ступени разделения суммарная степень выделения титана из смеси составила  $\alpha=92\%$ . Очевидно, что на процесс разделения влияет не только проводимость материала, но и гранулометрический состав. В ячейке 5 частички титанового порошка были визуально заметно меньше, чем в ячейках 1–3.

Цель дальнейших исследований – подбор параметров для разделения катодного осадка, полученного при различных условиях электролиза

### Список литературы

1. Червонный И.Ф., Листопад Д.А. *Альтернативные технологии получения титана.* – Запорожская государственная инженерная академия, 2010. – 340с.
2. Карелин В.А., Карелин А.И. *Фторидная технология переработки концентратов редких металлов.* – Томск: Изд-во НТЛ, 2004. – 184с.

## ОПТИМИЗАЦИЯ СКВАЖИННОГО ПОДЗЕМНОГО ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ НА ЗАВЕРШАЮЩЕЙ СТАДИИ ОТРАБОТКИ ЭКСПЛУАТАЦИОННЫХ БЛОКОВ

А.Э. Шрайнер

Научный руководитель – д.ф.-м.н., профессор М.Д. Носков

Северский технологический институт НИЯУ МИФИ

636036, Россия, г.Северск, пр.Коммунистический 65, Artshrayner@gmail.com

Математическое моделирование процесса скважинного подземного выщелачивания (СПВ) позволяет описать процесс подземного выщелачивания с помощью математических моделей,

характеризующих движение растворов и изменение распределений концентраций реагирующих веществ и продуктов реакций в жидкой и твердой фазах. С помощью математического мо-

делирования подземного выщелачивания можно спрогнозировать геотехнологические показатели разработки различных месторождений, выбрать наиболее лучшие схемы вскрытия залежи, оптимизировать режимы отработки технологических блоков, оценить последствия для экологии.

Скважинное подземное выщелачивание (СПВ) – один из перспективных способов разработки месторождений полезных ископаемых, при котором происходит воздействие на залежь на месте ее залегания для перевода полезных компонентов в раствор и последующее их извлечение. СПВ включает в себя три стадии: закисление рудной залежи, активное выщелачивание и доработку эксплуатационного блока. Именно на завершающей стадии отработки эксплуатационного блока становится актуальной задача оптимизации добычи урана из целиков методом СПВ. Целик – часть пласта полезного ископаемого, не извлечённая в процессе разработки месторождения. В настоящей работе на основе математического моделирования проведены многовариантные вычислительные эксперименты и приведены предложения по оптимизации добычи урана из целиков. При СПВ целики образуются в результате неравномерного движения выщелачивающих растворов в продуктивном горизонте.

Исследования по повышению эффективно-

сти СПВ проводились с помощью специализированного программного обеспечения «Курс», разработанного в СТИ НИЯУ МИФИ.

Работа программы основана на математической модели, описывающей физико-химические процессы, происходящие в продуктивном горизонте при сернокислотном выщелачивании урана: распределение давления, фильтрацию жидкости и связанный с ней массоперенос, гидродинамическую дисперсию, растворение и образование минералов, гомогенные и гетерогенные окислительно-восстановительные и кислотно-основные процессы, комплексообразование и др. Геотехнологические расчеты проводятся с учетом гидрологических и геологических особенностей строения продуктивного горизонта, реальных режимов работы технологических скважин и составов нагнетаемых растворов.

Исследования проводились на примере блока У-3, расположенного на Усть-Уксянской залежи Далматовского месторождения. Была построена геотехнологическая модель блока. Результаты эпигнозного моделирования были сравнены с фактическими данными. Достаточно хорошее совпадение показателей отработки блока демонстрирует адекватность рабочей модели. Проведено прогнозное моделирование, после которого были определены положения целиков и их характеристики. На основе полу-

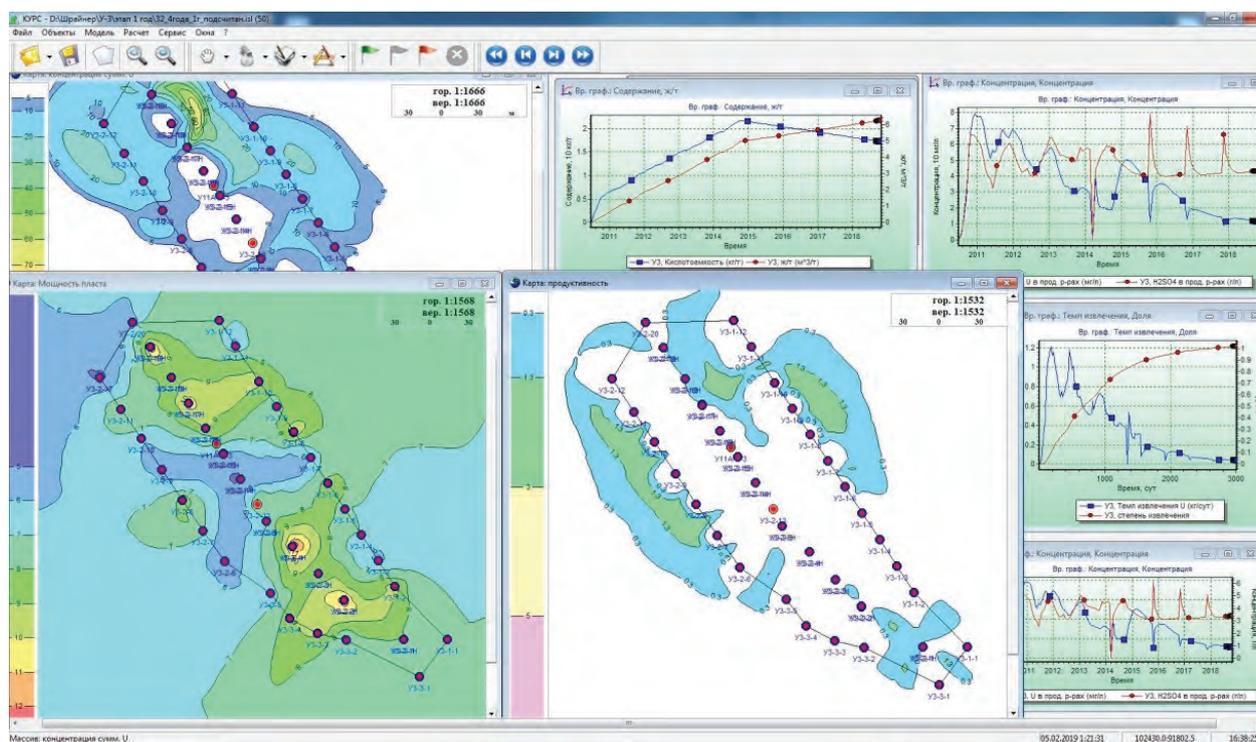


Рис. 1. Рабочее окно программы «Курс»

ченных результатов подготовлены предложения по повышению эффективности добычи урана из целиков. Проведен анализ результатов вычислительных экспериментов, определено наиболее

эффективное с технологической и экономической точек зрения предложение по интенсификации добычи урана из целиков.

## ЭКСТРАКЦИОННОЕ ВЫДЕЛЕНИЕ САМАРИЯ ИЗ СРЕДНЕЙ ГРУППЫ РЕДКОЗЕМЕЛЬНОГО КОНЦЕНТРАТА ПРОИЗВОДСТВА ОАО «СМЗ»

С.С. Шулин, Б.Р. Кулагин

Научные руководители – д.х.н., профессор С.В. Чижевская<sup>1</sup>; к.т.н. Ж.Н. Галиева<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева  
125047, Россия, г. Москва, Миусская пл. 9, chizh@rctu.ru

<sup>2</sup>ООО «Лаборатория Инновационных Технологий» группы компаний «Скайград»  
Россия, г. Юбилейный, ул. Пионерская ¼, ShulinSergei@yandex.ru

Экстракционное разделение средней группы редкоземельных элементов (РЗЭ) из нитратных растворов с помощью новых экстрагентов [1] или их смесей, обеспечивающих селективное выделение самария, в значительной мере упрощает известную технологическую схему разделения, реализованную ранее на Московском заводе полиметаллов, и позволяет понизить себестоимость продукции в связи с отсутствием необходимости использования различных сред.

В работах [2–3] показано, что использование фосфоновых и фосфиновых кислот (торговая марка экстрагента Суапех-572) в смеси с ТБФ обеспечивает подходящие коэффициенты распределения и разделения РЗЭ в составе концентратов среднетяжелой группы на индивидуальные элементы из нитратных растворов.

Целью настоящей работы являлось установление возможности выделения самария из концентрата средней группы РЗЭ производства ОАО «СМЗ» (79,13%  $\text{Sm}_2\text{O}_3$ , 9,43%  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  и 11,43%  $\text{Gd}_2\text{O}_3$ ) путем экстракции смесью 30%-го Суапех-572 и 10%-го ТБФ в углеводородном разбавителе РЭД-3М из нитратных растворов с использованием в качестве высаливателя  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ .

Результаты лабораторных экспериментов показали, что значение коэффициента разделения по линии  $\text{Eu}/\text{Sm}$  ( $\beta_{\text{Eu}/\text{Sm}} = 1,6$ ) и приемлемо для выделения самария из средней группы РЗЭ указанной смесью экстрагентов.

На основании данных лабораторных опытов были произведены расчеты режима работы каскада разделения и определено число ступе-

ней на стадиях экстракции и промывки. Число ступеней для стадий реэкстракции и регенерации экстрагента выбрано исходя из ранее проведенных испытаний технологии разделения среднетяжелых РЗЭ по линии  $\text{Tb}-\text{Gd}$  [2]. Общее число ступеней в каскаде – 76, в том числе на промывке и экстракции – 59, реэкстракции и регенерации экстрагента – 17. При расчете каскада разделения было принято, что вывод самария производится с рафинатом экстракции, с содержанием не менее 99,0%. Производительность каскада по сумме фаз принята 0,35 л/ч (0,036 кг/ч по  $\text{Sm}_2\text{O}_3$ ).

Опытно-промышленные испытания предлагаемого варианта разделения средней группы РЗЭ на каскаде центробежных экстракторов ЭЦ-10ФА производства ГК «Скайград» подтвердили возможность получения самария с содержанием 99,0% по  $\text{Sm}_2\text{O}_3$ .

Результаты изменения содержания самария и суммы европия и гадолиния в рафинате в зависимости от времени работы каскада, представленные на рис. 1, свидетельствуют о том, что выход каскада на равновесие с получением товарной продукции ( $\text{Sm}_2\text{O}_3 \geq 99,0$ ) проходит за 70 часов непрерывной работы каскада.

Проведенные испытания могут рассматри-

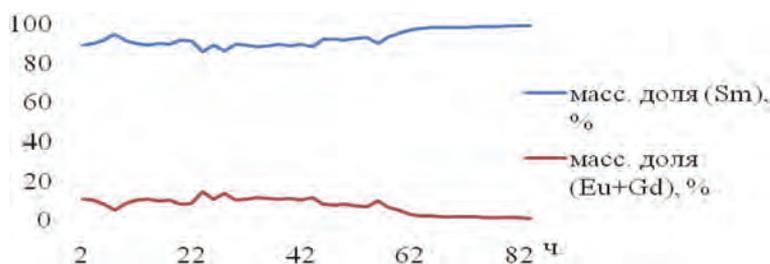


Рис. 1. Изменение массовой доли РЗЭ в рафинате от времени работы каскада

ваться в качестве одного из этапов разработки технологии экстракционного разделения редкоземельных концентратов средней группы с по-

лучением товарной продукции. Работа выполнена в ООО «ЛИТ» группы компаний «Скайград».

### Список литературы

1. Маккалум Т., Содерсторм М., Куилодран А., Яковлевич Б. // *Актуальные вопросы получения и применения РЗМ: Сб. материалов международной научно-практической конференции.* – М.: ОАО «Институт «ГИН-ЦВЕТМЕТ», 2014. – С.118.
2. Абрамов А.М., Галиева Ж.Н., Соболев Ю.Б., Шулин С.С., Кулагин Б.Р. // *Цветная металлургия, 2015.* – Вып.4. – С.61–66.
3. Абрамов А.М., Галиева Ж.Н., Соболев Ю.Б. и др. // *Проблемы современной науки. Сб. научных трудов.* – Томск: Изд-во «ЛОГОС», 2014. – Вып.13. – С.95–101.

## ЭКСТРАКЦИОННОЕ ИЗВЛЕЧЕНИЕ РЕНИЯ ИЗ РАСТВОРОВ ОТ АНОДНОГО ВСКРЫТИЯ ОТХОДОВ ЖАРОПРОЧНЫХ НИКЕЛЕВЫХ СПЛАВОВ

Ж.Е. Яхияева, С.К. Килибаева, А.Н. Алтенова  
Научный руководитель – д.т.н., зав. лабораторией Л.Я. Агапова

Акционерное общество «Центр наук о земле, металлургии и обогащения»  
050010, Казахстан, г. Алматы, ул. Шевченко, уг. ул. Валиханова 29/133, j\_a\_n\_s\_i@mail.ru

В последнее время вопросы, посвященные вскрытию отходов жаропрочных никелевых суперсплавов (ЖНС), приобрели особую актуальность. Отходы никелевых суперсплавов можно рассматривать как потенциальные сырьевые источники рения, так как они содержат до 7–9% Re. Доля рения, получаемого из вторичного сырья, составляет в мире 15–20% от объема его производства. В Казахстане переработка вторичного сырья отсутствует.

Анализ литературы, посвященной вопросам переработки отходов ЖНС показал, что электрохимические способы для вскрытия отходов, особенно представленных в виде крупных кусков, наиболее перспективны. Электрохимические методы основаны на анодном растворении материала под действием постоянного или переменного токов с переводом в раствор рения и других компонентов сплава [1–3].

Из полученных ренийсодержащих растворов после электрохимического вскрытия отходов ЖНС рений может быть выделен методами экстракции или сорбции [4].

В данной работе представлены результаты исследований по экстракционному извлечению рения из серноокислых растворов от анодного вскрытия отходов ЖНС, представляющих собой крупные куски лома лопастей турбин. Растворы содержали, г/дм<sup>3</sup>: 0,33 Re, 3,93 Ni, 0,017 W, 0,138 Mo, 0,726 Co, 0,56 Cr, 0,487 Al.

**Методика проведения экстракции.** Опыты по экстракции рения из серноокислых растворов проводили по известной методике [5] в делительных воронках.

В качестве экстрагента использовали: раствор триалкиламина (10 об. %) в керосине с добавлением высших спиртов.

Количественное содержание рения в исходном растворе и рафинате определяли на атомно-эмиссионном спектрометре с индуктивно-связанной плазмой Optima 8300DV. Содержание рения в органической фазе (экстракте) определяли как по разности содержания его в исходном растворе и рафинате, так и непосредственно в экстракте. Методом ИКС изучали состав экстракта.

**Результаты и их обсуждение.** Для определения оптимальных параметров экстракционного извлечения рения из серноокислых растворов изучено влияние соотношения органической и водной фаз (О : В = 1 : 5–20). Условия проведения экспериментов: время контактирования фаз – 5 минут, температура – 25 °С.

С увеличением соотношений органической и водной фаз в изученных пределах извлечение рения в экстракт снижается от 97,26 до 86,29 масс. %, но концентрация его повышается от 1,48 до 5,4 г/дм<sup>3</sup>. По результатам химического анализа установлено, что кроме рения в богатую органику частично экстрагируется молибден и

вольфрам. Никель, кобальт, алюминий и хром остаются в рафинатах.

Результаты ИКС-анализа экстракта в зависимости от соотношения органической и водной фаз показали, что с увеличением соотношений О:В отмечается рост интенсивности полосы валентного колебания  $\nu_3(\text{F}_2)$  тетраэдрического иона  $[\text{ReO}_4]^-$ .

Процесс реэкстракции рения из богатой органики (с концентрацией рения  $1,48 \text{ г/дм}^3$ ) проводили при О:В=2:1 раствором аммиака с кон-

центрацией  $4 \text{ моль/дм}^3$ , время контакта фаз – 5 минут; температура –  $25^\circ\text{C}$ . Извлечение рения в реэкстракт составило 98,17 масс. %.

Таким образом, по результатам проведенных исследований выбран оптимальный режим экстракционного извлечения рения из сернокислых растворов от вскрытия отходов жаропрочных никелевых суперсплавов: состав экстрагента, об. %: ТАА – 10,0, спирт – 10,0, керосин – 80,0, соотношение фаз – 1:5, время контактирования фаз – 5 минут.

### Список литературы

1. Палант А.А., Левчук О.М., Брюквин В.А. // *Цветная металлургия*, 2007.– №11.– С.11–12.
2. Касиков А.Г., Петрова А.М. // *Технология металлов*, 2010.– №2.– С.2–12.
3. Палант А.А., Левчук О.М., Брюквин В.А., Левин А.М., Парецкий В.М. // *Электрометаллургия*, 2010.– №7.– С.29–33.
4. Зеликман А.Н., Вольдман Г.М., Беляевская Л.В. *Теория гидрометаллургических процессов*.– Москва: Металлургия, 1975.– 502с.
5. Меретуков М.А. *Процессы жидкостной экстракции и ионообменной сорбции в цветной металлургии*.– Москва: Металлургия, 1978.– 119с.

## Секция 6

# Охрана окружающей среды и рациональное использование природных ресурсов

## ОКРУЖАЮЩАЯ СРЕДА ТО, ВО ЧТО ПРЕВРАЩАЕТСЯ ПРИРОДА, ЕСЛИ ЕЕ НЕ ОХРАНЯТЬ

О.В. Ротарь

*Национальный исследовательский Томский политехнический университет  
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, rotarov@tpu.ru*

Для обеспечения инженерными кадрами московского завода резиновой обуви «Красный богатырь», эвакуированного в годы Великой Отечественной войны в Томск, в 1943 г. в ТПИ была открыта кафедра технологии каучука и резины.

С 1948 г. была организована подготовка инженеров по специальности «Технология основного органического синтеза и синтетического каучука», с 1950 г. начался выпуск инженеров по специальности «Химическая технология органических веществ».

Кафедра с 1951 г. изменила свое название и стала именоваться кафедрой «Технологии основного органического синтеза, каучука и резины». С 1956 г. кафедра носит название «Технологии основного органического синтеза». С 2011 г. кафедра получила новое имя – кафедра «Технологии органических веществ и полимерных материалов».

В настоящее время заведует кафедрой профессор Мехман Сулейманович Юсубов.

По инициативе Лопатинского В.П. (1995 г.) кафедра получила лицензию на подготовку специалистов по специальности «Охрана окружающей среды и рациональное использование природных ресурсов». В конце 70-х начале 80-х годов на кафедре открывается новое направление научных исследований – изучение макротероциклических катализаторов окисления-восстановления и реакций на их основе. У истоков этого направления, приведшего к созданию НИЛ «Экология», стояли Лопатинский Вадим Петрович, Титов Владимир Иванович, Ивасенко Владимир Леонидович. В 1987 году при кафедре создана научно-исследовательская лаборатория

«Экология».

Основной задачей НИЛ «Экология», руководителем которой являлся Ивасенко Владимир Леонидович, стала разработка высокоэффективных природоохранных процессов и аппаратов.

Постепенно природоохранная тематика становится одной из основных и в 1995 году кафедра получает лицензию на подготовку инженеров по специальности «Охрана окружающей среды и рациональное использование природных ресурсов». Также кафедра получает 6 лицензий на природоохранную деятельность.

В последние годы природоохранная деятельность получила свое развитие в нескольких направлениях. Одним из них является создание низкотемпературных катализаторов для окисления-восстановления органических и неорганических выбросов от токсичных компонентов. Разработанная технология очистки газовых выбросов неоднократно экспонировалась на выставках и на межрегиональной выставке-ярмарке «Газификация-2002» удостоена медалью конкурса «Сибирские Афины» в номинации «Экология окружающей среды».

Следующим направлением деятельности лаборатории является поиск новых технологий утилизаций низкосортной древесины и отходов лесопиления и деревообработки. Эти разработки позволили кафедре выполнять хозяйственные договоры с предприятиями города Томска и Западной Сибири. Предложенный новый конструкционный материал из отходов лесопереработки также неоднократно экспонировался на выставках, а на VII Международной Выставке-Конгрессе «Высокие технологии. Инновации. Инвестиции» был отмечен дипломом.

Еще одним направлением работы является разработка новой технологии обезвреживания промышленных отходов и высокотоксичных веществ. Получены положительные результаты обезвреживания ряда пестицидов до нетоксичных жидких и газообразных продуктов, что способствовало внесению данной работы в областную программу «Отходы». Данный проект был представлен на областной конкурс «Методы и технологии переработки промышленных отходов (высокотоксичных веществ)», где явился победителем. (2004 г.). В конкурсе научных разработок молодых ученых Томской области (2004 г.) также стал победителем, а также победителем гранта Президента РФ (2006 г.), победителем индивидуального гранта ТПУ для молодых ученых на проведение научных исследований (2007 г.), победителем программы У.М.Н.И.К. (2008 г.).

Начиная с 1959 г. к выполнению научных исследований активно привлекаются студенты, которые являются постоянными соавторами научных публикаций и отчетов. С 2003 г. ведутся исследования по рекультивации нефтезагрязненных земель и очистки воды от нефти и нефтепродуктов.

В данной работе исследуются процессы адсорбции нефти на природных адсорбентах растительного происхождения: торфяного мха (*Sphagnum Dill.*), произрастающего в России и Nature Corbu и Spilcorb, произведенного в Канаде. Сравнение эффективности сорбции объектов исследования проводилось по следующим показателям: нефтеемкость, плавучесть, степень перехода углеводородов в воду, водопоглощение. Школьники и студенты в 2006 г. были награждены премией Президента и губернатора, а в 2015 г. стали обладателями диплома первой степени на международных чтениях им. В.И. Вернадского.

На кафедре проводятся исследования в области комплексной переработки жидких продуктов пиролиза углеводородного сырья и отходов химической промышленности. Получены инте-

ресные результаты в области создания беспламенных технологий получения высококачественных нефтеполимерных смол. Исследования охватывают весь спектр продуктов, получаемых на установках пиролиза: от жидких продуктов этан-этиленовой фракции до пека. Созданы новые, экономически эффективные разработки для получения лакокрасочных материалов, кровельных и антикоррозионных покрытий. Разработаны высокоэффективные композиции для снижения температуры замерзания нефти и нефтепродуктов, а также уменьшения количества асфальтосмолопарафиновых отложений. В последнее время ведутся исследования в области получения новых материалов на основе цикло- и дициклопентадиена. В область интересов кафедры попадают процессы, продукты и отходы производств Сибирского региона.

Специальность «Охрана окружающей среды и рациональное использование природных ресурсов» была самой востребованной на факультете (конкурс 4–5 чел. на место).

По успеваемости группы 5Э90 и 5Э00 были лучшими в институте. В 2000 г. состоялся первый выпуск по данной специальности, причем из 11 выпускников 7 получили диплом с отличием.

Главная цель института и кафедры – повышение качества подготовки специалистов, которое определяется тем, насколько полноценно выпускник способен участвовать в производственном процессе. Основной принцип образовательной деятельности кафедры – это сочетание фундаментальной подготовки с практической ориентацией на современную технику и технологии.

Глубокие знания химии и других фундаментальных наук позволяют подготовить грамотных специалистов, которые должны ориентироваться в оценке факторов, влияющих на качество окружающей среды, уметь разработать химические и физические способы обезвреживания токсикантов и уметь эксплуатировать эти процессы.

## СОРБЦИЯ ИОНОВ ЦИНКА ИЗ ВОДЫ НА ОТХОДАХ РАСТЕНИЕВОДСТВА

Е.А. Абызова, А.В. Куталова

Научный руководитель – к.т.н., доцент В.А. Сомин

Алтайский государственный технический университет им. И.И. Ползунова  
656038, Россия, г. Барнаул, пр. Ленина 46, htie@mail.ru

Одними из наиболее опасных загрязнений окружающей среды являются соединения тяжелых металлов, в частности, цинка. Сточные воды, содержащие соединения цинка, оказывают негативное воздействие на живые организмы, что связано с возможностью их включения в пищевую цепь и накопления их в живых организмах. Под влиянием ионов тяжелых металлов в организме могут возникать тяжелые заболевания центральной нервной системы, кровеносных сосудов, сердца, печени и др. Кроме того, соединения цинка обладают мутагенным действием и значительным эффектом суммации, что обуславливает необходимость его эффективного извлечения из воды.

Из существующих методов очистки от ионов тяжелых металлов чаще всего применяют реагентный. Он заключается в осаждении ионов металлов при добавлении соответствующего реагента. Достоинством этого метода является простота используемого оборудования и возможность практически полной очистки. Однако к существенным недостаткам можно отнести введение в смесь нового химического соединения, что требует содержания реагентного хозяйства и необходимость удаления образующихся осадков. Кроме того, из полученного осадка невозможно выделить и вернуть в производство ценные компоненты, вследствие чего теряется большое количество металлов. В этой связи целесообразно использовать сорбционные методы, позволяющие наиболее полно извлекать соединения металлов и возвращать их в технологический процесс.

В качестве сырья для получения сорбентов можно использовать отходы сельскохозяйственных культур, растениеводства, одновременно решая проблему утилизации этих отходов и получения новых типов сорбентов.

В АлтГТУ им. И.И. Ползунова предложено использовать в качестве основы для получения сорбента лузгу подсол-

нечника и лузгу гречихи.

Для изучения сорбционной емкости в статических условиях были наведены модельные растворы ионов цинка с содержанием каждого от 10 до 1500 мг/л. Для увеличения сорбции лузга обрабатывалась растворами гидроксида натрия и ортофосфорной кислоты. Концентрация ионов цинка металлов определялась по значению оптической плотности на калибровочных графиках.

Представленные на рисунке 1 изотермы можно отнести к типу S2 по классификации Гильса. Преобладающими в материале являются мезопоры. Максимальная емкость составляет 80 мг/г для модифицированной ортофосфорной кислотой лузги подсолнечника и 120 мг/г – для лузги, обработанной гидроксидом натрия. Таким образом, модификация гидроксидом натрия

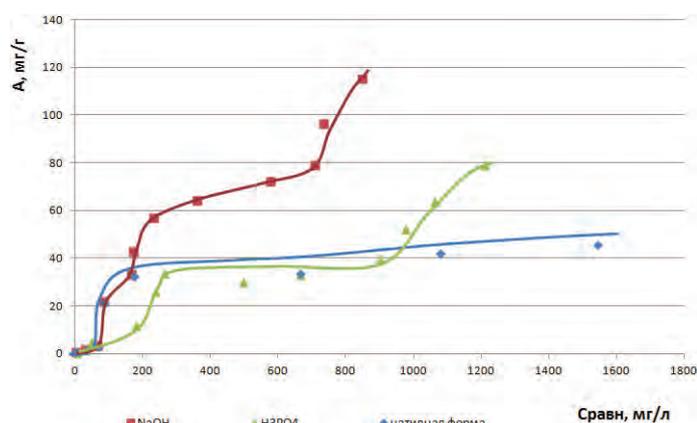


Рис. 1. Изотермы сорбции ионов цинка на лузге подсолнечника

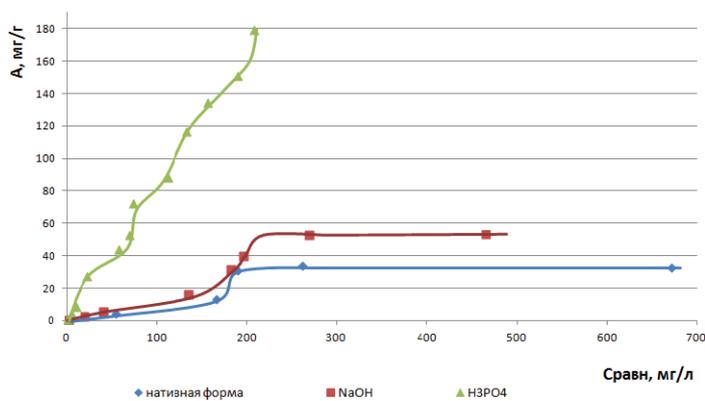


Рис. 2. Изотермы сорбции ионов цинка на лузге гречихи

увеличивает емкость лузги на 30% по сравнению с ортофосфорной кислотой.

Аналогичные исследования были проведены с лузгой гречихи. Изотермы нативной и модифицированной раствором NaOH лузги гречихи можно (рисунок 2) отнести к типу S2, а изотерму модифицированной лузги гречихи  $H_3PO_4$  – к типу S4 по классификации Гильса.

Максимальная емкость в этом случае составила 180 мг/г при обработке ортофосфорной кислотой, в то время как обработка гидроксидом натрия показала значительно худшие результаты.

В результате проведенных исследований выявлено, что при активации лузги гречихи целесообразно использовать раствор  $H_3PO_4$ , а лузги подсолнечника – раствор NaOH.

## ПРИМЕНЕНИЕ РЯСКИ ДЛЯ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД И ПРОИЗВОДСТВА БИОТОПЛИВА

Аль Кассаб Али Абдулкарим

Научный руководитель – к.т.н., и.о. зав. каф. В.В. Тихонов

*Национальный исследовательский Томский политехнический университет  
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, peroeyes@gmail.com*

Истощение невозобновляемых источников энергии (газ, нефть) и загрязнение окружающей среды вызывают значительные опасения. Ежегодно во всем мире отмечается интенсивный рост техногенного химического загрязнения водоемов, вызванный развитием химической промышленности, химизацией сельского хозяйства, широким использованием новых препаратов в быту и на производстве, что вызывает необходимость искать новые способы предупреждения попадания повышенных концентраций этих веществ в организм человека с водой. Особое опасение вызывает загрязнение водоемов нефтепродуктами, фенолами, тяжелыми металлами (медь, цинк, свинец, кадмий, никель, ртуть), сульфатами, хлоридами, соединениями азота и фосфора [1].

В последнее время большое количество исследований направленно на использование биологических методов очистки сточных вод, в том числе от тяжелых металлов, соединений азота и фосфора. В качестве биоагентов используют различные виды бактерий, устойчивых к действию тяжелых металлов, морские водоросли, активный ил. Перспективным в этом направлении, является использование ряски. Различные виды рясковых, имеют исключительную способность захватывать и аккумулировать тяжелые металлы, металлоиды, превосходя в этом плане водоросли и других макрофитов.

Кроме того, после очистки загрязненных вод ряска может быть переработана в биогаз, являющимся альтернативным источником энергии и позволяющим уменьшить зависимость от нефти и природного газа. Ряска обладает высокой

скоростью поглощения питательных веществ и высоким выходом биомассы, что наделяет ее высоким потенциалом для использования в качестве биотоплива. При выращивании ряски на сточных водах прирост биомассы составляет 39,1–105,9 т/(га•год), что значительно выше прироста биомассы других потенциальных «энергетических» культур. Содержание крахмала в ряске может достигать 31,0–45,8% от сухой массы. С помощью технологии ферментации 94,7% этого крахмала может быть переработано в этанол [2].

Целью данной работы является исследование возможности очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов, соединений азота и фосфора с использованием ряски; исследование процесса ферментации ряски в этанол двумя штаммами дрожжей.

В качестве субстрата для роста биомассы ряски предполагается использовать сточные воды, содержащие соединения азота и фосфора помещённые в биореакторы ( $V=110$  л), имитирующие различные лагуны. Начальная плотность массы ряски около 30 г/м<sup>2</sup>, что позволяет исключить ингибирование роста растений из-за их высокой плотности. Сбор ряски планируется осуществлять каждые 3–5 дней таким образом, чтобы плотность биомассы в биореакторе составляла около 60 г/м<sup>2</sup>. Уровень воды и температура в биореакторе должна поддерживаться на уровне 22–37 °С, освещённость – 7–14 тыс. лк в течении 16 ч/д. Для поддержания концентрации растворенного кислорода и однородности водного раствора используется аквариумный компрессор.

Производство этанола из крахмала включает в себя ряд процессов, а именно: желатинизацию, гидролиз и ожигение крахмала и ферментацию полученного раствора декстрозы. Желатинизация включает нагревание крахмальных гранул, что приводит к ослаблению водородных связей и делает крахмал более растворимым в воде.

Сахара меньшего размера легко разрушаются микроорганизмами (например, *Saccharomyces CEREVISIAE*) при отсутствии кислорода в процессе гликолиза. В результате микроорганизмы

получают энергию в форме АТФ, а этанол образуется как побочный продукт.

Так как часть глюкозы используется для строительства клетки ряски и синтеза других соединений, максимальный выход этанола при идеальных условиях не превышает 90–95% от теоретического. Процесс брожения осуществляется при оптимальном значении рН 3,5–4 и температуре 30–40 °С и так же зависит от концентрации этанола и субстрата.

### Список литературы

1. Сычев Ю.Н. БЖД: учебно-практическое пособие / Московский государственный университет экономики, статистики и информатики. – М., 2005. – 226с.
2. Семейство рясковые (*Letnaseae*). / Жизнь растений: в 6-ти томах. – М.: Просвещение, 1982. – 542с.

## НОВЫЕ МЕТОДЫ СИНТЕЗА ОКИСЛИТЕЛЬНЫХ РЕАГЕНТОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИВАЛЕНТНОГО ЙОДА ДЛЯ ОРГАНИЧЕСКОГО СИНТЕЗА

В.В. Аникин, С.В. Харченко, А.Н. Логунова, Т.Н. Колчогошева  
Научный руководитель – к.х.н., ст. преп. А.А. Троян

Национальный исследовательский Томский политехнический университет  
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, aatroyan@yandex.ru

В настоящее время большое значения для синтеза органических соединений имеют подходы, который соответствует концепции «зеленая» химия. Одна из основных тенденций усовершенствования химических процессов с точки зрения «зеленой» химии или химии в интересах устойчивого развития заключается в использовании безопасных реагентов и растворителей (вода), уменьшение количества стадий и снижение образования побочных продуктов, сточных вод и твердых отходов [1].

В последние годы возрос интерес к соединениям поливалентного йода (СПИ), которые являются эффективными окислительными реагентами, участвующими в многочисленных реакциях синтеза органических соединений. В практику органического синтеза внесены такие реагенты, как диацетоксиодобензол или фенилиодозоацетат –  $\text{PhI}(\text{OAc})_2$ , фенилиодозотрифторацетат –  $\text{PhI}(\text{OCOCF}_3)_2$ , дихлороидобензол или фенилиодозодихлорид –  $\text{PhICl}_2$ , фенил или толилиодозодифторид –  $\text{PhIF}_2$  и  $4\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{IF}_2$ , иодобензол, реагенты Косера ([гидрокси(тозилокси)йод]бензол), Зефирова, Десс–Мартина и т.п. [2, 3].

Особый интерес вызывают реагенты поливалентного йода (PII), которые широко используются в области органической химии в качестве термически стабильных окислителей. Реагент Косера используется в окисления карбонильных соединений, окисления олефинов, в раскрытии ароматического кольца, деароматизации фенолов и синтезе иодониевых солей [3].

Ограничением широкого использования СПИ являются трудности, связанные с их доступностью, устойчивостью и удобством их использования. Синтез СПИ, зачастую, протекает в несколько стадий с использованием токсичных органических растворителей, требующих дополнительных способов выделения и регенерации. Поэтому поиск простых методов синтеза новых реагентов и исследование их свойств в соответствии с концепцией «зеленой» химии является актуальным [4].

Настоящая работа посвящена синтезу соединений поливалентного йода на основе йодбензола, изучению свойств и возможности практического применения.

Известны способы применения реагента Косера *in situ* в реакция перегруппировки

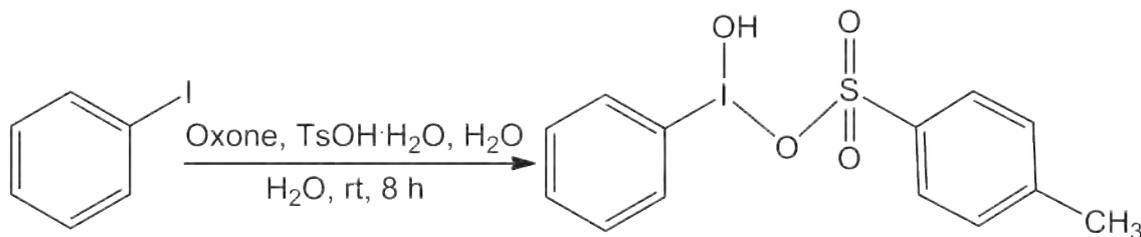


Рис. 1.

циклических алкенов. В качестве растворителей в таких системах использовались такие растворители как трихлорметан, ацетонитрил, смесь трифторэтанола и дихлорметана [5].

В данной работе для получения СПИ использовали окислительную систему на основе Oxone в среде растворителя –  $H_2O$ :

В результате в реакционной смеси наблюдалось появление кристаллического продукта, который отфильтровывали, промывали водой и гексаном, сушили под вакуумом. Выход продукта – 63%,  $T_{пл}$  180–183 °С. Полученный продукт анализировали с помощью ЯМР  $^1H$ -спектроскопии.

### Список литературы

1. Локтева Е.С. // *Сверхкритические флюиды: теория и практика*, 2008. – Т.3. – №4. – С.96–105.
2. Yusubov M.S., Svitich D. Yu., Yoshimura A., Nemykin V.N., Zhdankin V.V. // *Chem.Comm.*, 2013. – Vol.49(96). – P.11269–11271.
3. Eleanor A. Merritt, Vania M. T. Carneiro, Luiz F. Silva Jr., Berit Olofsson // *J. Org. Chem.*, 2010. – 75. – P.7416–7419.
4. Функ Т.В. Автореф. дисс. ... канд. хим. наук. – Томск: Томский политехнический университет, 2009. – 21с.
5. Ahmad A., Scarassati P., Jalalian N., Olofsson B., Silva L. F. // *Tetrahedron letters*, 2013. – №54. – С.5818–5820.

## РАЗРАБОТКА И ВНЕДРЕНИЕ НОВЫХ СПОСОБОВ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ПРОМЫШЛЕННЫХ ВОД МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИХ ПРЕДПРИЯТИЙ НА ПРИМЕРЕ ОАО «МАГНИТОГОРСКИЙ МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИЙ КОМБИНАТ»

С.С. Баус

Научный руководитель – д.т.н., профессор В.И. Сырямкин

Национальный исследовательский Томский политехнический университет  
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, [ssb@tpu.ru](mailto:ssb@tpu.ru)

ОАО «Магнитогорский металлургический комбинат» входит в число крупнейших мировых производителей стали и занимает лидирующие позиции среди предприятий черной металлургии России. В списке производств, которые наносят наибольший урон водным ресурсам, числятся и металлургическая отрасль.

Серия стандартов ИСО 14000 затрагивает различные аспекты экологического менеджмента. Она предоставляет практический инструментарий для компаний и организаций, стремящихся определить и контролировать их воздействие на окружающую среду и постоянно улучшать свои экологические показатели. Поэтому разра-

ботку мероприятий по очистке сточных вод надо и в первую очередь исходить из принципов экологического менеджмента и имеющейся на данный момент информационной базе

Металлургическую промышленность, а в частности производство компании, можно разделить на два больших класса: черная и цветная. Черная металлургия занимается выпуском:

1. Агломератов. Основные загрязнители – рудная и известковая пыль.

2. Литейного и переделанного чугуна, ферромарганеца. Источники образования сточных вод те же, а также разливочные машины и переработка шлака [1]. Загрязнители сточных

**Таблица 1.** Способы очистки вредных веществ в воде

№	Вредные вещества	Способ очистки
1	Никель	Биологическая очистка; химическая, физико-химическая очистка; метод обратного осмоса (эффект 92–96%); адсорбция (эффект – 95–99%).
2	Алюминий	Нейтрализация щелочами с последующим осаждением алюминия или извлечение ионитами
3	Ванадий	Биологическая, химическая очистка: извлечение ионитами, методами обратного осмоса; осаждение гидроксидом железа при pH 8,5–10, сульфидом железа, адсорбция активированным углем
4	Вольфрам	Извлечение ионитами
5	Кадмий	Биологическая очистка (извлекается 80% кадмия); химическая очистка при добавлении щелочи, извести; эффект очистки от кадмия известью 98,9%.
7	Медь и её соединения	Биологическая очистка, химическая очистка, осаждение известью или едким натром, осаждение ферроцианидом калия, физико-химические методы, ионный обмен, метод обратного осмоса

вод: взвешенные вещества, цианиды, кислоты, при изготовлении ферромарганца прибавляется еще высокая щелочность, роданиды, сульфаты и хлориды (такой сток очищается в механическом блоке, состоящем из двух ступеней – отстойники-ловушки и отстойники (обычно радиальные)). Общие методы очистки – отстаивание на отстойниках, нейтрализация, необходима стабилизация воды [2].

3. Стали. Для очистки могут применяться коагуляторы, флотаторы, гидроциклоны, гравийные и песчаные фильтры.

Для очистки промышленных стоков компании предполагается использование механического способа и реагентную химическую очистку. Также разрабатываются и внедряются безреагентные способы: электрохимический, электроионитовый, применение ионнообменных смол, озонирование.

Подобные методы требуют большого рас-

хода реагентов. Кроме того, образующиеся в результате реакции соединения необходимо удалять из стоков и обрабатывать. Наиболее широко применяется нейтрализация сточных вод для удаления из них кислот, щелочей, солей металлов.

В последние годы широкое применение нашли мембранные процессы очистки сточных вод (ультрафильтрация, обратный осмос, микрофильтрация, испарение через мембраны, диализ, электродиализ). Мембраны изготавливают из ацетатов целлюлозы, полиамида, фторопласта, различных полимеров, стекла, графита, оксидов металлов.

В ходе научных изысканий, касающиеся данной проблемы, были собраны и определены эмпирическим путем основные загрязняющие воду вещества и способы очистки данных загрязнений для ОАО «Магнитогорский металлургический комбинат».

### Список литературы

1. Вайнер Р. *Сточные воды в металлургической промышленности.* – Москва, 2008.
2. Торп, Б. *Путеводитель по экологически чи-*

*стому производству [Электронный ресурс] // экологический журнал «Волна», 2001. – №29.*

## ИССЛЕДОВАНИЕ СОРБЦИОННОЙ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД ГАЛЬВАНИЧЕСКОГО ПРОИЗВОДСТВА ОАО «МАНОТОМЬ»

П.Б. Бухарева, А.Ю. Баталова, Д.В. Мартемьянов  
Научный руководитель – д.т.н., профессор О.Б. Назаренко

*Национальный исследовательский Томский политехнический университет  
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, martemdv@yandex.ru*

Сточные воды гальванического производства ОАО «Манотомь» содержат примеси тяжелых металлов, щелочей, неорганических кислот и других высокотоксичных соединений. Перед сбросом в канализацию производственные сточные воды подвергаются очистке и нейтрализации на станции очистки промышленных стоков. Процесс очистки осуществляется в несколько стадий, включающих перекачивание, восстановление шестивалентного хрома, коагуляцию и флокуляцию, отстаивание, обезвоживание гальванического шлама. Степень очистки от тяжелых металлов составляет около 80%, а остаточные концентрации ионов тяжелых металлов близки к границе предельно допустимых концентраций (ПДК) для центральных систем водоотведения и значительно превышают ПДК водоемов рыбохозяйственного назначения. Для минимизации негативного воздействия на окружающую среду и исключения превышения предельно допустимых концентраций, которое влечет за собой применение штрафных санкций, схему очистки сточных вод на ОАО «Манотомь» необходимо усовершенствовать.

В данной работе рассмотрена возможность доочистки сточных вод гальванического производства в динамических условиях на природном цеолите в комбинации с модифицированным гематитом.

Динамическая фильтрация сточной воды проводилась на водоочистном комплексе, состоящем из емкости для исходной воды, центробежного насоса, фильтрационного модуля и приемной тары для фильтрата. В качестве фильтрующей загрузки использовали цеолит Шивиртуйского и модифицированный наночастицами оксигидроксида алюминия гематит [1]. Фильтрационный модуль состоял из последовательно соединенных трех колонок, заполненных цеолитом (колонок 1 и 3) и модифицированным гематитом (колонок 2). Размер частиц сорбентов составлял 0,5–0,1 мм. Для улучшения гидродинамических характеристик в колонку 2 также по-

местили цеолит Шивиртуйского месторождения с размером 0,5–1 мм в соотношении к гематиту 1 : 1. Скорость пропускания сточной воды через модуль составила 0,05 л/ч. Каждые 100 мл фильтрата анализировали на остаточное содержание ионов  $Pb^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Cr^{6+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ . Ионы свинца, цинка, кадмия и меди определяли методом инверсионной вольтамперометрии на приборе-анализаторе ТА-07, ионы железа и хрома – фотоколориметрическим методом. Величину площади удельной поверхности ( $S_{уд}$ ) и значения удельного объема пор ( $P$ ) сорбентов оценивали методом тепловой десорбции азота с использованием анализатора «СОРБОМЕТР М».

**Результаты и их обсуждение.** Шивиртуйский цеолит имеет  $S_{уд} = 13,4$  м<sup>2</sup>/г и объем пор  $P = 0,006$  см<sup>3</sup>/г, что обуславливает его высокую степень очистки (до 99%) от ионов тяжелых металлов в статических условиях [2]. Модифицирование гематита наночастицами оксигидроксида алюминия привело к увеличению  $S_{уд}$  с 10,14 до 36,4 м<sup>2</sup>/г и  $P$  сорбента с 0,004 до 0,01 см<sup>3</sup>/г, что должно привести к улучшению сорбционных характеристик материала.

Результаты эксперимента показали, что при пропускании 300 мл сточной воды степень очистки от ионов меди, цинка, свинца и железа составила 95–99%, от ионов кадмия – 87–64%, от ионов хрома шестивалентного – 50–30%. Низкая степень очистки от ионов Cr(VI) связана с тем, что Cr(VI) присутствует в растворе в виде анионов  $Cr_2O_7^{2-}$  и  $CrO_4^{2-}$ , поэтому цеолит, являясь типичным катионообменником, не эффективен при их извлечении. Поэтому процесс очистки от ионов Cr(VI) происходил только с участием модифицированного гематита.

В результате проведенных исследований было установлено, что комбинация природного цеолита и модифицированного гематита может быть использована в качестве фильтрующей загрузки для доочистки сточных вод гальванического производства ОАО «Манотомь».

## Список литературы

1. Мартемьянов Д.В., Галанов А.И., Юрмазова Т.А. Определение сорбционных характеристик различных минералов при извлечении ионов  $As^{5+}$ ,  $Cr^{6+}$ ,  $Ni^{2+}$  из водных сред // *Фундаментальные исследования*, 2013. – №8–3. – С.666–670.
2. Баталова А.Ю., Мартемьянов Д.В., Назаренко О.Б. Сорбционные технологии доочистки сточных вод гальванического производства // *Неразрушающий контроль: Труды V Всероссийской научно-практической конференции «Неразрушающий контроль: электронное приборостроение, технологии, безопасность».* – Томск: ТПУ, 2015. – Т.2. – С.167–170.

## ИССЛЕДОВАНИЕ СОРБЦИИ РАДИОАКТИВНЫХ ИОНОВ ИЗ ВОДНЫХ СРЕД С ПОМОЩЬЮ КОМПОЗИТНЫХ БИОСОРБЕНТОВ

А.С. Буйанкина

Научный руководитель – к.м.н., доцент М.В. Чубик

Национальный исследовательский Томский политехнический университет  
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, lina.buyankina@mail.ru

Во всем мире в связи с бурным развитием промышленности проблемы охраны окружающей среды становятся все более и более актуальными. В частности, в России современное развитие ядерно-энергетического комплекса основывается на использовании ядерного топливного цикла – добыча руды, изготовление из нее концентрата, получение диоксида урана, его обогащение и изготовление элемента, выделяющего тепло [1]. Это приводит к загрязнению воды опасными промышленными стоками, которые содержат ионы тяжелых и радиоактивных металлов. Эксплуатация АЭС также является причиной образования большого количества радиоактивных отходов, которые являются продуктами производства электроэнергии. Уранил-ионы являются одними из распространенных отходов атомной промышленности. Поэтому одной из основных проблем рассматривается переработка жидких радиоактивных отходов. Уран в любом виде представляет опасность для человеческого здоровья, причем химическая токсичность урана представляет куда большую опасность, чем его радиоактивность. Предельно допустимая концентрация (ПДК) для раствори-

мых соединений урана 0,1 мг/л, уран относится к первому классу опасности [2].

**Целью работы** являлось описание сорбционной активности плесневых грибов разных видов, входящих в состав композитного биосорбента и определение оптимального времени его экспозиции на модельных растворах уранила азотнокислого.

В работе мы использовали три разных вида биосорбента – плесневые грибы *Aspergillus niger*, *Penicillium piniphilium* и *Mucor*. Второй частью композитного биосорбента были наночастицы оксида железа ( $Fe_3O_4$ ). Плесневые грибы выращивали на среде Сабуру. Далее на мицелий грибов осаждали диспергированные наночастицы  $Fe_3O_4$ . В результате получили 3 вида композитных биосорбента: *Aspergillus niger*+ $Fe_3O_4$ , *Penicillium piniphilium*+ $Fe_3O_4$  и *Mucor*+ $Fe_3O_4$ . Исследования проводили на модельных растворах уранила азотнокислого с исходной концентрацией ионов урана 1,2 мг/л. Время выдержки с композитным биосорбентом составило от 1 до 48 часов. Остаточную концентрацию урана измеряли на спектрофлуориметре «Флюорат-02-2М». На основании полученных данных

**Таблица 1.** Концентрация ионов урана после сорбции различными видами сорбентов

Время, час	1	2	4	8	24	48
Вид сорбента	Концентрации урана, мкг/л					
<i>Aspergillus niger</i> + $Fe_3O_4$	774,2	729,4	704,73	660,8	617,4	610,3
<i>Penicillium piniphilium</i> + $Fe_3O_4$	890,7	847,4	840,4	818,8	807,1	786,4
<i>Mucor</i> + $Fe_3O_4$	925,8	885,6	861,8	818,6	808,9	797,6

(табл. 1) вычислили степень сорбции исследуемых композитных биосорбентов.

Было обнаружено, что наибольшей сорбционной активностью по отношению к ионам урана обладает *Aspergillus niger*. Этот показатель превышает сорбционную способность *Penicillium piniphilium* и *Mucor* в 1,6 и 2 раза соответственно.

Также было определено время экспозиции, в течение которого сорбировалось максимальное количество ионов урана. Оптимальное время выдерживания сорбента составило 2 часа. За это время *Aspergillus niger*+Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> сорбировал

почти 4 мг гриба, а за остальные 48 часов – лишь 1,5 мг.

Таким образом, в работе была определена сорбционная активность трёх видов композитных биосорбентов. В качестве наноматериала в состав сорбента были включены наночастицы Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Биологическими составляющими выступали плесневые грибы *Aspergillus niger*, *Penicillium piniphilium*, *Mucor*. Установлено, что наиболее активно ионы урана из раствора сорбировались комплексом *Aspergillus niger*+Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> в течение двух часов.

### Список литературы

1. Кобец С.А., Пузырная Л.Н. Пшинко Г.Н. // Журнал Химия и технология воды, 2012.– Т.34.– С.469–480.
2. ГН 2.1.5.1315-03 «Предельно допустимые

концентрации (ПДК) химических веществ в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования», 2003.

## ОЧИСТКА ВОДЫ ОТ ФЕНОЛОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ БЕНТОНИТОВ

В.В. Вдовыченко, Н.Е. Реттих  
 Научный руководитель – к.т.н., доцент В.А. Сомин

Алтайский государственный технический университет им. И.И. Ползунова  
 656038, Россия, г.Барнаул, пр. Ленина 46, htie@mail.ru

Одним из наиболее распространенных загрязнений поверхностных вод являются фенолы, которые попадают в водные объекты со сточными водами нефтеперерабатывающих, коксохимических, анилиноокрасочных и ряда других производств. Как правило, очистка таких стоков достаточно сложна и выбор метода очистки должен основываться на его высокой эффективности и экономичности. Поэтому разработка новых методов и технологий, позволяющих эффективно извлекать указанные загрязнения из сточных вод, весьма актуальна. Наиболее перспективным направлением в этой области является поиск новых, дешевых сорбентов, так как применяемые в настоящее время сорбционные материалы достаточно дороги. Материалы, созданные на основе отходов различных отраслей производства (деревообработки, зерноперерабатывающей, текстильной и других), а также и отходы растениеводства могут с успехом использоваться в качестве сорбентов для удаления загрязнений из сточных вод. Большой интерес также представляет минеральное сырье, которое в большом количестве представлено в регионах

Сибирского Федерального округа, в том числе бентонитовые глины.

Целью представленной работы является исследование сорбционных свойств природных бентонитовых глин по отношению к фенолам. В качестве анализируемых образцов были выбраны бентониты Хакасского месторождения:

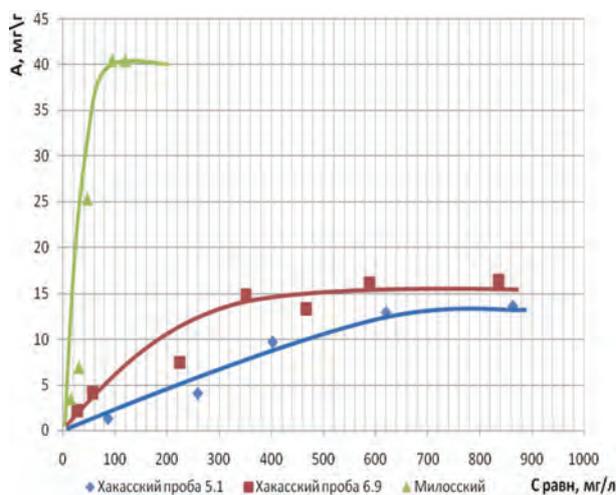


Рис. 1. Изотермы сорбции фенола бентонитами различных месторождений

пробы 5.1 и 6.9 и для сравнения – Милосского месторождения (Греция). Для определения концентрации растворов фенола в воде использовали фотоколориметрический метод.

Кинетические параметры сорбции бентонитов в нативной форме определялись на первом этапе исследования. Было установлено, что через 7–10 минут в системе сорбат-сорбент достигается равновесие.

Второй этап исследования был посвящен изучению статических характеристик поглощения фенолов нативными формами бентонитов. Полученные данные представлены на рисунке 1. Как видно, максимальная сорбционная емкость бентонитов Милосского месторождения оказалась практически в 3 раза больше, чем для ха-

касских бентонитов.

Для увеличения сорбционной емкости в дальнейшем образцы бентонитов активировали 1%-м раствором гидроксида натрия с последующей отмывкой водой. Изучение сорбции фенола на полученных материалах показало, что активация оказалась недостаточно эффективной, поскольку практически не привела к росту предельной сорбции. Для сравнения образцы активированного бентонита Милосского месторождения после активации были промыты раствором соляной кислоты, после чего вновь была изучена сорбционная емкость. Оказалось, что статические характеристики сорбции существенно не изменились, поэтому требуется поиск новых способов активации бентонитов.

## ПОЛУЧЕНИЕ НОРБОРНЕНИЛИМИДОВ НА ОСНОВЕ ДИЦИКЛОПЕНТАДИЕНА И ИМИДОВ МАЛЕИНОВОЙ КИСЛОТЫ

Л.Е. Великоречина, Н.А. Смирнова, Н.А. Лунев, А.О. Александров  
Научный руководитель – к.х.н., доцент Л.С. Сорока

*Национальный исследовательский Томский политехнический университет  
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, velikore4ina@yandex.ru*

Важной задачей при организации современного производства является проблема утилизации побочных продуктов производств органических веществ, в частности образующихся при пиролизе различного углеводородного сырья. При пиролизе бензина основными побочными продуктами являются жидкие продукты пиролиза, содержащие в своем составе ценные продукты. Одним из таких продуктов, содержащихся в жидких продуктах пиролиза, является дициклопентадиен количество которого может достигать до 40–50% [1].

Полимеризация норборненов в зависимости от выбранной каталитической системы может протекать с образованием полимеров с разным строением основной цепи. Метатезисная полимеризация норборненов протекает с раскрытием цикла и с образованием как правило полимеров линейного строения. Сшивка линейных молекул при полимеризации норборненов может повысить эксплуатационные характеристики получаемых полимеров. У полинорборненов, синтезированных из замещенных норборнендикарбоксиимидов, отмечается высокая термическая стабильность и повышенная плотность [2].

Целью данной работы является синтез нор-

борненилимидов на основе дициклопентадиена и имидов малеиновой кислоты по схеме представленной на рисунке. Норборненилимиды можно использовать как в качестве сшивающих агентов, так и в качестве сополимеров.

Образование моноамидов и имидов малеиновой кислоты известно и подробно описано в работе [3]. Как правило, эта реакция протекает в уксусной кислоте с образованием на первом этапе моноамида малеиновой кислоты (1) с выходом 50–57%. При использовании маточного раствора, после отделения продукта реакции, в качестве растворителя выход увеличивается до 90–92%. На втором этапе проходит отщепление воды от моноамида малеиновой кислоты в среде уксусного ангидрида с образованием имида малеиновой кислоты (2). Выход продукта 75–78%. Известен способ получения диимида малеиновой кислоты (4) при взаимодействии фосгена с малеимидами натрия [4]. Кроме этого существуют способы получения норборненилимидов через эндиковый ангидрид в одну или две стадии [5]. Выход может составлять от 39 до 75% в зависимости от условий проведения реакции.

В данной работе исследованы пути получения норборненилимидов по схеме, приведенной

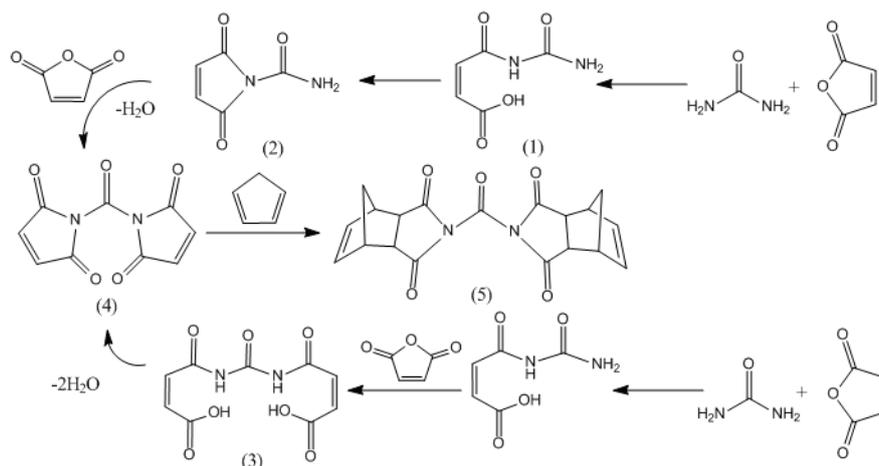


Рис. 1. Схема получения норборненилимов

на рисунке. Амид малеиновой кислоты (1) получен в уксусной кислоте при температуре 50 °С. Имид малеиновой кислоты (2) получен из амида малеиновой кислоты в уксусном ангидриде при температуре 95 °С. Полученные продукты очищены перекристаллизацией из горячей воды (1) и уксусного ангидрида (2). Структура полученных продуктов подтверждена ИК,  $^1\text{H}$  ЯМР-спек-

троскопией и элементным анализом.

Следует отметить, что, не смотря на легкость получения монопродуктов (1) и (2) с достаточными выходами, образование диамидов (3) и бисимидов (4) малеиновой кислоты в данных условиях проведения реакции не происходит.

### Список литературы

1. Ляпков А.А., Бондалетов В.Г., Мельник Е.И., Огородников В.Д. // Известия ТПУ, 2013.– Т.322.– №3.– С.105–112.
2. Финкельштейн Е.Ш. и др. // Успехи химии, 2011.– Т.80.– С.362–383.
3. Tawney P.O. et al. // J. Org. Chem., 1960.– Vol.25.– P.56–60.
4. Patent №BE629757, United States Rubber, 1963.
5. Патент №2028291, РФ, МПК С 07 D 209/76.

## ОТЧИСТКА СТОЧНЫХ ВОД НА НЕФТЕГАЗОВЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЯХ

Г.Т. Гараев, Р.Р. Галимуллин

Научный руководитель – д.т.н., профессор П.Н. Зятиков

Национальный исследовательский Томский политехнический университет  
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, gadam17@mail.ru

Воздействие человека на окружающую среду началось с момента его появления и к настоящему моменту достигло своего апогея, так как под угрозой исчезновения не только отдельные виды, а весь земной шар.

Подлежащие очистке сточные воды на нефтегазовых месторождениях имеют низкую минерализацию – 270мг/л и слабощелочную реакцию рН – 7,5. Нормируемые загрязнители не превышают ПДК, за исключением количества взвешенных частиц.

В работе предлагается рассмотреть вариант двухступенчатой схемы очистки сточных вод

(рис. 1), предусматривающей использование в системе напорного гидроциклона, обладающий рядом преимуществ по сравнению с другими аппаратами механической очистки, а именно:

1. компактность, при высокой производительности, позволяющая легко перемещать в пределах карьера комплекс очистки, наращивая, при необходимости, мощность за счёт подключения дополнительных аппаратов;

2. надёжность и эффективность в различных условиях эксплуатации, в нашем случае – это абразивная среда;

Таблица 1. Характеристика сточных вод

№ п/п	Наименование веществ	Вода, используемая для нужд по добыче нефти		Смесь карьерных сточных вод	Смесь сточных вод на сбросе	ПДС
		ПДК	Фон			
		мг/л				
1	Взвешенные вещества	4,75	4,0	400	308,0	37,8
2	БПК полное	3,0	1,89	3,76	2,99	57,8
3	Хлориды	350,0	3,43	4,1	1,31	17453,2
4	Азот аммонийный	2,0	0,2	2,4	0,32	90,83
5	Нитраты	45,0	3,4	0,5	0,049	2097,96
6	Нитриты	3,3	0,12	0,2	0,02	160,2
7	Фосфаты	3,5	0,56	0,18	64,2	150,1
8	Сульфаты	100,0	26,9	69,8	1,7	3707,5
9	Нефтепродукты	0,1	0,037	0,1	0,06	0,1

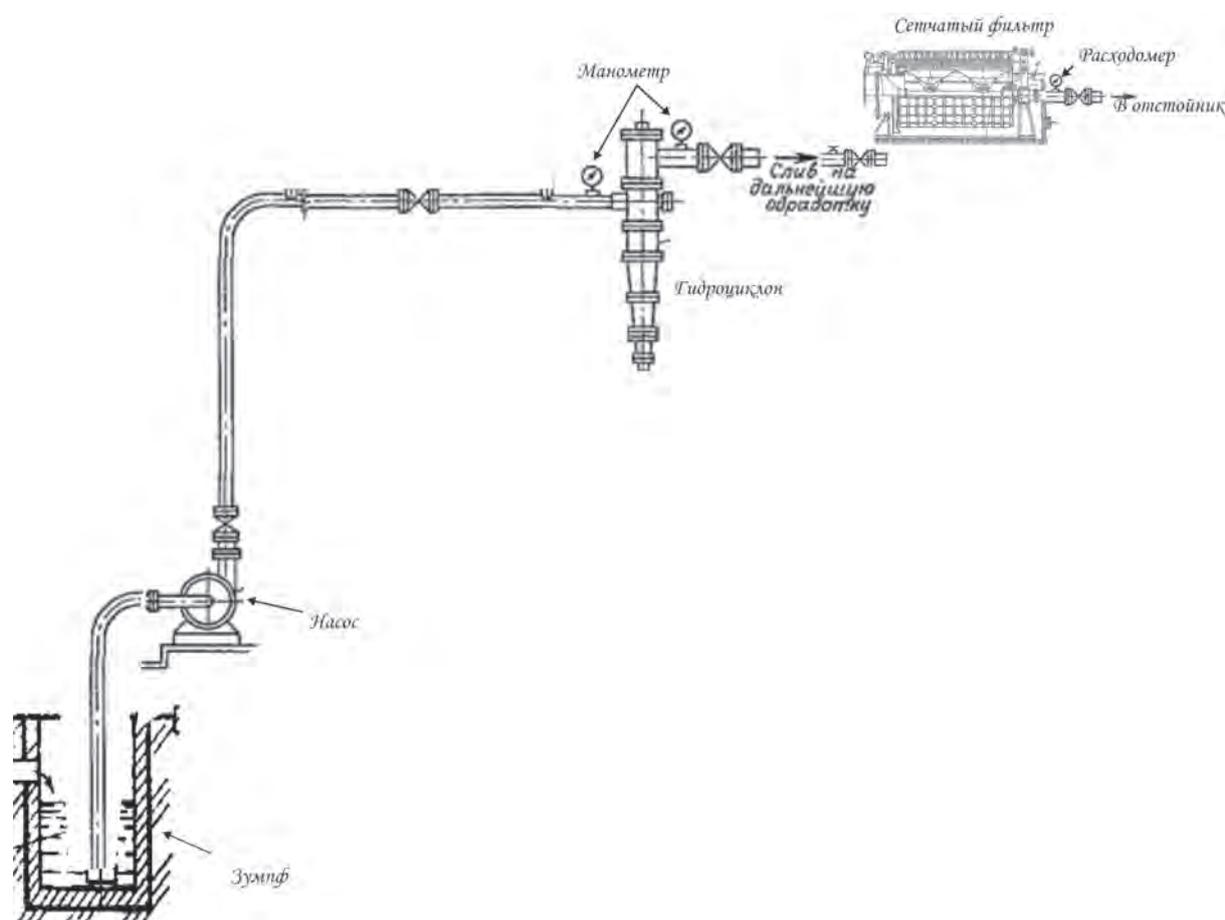


Рис. 1. Принципиальная схема очистки карьерных стоков

Второй особенностью является использование наночистых фильтров. Оборудование на основе наночистых элементов обладает рядом существенных преимуществ перед полимерными и другими традиционно используемыми фильтрующими загрузками, применяемыми в настоящее время на очистных сооружениях. Материалы, которые

применяются в наночистых фильтрах, не выделяют токсичных компонентов, обеспечивая тем самым полную экологическую чистоту, а их высокая механическая прочность и пластичность обеспечивают защиту очищаемой среды от микрорезультатов.

## Список литературы

1. Башаров М.М., Сергеева О.А. Устройство и расчёт гидроциклонов: Учебное пособие. Под ред. А.Г. Лантева. – Казань: Вестфалика, 2012. – 92с.
2. Гудков А.Г. Механическая очистка сточных вод: Учебное пособие. Вологда: ВоГТУ, 2003. – 152с.
3. Нанотехнологии очищают воду Электронный ресурс / Режим доступа <http://www.o8ode.ru/article/water/nanotechnology/nanotechnology.htm> (дата обращения 20.03.2016).

## МОДИФИКАЦИЯ НЕФТЯНЫХ РАСТИТЕЛЬНЫХ СОРБЕНТОВ

Т.А. Гесс, А.С. Пименова, Е.В. Дудик  
Научный руководитель – к.х.н., доцент О.В. Ротарь

Национальный исследовательский Томский политехнический университет  
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, rotarov@tpu.ru

Для ликвидации аварийных разливов нефти с поверхности воды, очистка методом адсорбции является одним из наиболее эффективным.

Заслуживает внимание материал – мох (*Sphagnum Dill.*), который является природным сорбентом. По данным [1] среднее процентное массовое содержание основных органических компонентов мха на сухое вещество составляет: 3–10% золы, 45–85% углеводов, 5–10% белков и 5–10% липидов.

Сорбент имеет повышенную гидрофильность вследствие наличия в структуре целлюлозы и гемицеллюлозы, поэтому легко поглощает воду, которая сорбируется в структуре материала. Нефть, представляющая собой смесь углеводородов нерастворимых в воде, оседает на поверхности сорбента за счет адгезионных сил. Наличие гидрофобных составляющих компонентов (лигнин, битумы, воски) сорбентов обуславливают свойства мха как нефтесорбента.

В данной работе исследовались процессы адсорбции нефти на мхе (*Sphagnum Dill.*), который произрастает в Сибири и Дальнем Востоке.

В качестве показателей, характеризующих эффективность сорбента, использовались следующие критерии: нефтеемкость, плавучесть, водопоглощение.

Основным недостатком сорбента является значительное водопоглощение, что, в конечном счете, приводит к потере его плавучести.

Для поглощения органических соединений из водных растворов необходимы гидрофобные материалы, адсорбция на которых обусловлена дисперсионными силами.

Поэтому нами была проведена гидрофобизация адсорбента двумя способами.

Первый способ – химическая модификация целлюлозы, входящей в состав мха. В элементарном звене целлюлозы содержится три гидроксильные группы.

Синтез сложных эфиров целлюлозы этерификацией гидроксильных групп проводился ангидридом уксусной кислоты в кислой среде (15% серной кислоты от веса мха). Методом последовательной экстракции выделяли карбоксиметилцеллюлозу и анализировали. Обнаружение полосы поглощения при 1730 см в ИК-спектре свидетельствует о наличии ацетатной группы. Одновременно при 3400 см происходит уменьшение интенсивности полосы, соответствующей гидроксильной группе. По содержанию связанной уксусной кислоты 38% определили степень замещения гидроксильных групп – 1,4, следовательно, степень этерификации составляет 140. Повышение гидрофобности сорбента увеличивает плавучесть его в три раза.

Второй способ повышения гидрофобизации заключался в термической обработке мха при температурах от 100 °С до 400 °С.

Степень обугливания определяли по формуле:  $R = C^t / C_0 \cdot 100\%$ , где  $C_0$  и  $C^t$  масса мха до и после карбонизации. Разницу степени обугливания определяли как:  $\Delta R = 100\% - R$  [2].

Адсорбционной активности мха определяли по количеству красителя метиленового голубого, поглощенного из раствора навеской мха.

Концентрация красителя метиленового голубого в растворе определяется на приборе Evolution-201. Сорбентом, показывающим отличные результаты, является, безусловно, активированный уголь, использование которого экономически не выгодно для очистки водных

поверхностей большой площади. Однако, основным недостатком активированного угля является его низкая плавучесть. Высокой плавучестью обладает сорбент, полученный низкотемпературной карбонизацией мха и ацетилованный мох.

Таким образом, установлено, что высокой сорбционной емкостью обладает мох, подвергнутый карбонизации при 200–250 °С и модифицированный уксусной кислотой. Предложенные сорбенты способны увеличить эффективность

очистки водных поверхностей до остаточного содержания нефти в воде (менее 0,03 г/л). С увеличением степени обугливания сорбента возрастают показатели его технической эксплуатации. При дальнейшем увеличении степени обугливания изменения значения нефтепоглощения не наблюдается.

Полученные сорбенты отличаются хорошей плавучестью, нефтеемкостью и малой скоростью осаждения

### Список литературы

1. *Роговин З.А., Шорыгина Н.Н. Химия целлюлозы и ее спутников.* – М.: -Л.: Изд-во Госхимиздат, 1953. – 679с.
2. *Ротарь О.В., Искрижицкий А.А., Искрижицкая Д.В. Cleanup of water surface from oil spills using natural sorbent materials. Procedia Chemistry, 2014. – Vol.10. – P.145–150.*

## ВЛИЯНИЕ НЕФТЕДОБЫВАЮЩЕЙ ОТРАСЛИ НА ПОДЗЕМНЫЕ ВОДЫ УРМАНСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

Л.О. Гречиха, Е.И. Шмидт

Научный руководитель – к.г.-м.н., доцент Г.Ф. Ильина

*Национальный исследовательский Томский политехнический университет  
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30*

Добыча полезных ископаемых активно ведётся во всём мире. Обычно это не проходит бесследно для окружающей среды, поэтому необходим всесторонний экологический мониторинг, важнейшим из объектов которого являются подземные воды.

Проблема загрязнения подземных вод – одна из самых острых, ведь подземные воды составляют значительную долю общего запаса пресных вод на Земле. Нельзя отрицать, что причинами этого на нефтепромыслах могут быть: технологические процессы строительства скважин, шламовые амбары, разливы нефти и нефтепромысловых стоков при различных аварийных ситуациях и прочие. Мониторинг же позволяет осуществить регулярное наблюдение, сбор, накопление и обработку информации о состоянии подземных вод с последующим прогнозированием обстановки среды. Такая система наблюдения должна осуществляться всеми недропользователями на месторождениях. Урманское нефтяное месторождение – не исключение. Для эксплуатации объектов на данном участке в 2006 году Областным государственным управлением «Облкомприрода» города Томска была разработана специальная локальная система экологиче-

ского мониторинга подземных вод.

Урманское месторождение расположено на территории Западно-Сибирского артезианского бассейна и Средне-Обского бассейна II порядка. В вертикальном разрезе выделяются 5 гидрогеологических комплексов: палеоген-четвертичный, верхнемеловой (покурская свита), нижнемеловой (алымская, киялинская, тарская и куломзинская свиты), юрский (васюганская и тюменские свиты) и доюрский. Основными водоупорами по разрезу являются глинистые отложения. Снизу вверх хлоридно-кальциевые слабые рассолы (минерализация 59–73 г/л) сменяются гидрокарбонатно-хлоридно-кальциевыми пресными водами (минерализация в приповерхностных подземных водах 0,088–0,52 г/л). Питание водоносных комплексов осуществляется в районах горного обрамления Западно-Сибирской равнины (доюрский, юрский комплексы), в краевых частях бассейна (меловые комплексы) и атмосферными осадками (палеоген-четвертичный комплекс). Разгрузка происходит в северных акваториях (доюрский, юрский комплексы), в центральных и северных районах бассейна (меловые комплексы) и в долинах рек (палеоген-четвертичный комплекс). Воды пале-

оген-четвертичных отложений используют для хозяйственно-питьевого и технического водоснабжения нефтепромысла.

В пределах участка проводятся наблюдения за химическим составом подземных вод. Это необходимо для оценки пригодности хозяйственно-питьевых вод. Оценка состояния грунтовых вод осуществлялась по пробам артезианской скважины №1 согласно с СанПиН 2.1.4.1074-01 «Питьевая вода. Гигиенические требования к качеству воды централизованных систем питьевого водоснабжения. Контроль качества». Лабораторные исследования выполнены ООО «Ноябрьсктепложелтефт» (данные 2005 года) и представлены в таблице 1.

Исходя из данных опробования, можно сделать следующие выводы: вода в пробе №327 не соответствует нормативам по показателям: цветность, мутность, окисляемость, железо общее; вода в пробе №608 не соответствует нормативам СанПиН 2.1.4.1074-01 по показателям: цветность, железо общее, марганец.

В этом же году на территории данного месторождения провели исследования грунтовых вод ОАО «Томскгеомониторинг» (Областное го-

сударственное управление «Облкомприрода»), в ходе которых было выявлено, что воды бассейна загрязнены нефтепродуктами и имеют превышение предельно-допустимых концентраций железа, аммония и фосфатов.

Негативное действие разработки нефтяного месторождения может выражаться не только в виде нарушения естественного стока и загрязнения. Недропользователь Урманского месторождения может добывать подземные воды согласно лицензии (ТОМ №00675 ВЭ от 23.05.2002 г.), но нерациональное использование вод может вызвать их истощение, поэтому были установлены определённые лимиты их добычи (Приложение №9 к лицензии ТОМ №00675 ВЭ) и введено повторное использование вод для скважин поддержания пластового давления.

Для возвращения экосистемы в естественное состояние на месторождении производится охрана водных объектов в соответствии с требованиями ГОСТ 17.1.3.05-82, ГОСТ 17.1.3.06-82, ГОСТ 17.1.3.12-86, ГОСТ 17.1.3.13-86, СанПиН 2.1.5.980-00. Нормативные документы предусматривают проведение определённых комплексов мероприятий (расположение добывающих

**Таблица 1.** Результаты анализа качества подземных вод Урманского месторождения

№ п/п	Показатель	Ед. измерения	Норма качества	Результат измерения в пробе		Нормативный документ на метод исследования
				№ 327	№ 608	
				18.06.2005 г.	19.10.2005 г.	
<b>Органолептические показатели</b>						
1	Запах при 20 °С	баллы	2	1	0	ГОСТ 3351-72
2	Запах при 60 °С	баллы	2	0	1	ГОСТ 3351-72
3	Привкус	баллы	2	0	0	ГОСТ 3351-72
4	Цветность	градусы	20	40	40	ГОСТ 3351-72
5	Мутность	ЕМФ/дм <sup>3</sup>	2,6	6,12	1,86	ГОСТ 3351-72
<b>Обобщенные показатели</b>						
1	рН	ед. рН	6-9	7,01	7,0	ПНДФ 14.1:2:3:4121-97
2	Окисляемость	мг О/дм <sup>3</sup>	5,0	6,07	1,96	ПНДФ 14.2:4.1S4-99
3	Общая жесткость	моль/м <sup>3</sup>	7,0	1,54	1,5	ГОСТ 4151-73
4	Сухой остаток	мг/дм <sup>3</sup>	1000,0	287,4		ГОСТ 18164-72
<b>Неорганические вещества</b>						
1	Аммиак	мг/дм <sup>3</sup>	2,0	–	1,98	ГОСТ 4192-82
2	Нитриты	мг/дм <sup>3</sup>	3,0	–	<0,003	ГОСТ 4192-82
3	Нитраты	мг/дм <sup>3</sup>	45,0	–	0,22	ГОСТ 18826-73
4	Хлориды	мг/дм <sup>3</sup>	350,0	–	3,1	ГОСТ 4245-72
5	Железо	мг/дм <sup>3</sup>	0,3	2,18	3,54	ГОСТ 4011-72
6	Марганец	мг/дм <sup>3</sup>	0,1	–	0,12	ГОСТ 4974-72
7	Медь	мг/дм <sup>3</sup>	1,0	–	0,29	ГОСТ 4388-72
8	Нефтепродукты	мг/дм <sup>3</sup>	0,1	–	<0,05	ПНДФ 14.1:2:4.128-98

объектов вне водоохранной зоны (согласно Постановлению Администрации Томской области №82а от 16.06.2006 г.), нормированное и рационально потребление вод, очистка загрязнённых вод, безопасное захоронение и утилизация отходов, герметизация скважин, строительство трубопроводов с минимальным количеством

контактов с водами, визуальный контроль).

Для дальнейшей эксплуатации необходимо постоянно дорабатывать систему экологического мониторинга, которая будет интегрировать и учитывать состояние всех компонентов окружающей среды: почвы, атмосферного воздуха, подземных и поверхностных вод, флоры, фауны [1].

### Список литературы

1. Шварцев С.Л. *Общая гидрогеология.* – М.: Недра, 1996.

## ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ДЕТАНДЕР-ГЕНЕРАТОРНЫХ ТЕХНОЛОГИЙ КАК СПОСОБ ПОВЫШЕНИЯ ЭНЕРГОЭФФЕКТИВНОСТИ НА ГАЗОРАСПРЕДЕЛИТЕЛЬНОЙ СТАНЦИИ

Ф.В. Гуль

Научные руководители – к.п.н., доцент О.В. Брусник;  
к.т.н., и.о. зав. кафедрой В.В. Тихонов

*Национальный исследовательский Томский политехнический университет  
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, filgul@yandex.ru*

В настоящее время значительное количество природного газа транспортируется с высоким давлением (до 7,5 МПа) по трубопроводам от источников до потребителей. Для сжатия газа с целью его транспортировки и для компенсации потерь давления газа от трения по длине трубопровода во многих компрессорных станциях используют компрессоры большой мощности, приводимые в действие, в основном, газотурбинными двигателями. Так как газ, обычно, транспортируется при давлении, во много раз превышающем давление необходимое конечному потребителю, между трубопроводами транспорта газа и сетью его распределения устанавливаются газораспределительные станции (ГРС). ГРС, в основном, состоит из дроссельных клапанов и подогревателей газа. Подогреватель газа необходим для компенсации температурных потерь в дроссельных клапанах. Перед подачей потребителям давление газа снижается на ГРС до требуемого уровня, потенциальная энергия газа при этом теряется безвозвратно [1].

Одно из направлений энергосбережения – это применение детандер-генераторных агрегатов (ДГА) для получения электроэнергии за счет использования технологического перепада давления газа в системах газо-снабжения. ДГА представляет собой устройство, в котором в ка-

честве рабочего тела используется природный газ, энергия потока которого преобразуется в механическую энергию в детандере, а затем в электроэнергию в генераторе. Применение вместо дроссельных устройств ДГА для понижения магистрального давления, обеспечивает дополнительную выработку электроэнергии при достаточно высоких экономических показателях [2, 3].

В качестве объекта модернизации рассмотрена газораспределительная станция «Урожай -10» располагающиеся на севере Томской области в с. Александровское.

Оценка располагаемой мощности ГРС (ГРП), которая может быть получена при помощи ТГА, рассчитывалась с помощью уравнения [2]:

$$N = G \cdot H_{\text{Ад}} \cdot \eta_{\text{д}} \cdot \eta_{\text{г}}, \text{ кВт}$$

где,  $G$  – массовый расход газа кг/с,  $\eta_{\text{д}}$ ,  $\eta_{\text{г}}$  – КПД детандера и генератора соответственно.

Результаты расчета электрической мощности и температуры газа на выходе из ДГА в зависимости от перепада давлений и массового расхода газа на ГРС представлены в таблице 1.

Результаты расчета необходимого количества теплоты для подогрева газа после детандера в зависимости от массового расхода газа и его

**Таблица 1.**

$P_1/P_2$ , МПа	2/0,6	3/0,6	4/0,6	5/0,6	5,5/0,6
G, кг/с	0,093	0,186	0,371	0,557	0,742
(V, м <sup>3</sup> /час)	(500)	(1000)	(2000)	(3000)	(4000)
N, кВт	11,52	29,92	69,37	114,95	159,40
$T_2$ , К	272	249	231	216	209
(°С)	(-1)	(-24)	(-42)	(-57)	(-64)

**Таблица 2.**

$T_2$ , К	272	249	231	216	209
(°С)	(-1)	(-24)	(-42)	(-57)	(-64)
G, кг/с	0,093	0,186	0,371	0,557	0,742
(V, м <sup>3</sup> /час)	(500)	(1000)	(2000)	(3000)	(4000)
Q, кВт	2,5	15	46	92	136

температуры представлены в таблице 2.

Таким образом, внедрение детандер-генераторного агрегата на ГРС «Александровское» позволит обеспечить электроэнергией станцию, тем самым сделав ее автономным объектом, излишки электроэнергии планируется использо-

вать на подогрев газа перед дросселированием, экономя при этом топливный газ. Расход природного газа через ГРС обеспечит 8 месяцев в году максимальной мощности вырабатываемой энергией ДГА.

### Список литературы

1. Харисов И.С. Автореферат дис. ... канд. техн. наук. – Санкт-Петербург: Санкт-Петербургский государственный политехнический университет, 2013. – 42с.
2. Степанов С.Ф., Коваленко В.В., Дубинин А.Б. // Вестник СГТУ, 2011. – №1(54). – С.85–91.
3. Джураева Е.В. // Теплоэнергетика, 2005. – №2. – С.73–77.
4. Керимов И.А., Саидов А.-В.А., Батаев Д.К.-С., Дебиев М.В. // Вестник ТГУ, 2012. – Т.17. – №2. – С.786–790.

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ ГРУППОВОГО СОСТАВА ТОРФА МЕСТОРОЖДЕНИЯ «ЫНЫРГИНСКОЕ»

А.В. Егорова, О.В. Анисимова  
 Научный руководитель – к.т.н., доцент С.Г. Маслов

Национальный исследовательский Томский политехнический университет  
 634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, egorova3105@mail.ru

Торф – это органическая порода, которая образуется в результате скопления остатков болотных растений, подвергшихся разложению в условиях избыточной влажности и недостатка кислорода.

Кроме большого разнообразия весьма ценных органических компонентов, в торфе содержатся и различные неорганические соединения, поэтому торф считают уникальным природным образованием, и при правильной его добыче и использовании он может приносить пользу практически во всех сферах жизнедеятельности человека. Он широко используется в теплоэнер-

гетики, сельском хозяйстве, медицине, машиностроении, металлургии и в других производствах.

Торфа горного Алтая в настоящее время изучены очень слабо. В Республике Алтай в настоящее время известно 11 месторождений торфа [1]. Однако перспективы на выявление новых месторождений торфа в республике многообещающие. Поэтому исследование торфов новых месторождений является актуальным.

В работе использована общепринятая методика определения группового состава, разработанная в институте торфа АНБССР. Полученные

**Таблица 1.** Групповой состав органической массы торфа, %

Объект исследования	Б	ВРВ+ЛГВ	ГК	ФК	Л	Ц	Суммарный выход	Ошибка
25–50 (верховой сфагново-мочажинный)	4,0	38,7	25,8	4,3	12,1	15,0	99,9	0,1
50–75 (переходный осоково-сфагновый)	5,7	30,1	31,5	13,7	10,0	4,2	95,2	4,8
75–100 (низинный древесно-осоковый)	7,3	32,2	29,1	7,9	6,5	17,9	100,9	0,9
100–125 (низинный древесно-осоковый)	9,1	29,1	37,9	6,9	9,7	12,1	104,8	4,8
125–140 (низинный древесно-осоковый)	8,6	24,9	32,5	11,2	22,4	1,1	100,7	0,7

**Таблица 2.** Групповой состав органической массы торфа, % [2]

Вид торфа	Б	ВРВ+ЛГВ	ГК	ФК	Лигнин	Целлюлоза
Верховой сфагново-мочажинный	1,2–9,9	23,8–63,1	4,8–38,3	10,0–19,3	0,0–8,7	3,8–17,9
Переходный осоково-сфагновый	2,9–7,5	12,6–40,8	25,9–50,9	13,4–25,3	4,8–12,8	0,0–7,3
Низинный древесно-осоковый	1,5–10,1	9,3–34,3	30,6–55,5	9,2–22,5	6,9–18,0	0,4–3,3

результаты приведены в таблице 1.

Сравним полученные результаты с литературными данными для торфов этого типа характерных для европейской территории России (табл. 2) [2, 3] и характеристиками Западно-Сибирских торфов [4].

Анализируя полученные результаты видно, что практически по всем показателям групповой состав торфа месторождения «Ыныргинское» соответствует пределам, характерным для европейской территории России. Содержание ГК в пробе 75–100 и содержание ФК в пробах 25–50, 75–100 и 100–125 меньше данных пределов, а содержание лигнина в пробах 25–50, 125–140 и содержание целлюлозы в пробах 75–100, 100–125 превышают эти пределы.

### Список литературы

1. Инишева Л.И., Шурова М.В., Ларина Г.В., Хмелева И.Р. *Болото Горного Алтая – охрана и рациональное использование: Книга-альбом.* – Новосибирск: Принтинг, 2009. – 56с.
2. Базин Е.Т., Копенкин В.Д., Косов В.И., Корчунов С.С., Петрович В.М. *Технический анализ торфа.* – М.: Недра, 1992. – 431с.
3. Архипов В.С., Маслов С.Г. // *Химия растительного сырья*, 1998. – №4. – С.9–16.
4. Шинкеева Н.А., Маслов С.Г., Архипов В.С. // *Вестник Томского государственного педагогического университета*, 2009. – Вып.3(81). – С.116–119.
5. Лиштван И.И. // *Химия твердого топлива*, 2002. – №1. – С.5–19.

Кроме этого следует отметить высокое содержание битумов в исследуемых пробах торфа, что соответствует требованиям к торфам для производства битумов (содержание битумов более 5%), а также повышенное содержание лигнина и целлюлозы [5].

Такое различие в групповом составе алтайских торфов можно объяснить климатическими условиями, а именно высокогорная местность, резкоконтинентальный климат, который вынуждает растения защищаться от пониженных температур выделением восковых соединений на листьях. Меньший период гумификации органических остатков обуславливает повышенное содержание лигнина и целлюлозы.

## КОЛИЧЕСТВЕННОЕ ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ НЕФТИ И НЕФТЕПРОДУКТОВ В ВОДЕ

Е.В. Зангиева

Научный руководитель – к.х.н., доцент О.С. Кукурина

*Национальный исследовательский Томский политехнический университет  
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, pososiska@rambler.ru*

Контроль качества воды в водоемах на наличие нефтепродуктов является чрезвычайно важной характеристикой, поскольку нефтяные загрязнения нарушают многие естественные процессы и взаимосвязи, существенно изменяют условия обитания всех видов живых организмов и накапливаются в биомассе. Растения водоемов полностью погибают, если концентрация нефти достигает 1%. по СанПиН 2.1.5.980 предельно допустимая концентрация нефти в воде культурно-бытового пользования и хозяйственно-бытового назначения – не более 0,1 мг/дм<sup>3</sup>; для водных объектов рыбохозяйственно-го назначения – не более 0,05 мг/дм<sup>3</sup> [1].

В связи с этим, целью данной работы явилось поиск эффективного, простого экологически безопасного решения для возможности анализа воды в различных водоемах на наличие нефти и нефтепродуктов.

В качестве средства измерения был выбран газо-хроматографический комплекс Agilent 7820 с масс-селективным квадрупольным детектором Agilent 5975. Параметры работы масс-спектрометра: температура источника ионов – 230 °С, температура квадруполя – 150 °С, энергия ионизации – 70 эВ, диапазон сканирования масс  $m/z$  46÷600. Разделение проводили на малополярной капиллярной колонке DB-5MS (5%-фенил-95%-метил-полисилоксановая фаза, длина 30 м, диаметр 0,25 мм, толщина пленки 0,25 мкм). В качестве газа-носителя использовали гелий, поток газа в колонке 1 мл/мин. Температура испарителя 280 °С, режим ввода пробы – с делением потока 1 : 20, объем вводимой пробы 0,2 мкл. Разделение проводили в режиме программирования температуры: изотерма 120 °С в течение 2,0 мин, нагрев до 280 °С со скоростью 5 °С/мин, изотерма 5,0 мин. Обработку данных хроматографического анализа проводили с помощью программного обеспечения ChemStation, идентификацию соединений проводили путем

сравнения полученных масс-спектров с базой масс-спектров NIST2008.L и по значениям линейных индексов удерживания [2]. Количественное содержание определяли по методу абсолютной градуировки.

Было приготовлено по 10 проб воды с тремя модельными веществами различной концентрации от 10 мг/дм<sup>3</sup> до 0,02 мг/дм<sup>3</sup>, различных классов соединений, входящих в состав нефти (бутан, бензол, нафталин). Каждые 10 проб были проэкстрагированы тремя растворителями, такими как трёххлористый этилен, четырёххлористый этилен и гексан с целью построения градуировочного графика. Все пробы были проанализированы на газо-хроматографическом комплексе, после чего были построены градуировочные графики для каждого растворителя из которых следует, что величина достоверности аппроксимации только при использовании гексана близка к единице. Для остальных двух растворителей линейность прослеживается на двух – трех первых точках, соответствующих более высоким концентрациям. Чем ниже концентрация, тем больше отклонение от линейного уравнения, в то время как при экстракции модельных веществ гексаном, каждое из них экстрагируется достаточно хорошо, для того, чтобы использовать градуировочный график для количественного анализа. Затем было приготовлено несколько образцов с низкой концентрацией модельных веществ, проанализировано и, при помощи градуировочных графиков, определено их содержание в пробе. Погрешность в среднем составила 16% по результатам 13 опытов, проведенных 6-ю исполнителями.

Таким образом можно сделать вывод, что данную методику можно использовать для анализа сточных вод, рек, и различных водоемов на присутствие и количественное определение нефти и нефтепродуктов.

## Список литературы

1. СанПиН 2.1.2.1002-00 Санитарно-эпидемиологические требования к жилым зданиям и помещениям
2. Заманова М.К., Боженкова Г.С., Бондалетов В.Г., Самочернова А.П., Земляков Д.И. // Известия ТПУ, 2016. – №3. – 324–350с.

## ПРИМЕНЕНИЕ ЭКОЛОГИЧЕСКИ ЧИСТЫХ ОКИСЛИТЕЛЕЙ В ПРИРОДООХРАННЫХ ТЕХНОЛОГИЯХ

О.Ю. Зуйкова

Научный руководитель – к.х.н., доцент Т.Н. Волгина

Национальный исследовательский Томский политехнический университет  
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, ksy.9308@mail.ru

Традиционным химическим технологиям присущи многие недостатки, часть из которых серьезно и негативно влияет на объекты окружающей среды. Одним из современных направлений, направленных на снижения такого отрицательного воздействия, является разработка производств на основе электрохимических процессов, которые имеют ряд преимуществ: мягкие условия, высокая скорость и селективность процесса, а также удобный операционный контроль. Большое распространение среди современных электрохимических методов приобретает так называемое «медиаторное» или не прямое окисление органических соединений, при котором образование и регенерация медиаторов (например, таких как: атомарный кислород, свободные радикалы и перекиси) происходит на электроде. При реализации данного процесса одновременно с образованием окислителей идет жидкофазное и анодное окисление органического субстрата. Благодаря своей экологичности и простоте подобные процессы имеют перспективу, как для получения новых соединений и модификации уже существующих, так и для очистки сточных вод от различных загрязнителей.

Одними из таких загрязнителей являются синтетические красители, представляющие собой органические соединения, имеющие сложное химическое строение. Красители, в основном, используют для крашения различных поверхностей, материалов и изделий. Они входят в состав большого ассортимента технических препаратов, например красители родамин С (РС) и фиолетовый К (ФК) являются компонентами металлосодержащих пестицидов и подобных токсикантов, часть из которых запрещена к применению, поэтому исследование пути деструкции красителей является вполне закономерным. Минерализация красителя проводилась под действием комплекса окислителей, который генерировали при пропускании электрического тока в системе серная кислота-краситель при следующих условиях: температура процесса (Т) – 20 °С, концентрация  $H_2SO_4$  ( $CH_2SO_4$ ) – 40% (мас.), плотность тока ( $D_i$ ) – 0,75 А/см<sup>2</sup>.

Сернокислотные растворы исследуемых красителей имеют четко выраженные максимумы как в видимой, так и в ультрафиолетовой части спектра (рис. 1). Индивидуальные полосы поглощения расположены на следующих длинах

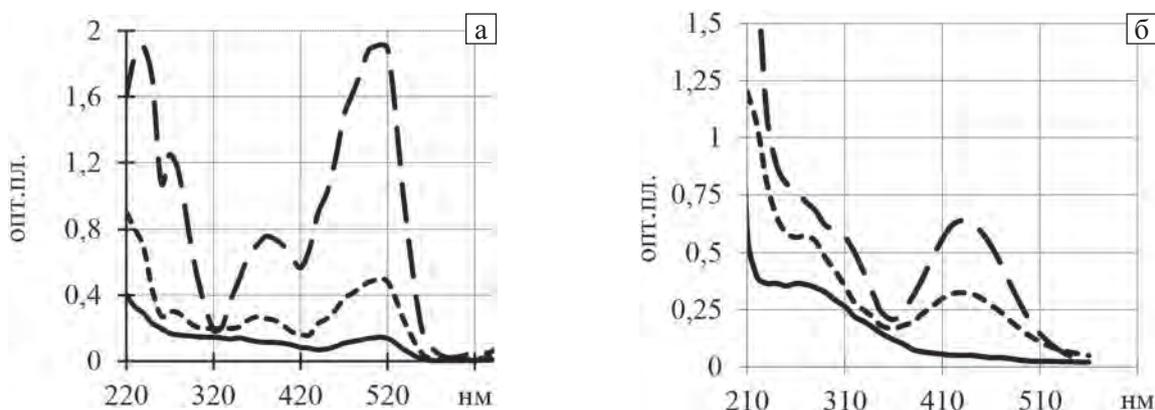


Рис. 1. Спектры поглощения РС (а), ФК (б) в процессе их деструкции (--- 0 мин.; -.-.- 60 мин.; — 120 мин.)

Таблица 1. Данные ИК-спектроскопии продуктов окисления РС в хлороформе

Валентные колебания группы	Частота, см <sup>-1</sup>	Интенсивность поглощения, %			
		2 ч.	3 ч.	4 ч.	5 ч.
Сопряженная C=C	1610	55	–	30	13
Несопряженная C=O	1720	17	30	24	–
ОН-группы	3200–3550	35	20	12	6

волн ( $\lambda_{\max}$ ): РС – 240, 270, 380 и 510 нм, ФК – 270 и 430 нм.

Из графиков видно, что за 2 ч. процесса происходит изменения в спектрах РС и ФК. В видимой части спектра уменьшение оптической плотности при  $\lambda_{\max}=380$  и 510 нм (для РС) и 430 нм (для ФК) свидетельствует о протекание процесса деструкции хромофорно-ауксохромных структур красителей, что подтверждается также визуально, когда мы наблюдаем постепенное исчезновение окраски, вплоть до полного

обесцвечивания. Однако в УФ-спектрах происходит смещение  $\lambda_{\max}$ , свидетельствующее об образовании кислородсодержащих продуктов деструкции РС и ФК, которые в дальнейшем разлагаются до более простых соединений (табл. 1).

Таким образом, полная деструкция ароматических фрагментов РС, ФК и продуктов их окисления протекает с образованием нетоксичных соединений – это моно- и дикарбоновые кислоты, углекислый газ и воды.

## ВЛИЯНИЕ ГУМАТОВ НА РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА УГОЛЬНО-ШЛАМОВОЙ ШИХТЫ

А.Ж. Исаева, Ж.Б. Сатпаева, А.Е. Аринова, А.Б. Мукашев, Г.Ж. Карипова, М.З. Мулдахметов  
 Научный руководитель – д.х.н., профессор, г.н.с. С.Д. Фазылов

*Институт органического синтеза и углехимии  
 Казахстан, г. Караганда, ул. Алиханова 1, iosu8990@mail.ru*

При современных способах добычи и переработки угля образуется значительное количество мелочи. Брикетирование угольной мелочи является одним из способов её переработки в кусковое топливо, эффективно используемое в быту и для энергетических целей. Значительную роль в процессе брикетирования играет подготовка состава шихты и природа связующего материала [1]. Среди связующих материалов наибольшее применение для брикетирования мелочи каменных углей нашли каменноугольные пеки и нефтебитумы. Брикеты, изготовленные с использованием вышеуказанных связующих, обладают высокой прочностью на сжатие и разрыв, однако при сжигании таких брикетов выделяются канцерогенные вещества, что ограничивает использование таких брикетов в бытовых котельных. В этом плане весьма интересным является применение гуматов – солей гуминовых кислот, в технологии производства топливных брикетов. Гуматы (гумат натрия, аммония, кальция и т.п.) является универсальными реагентами-пластификаторами, со стабилизирующим и «разжижающим» действием [2].

Цель данного исследования – изучение

брикетирования угольно-шламовой шихты в присутствии трех видов связующего – гумата натрия, кальция и гумата силиката, полученные щелочной экстракцией из окисленных углей.

В данной работе в качестве объектов исследования использовали угольные отсеvy марки К12 (Карагандинский угольный бассейн) и угольный шлам (отход обогатительной фабрики, зольность 34,5%, влага общая 12,1%). Ситовый анализ угольных шламов показал, что в зерновом составе угольного шлама крупностью 0–3 мм, содержание фракций 1–2 мм и 0–1 мм – 45–60%, частиц свыше 3 мм – не более 8–10%. Характеристика угольного отсева К12: зольность: 19,3%, влага общая: 10,4–11,6 %, выход летучих веществ: 25,6%, массовая доля серы: 0,7%, низшая теплота сгорания: 5400 ккал/кг, высшая теплота сгорания 7900 ккал/кг.

Давление прессования во всех опытах было равно 25 МПа, соотношение отсеv :шлам=8:2. Брикеты изготовляли массой по 30 г цилиндрической формы диаметром 25 мм, длиной 50 мм методом экструдерного брикетирования. Затем их подвергали сушке при  $t=105^{\circ}\text{C}$  в течение часа. Полученные отформованные брикеты име-

**Таблица 1.** Прочностные характеристики топливных брикетов, определенные методом сжатия, МПа

Связующее	Раствор гуматов (%)			
	1	2	5	7
Гумат натрия	2,74	3,48	5,20	6,35
Гумат кальция	3,21	4,12	6,56	6,77
Гумат силиката	3,88	4,78	–	–

ют прочность, достаточную для того, чтобы брикет не разрушался при транспортировке к месту упрочнения и складирования. Брикеты подвергали испытаниям на прочность методами сжатия и сбрасывания с 1,5 метровой высоты на металлическую плиту, влагостойкости. Как следует из полученных данных (табл. 1), прочность брикетов увеличивается с увеличением концентрации связующего.

При использовании в качестве связующего гумата силиката выше 5%, полученная шихта затвердевала быстро. Максимальная механическая прочность ( $R_{сбр} = 83,5–85,2\%$ ) (оптималь-

ный процесс адгезии) при высоком качестве брикетов наблюдается при расходе связующего 5–7%. Зольность всех образцов опытной партии варьируется в пределах 30–38%. Получаемые брикеты являются влагостойкими, на что указывает небольшое водопоглощение 3,7–3,8% (при норме не более 4,0%). Брикеты воспламенялись от зажженных дров, горение протекает без выделения запаха, зольный остаток не спекся, по структуре пылевидный. Термостойкость брикетов характеризуется как «раскаленные», они в процессе горения не рассыпаются, сохраняют свою форму.

### Список литературы

1. Елишев А.Т. Брикетирование угля со связующими. – М.: Недра, 1972. – 162с.
2. Папин А.В., Заостровский А.Н., Солодов

Г.А., Мурко В.И., Жереб цов С.И. // *Вестн. КузГТУ*, 2003. – №4. – С.96–99.

## ИЗУЧЕНИЕ СОРБЦИОННЫХ СВОЙСТВ ГАЗОБЕТОНА ДЛЯ ОЧИСТКИ ВОДЫ ОТ БАКТЕРИЙ *E.Coli*

Т.Л. Кан, И.В. Мартемьянова, Е.В. Плотников, О.А. Воронова  
Научный руководитель – к.х.н., с.н.с. С.П. Журавков

Национальный исследовательский Томский политехнический университет  
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, kantatyana5@gmail.com

В последнее время остро встал вопрос по очистке воды от различных загрязнений. Много трудностей появляется при очистке водных сред от микробиологических загрязнений, вследствие присутствия микроорганизмов в исходной воде или появления их в процессе возможной обработки [1].

В качестве основы для новых фильтровальных материалов, был выбран газобетон, который является дешевым и доступным материалом. В данной работе осуществляется оценка эффективности использования синтетического сорбента на основе разных фракций газобетона для очистки водных сред от микробиологических загрязнений.

Сорбционные испытания исследуемого фильтровального материала проводились по извлечению микробиологических загрязнений из

модельного раствора. Извлечение микробиологических загрязнений из модельного раствора с помощью исследуемого фильтровального материала проводилось в динамическом режиме. Фильтровальный материал на основе газобетона (ГОСТ 25485-89) загружался в засыпной фильтровальный модуль (стеклянная трубка, длина 150 мм, внутренний диаметр 8 мм), в количестве от 5 до 10 г, в зависимости от соответствующей фракции. Модельный раствор готовился на водопроводной воде обсеменённой культурой *E. Coli* с конечной концентрацией  $2,5 \cdot 10^7$  КОЕ/мл. Пропускание модельного раствора через исследуемый материал, находящийся в фильтровальном модуле, осуществлялось с помощью перистальтического насоса. После фильтрации 100 мл среды, проводится отбор пробы на наличие штаммов *E. Coli*. Определение общего числа

**Таблица 1.** Определение фильтрующей способности сорбентов на основе газобетона

Исходная концентрация микроорганизмов, КОЕ/мл	Фракция сорбента, мм	Масса загрузки модуля, г	Количество бактерий после фильтрации, КОЕ/мл
2,5•10 <sup>7</sup>	менее 0,1	6,7	0
	0,1–0,5	6,63	8,6•10 <sup>6</sup>
	0,5–1	5,9	1,6•10 <sup>7</sup>

микроорганизмов (ОМЧ) в образцах проводилось согласно методическим указаниям МУК 4.2 1018-01. Учёт результатов проводился через 24 часа, путём подсчёта колоний и выражался числом колониобразующих единиц (КОЕ) в 1 мл образца.

В таблице 1 показана эффективность извлечения микробиологических загрязнений из модельного раствора в динамических условиях.

Из таблицы 1 видно, что крупные фракции сорбента на основе газобетона показали низкую эффективность при очистке от микробиологических загрязнений. Тогда как фракция менее

0,1 мм полностью очищает модельный раствор от штаммов *E. Coli*.

В результате проведённых исследований фильтровального материала представляется перспективным проведение расширенных исследований данного материала с различной модификацией поверхности и смешанным фракционным составом.

Работа выполнена при поддержке гранта Президента Российской Федерации для поддержки молодых российских ученых № МК-5939.2016.8

### Список литературы

1. Минц, Д.М. Теоретические основы технологии очистки воды / Д.М. Минц. – М.: Стройиздат, 1964. – 156с.

## ПЕРСПЕКТИВЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ЖЕЛЕЗОСОДЕРЖАЩИХ ОСАДКОВ ТОМСКОГО ПОДЗЕМНОГО ВОДОЗАБОРА

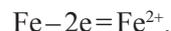
А.В. Карманова

Научный руководитель – д.г.-м.н. В.К. Попов

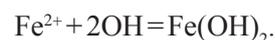
Национальный исследовательский Томский политехнический университет  
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, anya.karmanova@mail.ru

С начала эксплуатации 1973 г. Томского подземного водозабора встала проблема утилизации осадков, которые образуются в результате подготовки вод хозяйственно-бытового и технического назначения перед подачей в водопроводную сеть. Сходная проблема встречается не только на территории Томской области, но и затрагивает другие регионы Сибирского федерального округа, потребляющую воду из подземных источников с большим содержанием железа.

Наиболее сложно обезжелезивать воду, содержащую железо в виде комплексных соединений и коллоидных частиц. Одной из разновидностью электролиза является электрокоагуляция [2]. Электролитическое растворение анодов из железа приводит к переходу в раствор ионов этих металлов:



Эти ионы соединяются с накапливающимися в результате катодного разложения воды гидроксильными группами с образованием нерастворимых гидроксидов:



Многообразие методов обезжелезивания воды характеризуются разной степенью надежности, технологической эффективности, экономической целесообразности, простоты и области применения.

Со времени начала эксплуатации Томского подземного водозабора по настоящее время, количество сбрасываемого в реку (р. Кисловка) осадка составляет более 600 тонн в год [1]. Именно с поверхности непромытых скорых

фильтров образуется больше всего осадка, который представляет наибольшую проблему в плане утилизации и вторичного использования. Основу осадка водоподготовки станции обезжелезивания томского водозабора составляет оксид гидроксид железа FeOОН (гетит), для отделения которого от воды создана система повторного использования воды (СПИ). В течение некоторого времени выяснилось, что в процессе эксплуатации СПИ ее работа не эффективна, так как для выпадения взвешенных частиц не достаточно трех часов. Если отстаивание производить дольше, то происходит повторное бактериологическое загрязнение воды, и мощность СПИ не хватает для очистки всей промывной воды. Утилизация осадка путем захоронения нельзя считать удовлетворительной. По сколько это создает вторичную экологическую проблему. Осадок образуется много, и для его захоронения требуются все новые и новые территории, которые необходимо рекультивировать. Осадок в сухом виде характеризуется повышенным пылением и при несоблюдении технологии утилизации (пересушивании) есть опасность загрязнения воздушного бассейна и засорения порожком больших территорий.

В работе [1] предложены возможные пути

утилизации отходов станции обезжелезивания:

1. Захоронение. Такая схема утилизации гетита, как сказано выше, нельзя считать удовлетворительной;

2. Брикетирование влажного осадка, его последующую сушку и использовании в металлургии. Этот путь решает экологическую проблему, но требует больших затрат энергии на получение чугуна и стали;

3. Переработка на химические реактивы. Ранее этот метод считался, нерентабелен, но в настоящее время цены на химреактивы выросли.

4. Получение пигментов. Наиболее интересным с точки зрения высоких технологий являются получения магнитных пигментов для записи информации. А перспективным путем утилизации отходов – получение пигментов для лаков и красок;

5. Получение стройматериалов. Этот путь интенсивно разрабатывался в 1998 г. кафедрой общей и неорганической химии Томского политехнического университета в рамках хозяйственного договора с МП «Томскводоканал». Эта методика предусматривает, прежде всего, производство искусственных камней: окрашенного отделочного раствора и окрашенного бетона.

### Список литературы

1. Лисецкий В.Н., Брюханцев В.Н., Андрейченко А.А. Улавливание и утилизация осадков водоподготовки на водозаборах г. Томска.– Томск: Изд-во НТЛ, 2003.– 164с.
2. Эколого-экономические аспекты эксплуатации подземных вод Обь-Томского меж-

дуречья / В.К. Попов, О.Д. Лукашевич, В.А. Коробкин, В.В. Золотарева, Ю.Ю. Галямов.– Томск: Изд-во Томского архитектурно-строительного университета, 2003.– 174с.

## СИНТЕЗ АДСОРБЕНТА ИЗ ОТХОДОВ СТЕКЛА ДЛЯ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД

А.А. Кобякова

Научный руководитель – д.т.н., профессор О.В. Казьмина

Национальный исследовательский Томский политехнический университет  
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, (3822)-444-555, alinka\_kobyakova@mail.ru

Актуальность очистки сточных вод обусловлена необходимостью решения одной из наиболее важных экологических проблем. В данной работе предлагается решение вопроса разработки тоберморитового сорбента для очистки сточных вод, полученного на основе такого распространенного вида твердых отходов как стеклобой. Использование отходов силикатного

стекла в качестве основы для синтеза тоберморита позволяет решать экологические вопросы связанные с утилизацией стеклобоя и получение безопасных сорбентов. Выбор тоберморитового сорбента основан на том, что дисперсные гидросиликаты кальция имеют высокоразвитую поверхность и особенность структуры, заключающуюся в формировании бесконечных цепочек

тетраэдрических группировок  $[\text{SiO}_4]^{4-}$ , которые, соединяясь между собой, чередуются со слоями оксида кальция [1].

Цель работы – синтез тоберморитового сорбента на основе отходов лампового и листового стекла.

По результатам ранее проведенных исследований установлен компонентный состав смеси для получения тоберморита на основе отходов лампового стекла. Состав включает (мас. %): отходы лампового стекла в количестве 54,4–54,5; гашеную известь 38,5–42,4 и гидроксид натрия 2,0–3,3, а также железосодержащий шлам – 5 [2]. Дальнейшие исследования направлены на определение наиболее оптимального и экономичного метода синтеза гидросиликатов кальция. Из-за отсутствия раздельного сбора отходов стекла, отличающихся по химическому составу и цвету, в работе использована шихта как в виде смеси лампового и листового стекла, так и отдельных видов стеклобоя. Предварительно подготовленные смеси прессовались в виде таблеток диаметром 35 мм. Оценку синтезированного тоберморита проводилась по данным рентгенофазового анализа.

Первый вариант синтеза тоберморита осуществлялся путем гидротермальной обработки спрессованных таблеток в автоклаве из сырьевой смеси на основе листового стекла. Значения основных параметров автоклавной обработки были выбраны с учетом данных приведенных в работе [3]. Результаты рентгенофазового анализа показали присутствие в полученном образце минералов тоберморитовой группы, что также подтвердилось по данным проведенного дифференциально-термического анализа.

Во втором варианте гидротермальная обработка проводилась на суспензии смеси лампового и листового стекла с определенными добавками и водой в соотношении (т/ж  $\sim 1/3$ ). Суспензия

выдерживалась при температуре 130 °С в течение двух часов (до образования эластичной однородной массы) [4]. После чего масса охлаждалась естественным путем до комнатной температуры с последующим просушиванием (для удаления химически несвязанной воды) в течение суток. По результатам рентгенофазового анализа установлено отсутствие дифракционных максимумов отражения характерных для минералов тоберморитовой группы. Очевидно, что опробованный способ синтеза тоберморита не подходит для данных целей.

Третий вариант предусматривал механохимическую активацию смеси. Для этого смесь листового и лампового стекла с добавлением щелочи, гашеной извести и воды (т/ж  $\sim 1/1$ ) активировалась в планетарной мельнице (Pulverisette-6) в течение тридцати минут. Установлено, что на рентгенограмме полученных образцов присутствуют дифракционные пики отражения, отвечающие минералам тоберморитовой группы. Однако интенсивность основных пиков тоберморита относительно невысока, при этом присутствуют пики, соответствующее гидроксиду кальция, что указывает на неполное протекание реакции образования гидросиликатов кальция.

По результатам экспериментально полученных данных установлена принципиальная возможность получения тоберморитовых адсорбентов на основе лампового и листового стекла путем автоклавной обработки. Предположение о возможности синтеза низкоосновных гидросиликатов кальция безавтоклавным способом не подтвердилось. Использование механохимического метода синтеза требует дополнительных исследований с целью повышения количественного содержания тоберморита в готовых образцах.

### Список литературы

1. *Либау Ф. Структурная химия силикатов.* – М.: Мир, 1988. – 416с.
2. *Лебедева Е.Ю., Кобякова А.А., Усова Н.Т., Казьмина О.В. Синтез тоберморитового адсорбента для очистки воды // Известия Томского политехнического университета, 2014. – Т.324. – №3. – С.137–141.*
3. *Акатьева Л.В. Развитие химико-технологических основ процессов переработки сырья для получения силикатов кальция и композиционных материалов: Дис...док. тех. наук.* – М., 2014. – 328с.
4. *Способ получения сорбента на основе смешанных гидроксидов металлов. Пат. Рос. Федерация №2060814; заявл. 09.02.1993; опубл. 27.05.1996; Бюл. – №17. – 3с.*

## АНАЛИЗ БАКТЕРИЦИДНОГО ДЕЙСТВИЯ НАНОСЕКУНДНОГО ЭЛЕКТРОННОГО ПУЧКА В ВОДНЫХ СРЕДАХ

А.А. Курилова, А.В. Полосков  
Научный руководитель – к.м.н., доцент М.В. Чубик

Национальный исследовательский Томский политехнический университет  
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, kaa-3132@mail.ru

Наиболее распространенным способом обеззараживания природных и сточных вод в настоящее время является химическая дезинфекция, а именно хлорирование или озонирование. Однако использование таких методов приводит к образованию в обеззараженной воде токсичных хлорорганических соединений и биоразлагаемой органики. В связи с этим, на сегодняшний день большой интерес представляют безреагентные методы очистки сточных вод, в частности, обеззараживание воды наносекундным электронным пучком (НЭП).

Исследователями выявлен широкий спектр применения наносекундного электронного пучка для радиохимической стерилизации, к примеру, данный метод может быть использован для стерилизации медицинских инструментов и перевязочных материалов [1]. Также в ряде работ указывается на возможность применения электронного пучка для очистки бытовых вод от органических примесей, нефтепродуктов и отходов текстильной промышленности [2, 3]. Учитывая данный факт, в перспективе можно говорить о сокращении количества стадий очистки сточных вод.

Целью данной работы являлось определение характера воздействия электронного пучка на различные группы микроорганизмов, обитающие в сточных водах. Эксперименты проводились на примере культур *Escherichia coli*, *Bacillus subtilis* и *Pseudomonas aeruginosa* в стационарной фазе роста (по литературным данным, в этой фазе микроорганизмы наиболее устойчивы к воздействию ионизирующего излучения) [4]. Культуры выращивались на ГРМ агаре, после чего готовились микробные взвеси установленной концентрации по СО мутности бактериальных взвесей, которые затем помещались в кюветы и подвергались облучению на электронном ускорителе (ТЭУ-500). Исследовался эффект воздействия НЭП при поглощенной дозе 0,44, 0,88, 1,32, 1,76 и 2,2 Мрад для каждой из культур. После облучения осуществ-

лялся контроль результатов, для чего стерильным шприцом производился забор микробной суспензии из кюветы и посев на плотную питательную среду. Параллельно проводился контрольный посев микробной культуры и контроль стерильности питательной среды. Материалы помещались в термостат при 37°C. Наблюдали через 24 и 48 часов.

Контроль результатов показал, что эффективная стерилизующая доза для разных микроорганизмов неодинакова. Так, уже при дозе 0,44 Мрад проходило полное обезвреживание культуры *Ps. aeruginosa*, тогда как при работе с культурой *E. coli* аналогичный эффект был достигнут при дозе 1,76 Мрад. Что касается культуры *B. subtilis*, полное обезвреживание не было достигнуто даже при дозе 2,2 Мрад.

Такая разница в величине эффективной стерилизующей дозы обусловлена свойствами самих микроорганизмов. *B. subtilis* относится к спорообразующим бактериям, соответственно существует вероятность образования спор, чем и объясняется его более высокая устойчивость к облучению. Кроме того, *B. subtilis*, в отличие от *E. coli* и *Ps. aeruginosa* является грамположительным микроорганизмом. Грамположительные бактерии отличаются меньшей радиочувствительностью, что связано с более прочным строением клеточной стенки по сравнению с грамотрицательными бактериями.

Однако при проведении количественной оценки был обнаружен устойчивый бактериостатический эффект для всех исследуемых культур – с увеличением поглощенной дозы концентрация микроорганизмов снижалась. Данный факт говорит о наличии универсального поражающего действия наносекундного электронного пучка на все микроорганизмы.

Таким образом, на примере культур *E. coli*, *B. subtilis* и *Ps. aeruginosa* доказано, что наносекундный электронный пучок обладает бактерицидными и бактериостатическими свойствами.

### Список литературы

1. Kotov Y.A., Sokovnin S.Y. // *IEEE Transactions on Plasma Science*, 2000.– 28.1.– P.133–136.
2. Hashim S.A., Bakar K.A., Othman M.N. // *AIP Conference Proceedings*, 2012.– 1482.– P.210–213.
3. Wilson A. Parejo Calvo, Celina L. Duarte, Luci Diva B. Machado et al. // *Radiation Physics and Chemistry*, 2012.– 81.– P.1276–1281.
4. Туманян М.А., Каушанский Д.А. *Радиационная стерилизация*.– М.: Медицина, 1974.– 304с.

## НЕФТЕПРОДУКТЫ В АТМОСФЕРНЫХ ОСАДКАХ ГОРОДА БАРНАУЛА

М.С. Лысенко<sup>1</sup>, О.М. Лабузова<sup>1,2</sup>

Научный руководитель – д.х.н., начальник химико-аналитического центра Т.С. Папина

<sup>1</sup>Институт водных и экологических проблем СО РАН  
656038, Россия, г. Барнаул, ул. Молодежная 1, m\_l\_s\_55@mail.ru

<sup>2</sup>Алтайский государственный университет  
656038, Россия, г. Барнаул, пр. Ленина 61, tom9292@mail.ru

Исследование химического состава атмосферных осадков является одной из главных задач мониторинга окружающей среды, так как это позволяет одновременно получать информацию и об уровне загрязнения атмосферного воздуха, и о возможных последствиях загрязнения окружающей среды (почв, растительности, поверхностных вод) [1, 2]. В крупных населенных и промышленных центрах атмосферная влага, сорбируя на себе все городские выбросы, формирует осадки, содержащие большое количество загрязнений как естественного, так и антропогенного происхождения [3]. Наиболее распространенными загрязняющими веществами, присутствующими в окружающей среде крупных городов, являются нефтяные углеводороды [4]. Целью нашей работы является исследование уровня содержания нефтепродуктов в атмосферных осадках г. Барнаула для оценки антропогенного влияния урбанизированной территории на загрязнения поверхностных вод. Отбор проб проводили с ноября

2013 г. по март 2016 г. в центре г. Барнаула на открытой площадке на крыше здания ИВЭП СО РАН. Содержание нефтепродуктов определяли флуориметрическим методом на анализаторе жидкости «Флюорат-02-3М». Динамика изменения содержания нефтепродуктов за период исследования представлена на рисунке 1.

В теплый период года (апрель–сентябрь) концентрация нефтепродуктов заметно ниже. Это можно объяснить как окончанием отопительного сезона, так и увеличением температуры окружающей среды и вследствие этого усиления

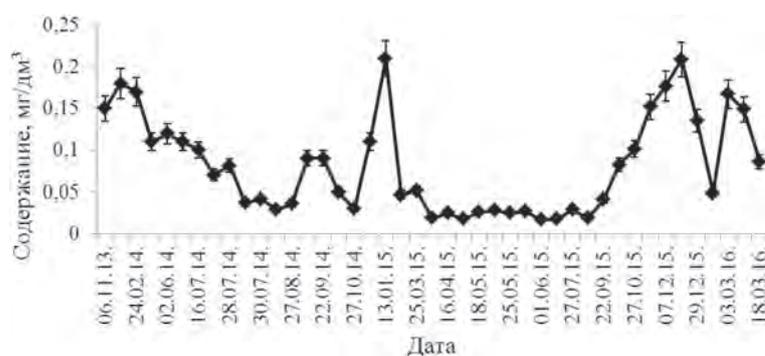


Рис. 1. Динамика содержания нефтепродуктов в атмосферных осадках г. Барнаула в 2013-2016 гг.

Таблица 1. Среднее содержание и интервалы варьирования нефтепродуктов в атмосферных осадках г. Барнаула за период 2013–2016 гг.

Параметр	Нефтепродукты, мг/дм <sup>3</sup>		*ПДК <sub>р.х.</sub>
	Снег	Дождь	
Минимум	0,03	0,02	0,05
Максимум	0,21	0,15	
Среднее	0,13	0,06	

Примечание: \* – предельно-допустимая концентрация для вод рыбохозяйственных водоемов.

ем фотохимических реакций и деструкционной активности микроорганизмов, способствующих трансформации нефтяных углеводородов. Как следует из таблицы 1, содержание нефтепродуктов в атмосферных осадках дождя и снега варьирует в широких пределах.

В ходе работы выявлено, что внутригодовой размах варьирования концентраций нефтепродуктов в атмосферных осадках за период трех лет практически не изменялся, а их среднего-

довая концентрация превышала норматив для водоемов рыбохозяйственного назначения в два раза. Наиболее высокие значения наблюдались в пробах снега в течение холодного периода. Поэтому вместе с талыми водами в природные водотоки с территории г. Барнаула может попадать значительное количество нефтепродуктов, что окажет существенное негативное влияние на экологическое состояние природных водоемов.

### Список литературы

1. Латыпова В.З., Яковлева О.Г., Минакова Е.А., Жданова Г.Н., Захаров С.Д. // Ученые записки Казанского университета. Серия Естественные науки, 2005.– Т.147.– №3.– С.141–150.
2. Першина Н.А., Павлова М.Т. // Тр ГГО им. Воейкова, 2013.– №569.– С.224–232.
3. Свистов П.Ф., Полищук А.И. // Природа, 2014.– №3.– С.28–36.
4. Василенко Ю.Г., Корилов А.М., Орнацкая Г.Н. // Экологические системы и приборы, 2010.– №9.– С.3–5.

## ИССЛЕДОВАНИЕ СОРБЦИОННЫХ СВОЙСТВ ОКСОГИДРОКСИДНЫХ ФАЗ АЛЮМИНИЯ, ПОЛУЧЕННЫХ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОДОМ

И.В. Мартемьянова, П.Е. Слядников, Д.В. Мартемьянов  
Научный руководитель – д.х.н., профессор Е.И. Короткова

Национальный исследовательский Томский политехнический университет  
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, martemiv@yandex.ru

### Введение

С каждым годом в сфере водоочистки сорбционные технологии находят всё большее применение [1]. Использование различных видов сорбентов имеет ряд преимуществ перед другими методами очистки воды. Создание новых, более совершенных сорбционных материалов имеет важное значение. Известно, что при получении сорбентов имеет место использование наночастиц оксигидроксида алюминия для модификации различных поверхностей. В рамках данной работы исследуются образцы оксигидроксида алюминия, полученные золь-гель методом при использовании различных реагентов.

Целью работы является получение различных образцов оксигидроксида алюминия и исследование их ряда физико-химических свойств, а также сорбционных свойств при извлечении ионов  $Cd^{2+}$  из модельного раствора.

### Теоретические основы

Для проведения исследования были взяты следующие полученные образцы оксигидроксида алюминия: №1 – полученный с использованием  $NH_4OH$  и промытый до нейтральной pH; №2 – полученный с использованием  $NH_4OH$  без промывки; №3 – полученный с использованием  $NaOH$  и промытый до нейтральной pH; №4 – полученный с использованием  $NaOH$  без промывки.

Для определения величины удельной поверхности и удельного объема пор образцов использовали метод тепловой десорбции азота (БЭТ).

**Таблица 1.** Определение величины удельной поверхности и удельного объема пор

Образец	$S_{уд}, м^2/г$	$P, см^3/г$
№1	194,1	0,085
№2	213,5	0,089
№3	153,2	0,06
№4	200,6	0,086

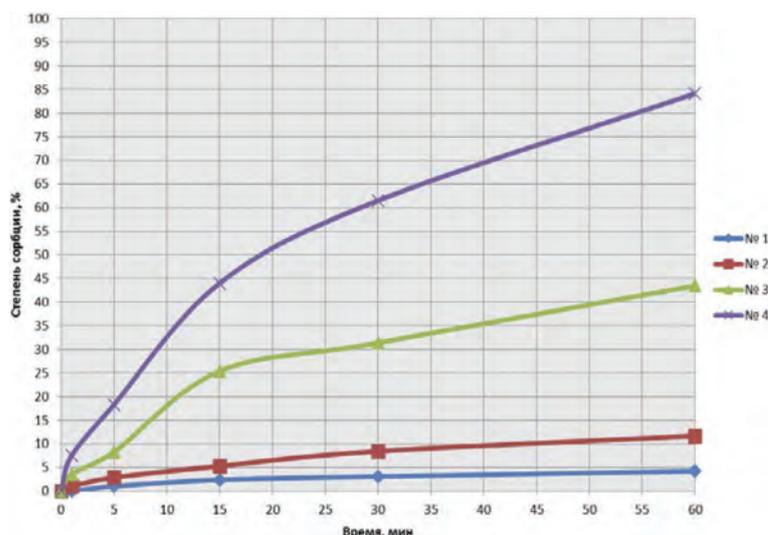
Сорбционные исследования в статике (перемешивание на магнитной мешалке) проводили при следующих условиях: 0,2 г сорбента на 20 см<sup>3</sup> модельного раствора с концентрацией ионов Cd<sup>2+</sup> равное 2,035 мг/дм<sup>3</sup>.

### Экспериментальные результаты

В таблице приведены величины удельных поверхностей и удельный объём пор у образцов оксигидроксида алюминия.

Из таблицы видно, что более высокие значения у образцов, приготовленных с использованием NH<sub>4</sub>OH и у непромытых материалов.

На рисунке 1 представлены сорбционные характеристики исследуемых образцов оксигидроксида алюминия при извлечении из модельного раствора ионов Cd<sup>2+</sup>.



**Рис. 1.** Определение сорбционной способности исследуемых образцов

### Выводы

Определены величины удельных поверхностей и удельный объём пор у исследуемых образцов оксигидроксида алюминия. В результате проведения экспериментов выявлены наиболее эффективные образцы (№4 и №3) при извлечении ионов Cd<sup>2+</sup> из модельного раствора.

### Список литературы

1. Климов Е.С., Бузаева М.В. *Природные сорбенты и комплексоны в очистке сточных вод.* – Ульяновск: УлГТУ, 2011. – 201с.

## ИССЛЕДОВАНИЕ АНАЭРОБНОЙ КОНВЕРСИИ КОНСКОГО НАВОЗА И ОТХОДА ПРОИЗВОДСТВА НИТРОЦЕЛЛЮЛОЗЫ

Э.Р. Михеева

Научный руководитель – к.б.н., н.с. Е.В. Сулейманов

НИИ химии ННГУ им. Н.И. Лобачевского

603950, Россия, г. Нижний Новгород, пр. Гагарина 23, корпус 5, biomikheeva@gmail.com

Биотехнологический способ утилизации отходов производства является наиболее экологичным, поскольку позволяет решать проблему обезвреживания отхода и возвращения химических соединений в природу. В последнее время концепция комплексной переработки отходов промышленности становится более востребованной. Предприятия оборонной промышленности являются источниками условно взрывоопасных отходов, которые накапливаются и хранятся на открытом воздухе и в больших объемах приравниваются к веществам с выраженным мутагенным действием. Следовательно, становится

актуальным создание технологии утилизации нитроцеллюлозосодержащего осадка сточных вод (НЦСОСВ) порохового завода.

Целью исследования является расчет и подбор оптимального соотношения количества отхода порохового завода и конского навоза для протекания процесса анаэробной конверсии с получением биогаза.

Эксперимент проводился в 6 колбах на 500 мл: 3 колбы – контроль (конский навоз) и 3 колбы – опыт (конский навоз+НЦСОСВ). Колбы герметично закрывали крышками со штуцером, к которому с помощью резинового шлан-

га через гидрозатвор подключали счетчик газа MGC-3.2 (Ritter, Германия). Колбы помещали в термостат, который поддерживал мезофильный режим (37 °С). Перемешивание содержимого колб осуществляли 2 раза в сутки.

Для расчета количества загружаемого сырья необходимо учесть, что загружаемый объем должен быть не более 70% от общего объема тары (колбы), поскольку при сбраживании будет выделяться газ, возможно всплывание субстрата и образование пены. Следовательно, рабочий объем колбы равен 350 мл. Известно, что одним из основных условий протекания анаэробного процесса является влажность: в летний период рекомендуемая влажность 94%. Для расчета количества загружаемого сырья, необходимо узнать влажность отхода НЦСОСВ и конского навоза. Влажность определяли высушиванием в сушильном шкафу при 105 °С в течение 2 ч. Исходная влажность конского навоза 91,87%, НЦСОСВ – 83,54%. Количество загружаемого сырья показано в таблице 1:

**Таблица 1.** Количество загрузки сырья

	Масса конского навоза, г	Масса НЦСОСВ, г	Масса воды, г	Влажность, %
Контроль	61,7±1	0	288,3±1	94,34
Опыт	61,7±1	12,5±1	288,3±1	94,00

Количество выделенного биогаза измеряли ежедневно. Состав биогаза анализировали на газовом хроматографе GC-2010 Plus (Shimadzu, Japan) 1 раз в неделю.

При анализе состава газовой фазы на 8 день инкубации в контроле и опыте наблюдали преимущественно углекислый газ (CO<sub>2</sub>), свидетельствующий о протекании процесса окисления веществ биомассы кислородом, находящимся в герметизированной колбе. Через 40 дней инкубации в контроле соотношение углекислого газа и метана в газовой смеси сравнялось (27,56% CH<sub>4</sub> и 28,04% CO<sub>2</sub>), а уже через 47 дней количество метана преобладало (35,4% CH<sub>4</sub> и 24,6%

CO<sub>2</sub>). В опыте через 40 дней инкубации количество метана в составе газа преобладало (39,9% CH<sub>4</sub> и 25,9% CO<sub>2</sub>), а на 60 день количество метана было в 2 раза больше, чем углекислого газа (46,5% CH<sub>4</sub> и 22,8% CO<sub>2</sub>). В контрольном эксперименте данное соотношение не было достигнуто. В результате в опыте выделилось 833,4±102 мл газа. Эксперимент продолжали 90 дней.

Вторым основным условием анаэробного процесса является соотношение общего углерода к общему азоту. Определение общего углерода и азота до и после ферментации осуществляли на элементном анализаторе Elementar Vario EL cube. Отход НЦСОСВ содержал 11,26 масс % азота и 25,48 масс % углерода. Конский навоз: 1,675 масс % азота и 42,365 масс % углерода. В контроле наблюдали снижение соотношения C/N с 25/1 до 18/1. Тогда как в опыте соотношение C/N повысилось: было 12/1, стало 16/1. После 90 дней ферментации определили влажность сбраживаемой массы: контроль – 97,46%, опыт – 97,56%.

Таким образом, можно сделать следующие выводы:

1. Инициация процесса анаэробной трансформации, как в контроле, так и в опыте произошла в одно и то же время, т.е. не происходило ингибирование процесса ферментации отходом НЦСОСВ.

2. Совместная ферментация отхода НЦСОСВ и конского навоза позволила получить больше биогаза с большим содержанием метана.

3. Увеличилась влажность в контроле на 3,3%, а в опыте на 10,4%, что свидетельствует о распаде органического вещества, причем в контроле процесс протекал менее интенсивно.

## КОМПОЗИТНЫЙ БИОСОРБЕНТ И ЕГО ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ДЛЯ ОЧИСТКИ ЗАГРЯЗНЕННЫХ ВОД ОТ РАДИОНУКЛИДОВ

А.Л. Новикова

Научный руководитель – к.м.н., доцент М.В. Чубик

Национальный исследовательский Томский политехнический университет  
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, (3822) 60-63-33, furia.08@mail.ru

В последние годы в связи с активным развитием атомной энергетики возникает проблема с переработкой радиоактивных отходов промышленных предприятий, лабораторий работающих с радиоактивными элементами разных концентраций превышающих ПДК. Одним из видов отходов ядерных предприятий и энергетических установок являются сбросные радиоактивные жидкости – это значит, что основной удар загрязнения приходится на водную среду [1].

Существуют различные методы очистки сточных и производственных вод от радионуклидов. К ним относятся физический, химический, электрохимический и физико-химический методы, а также методы очистки микробными биомассами. Но не все они решают проблему утилизации радиоактивных материалов или оказываются эффективными. В данное время используют nano частицы для очистки сточных вод от радионуклидов, которые адсорбируют загрязняющие вещества благодаря своей высокой удельной поверхности. Но существует проблема с извлечением из очищенной воды этих nano ча-

стиц с адсорбированным загрязнителем, в следствие чего возникает вторичное загрязнение воды [2].

Решением проблемы извлечения наночастиц стало их нанесение на носители, которые не сложно извлекать из очищаемой среды. В качестве таких носителей нами были выбраны плесневые грибы *Aspergillus Niger* и *Penicillium pinophilum*. В качестве nano материалов были нанотрубки диоксида титана  $TiO_2$  и нанопорошки  $CuO$ , В процессе работы в лабораторных условиях были получены несколько видов композитных биосорбентов (*A.niger* +  $TiO_2$ , *A.niger* +  $CuO$ , *P.pinophilum* +  $TiO_2$ , *P.pinophilum* +  $CuO$ ).

Исследование динамики сорбции проводили путем изучения процесса поглощения урана полученными композиционными биосорбентами. Сорбцию урана проводили с использованием серии модельных растворов урановой руды с различной исходной концентрацией урана (50, 100, 200 мкг/л). Навеску сорбента помещали в раствор с известной концентрацией урана и выдерживали 8 часов. По окончании процесса со-

**Таблица 1.** Динамика сорбции урана композитным биосорбентом ( 1 гр сорбента/50 мл раствора урана)

Сорбент/время	0 ч.	1 ч.	2 ч.	4 ч.	8 ч.
Asp+TiO	50	43,90	30,84	16,8	6,3
Asp+CuO	50	43,84	35,12	29,19	14,32
Pen+TiO	50	37,57	30,70	22,5	12,8
Pen+CuO	50	39,40	32,04	22,9	13,2

**Таблица 2.** Динамика сорбции урана композитным биосорбентом ( 1 гр сорбента/50 мл раствора урана)

Сорбент/время	0 ч.	1 ч.	2 ч.	4 ч.	8 ч.
Asp+TiO	100	84,03	70,66	70,06	54,27
Asp+CuO	100	89,06	74,66	71,43	60,8
Pen+TiO	100	83,56	64,87	61,02	51,01
Pen+CuO	100	82,58	69,62	63,79	53,87

**Таблица 3.** Динамика сорбции урана композитным биосорбентом ( 1 гр сорбента/50 мл раствора урана)

Сорбент/время	0 ч.	1 ч.	2 ч.	4 ч.	8 ч.
Asp+TiO	200	165,59	145,64	130,4	100,2
Asp+CuO	200	164,55	151,2	103,9	92,1
Pen+TiO	200	159,00	127,8	105,4	90,7
Pen+CuO	200	162,61	125,7	107,3	93,6

рбции сорбенты отделяли от растворов и определяли концентрацию уранил-ионов в растворе после сорбции на спектрофлюориметре. Пробы отбирали через 1, 2, 4, 8 часа от начала эксперимента.

Исследования показали, что большими сорбционными способностями среди представленных сорбентов обладают *A.niger*+TiO<sub>2</sub> и *P.pinophilum*+TiO<sub>2</sub>. Разрабатываемый композитный сорбент представляется перспективным

материалом для очистки сточных и производственных вод от радионуклидов за счет того что диоксид титана (TiO<sub>2</sub>) имеет 4 класс опасности, то есть является экологически безопасным объектом, как и мицелий плесневелых грибов, используемых в нашей работе. На следующем этапе необходимо отделение загрязнения от сорбента с последующей переработкой всех компонентов. Нанопорошки можно использовать вторично в производстве.

### Список литературы

1. Сорбционные материалы для извлечения радионуклидов из водных сред / Г.В. Мясоедова, В.А. Никашина // *Российский химический журнал*, 2006. – Т.50. – №5. – С.55–63.
2. Раковская Е.Г. *Промышленная экология*. / Е.Г. Раковская. – СПб.: Наука, 2002. – 92с.

## РЕГЕНЕРАЦИЯ РАСТВОРИТЕЛЕЙ И ВЫДЕЛЕНИЕ ЛАКТИДА

М.А. Пак, В.Н. Глотова, В.И. Бакулева

Научный руководитель – к.х.н., доцент В.Т. Новиков

*Национальный исследовательский Томский политехнический университет  
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, loveka\_maria@bk.ru*

В настоящее время биоразлагаемым полимерам уделяют большое внимания, так как они имеют широкий спектр применения в медицине, кроме этого, биоразлагаемые полимеры применяются для изготовления контейнеров для пищевых продуктов, экологической упаковки, мешков для отходов и компостирования, которые способны разлагаться под воздействием природных факторов до воды, гумуса и СО<sub>2</sub> на полигонах твердых бытовых отходов [1–3].

Полилактид и его сополимеры являются наиболее крупнотоннажным полимером этого типа. Для получения полилактида обычно используют полимеризацию лактида. Сам лактид получают из олигомера МК. В качестве катализатора реакции олигомеризации используют оксиды цинка и сурьмы, металлы (олово, цинк), соли металлов и другие соединения [4]. Синтез лактида осуществляют через следующие стадии: концентрирование раствора молочной кислоты (МК); поликонденсация МК с образованием олигомера МК; синтез лактида-сырца деполимеризацией олигомера МК; очистка лактида-сырца, сушка; полимеризация лактида; регенерация и утилизация отходов.

В целях сохранения окружающей среды и удешевления стоимости полилактида в работе исследовали регенерацию растворителей из маточных растворов, образовавшихся после очист-

ки лактида-сырца методом перекристаллизации из различных растворителей [5]. Маточные растворы собирали в течение 3-х недель. В их составе присутствуют: лактид, МК, олигомеры и растворители (бутилацетат, гептан, этилацетат, толуол). Регенерацию растворителей проводили фракционной дистилляцией маточных растворов, идентификацию регенерированных растворителей осуществляли по температуре кипения и показателю преломления. Первый маточный раствор содержал растворители: этилацетат, толуол, гептан, а второй – бутилацетат. Результаты регенерации растворителей представлены в таблице 1.

Остатки после отгона растворителей объединили и провели каталитическую деполимеризацию при температуре отгонки лактида 120–140 °С и вакууме 7 мбар с целью выделения лактида. Для создания и поддержания нужно-

**Таблица 1.**

Растворители	Температура паров, °С	Выход растворителя, %
Маточный раствор №1		
Этилацетат	80	4
Толуол	111	54
Гептан	96	3
Маточный раствор № 2		
Бутилацетат	120	46

го значения вакуума использовалась вакуумная станция Vacuubrand PC 3001 VARIO. В результате этой операции получен лактид с выходом 79%.

Результаты проведенных экспериментов позволяют сделать следующие выводы:

1. Проведена регенерация растворителей

### Список литературы

1. В.Н. Глотова, В.Т. Новиков, А.В. Яркова, Т.Н. Иженбина, О.С. Гордеева *Концентрирование растворов молочной кислоты для получения лактида // Сборник научных трудов XI Международной конференция студентов и молодых ученых «Перспективы развития фундаментальных наук».* – Томск: Изд-во ТПУ, 2013. – С.537–539.
2. Donald Garlotta. *A Literature Review of Poly (Lactic Acid) / Donald Garlotta // Journal of Polymers and the Environment, 2002.* – Т.9. – №2.
3. Rafael Auras. *Poly(lacticacid): synthesis, structures, properties, processing, and applications/ edited by Rafae lAuras et. al., 2010.* – С.499.
4. А.А. Шкарин, А.В. Яркова, Ю.Е. Похарукова *Выбор условий для получения олигомеров молочной кислоты // Сборник научных трудов XI Международной конференция студентов и молодых ученых «Перспективы развития фундаментальных наук».* – Томск: Изд-во ТПУ, 2014. – С.537–539.
5. Храпцова А.Л., Прохода И.А., Глотова В.Н. *Регенерация этилацетата и бутилацетата из маточника лактида // Химия и химическая технология в XXI веке, 2013.* – Т.1. – №1. – С.189–191.

## КАТАЛИЗАТОРЫ НА ОСНОВЕ НАНОЧАСТИЦ СЕРЕБРА ДЛЯ «ЗЕЛЕННОГО» ЖИДКОФАЗНОГО ОКИСЛЕНИЯ СПИРТОВ И НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОГО ОКИСЛЕНИЯ СО

Е.Г. Пакриева, Е.Н. Колобова

Научный руководитель – д.х.н., профессор А.Н. Пестряков

*Национальный исследовательский Томский политехнический университет  
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, epakrieva@mail.ru*

В процессах переработки биомассы образуется большое количество побочных продуктов, в т.ч. спиртов, переработка которых в товарные продукты является одной из наиболее важных и перспективных задач «зеленой» химии. Селективное окисление спиртов в карбонильные и карбоксильные соединения на гетерогенных катализаторах является одним из наиболее перспективных путей решения данной проблемы.

Реакция окисления монооксида углерода представляет фундаментальный научный и практический интерес в связи с его актуальностью во многих отраслях промышленности.

Материалы на основе серебра являются превосходными катализаторами многих реакций высокотемпературного газофазного каталитического окисления. Однако существует сравнительно мало работ, посвященных жидкофазному окислению органических веществ, в которых в

из маточного раствора, состоящего из смеси растворителей.

2. Выделен лактид из маточного раствора с выходом 79%, который можно использовать в процессе полимеризации, предварительно очистив его от примесей.

качестве катализатора используют серебросодержащие системы.

Целью данной работы является синтез гетерогенных катализаторов на основе наночастиц серебра для низкотемпературных процессов селективного жидкофазного окисления 1-октанола и газофазного окисления СО, а также исследование каталитических, структурных и электронных свойств данных катализаторов, и их изменение в зависимости от природы модифицирующей добавки и атмосферы предварительной обработки.

Описание эксперимента: В качестве носителя был использован Titania Degussa P25. Модифицирование носителя проводили путем пропитки оксида титана водными растворами нитратов металлов (M=Ce, La, Fe и Mg), соотношение Ti/M=40. Для приготовления катализаторов в качестве предшественника серебра

использовали  $\text{AgNO}_3$  (Aldrich). Номинальное содержание металла составляло 2,3 мас.%. Образцы готовили методом контролируемого осаждения с  $\text{NaOH}$  в отсутствие света. Катализаторы были охарактеризованы SBET, FTIR CO, XPS, UV-vis и HRTEM методами. Каталитические свойства образцов изучались как после проведения предварительной обработки (в атмосфере  $\text{H}_2$  или  $\text{O}_2$  в течении 1 часа при  $T=300^\circ\text{C}$ ), так и без нее. Условия проведения процесса окисления 1-октанола: 0,1 М раствор н-октанола в н-гептане, без добавления оснований,  $T=80^\circ\text{C}$ , соотношение н-октанол/ $\text{Ag}=100$ , скорость кислорода 30 мл/мин. Реакцию наблюдали в течение 6 часов. Активность катализаторов в реакции окисления CO изучали при атмосферном давлении в реакционной газовой смеси: 1 об.% CO+1 об.%  $\text{O}_2$ +98 об.% Ar в проточном реакторе (скорость потока – 200 мл/мин, навеска катализатора – 0,5 г).

Результаты показали, что и природа носителя и атмосфера предварительной обработки существенно влияют на структурные, каталитические и электронные свойства серебряных катализаторов. Наибольшей активностью в обоих изучаемых процессах обладают образцы  $\text{Ag}/\text{CeO}_2/\text{TiO}_2$  и  $\text{Ag}/\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ , конверсия 1-октанола за 6 часов для этих катализаторов составила 12,25 и 7,64 мол.%, а 90% конверсия CO наблюдалась при  $T=110^\circ\text{C}$  и  $T=125^\circ\text{C}$ , соответственно.

Кроме того, независимо от атмосферы предварительной обработки ( $\text{H}_2$  или  $\text{O}_2$ ), для всех исследуемых модельных систем наблюдается потеря каталитической активности по сравнению со свежеприготовленными образцами. Системы  $\text{Ag}/\text{CeO}_2/\text{TiO}_2$  и  $\text{Ag}/\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ , оказались менее подвержены влиянию окислительно-восстановительных обработок. HRTEM и спектроскопические данные показали наличие различных состояний серебра на поверхности носителя: ионы  $\text{Ag}^+$ , заряженные кластеры  $\text{Ag}_n^{\delta+}$  и нейтральные Ag наночастицы. Модификаторы очень сильно влияют на металл-носитель взаимодействие и стабилизируют определенное электронное состояние серебра на поверхности носителя. Ионные состояния серебра ( $\text{Ag}^+$  и  $\text{Ag}_n^{\delta+}$ ) оказались достаточно устойчивыми к окислительно-восстановительным обработкам.

Заключение: сопоставление каталитических и спектроскопических данных позволяет сделать вывод о том, что ионы  $\text{Ag}^+$  и частично заряженные кластеры  $\text{Ag}_n^{\delta+}$  выступают в качестве активных центров катализаторов в обоих изучаемых процессах. Полученные результаты показывают перспективность использования серебросодержащих катализаторов в процессах низкотемпературного окисления, а их активность может быть значительно увеличена путем подбора оптимального модификатора.

## БИОДЕСТРУКЦИЯ ДОННЫХ НЕФТЕШЛАМОВ

М.С. Полонский, В.В. Желнорович, А.Д. Крошечкин  
Научный руководитель – к.х.н., доцент О.В. Ротарь

*Национальный исследовательский Томский политехнический университет  
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, rotarov@tpu.ru*

Нефть и нефтепродукты относятся к токсикантам, подавляющим почвенную микрофлору и нарушающим воздушный и гидрологический режим почв. Загрязнение воды и почвы нефтью зачастую приводит к изменению физико-химических, микробиологических, морфологических свойств почвы. В результате нефть пропитывает почву, обволакивает корни растительности, что нарушает обмен веществ в экосистеме и трофические связи.

Кроме того, деятельность нефтедобывающей и нефтеперерабатывающей промышленности приводит к образованию такого вида отходов, как нефтешламы.

Цель работы состояла в исследовании образ-

цов нефтезагрязненного грунта нерекультивируемого и рекультивируемого участков. Рекультивация земель, как комплекс мер, направленных на восстановление плодородности земли и возвращения ее в оборот, проводится различными способами. Это могут быть механические, биологические, термические и физико-химические. Естественное самоочищение в крайне неблагоприятных северных условиях носит длительный промежуток времени.

Выбор метода восстановления загрязненных земель зависит от уровня ее загрязнения. Различают слабую, среднюю и сильную степень загрязненности. Кроме того, состав нефти, давность загрязнения, свойства почвы также опре-

деляют выбор метода рекультивации.

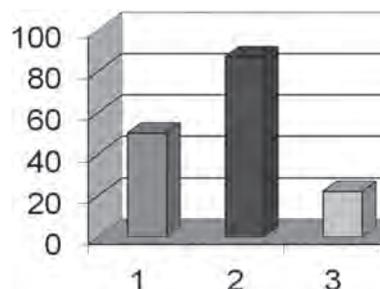
Для восстановления загрязнённых земель с использованием биологических средств – вовлечение всех природных факторов экосистемы на восстановление своих первоначальных функций. Поэтому необходимо стимулировать деятельность общей и специфической микрофлоры, способной утилизировать углеводороды нефти. Для изучения окислительной деструкции нефти использовали активные штаммы углеводородокисляющих микроорганизмов – «МД-жидкий».

В карте нефтешламонакопителя численность микроорганизмов крайне низкая ( $1 \cdot 10^2$ ), содержание же нефти очень высокое и достигает 87%. Таким образом, в необработанной карте складываются крайне неблагоприятные условия для деструкции нефти: плотная битуминозная корка на поверхности и анаэробные условия, высокое содержание нефтепродуктов.

Наибольший нефтеокисляющий потенциал развивается в карте, куда вносились микроорганизмы-деструкторы препарата «МД-жидкий».

После внесения в образец шлама препарата концентрация нефтепродуктов составила 22%. Таким образом, можно утверждать, что за 2 месяца рекультивации порядка 60% нефтепродуктов было утилизировано нефтеокисляющими микроорганизмами, что говорит о высоком уровне эффективности биологической очистки.

Таким образом, установлена эффектив-



**Рис. 1.** Содержание нефтепродуктов (%). Где 1-й ряд данных соответствует концентрации нефтепродуктов на поле биодегградации; 2-ой – некультивируемой карте шламонакопителя; 3-ий рекультивируемой карте

ность работы препарата в полевых условиях. Сравнительный анализ проб показал высокую эффективность методов биорекультивации с применением нефтеокисляющих бактерий. Так, определение остаточного содержания нефти в опытных образцах показал, что за два месяца утилизировано порядка 60% нефтепродуктов.

Показано, что высокий уровень токсичности (содержание нефтепродуктов более 80%), анаэробные условия, затвердевание верхнего слоя нефтешлама препятствуют развитию естественной микрофлоры.

Проведена комплексная оценка биопрепарата «МД-жидкий». В лабораторных условиях были изучены биокинетические аспекты утилизации нефти микроорганизмами препарата образцов грунта Советского шламонакопителя.

## ВЛИЯНИЕ ГУМИНОВЫХ КИСЛОТ РАЗЛИЧНОГО ПРОИСХОЖДЕНИЯ НА ФОТОДЕГРАДАЦИЮ 2,4-ДИХЛОРФЕНОКСИУКСУСНОЙ КИСЛОТЫ

Ю.М. Старикова, Н.О. Вершинин

Научный руководитель – д.ф.-м.н., профессор И.В. Соколова

Национальный исследовательский Томский государственный университет  
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 36

### Введение

Химическое загрязнение биосферы – одна из причин возможного экологического кризиса на планете. Специфическая способность почвы поглощать поступившие из антропогенных источников ксенобиотики и распределять их между свойственными почвам компонентам имеет важное значение в формировании экологической обстановки.

гической обстановки.

Развитие и использование гербицидов играет важную роль в увеличении производительности в области сельского хозяйства. На мировом уровне из всех производимых пестицидов более 50% продукции составляют гербициды. Большое распространение в последнее время получили гербициды на основе производных феноксиуксусных кислот.

### Теоретическая часть

Феноксисукусные кислоты – синтетические аналоги ауксинов – гормонов растений. К ним относят соединения, которые в своем составе содержат радикал феноксикарбоновых кислот –  $\text{OC}_6\text{H}_5$  и карбоксильную группу –  $\text{COOH}$ . Из-за относительной дешевизны, а также эффективности при низких дозах популярностью пользуется 2,4-дихлорфеноксисукусная кислота (2,4-Д). В зависимости от дозы она оказывает стимулирующее, фитотоксическое или гербицидное действие. После обработки хлорзамещенные органические вещества в значительном количестве попадают в природные воды и влияют на процессы ремедиации. Присутствие хлора значительно увеличивает устойчивость гербицида к биологическому распаду, в отличие от незамещенных аналогов. Также время полураспада зависит от концентрации токсиканта, влажности, кислородного режима и органического состава почвы и в итоге составляет от двух недель до нескольких месяцев. Из-за повсеместного присутствия хлорфенолов в природных средах и их токсичных свойств изучение механизмов происходящих процессов, поиск наиболее эффективных методов удаления данных соединений являются приоритетными задачами физической химии и охраны окружающей среды. Целью работы является изучение эффективности фотодегградации 2,4-Д при действии УФ-излучения набора эксилламп в присутствии природных объектов – гуминовых кислот различного происхождения.

### Экспериментальная техника

В качестве источников УФ излучения для фотохимических исследований была использована эксимерные лампы на рабочих молекулах  $\text{Xe}_2$  ( $\lambda_{\text{изл}} = 172$  нм),  $\text{KrCl}$  ( $\lambda_{\text{изл}} = 222$  нм),  $\text{XeBr}$  ( $\lambda_{\text{изл}} = 283$  нм), разработанные в Институте сильноточной электроники СО РАН [1]. Спектры по-

глощения и флуоресценции регистрировались при помощи спектрофлуориметра СМ2203. В качестве объектов исследования были выбраны гуминовые кислоты (ГК), выделенные из торфа, отобранного на ключевом участке «Ханымей» Ямало-Ненецкого Автономного округа – плоскобугристых озерково-хасырейных комплексах, покрывающие практически все плоские междуречные пространства. Образцы торфа, используемые в работе, взяты с различной глубины. В связи с этим их ботанический состав различен. Были использованы также разные способы выделения ГК из торфа. Для сравнения был исследован стандартный образец гуминовых кислот, выделенных из бурого угля (образец фирмы «Fluka»; Code-130794430907051). Фотохимические исследования проводились как в стационарных условиях, так и при использовании проточного фотореактора [2].

### Обсуждение результатов

Нами получено, что образцы, выделенные из торфа, существенно отличаются от стандартного образца гуминовых кислот, полученного из бурого угля. При этом каждый образец гуминовых кислот имеет свои характерные особенности спектров поглощения и флуоресценции, обусловленные их строением, которое зависит от их происхождения. В спектрах флуоресценции, как и в спектрах поглощения, образец гуминовых кислот «Fluka» обладает наибольшей интенсивностью. При добавлении к раствору гербицида гуминовых кислот и последующем УФ-облучении происходит более глубокая трансформация токсиканта, в отличие от прямого фотолиза чистого раствора 2,4-Д.

Работа выполнена при финансовой поддержке со стороны Минобрнауки России (задание № 2014/223 на выполнение государственных работ в сфере научной деятельности в рамках базовой части государственного задания), код проекта 1766.

### Список литературы

1. Бойченко А.М., Ломаев М.И., Панченко А.Н., Соснин Э.А., Тарасенко В.Ф. *Ультрафиолетовые и вакуумно-ультрафиолетовые эксиллампы: физика, техника и применение.* – Томск: STT, 2011. – 512с.
2. Вершинин Н.О., Соколова И.В., Чайковская О.Н. *Журн. прикл. спектр.*, 80, 2013. – 615–618.

## ПЕРЕРАБОТКА БЫВШИХ В УПОТРЕБЛЕНИИ ИЗДЕЛИЙ ИЗ ПОЛИЛАКТИДА

О.Ю. Федорова

Научный руководитель – к.х.н., доцент Т.Н. Волгина

*Национальный исследовательский Томский политехнический университет  
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, ksy.9308@mail.ru*

Полилактид (ПЛ) – биоразлагаемый, биосовместимый, термопластичный, алифатический полиэфир, получаемый синтетическим путем из молочной кислоты, сырьем для производства которой служат возобновляемые ресурсы – кукуруза и сахарный тростник. Из ПЛ изготавливают упаковку (сумки, одноразовая посуда, тара для пищевых продуктов), корпуса сотовых телефонов, компьютерные мышки, ткани, различные медицинские изделия (хирургические нити, штифты, матрицы, пластины, стенты, шины).

Несмотря на явные преимущества перед традиционными полимерами (изготовление из возобновляемых ресурсов и минимальное воздействие на окружающую среду) при переработке все же необходимо учитывать тот факт, что биоразлагаемые полимеры подвергаются оптимальному распаду в присутствии других органических отходов и только в условиях промышленной обработки, где путем поддержания оптимальной температуры и влажности, они разлагаются в более короткие сроки [1]. Таким образом, преимущества биоразлагаемых полимеров проявляются только при их правильном сборе и компостировании. Также в случае сбора биопластиков вместе с синтетическими (например, с полиэтилентерефталатом) возникают проблемы при их переработке для вторичного использования.

Извлечение биоразлагаемых полимер из смеси отходов возможно путем растворения в органических растворителях (этанол, метанол, этиленгликоль) в присутствии ацетат-, сульфат- или стеарат цинка в качестве катализатора. В этих условиях продолжительность процесса составляет около 15 часов при температуре кипения растворителя.

Экономически выгодным является переработка полилактида до товарных продуктов: молочная кислота, лактид, эфиры и олигомеры молочной кислоты. Особо интенсивно разрабатываются два направления – гидролиз и его разновидности – сольволиз, алкоголиз, ацидолиз [2] и термическая деструкция или другими словами – деполимеризация [3].

При гидролизе отходов ПЛ с молекулярной

массой 300000–500000 г/моль (при соотношении ПЛ/вода 1:0,5–1) при 120–170 °С и давлении 6–8 мбар в течении 0,5–3 ч. образуется смесь молочной кислоты и низкомолекулярного олигомера в воде. В качестве среды, помимо воды, используют спирты – с количеством атома углерода от 1 до 6 ( в соотношении спирт:полимер равным 1–5 : 1) и их смеси с водой, а также амины (в соотношении 1–2 : 1). Выход молочной кислоты достигает 70–100% (мас.). Для увеличения скорости деполимеризации добавляют 0,1–10% (мас.) катализатор: серную кислоту (6–36 Н), п-толуолсульфо кислоту, карбонаты и оксиды щелочных, щелочноземельных и переходных металлов [4].

Недостатки гидролиза – дополнительное введение большого количества химических реагентов и как следствие необходимость их регенерации и трудности в отделении целевых продуктов из реакционной массы.

Поэтому наиболее перспективной является термическая переработка отходов биополимеров, которая подразумевает протекание процесса деполимеризации ПЛ под действием высоких температур в присутствии различных каталитических систем с образованием мономеров. Извлечение мономеров из ПЛ проводят в присутствии одного или более металлов групп IA, IVA, IVB и VA периодической системы в соотношении ПЛ:катализатор равным 100:1, 10000:1. При температуре 60–300 °С, давлении 0,1–150 мбар полимер деструктурирует в течении 30–150 минут с образованием L- и м-лактидов, а также циклического олигомера. Выход лактида (со степенью чистоты 99%) достигает 95% при термической переработке полимера с молекулярной массой от 20000 до 250000 г/моль.

Получение лактида возможно напрямую из отходов (смолы, смеси с другими полимерами и т.п.). Смесь расплавляют и при температуре 200 °С в вакуумных условиях (0,1 бар) и в присутствии 0,05–0,1% (мас.) октоата олова деполимеризуют, проводя постоянный отгон продукта. Конверсия полимера достигает 90%, продукт состоит из L-, D- и м-лактидов в количестве 92–94, 6 и 0,15% соответственно.

## Список литературы

1. Легонькова О.А., Сухарева Л.А. Тысяча и один полимер от биостойких до биоразлагаемых. – М.: РадиоСофт, 2004. – 272с.
2. Poly(lactic acid): synthesis, structures, properties, processing, and applications / edited by Rafael Auras. ISBN 978-0-470-29366-9.
3. Клинков А.С. Утилизация и вторичная переработка тары и упаковки из полимерных материалов. – М.: Тамбов, 2010. – 100с.
4. Philippe Coszach., e.a. Chemical recycling of PLA by hydrolysis. Patent US № 8,431,683B2.

## ИЗУЧЕНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ МИНЕРАЛЬНОГО СОРБЕНТА ДЛЯ ОЧИСТКИ ВОДЫ ОТ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ИОНОВ

Чан Туан Хоанг, В.Ю. Луговская  
 Научный руководитель – к.х.н., доцент Т.А. Юрмазова

Национальный исследовательский Томский политехнический университет  
 634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, Cungbinh9327@gmail.com

К числу важнейших факторов, обуславливающих загрязнение воды, относятся тяжелые металлы и мышьяк. Попадание в воду тяжелых металлов связано с деятельностью целого ряда отраслей промышленности.

Одним из наиболее эффективных способов очистки воды является сорбционный метод, поэтому создание новых видов сорбентов является перспективной задачей

Вследствие низкой стоимости минеральных сорбентов адсорбционные процессы с их использованием, всё больше находят применение в процессах водоочистки [1]. Следует отметить, что часто минеральные сорбенты не обладают нужными сорбционными характеристиками и их нужно химически модифицировать. После модифицирования повышается максимальная сорбционная емкость в отличие от исходного минерала в несколько раз. В работе [2] на трепеле определена максимальная сорбционная емкость по некоторым ионам, но не был объяснен механизм процесса сорбции.

Целью данной работы явилось изучение сорбционных возможностей трепела по отношению к  $\text{AsO}_4^{3-}$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ , а также исследование механизма адсорбции для использования его в процессах водоочистки в качестве сорбента.

В качестве объекта исследования был выбран трепел Зикеевского месторождения Калужской области. Средний химический состав трепела в (%):  $\text{SiO}_2$  – 80–83,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  4–5,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  – 2–3,5,  $\text{CaO}$  – 1–2,  $\text{MgO}$  – 0,3–0,9, прочие компоненты – 2–5,5.

Сорбция ионов  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ,  $\text{H}_2\text{AsO}_4^-$

проводилась в статическом режиме на природном трепеле. Через час при достижении сорбционного равновесия, раствор центрифугировали и определяли равновесные концентрации адсорбатов. Равновесные концентрации  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ,  $\text{AsO}_4^{3-}$  определяли фотоколориметрически. Из полученных изотерм сорбции оказалось, что катионы сорбируются, а анионы практически нет.

Полученные изотермы были обработаны в координатах уравнений Ленгмюра и Фрейндлиха. Высокие значения коэффициентов корреляции подтверждают, что данные изотермы адсорбции хорошо аппроксимируются уравнением Ленгмюра, это значит, что процесс адсорбции локализован на отдельных активных центрах поверхности трепела при этом образуется мономолекулярный слой.

Для определения заряда поверхности трепела был применен индикаторный метод. Для этого, в качестве индикаторов были выбраны: анионный краситель эозин и катионный краситель метиленовый голубой (МГ). Полученные экспериментальные результаты показали, что эозин не сорбируется на трепеле, а метиленовый голубой сорбируется, это говорит о том, что активные центры поверхности заряжены отрицательно.

Кроме того был измерен дзета-потенциал исходного трепела, а также потенциал трепела с различным количеством адсорбированного МГ, характер изменения дзета-потенциала описывается кривой, проходящей через нулевое значение. При адсорбции МГ происходит не только изменение величины, но и знака дзета-потенци-

ала, т.е. происходит перезарядка поверхности. Это еще раз подтверждает решающую роль зарядовых взаимодействий.

С целью увеличения удельной поверхности и придания дополнительных сорбционных свойств трепела, проводилась модификация его поверхности катионами железа. На модифицированном ионами железа трепеле максимальная сорбционная емкость по хрому и мышьяку увеличивается в несколько раз, чем больше содержание железа в трепеле, тем больше макси-

мальная сорбционная емкость по мышьяку и по хрому.

Следовательно, прежде чем использовать природный трепел для удаления анионов, его необходимо модифицировать, для того, чтобы изменить заряд поверхности, т.е. повысить его адсорбционные свойства.

Разработка новых способов модифицирования трепела с целью получения на его основе высококачественных сорбентов является актуальной задачей для водоочистки.

### Список литературы

1. Дацко Т.Я., Зеленцов В.И., Дворникова Е.Е. // *Электронная обработка материалов*, 2005.–Т.47.– №6.– С.59–68.
2. Анисимов В.С., Мартынов П.Н., Мерков С.М. // *Энерготехнологии и ресурсосбережение*, 2010.– №1.– С.62–66.

## АНАЛИЗ ПОРИСТОЙ СТРУКТУРЫ ГРАНУЛИРОВАННЫХ АКТИВНЫХ УГЛЕЙ, ПОЛУЧЕННЫХ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ПРОДУКТОВ НЕФТЕПЕРЕРАБОТКИ И НЕФТЕХИМИИ В КАЧЕСТВЕ СВЯЗУЮЩЕГО

А.Д. Чучалина, А.С. Ширкунов

Научный руководитель – д.т.н., профессор В.Г. Рябов

*Пермский национальный исследовательский политехнический университет  
Россия, г. Пермь, пр. Комсомольский 29, anniextt@mail.ru*

Гранулированные активные угли (ГАУ) являются наиболее широко распространенными сорбентами, применяемыми в системах очистки вентиляционных газов, воды и прочих жидкостей, а так же при производстве средств индивидуальной защиты органов дыхания [1].

Большинство промышленных марок ГАУ в России получают из каменноугольного сырья с использованием в качестве связующего каменноугольных и лесохимических смол [2]. В то же время для таких продуктов характерна значительная нестабильность свойств во времени, что приводит к снижению технологичности процесса получения промежуточного продукта – угольно смоляной композиции (УСК), и ухудшению качества конечных ГАУ.

В качестве альтернативных связующих в работе использовались высококипящие продукты нефтепереработки и нефтехимии. Возможность их применения в качестве связующего определялась по динамической вязкости и содержанию коксового остатка. Твёрдофазным компонентом УСК выступала угольная пыль неспекающегося каменного угля марки ССОМ производства ЗАО

«Стройсервис» [3].

После того, как были подобраны оптимальные связующие, на их основе на лабораторной установке были получены опытные образцы ГАУ в соответствии со стадиями производственного процесса: получение УСК, её формование, грануляция, термообработка (сушка, карбонизация, обезлетучивание, активация). Полученные ГАУ обладали оптимальными показателями насыпной плотности (от 482 до 491 кг/м<sup>3</sup> при норме  $\leq 550$  кг/м<sup>3</sup>), прочности при истирании (для всех образцов 85% при норме  $\geq 68\%$ ). Одним из основных показателей качества ГАУ является их сорбционная способность, которая оценивалась по величине равновесной активности по толуолу. Для полученных ГАУ этот показатель так же соответствует ГОСТ 8703-74 на уголь марки АР (от 153 до 163 кг/м<sup>3</sup> при норме  $\geq 145$  кг/м<sup>3</sup>).

Сорбционные свойства активных углей в значительной степени зависят от характера пористой структуры активных углей. Поэтому поверхностные свойства являются крайне важной характеристикой сорбентов, и их исследованию уделяется большое внимание [4].

**Таблица 1.** Характеристики пористой структуры опытных образцов ГАУ

№ п/п	Характеристика	Номер образца		
		1	2	3
1	Объём микропор по методу DR, см <sup>3</sup> /г	0,4372	0,3823	0,4378
2	Объём мезопор по методу DR, см <sup>3</sup> /г	0,0667	0,0637	0,0780
3	Полуширина пор по методу DR, нм	0,759	0,804	0,839
4	Энергия адсорбции, кДж/моль	17,130	16,174	15,488

Для подробного исследования поверхностных свойств полученных ГАУ был выполнен анализ на автоматическом быстродействующем анализаторе пористой структуры NOVA-1200e. Исследование пористой структуры (табл.) показало, что по её характеру все полученные угли являются микропористыми, но размеры микропор у них составляют от 0,759 до 0,839 нм, на что указывает и небольшое значение характеристической энергии адсорбции (от 15,488 до 17,130

кДж/моль). Объём мезопор очень мал (от 0,0637 до 0,0780 см<sup>3</sup>/г).

На основании полученных данных может быть сделан вывод, о том, что при получении активного угля с использованием связующего на базе композиций нефтепродуктов возможно получение сорбентов, не уступающих по своим характеристикам активным углям на основе традиционно используемых смол, предназначенных для рекуперации растворителей.

### Список литературы

1. Мухин В.М., Клушин В.Н. Производство и применение углеродных адсорбентов.– М.: Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, 2012.– 307с.
2. Способ получения активного угля: пат. 2174949 Рос. Федерация / Н.А. Зимин, В.Э. Лейф [и др.]; опубл. 20.10.2001.
3. Фарберова Е.А., Тиньгаева Е.А., Чучалина А.Д., Кобелева А.Р. Влияние гранулометрического состава каменноугольной пыли на качество получаемого гранулированного активного угля // Научно-технический вестник Поволжья, 2015.– №5.– С.91–95.
4. Чучалина А.Д., Фарберова Е.А., Ширкунов А.С., Рябов В.Г. Studying the Effect of Properties of a Petroleum Processing Product Based Binder on the Quality of Extruded Activated Carbon // Research Journal of Pharmaceutical, Biological and Chemical Sciences, 2016.– Vol.7.– Iss.1.– Режим доступа ([http://www.rjpbcs.com/2016\\_7.1.html](http://www.rjpbcs.com/2016_7.1.html)).

## АДСОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА РАСТИТЕЛЬНЫХ НЕФТЕСОРБЕНТОВ

З.И. Шарипов, С.В. Абрамов, Д.Ю. Домрачева, А.В. Егошина, О.П. Маркушенко, Е.А. Жидкова  
Научный руководитель – к.х.н., доцент О.В. Ротарь

Национальный исследовательский Томский политехнический университет  
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, rotarov@tpu.ru

К сорбентам, используемые для очистки водной поверхности от нефтяных загрязнений, предъявляются следующие обязательные требования: при контакте с водой сорбенты должны адсорбировать нефтепродукты, время достижения равновесной концентрации должно быть минимальным, сорбент должен долгое время находиться на водной поверхности, т.е. должен обладать высокой плавучестью.

Основным критерием при выборе сорбента является степень очистки и способ утилизации отработанного нефтесорбента.

Известно, что в качестве нефтесорбентов используются природные материалы, солома, шелуха злаков, отходы переработки льна, опилки, торф. Все перечисленные материалы в своем составе содержат целлюлозу.

Кроме целлюлозы в растительных материалах присутствуют гемицеллюлозы, углеводороды с 5 и 6 атомами углерода в основном звене. Среднее процентное массовое содержание основных органических компонентов в остатках мха (*Sphagnum Dill*) на сухое вещество составляет: 3–10% золы, 45–85% углеводов, 5–10%

**Таблица 1.** Адсорбционная способность сорбентов

№ пп	Объект исследования	Нефтеемкость сорбентов, г/г	Адсорбировано МГ, мг	Величина адсорбции А, мг/г
1	<i>Sphagnum Dill</i>	5,8	12,50	55,0
2	Ацелированный мох	7,60	18,50	74,00
3	Карбонизированный мох (200 °С)	8,23	19,20	76,80
4	Карбонизированный мох (250 °С)	10–15,7	24,95	99,80
5	Карбонизированный мох (300 °С)	6,87	20,85	83,40
6	Активированный уголь	10,75	35,00	140,00

белков и 5–10% липидов.

Наличие функциональных групп (COOH, OH и др.) в твердых компонентах мха обуславливают высокую гидрофильность, что ведет к повышенной способности растительных сорбентов поглощать воду. Гидрофобными (водоотталкивающими) составляющими частями сорбентов являются битумы, воски и липиды мха. При повышенном содержании гемицеллюлоз и продуктов ее деструктивного распада, тем выше сорбционная активность органических веществ.

Цель данного исследования состоит в изучение адсорбционной способности природных сорбентов.

Наиболее эффективными адсорбентами органических соединений из водных растворов являются гидрофобные материалы, однако явление гидрофобности сорбентов в естественных условиях практически отсутствует.

Способ повышения гидрофобизации заключался в термической обработке мха при температурах от 100 °С до 400 °С. Навеску мха (4 г) загружали в колбу, время обжига при установившейся температуре составляло один час. Цвет мха в зависимости от температуры карбонизации

менялся от желтого до темно-коричневого.

Степень обугливания определяли по формуле:

$$R = C_{\tau} / C_0 \cdot 100\%,$$

где  $C_0$  и  $C_{\tau}$  масса мха до и после карбонизации. Разницу степени обугливания определяли как:

$$\Delta R = 100\% - R.$$

Адсорбционную активность сорбентов определяли по стандартной методике (ГОСТ 4453-74), применяемую для определения адсорбционной активности активированного угля (АУ), в котором за меру активности принимается количество красителя метиленового голубого, поглощенного из раствора навеской АУ [1]. Концентрация МГ в растворе определяется на приборе Evolution-201

В таблице 1 приведены данные по адсорбционной способности объектов исследования.

Исследования показали, что сорбенты обладают хорошей плавучестью, малой скоростью осаждения, удовлетворительной способностью впитывать нефтепродукты и надолго их удерживать, предотвращая десорбцию нефти, следовательно, предотвратит вторичное загрязнение

### Список литературы

1. Архипов В.С. *Определение адсорбционной способности торфа по метиленовому голубому.* – Томск: Изд-во Томского политехниче-

ского университета, 2011. – 142с.

# ОЦЕНКА ЭФФЕКТИВНОСТИ ПЛАЗМЕННОГО ПОЛУЧЕНИЯ ЖЕЛЕЗОСОДЕРЖАЩИХ ПИГМЕНТОВ ИЗ ГОРЮЧИХ КОМПОЗИЦИЙ НА ОСНОВЕ ОТХОДОВ ОЧИСТКИ ВОДЫ И ОТХОДОВ ПРОИЗВОДСТВА МЕТАНОЛА

А.П. Шеховцова

Научный руководитель – к.ф.-м.н, доцент А.Г. Каренгин

Национальный исследовательский Томский политехнический университет  
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, karengin@tpu.ru

Загрязнение воды, вызванное промышленным развитием – проблема современного общества. Обычные технологии очистки воды подразумевают использование химикатов, что делает процесс дорогим [1]. В то же время плазма, благодаря высокой производительности и низкой стоимости, нашла применение в различных сферах деятельности [2]. При рассмотрении вопроса о реализации технологии, необходимо учитывать её энергоэффективность.

Научно-технический прогресс призван улучшать качество жизни человека, защищать его от многочисленных природных и техногенных факторов, но неизбежным следствием этого процесса является стремительно возрастающее негативное воздействие на окружающую среду. Отходы производств являются одним из таких факторов. Однако отходы, загрязняющие окружающую среду, во многих случаях не только могут быть использованы, но их применение выгодно с экономической точки зрения [3].

Томская компания ООО «Сибметакхим» занимает лидирующие позиции в России по производству метанола, годовое производство которого достигает 800 000 т. При этом образуется до 3500 т горючих отходов производства метанола (ГОПМ), имеющих следующий химический состав:  $\text{CH}_3\text{OH}$  – (50–70)%;  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  – (2,6–5,3)%;  $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$  и другие высшие спирты – (2,5–4,7)%,  $\text{H}_2\text{O}$  – остальное. В настоящее время эти отходы сжигаются в печах реформинга и выбрасываются в атмосферу. Данная технология утилизации ГОПМ экологически небезопасна и приводит к значительным потерям тепловой энергии.

На Томском подземном водозаборе после очистки пресной воды ежегодно образуются около 600 т отходов водочистки (ОВО), имеющих следующий химический состав: Fe – 30,3%;

Mn – 4,5%; Si – 4,0%, Ca – 1,0%,  $\text{H}_2\text{O}$  – остальное. Эти осадки сбрасываются в реку Кисловка, находящейся в особо охраняемой пригородной зоне, что усугубляет экологическую ситуацию в регионе [4]. Таким образом, актуальной задачей является энергоэффективное и экологически безопасное получение железосодержащих пигментов из ОВО и их широкое применение в металлургии (железосодержащее сырье), при производстве тротуарной плитки и т.д. Однако, традиционные термические технологии получения пигментов из этих отходов многостадийны, требует значительных энерго- и трудозатрат и экологически не безопасны [5].

В работе [6] показано, что плазменная утилизация ОВО в виде горючих водно-органических композиций (ВОК): «ОВО – Этиловый спирт» и «ОВО – Ацетон» приводит к существенному снижению энергозатрат на процесс утилизации таких отходов. Представляет интерес процесс совместной переработки ОВО и ГОПМ в воздушной плазме в виде горючих ВОК.

В результате расчетов показателей горения различных по составу водно-органических композиций на основе ОВО и ГОПМ определена оптимальная горючая ВОК, следующего состава (25% ОВО, 25% вода, 50% ГОПМ), имеющая  $T_{\text{ад}} \approx 1200^\circ\text{C}$  и обеспечивающая энергоэффективную утилизацию этих отходов.

По результатам термодинамических расчетов процесса плазменной утилизации ОВО и ГОПМ в виде оптимальной горючей ВОК рекомендованы для практической реализации следующие оптимальные режимы: состав ВОК: 25% ОВО, 25% вода, 50% ГОПМ; массовое отношение фаз: 79% воздух, 21% ВОК; диапазон рабочих температур  $1500 \pm 100\text{K}$ .

## Список литературы

1. Zheng X., Blais J., Mercier G., Bergeron M., Drogui P. PAH removal from spiked municipal wastewater sewage sludge using biological, chemical and electrochemical treatment, *Chemosphere*, 2007.– 68.– 1143–1152.
2. Handa T., Minamitani Y. The effect of a water-

- droplet spray and gas discharge in water treatment by pulsed power, IEEE Trans. on Plasma Sci., 2009.– 37.– 179–183.*
- Bobovich B.B. *Recycling of industrial waste, SP Intermet Engineering, Moscow, 1999.*
  - Лушецкий В.Н., Брюханцев В.Н., Андрейченко А.А. Улавливание и утилизация осадков водоподготовки на водозаборах г. Томска.– Томск: Изд-во НТЛ, 2003.– 164с.
  - Беленький Е.Ф., Рускин И.В. *Химия и технология пигментов.– Л.: Ленгосхимиздат, 1949.– 624с.*
  - Власов В.А., Каренгин А.Г., Каренгин А.А., Шеховцова А.П. Плазменное получение нанодисперсных пигментов из отходов после очистки воды // *Известия вузов. Физика, 2014.– Т.57.– №3/3.– С.87–90.*

## СИЛИКАТ – БАРИЕВЫЙ СОРБЕНТ ДЛЯ ИЗВЛЕЧЕНИЯ СТРОНЦИЯ-90 ИЗ МОРСКОЙ ВОДЫ

О.О. Шичалин<sup>1,2</sup>, Т.А. Сокольницкая<sup>1,2</sup>, Е.К. Папынов<sup>1,2</sup>

Научный руководитель – д.х.н., чл.-корр. РАН, заведующий отделом сорбционных технологий В.А. Авраменко<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Дальневосточный федеральный университет  
Россия, г. Владивосток, ул. Суханова 8

<sup>2</sup>Институт химии ДВО РАН  
Россия, г. Владивосток, пр. 100-летия Владивостока 159, chemi@ich.dvo.ru

Проблема выделения Sr-90 из морской воды является весьма актуальной тематикой. В начале 2011 года на атомной электростанции (АЭС) Фукусима-1, произошла авария. В результате дальнейшего устранения последствий аварии было принято решение закачать морскую воду для охлаждения реактора. Кроме того, в процессе тушения пожара также было использовано большое количество морской воды. В августе 2013 года на АЭС была обнаружена крупнейшая утечка 300 тонн радиоактивной воды (с концентрацией стронция около 80 миллионов беккерелей на литр) из цистерны, где вода хранится после охлаждения реакторов по настоящее время. Комитет по контролю над атомной энергетикой присвоил утечке третий уровень опасности по

шкале INES. На данный момент суммарное же накопление ЖРО на АЭС Фукусима-1 составляет от 200 до 720 тонн в день [1].

В работе была показана возможность использования ранее синтезированного силикат-бариевого сорбента ВС-5 для очистки ЖРО, образовавшихся в результате аварии, от радионуклидов стронция. Сорбент ВС-5 представляет собой аморфный силикат бария, полученный в результате золь-гель перехода, индуцированного введением ионов бария в раствор силиката натрия [2]. Проведены исследования сорбционно-селективных свойств по отношению к радионуклидам стронция в морской воде. Отмечена высокая эффективность ВС-5 в динамических и статических условиях.

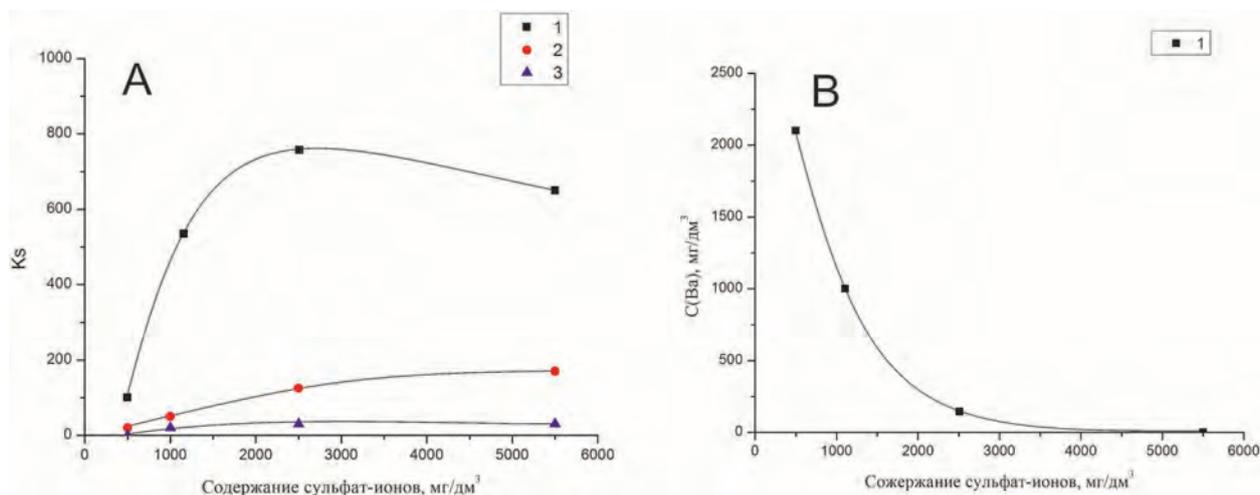


Рис. 1.

Нами исследованы сорбционные характеристики сорбционно-реагентного сорбента в статических условиях, результаты представлены на рис. 1. Силикат бариевый сорбент обладает высокой избирательностью к радионуклидам Sr<sup>90</sup>.

Зависимость коэффициента селективности стронций-кальций при различных отношениях Т:Ж (1 : 100, 1 : 500, 1 : 1000) в сульфатной системе показаны на рис 1(А). Из рисунка 1(В) видно, что при низких содержаниях сульфат-ионов в искусственной морской воде количество ионов бария в растворе после установления равновесия резко возрастает, что свидетельствует об обмене ионов бария на стронций.

Исследована сорбция ионов стронция, кальция и магния в статическом и динамическом режимах на ряде высокодисперсных силикатов бария из искусственной морской воды, содержа-

щей различные концентрации сульфат- и карбонат-ионов. Показано, что сорбционные свойства системы высокодисперсный силикат бария-морская вода определяются химической реакцией образования высокодисперсного сульфата бария и обменными реакциями бария и ионов щелочноземельных металлов. Показано, что концентрации сульфат-ионов и карбонат-ионов в искусственной морской воде определяют селективность извлечения стронция из растворов. Показано, что селективность извлечения стронция определяется соотношением объема раствора к массе сорбента, что связано с многокомпонентностью искусственной морской воды и совокупностью протекающих реакций в твердой фазе и в растворе.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 14-03-00096).

### Список литературы

1. Farid O. Shih, Lee K., Yamana W.E. // Elsevier, 2103.– P.744–776e.
2. Авраменко В.А. и др. // Журн. физ. химии, 2004.– Т.78.– №3.– С.493–496.

## СРАВНИТЕЛЬНЫЕ ИК-СПЕКТРАЛЬНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ГУМИНОВЫХ КИСЛОТ ТОРФОВ МЕСТОРОЖДЕНИЯ «ГАЗОПРОВОДНОЕ»

К.Е. Щукина

Научный руководитель – к.т.н., доцент С.Г. Маслов

Национальный исследовательский Томский политехнический университет  
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, kristina.shukina.1993@mail.ru

Макромолекулы ГК состоят из статистически непрерывного набора различных структурных единиц, неоднородных по размерам конденсированных ароматических ядер, длине и составу периферийных углеводных и алифатических цепей. Наличие значительного количества функциональных групп определяет антиоксидантную и биологическую активность ГК.

Значительное многообразие функциональных групп и структурных единиц, множество модификаций их сочетаний, непостоянный состав молекулярных масс ГК прямое определение их структуры делают невозможным в настоящее время.

Инфракрасная спектроскопия дает информацию о структуре органического вещества.

Целью работы является сравнительное изучение структуры гуминовых кислот торфов с различных глубин залегания месторождения «Газопроводное» Томской области и соответ-

ствии их характеристическим полосам.

Объектом исследования являются гуминовые кислоты торфа с различных глубин залегания, степень разложения которого колеблется от 20 до 50%, содержание гуминовых кислот от 17,3% до 41,3%

Гуминовые кислоты выделяли 0,1 н NaOH по методике, описанной в [1]. Спектры инфракрасного поглощения гуминовых кислот записывали на ИК-Фурье – спектрометре Nicolet 5700 на дисках KBr в интервале значений частоты от 500 до 4000 см<sup>-1</sup>.

Из рисунка 1 видно, что гуминовые кислоты торфов, отобранных с разных глубин залегания имеют одинаковое молекулярное строение, содержание ароматических структур и связанных с ними алкильных фрагментов и кислородсодержащих функциональных групп и основные характеристические максимумы поглощения для гуминовых кислот.

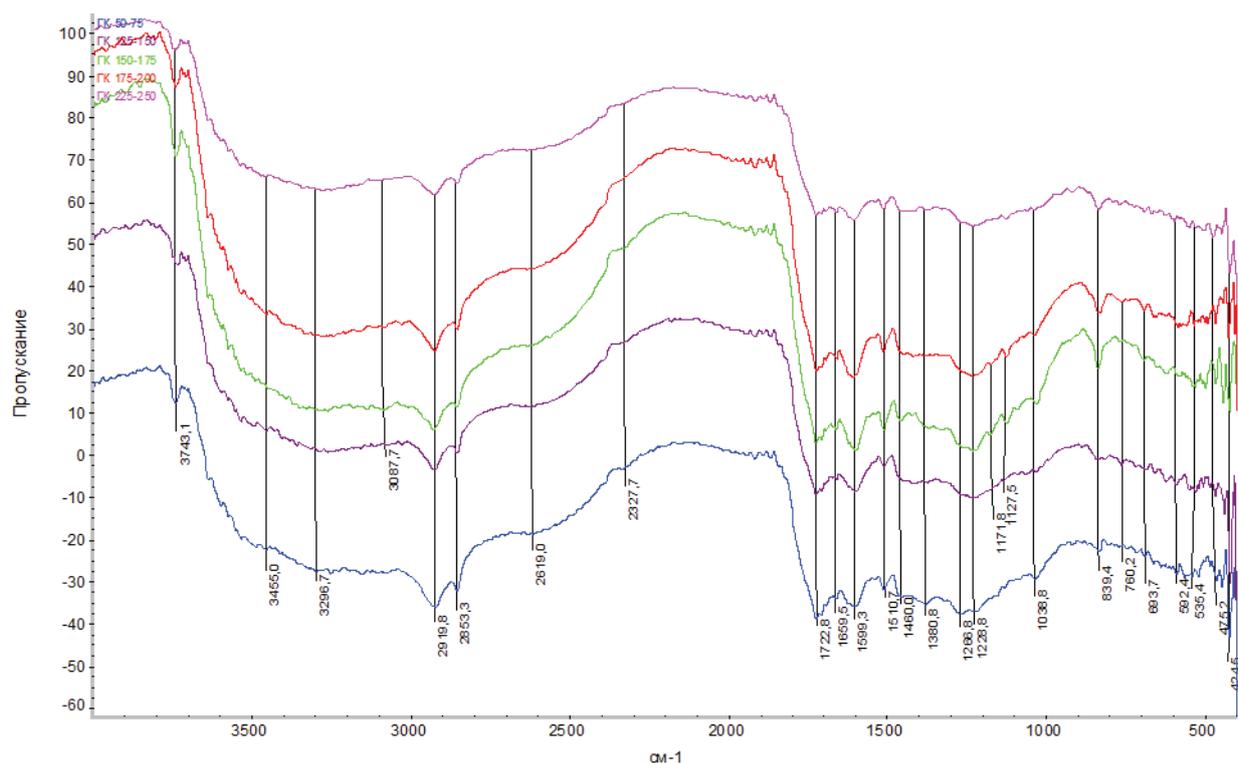


Рис. 1. ИК-спектры гуминовых кислот

Биохимическую устойчивость, способность к окислительно-восстановительным превращениям и высокую комплексообразующую способность определяет присутствие в ГК значительного числа фенольных гидроксилы и хиноидных

групп. Можно предположить, что выделенные ГК могут обладать противовоспалительными и антигипоксическими свойствами, что объясняется присутствием соединений фенола [2].

### Список литературы

1. Технический анализ торфа / Е.Т. Базин, В.Д. Копенки, В.И. Косов, С.С. Корчунов. – М.: Недра, 1992. – 431с.
2. Гостищева М.В. Химико-фармакологическое

исследование нативных гуминовых кислот торфов Томской области: Автореф. канд. фарм. наук. – Пермь, 2008. – 189с.

# Химия и химическая технология на иностранном языке

## MICRO-FIBROUS CATALYSTS: NEW GENERATION OF STRUCTURED CATALYTIC SYSTEMS

A. Zagoruiko<sup>1-3</sup><sup>1</sup>*Boreshkov Institute of Catalysis  
Lavrentieva, 5, Novosibirsk, 630090, Russia*<sup>2</sup>*Tomsk Polytechnic University  
ave. Lenina, 30, Tomsk, 634050, Russia*<sup>3</sup>*Research and Educational Center for Energy Efficient Catalysis  
Novosibirsk State University, st. Pirogova, 2, Novosibirsk 630090, Russia, zagor@catalysis.ru*

A lot of catalytic processes are performed under the significant influence of the diffusion limitations. Therefore, the development of the new catalysts with improved mass transfer properties is an important task. The possible promising solution in this area is application of structured catalytic systems using the catalyst on the base of microfibrinous supports, produced in the form of cloths, made from glass, mineral, carbon, polymer and other micro-fibers. Such micro-fibrinous catalysts (MFCs) may use noble metals (e.g. Pt or Pd) or transient metal (Cu, V, Fe, Ni, etc.) oxides as active components [1, 2]. The MFCs may be structured in a form of cartridges, characterized with a low pressure drop. There are also characterized with minimized mass transfer limitations both external and internal. As shown [3] by our theoretical estimation, the MFC's cartridge-

es provide the highest unit mass transfer efficiency among all known forms of catalysts, thus highlighting the great engineering potential of structured fiber-glass catalytic systems.

The aim of the given study was to confirm this calculated result by direct experiments. Mass transfer properties of the MFC cartridges were studied in the reaction of deep oxidation of toluene in air flow using the Pt-containing (~0.07 % Pt mass) commercial glass-fiber catalyst IC-12S111 (BIC, Russia). Internal mass transfer limitations were eliminated for this catalyst by application of the very thin (<0.5 mm) catalytic fabric, giving the way to separately study the external mass transfer regularities. Experiments included variation of the reaction temperature, air flow rate and the geometry of catalytic cartridges. Pt-based monolith and granulated cata-

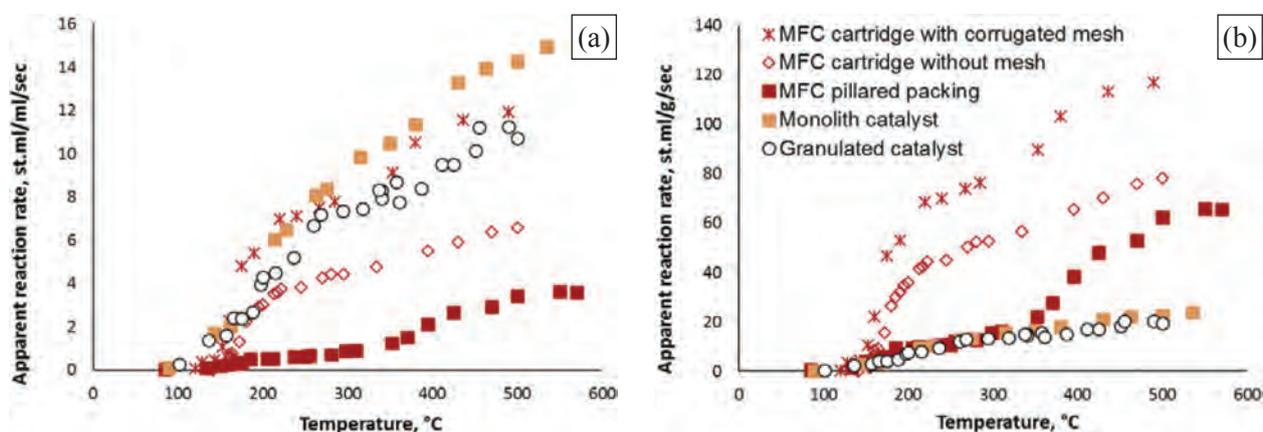


Fig. 1. Dependence of the apparent reaction rate upon temperature in the catalyst beds of different structure: (a) – per unit volume of the catalyst bed, (b) – per unit mass of the catalyst

lysts were used as reference catalysts for comparison. The volume of the catalytic cartridge was kept constant in all experiments, though in case of MFC the mass amount of the catalyst in this volume was much lower (less than 150 g per l of the bed) than that for the conventional catalysts.

The observed dependence of the apparent reaction rate upon temperature for different types of the catalyst packing is given in Fig.1. Comparison was made for temperature region above 200 °C, where the reaction was limited by the external mass transfer.

It is seen that the MFC in the form of cartridges with corrugated structuring wire mesh demonstrates the excellent volume performance competitive to

that of the monolith catalyst (Fig.1a). At the same time, all MFCs look much more efficient than conventional catalysts in terms of apparent reaction rate per unit catalyst mass (Fig.1b). MFCs may be applied for intensification of many catalytic processes.

#### Acknowledgements

The work was performed within the frameworks of the joint Research and Educational Center for Energy Efficient Catalysis (Novosibirsk State University, Boreskov Institute of Catalysis) and State Research Task Program (project No.V.46.5.6), supported by Russian Academy of Sciences and Federal Agency of Scientific Organizations.

#### References

1. S. Lopatin, P. Tsyurul'nikov, Y. Kotolevich, P. Mikenin, D. Pisarev, A. Zagoruiko // *Catalysis in Industry*, 2015.– Vol.4.– P.329–334.
2. P. Mikenin, P. Tsyurul'nikov, Y. Kotolevich, A. Zagoruiko // *Catalysis in Industry*, 2015.– Vol.2.– P.155–160.
3. S. Lopatin, P. Mikenin, D. Pisarev, D. Baranov, S. Zazhigalov, A. Zagoruiko // *Chemical Engineering Journal*, 2015.– Vol.282.– P.58–65.

## QUALITY MONITORING OF DIESEL FUEL AVAILABLE AT FILLING STATIONS OF TOMSK CITY

A.A. Altynov, I.A. Bogdanov  
Scientific supervisor – PhD, Assistant, M.V. Kirgina  
Linguistic advisor – B.V. Sakhnevich

National Research Tomsk Polytechnic University  
634050, Russia, Tomsk, 30 Lenin Avenue, bogdanov\_ilya@mail.ru

Diesel is one of the most popular types of motor fuel. Currently, diesel fuel is an important part of Russian transport system because most of the trucks and agricultural vehicles consumes diesel [1].

Basic physico-chemical and operational properties of diesel fuel produced in Russia are governed by three basic standards: USS 305-82, USS R 52368-2005 and Technical Regulations of the Customs Union "Requirements for automobile and aviation gasoline, diesel and marine fuel, jet fuel and heating oil". The most stringently controlled characteristics of diesel fuel are: cetane number, flash point, density, kinematic viscosity and low temperature properties (cloud point, cold filter plugging point, pour point).

Cetane index is the most important characteristic of diesel fuel used in internal combustion engines. Optimal performance of modern engines is achieved by using of diesel fuel with a cetane index from 45 to 55 points. If cetane index of diesel fuel is

less than 45 points, the combustion delay (the time between the beginning of fuel injection and its ignition) is increased, and the pressure rate in the combustion chamber rises, thereby engine wear is increased. If cetane index is higher than 55 points, the combustion efficiency is reduced, and smokiness of diesel fuel as well as its consumption rises [2].

Experimental determination of cetane index is a multi-step and time-consuming process. That is why determination of cetane index in this study was performed using calculation methods. All the calculations were carried out basing on the international standard ISO 4264 where cetane index is calculated by the following equation:

$$CI = 45.2 + 0.0892 \cdot T_{10N} + (0.131 + 0.901B) \cdot T_{50N} + (0.0523 - 0.42B) \cdot T_{90N} + [0.00049 \cdot (T_{10N}^2 - T_{90N}^2)] + 107B + 60B^2;$$

$$T_{10N} = T_{10\%} - 215; T_{50N} = T_{50\%} - 260;$$

$$T_{90N} = T_{90\%} - 310;$$

$$B = [\exp(-0.0035 \cdot D_N)] - 1; D_N = D - 850.$$

CI – cetane index, points;  $T_{10\%}$ ,  $T_{50\%}$ ,  $T_{90\%}$  – boiling point of 10%, 50%, 90% fraction, °C; D – fraction density at 15 °C, kg/m<sup>3</sup>.

For this study, 5 diesel fuel samples were purchased at various filling stations in Tomsk. Samples were assigned with numerical codes. Fractional composition of purchased samples was determined experimentally using laboratory device of fractional

**Table 1.** Fractional composition of diesel fuel samples

Numerical codes	$T_{10\%}$	$T_{50\%}$	$T_{90\%}$
	°C		
1	219	269.5	330
2	216	279	331
3	217	275.5	322
4	193	264	340
5	216	269	330

**Table 2.** Comparison between required and experimental characteristics

Numerical codes	Cetane Index USS R 52368-2005	Cetane Index experimental value	Density USS R 52368-2005 at 15 °C	Density Experimental value at 15 °C
			kg/m <sup>3</sup>	kg/m <sup>3</sup>
1	>46.0	50.04	820–845	843.8
2		48.26		851.0
3		47.16		852.0
4		47.27		843.9
5		49.57		844.1

distillation (Table 1).

Purchased samples were then checked for the compliance with USS R 52368-2005 "Fuel diesel Euro. Specifications" by such parameters as density

and cetane index. The results are presented in Table 2.

It was found that all purchased samples meet the requirements in terms of cetane index. However, it can be seen from Table 2 that samples No. 2, 3 do not meet the requirements for density.

## References

- Ivanova L.V., Koshelev V.N., Burov E.A. // *Petroleum Chemistry*, 2014.– Vol.6.– P.478–484.
- Khavkin V.A., Gulyaev L.A., Vinogradov N.Y., Shmelkova O.I., Aliev R.R. // *World of Oil Products. The Oil Companies' Bulletin*, 2013.– Vol.4.– P.17–25.

## SYNTHESIS OF VANILLOLOSID, CALLERYANIN, AND THEIR DERIVATIVES

D.L. Avetyan

Scientific Supervisor – PhD, Assistant Prof., E.V. Stepanova

Linguist – PhD, Assistant Prof., E.V. Stepanova

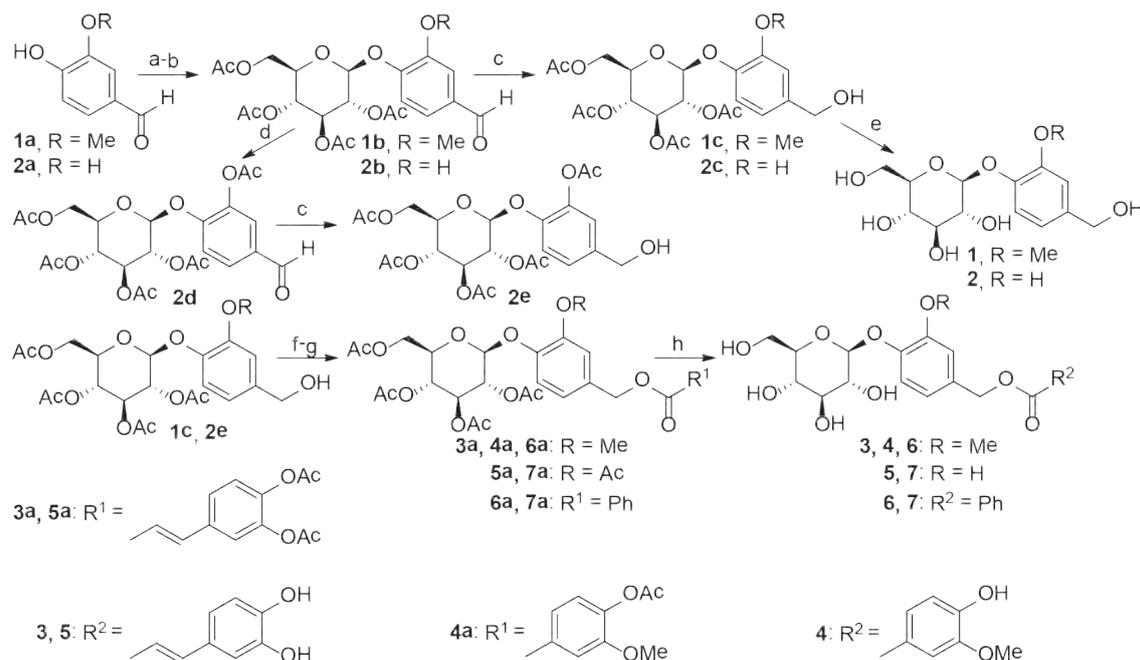
Tomsk Polytechnic University

634050, Russia, Tomsk, Lenin Avenue, 30, 634050, ave.dave@mail.ru

Natural aryl glycosides are biologically active substances which can be isolated from variety of plants and are attractive for utilizing in medicine. For instance, vanilloloside 1 was isolated from *Nelumbo nucifera* stamens [1], and others, and has specific activity against cancer cells, such as HeLa (cervix cancer) and MCF-7 (breast cancer) [2], and is efficient at inhibiting fermentative activity of acetylcholinesterase and, thereby, could potentially be utilized to cure Alzheimer [1]. Calleryanin 2 was

isolated from *Pyrus Calleryana* leaves and shows scavenging and antioxidant activity [3]. Its derivative 7-O-trans-caffeoylcalleryanin 5 was isolated from *P. Calleryana* [5] and may have the similar activity.

On the first step of the synthesis we performed glycosylation of vanillin 1a and protocatechuic aldehyde 2a with acetobromoglucose (ABG) in two different systems. Obtained aldehydes 1b and 2b were reduced with NaBH<sub>4</sub> in conditions of phase



**Fig. 1.** Synthesis of desired aryl glycosides: a – Ag<sub>2</sub>O, ABG, quinolone, 2h; b – ABG, KOH, MeOH, CH<sub>3</sub>Cl, 78°C, 3h; c – NaBH<sub>4</sub>, CTMAB, CHCl<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O, RT, 3–6h; d – 2 eq. Ac<sub>2</sub>O, Py, RT, 24h; e – MeOH, MeONa, RT, 10 min.; f – R<sup>1</sup>OCl, 2 eq. Py, CHCl<sub>3</sub>, RT, 24h; g – vanillic acid acetate, DMAP, DCC, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, RT, 24h; h – HCl/EtOH/CHCl<sub>3</sub> (1 : 3 : 1)

transfer catalysis with CTMAB [4] (cetyltrimethylammonium bromide) to give tetraacetates of vanilloloside 1c and calleryanin 2c, respectively. Then the latter glycosides were deacetylated in the presence of MeONa [5] to give desired vanilloloside 1 and calleryanin 2.

Glycoside 2b was acetylated to protect hydroxyl of the aglycon in the further synthesis. Obtained pentaacetate of aldehyde 2d was also reduced with NaBH<sub>4</sub> to give glycoside 2e (pentaacetate of calleryanin).

## References

1. Jung H.A., et al. // *Biol. Pharm. Bull.*, 2010.– 33(2).– P.267–272.
2. Argyropoulou A., et al. // *Phytother. Res.*, 2012.– 26.– P.1800–1806.
3. Nassar M.I., et al. // *Carbohydr. Res.*, 2011.– 346.– P.64–67.
4. Stepanova E.V., Belyanin M.L., Filimonov V.D. // *Carbohydr. Res.*, 2014.– 388.– P.105–111.
5. Avetyan D.L. *Synthesis of aryl glycosides, vanillyl alcohol esters. Chemistry and chemical technology: Proceedings of XVI International scientific-practical conference of students and young scientists, dedicated to the 115th anniversary of birthday of Professor L. P. Kulyov: 2 vol.– Tomsk: TPU, 2015.– Vol.2.– P.117–119.*
6. Avetyan D.L., et al. *High technology in modern science and technology: Proceedings of II All-Russian scientific and technical conference of young scientists, PhDs and students with international participation: 2 vol. — Tomsk: TPU, 2013.– Vol.2.– P.14–16.*

## SORPTION OF RADIOACTIVE IONS FROM AQUATIC MEDIUM USING COMPOSITE BIOSORBENT

A.S. Buyankina

Scientific Supervisor – PhD, Associate Prof., M.V. Chubic  
Linguistic Advisor – PhD, Associate Prof., E.V. Stepanova

*National Research Tomsk Polytechnic University*  
Address: Lenin Avenue, 30, 634050, lina.buyankina@mail.ru

Environmental problems have become more relevant all over the world due to the tremendous industry upgrowth. Particularly, in Russia a modern nuclear-energy complex was based on using a nuclear fuel cycle, i.e. the extraction of ore and its concentrate production, uranium dioxide production, enrichment and fuel element manufacturing [1]. This causes water pollution with dangerous industrial effluents, which contain heavy and radioactive metal ions. Exploitation of nuclear power stations (NPS) is another cause of producing radioactive wastes— products of electric energy industry

bent. Fungi were grown in the Sabouraud's medium. Then dispersed nanoparticles of  $Fe_3O_4$  were put in the mycelium. As a result, we obtained 3 types of the composite biosorbent: *A. niger*+ $Fe_3O_4$ , *P. piniphilium*+ $Fe_3O_4$  и *Mucor*+ $Fe_3O_4$ . Investigations were carried out using the model solutions of uranium nitrate with the primary concentration of uranium ions of 1200 mg/l. The exposition time lasted from 1 to 48 hours. The residual concentration of uranium was measured with the spectrofluorometer «Fluorarat-02-2M». The sorption degree of the composite biosorbent was measured using these data (table 1).

**Table 1.** Concentration of uranium ions after the sorption with different composite biosorbents

Time, hour	1	2	4	8	24	48
Type of the sorbent	Uranium ion concentration, mg/l					
<i>Aspergillusniger</i> + $Fe_3O_4$	774.2	729.4	704.73	660.8	617.4	610.3
<i>Penicilliumpiniphilium</i> + $Fe_3O_4$	890.7	847.4	840.4	818.8	807.1	786.4
<i>Mucor</i> + $Fe_3O_4$	925.8	885.6	861.8	818.6	808.9	797.6

[2]. Uranium ions are the most widespread nuclear industry wastes. That is why one of main problems is considered to be the processing of liquid radioactive wastes [3]. Every isotope of uranium-containing products represents danger for human health. Moreover, chemical uranium toxicity is more dangerous than its radioactivity. The maximum allowable concentration for soluble uranium compounds is 0.1 mg/l, uranium is referred to the first dangerous class [4].

**The aim of the research work** is to analyze the sorption activity of different types of fungi, as a part of the composite biosorbent, and to define optimal exposition time in model solutions of uranium nitrate.

In the work we used three different types of the biosorbent – fungi *Aspergillus niger*, *Penicillium piniphilium* and *Mucor*. Nanoparticles of iron oxide ( $Fe_3O_4$ ) were a second part of this composite biosor-

It was found that fungi *A. niger* have the largest sorption activity of uranium ions. This parameter exceeds the sorption activity of *P. piniphilium* and *Mucor* 1.6 and 2 times respectively.

We also determined the optimal time of exposition, when the maximum amount of uranium was sorbed. We found that the optimal exposition time for uranium sorption by *A. Niger* is 2 hours. During this period *A. niger*+ $Fe_3O_4$  sorbed nearly 4 mg of uranium, and next 48 hours – only 1.5 mg.

Thus, the sorption activity of 3 types of the composite biosorbent was defined in this investigation. In the composition of the sorbent nanoparticles of iron dioxide  $Fe_3O_4$  were added as the nanomaterial. The biological part was fungi *Aspergillusniger*, *Penicilliumpiniphilium*, *Mucor*. It was found that the most effective uranium ion sorbent is the composite biosorbent *Aspergillusniger*+ $Fe_3O_4$  and the time of exposition is 2 hours.

### References

1. Garcia B., et al. // *Aquat. Toxicol*, 2013. – P.116–123.
2. Davis T.A., et al. // *Water Res.*, 2013. – Vol.37. – №18. – P.4311–4330.

3. Oller I., et al. // *Sci. Total. Environ.*, 2011.– Vol.409.– №20.– P.4141–4166.
4. ГН 2.1.5.1315-03 “Maximum permissible con-

centration (MPC) of chemical substances in water”.

## HIGH-TEMPERATURE SYNTHESIS ACTIVATORS FOR REFRACTORY SILICATE COMPOUNDS

A.I. Cherepanova

Scientific Supervisor – DsC, Professor T.A. Habas  
Linguistic Advisor – Associate Professor L.V. Maletina

National Research Tomsk Polytechnic University  
634050, Russia, Tomsk, 30 Lenin ave., Ai\_cherepanova@mail.ru

Cordierite-containing ceramics are widely used in science and technology because of a distinctive feature, its low coefficient of thermal expansion, which causes high heat resistance. Cordierite synthetic problems ( $Mg_2Al_4Si_5O_{18}$ ) are constantly paid much attention. The effectiveness of cordierite synthesis depends on many factors, including the properties of raw materials and the introduction of adjuvants. The aim of this work was to study the influence of the raw material mixture composition and blank forming method on the efficiency of the cordierite phase synthesis [1].

The raw materials for the cordierite synthesis were the chromite ore enrichment waste (the main mineral – serpentine), clay, alumina and bauxite. Aluminum nanopowder was added to one of the mixtures as an aluminum-containing raw material and a sintering activator. Unlike conventional powder aluminum nanopowder gives highly active alumina while heated in air and promotes an immediate reaction to form more complex compounds, in this case cordierite, without forming melt drops. Batch composition (B1, B2, B4) was calculated based on 100% yield of cordierite phase. Samples were prepared by semi-dry and moist plastic mass (30% water) molding and then sintered in air to a temperature of 1200 °C and held at the final temperature for 2h.

The X-ray analysis was applied to study the composition structure after firing.

The cordierite phase formation in the sample B4 with the addition of active alumina nanopowder had almost the same efficiency using any type of forming. In other samples, the intensity of reflections of cordierite in ceramic, obtained by plastic molding, resulting in increased contact area of the

reacting species, is higher. The biggest difference was observed in sample B3 (twice higher intensity), containing as the compensator the missing part of bauxite  $Al_2O_3$ .

Significant growth of cordierite phase was detected applying the temperature range from 1200 to 1250 °C. The amount difference of cordierite phase obtained by sintering at 1250 °C and 1300 °C, is significant only for mixture B4. The cordierite phase growth applying this temperature range was 23%. The best results for cordierite phase formation at 1250 °C were achieved using a mixture serpentine-clay-bauxite (B2).

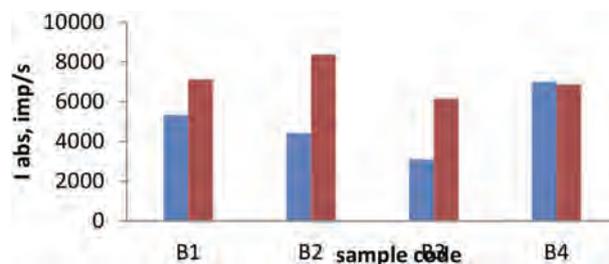


Fig. 1. Comparative analysis of the cordierite phase formation at various kinds of molding  $T_{sint.} = 1200\text{ °C}$

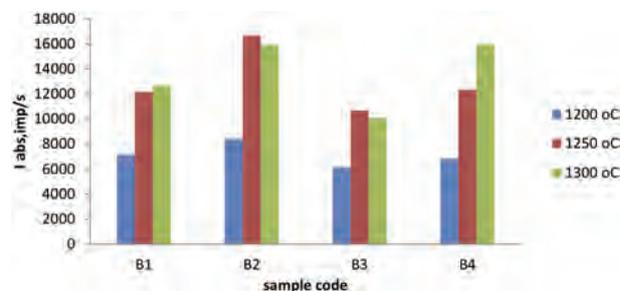


Fig. 2. Effect of heat treatment on the cordierite phase formation in plastic molding blanks

## References

1. Khabas T.A. *Nanoporoshki metallov v tehnologii keramiki: uchebnoe posobie* / T.A. Khabas; Tomskii politehnicheskii universitet.-2-e

izd.– Tomsk: Izd-vo Tomskogo politehnicheskogo universiteta, 2009.– P.230.

## HEXA (ISOTHIOCYANATO) CHROMATE (III) PENTAHYDRATES OF SOME YTTRIUM GROUP LANTHANIDE AQUACOMPLEXES

E.V. Cherkasova

Scientific supervisor – DSc, Professor, T.G. Cherkasova  
Linguistic advisor – PhD, Associate Professor, P.A. Strelnikov

T.F.Gorbachev Kuzbass State Technical University  
650000, Russia, Kemerovo, st. Vesennyaya, 28, ctg.htnv@kuzstu.ru

Currently the studies related to the production of the functional materials for various purposes from the compounds – precursors [1–5] are actively conducted. We were first to obtained the ionic dual complex compounds  $[\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_8][\text{Cr}(\text{NCS})_6] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , Ln=Er (1), Lu (2) by the direct synthesis and to study it by the of infrared spectroscopy and X-ray spectral analysis methods.

The crystals 1 and 2 are isostructural and crystallize in the triclinic system, space group  $P\bar{1}$ ,  $Z=2$ , for 1:  $a=9.0677(4)$ ,  $b=9.3115(4)$ ,  $c=16.9595$

$\text{Å}$ ,  $\alpha=81.526(2)$ ,  $\beta=86.153(2)$ ,  $\gamma=83.879(2)^\circ$ ,  $V=1406.33(10) \text{ Å}^3$ ,  $\rho_{\text{быч.}}=1.894 \text{ g/cm}^3$ ; for 2:  $a=9.0438(3)$ ,  $b=9.2880(3)$ ,  $c=16.9181(3) \text{ Å}$ ,  $\alpha=81.7250(10)$ ,  $\beta=86.1600(10)$ ,  $\gamma=83.8850(10)^\circ$ ,  $V=1396.38(7) \text{ Å}^3$ ,  $\rho_{\text{быч.}}=1.926 \text{ g/cm}^3$ . Coordinated and hydrated water molecules are involved in the formation of intermolecular hydrogen bonds that bind the dual complex compound fragments in the three-dimensional system. It is found that the substances have reversible thermochromic properties, changing color upon heating-cooling.

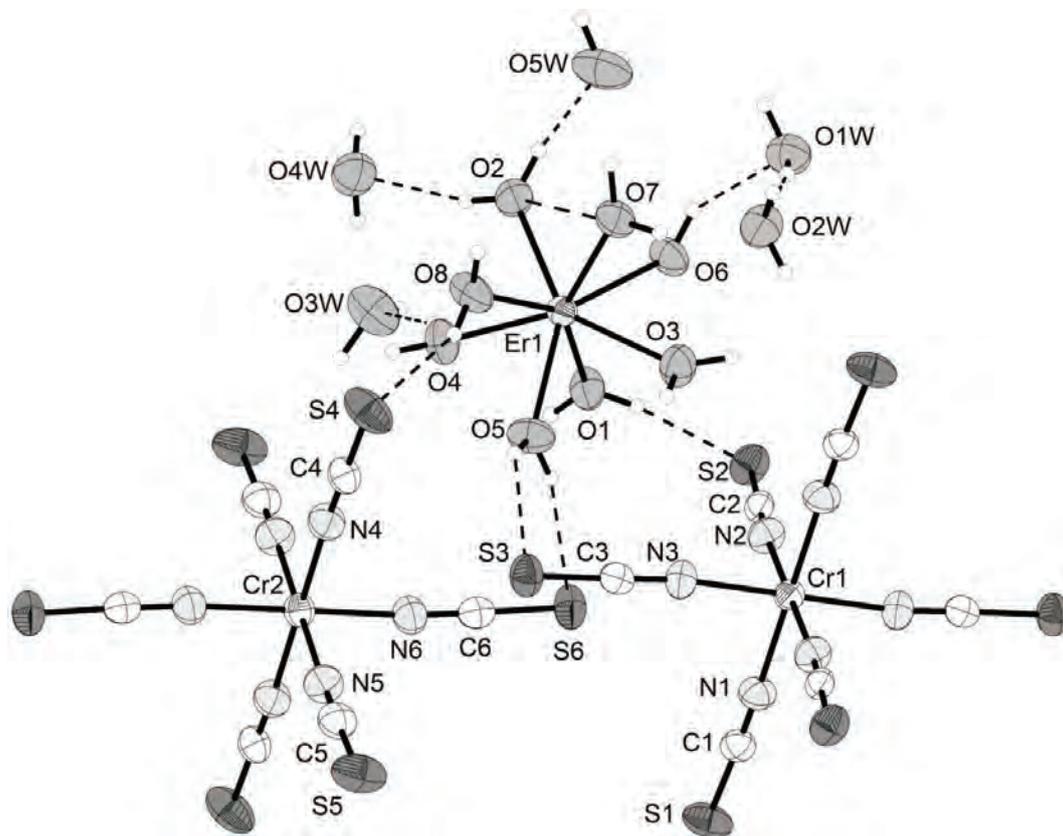


Fig. 1. Numbering scheme of atoms in compound 1

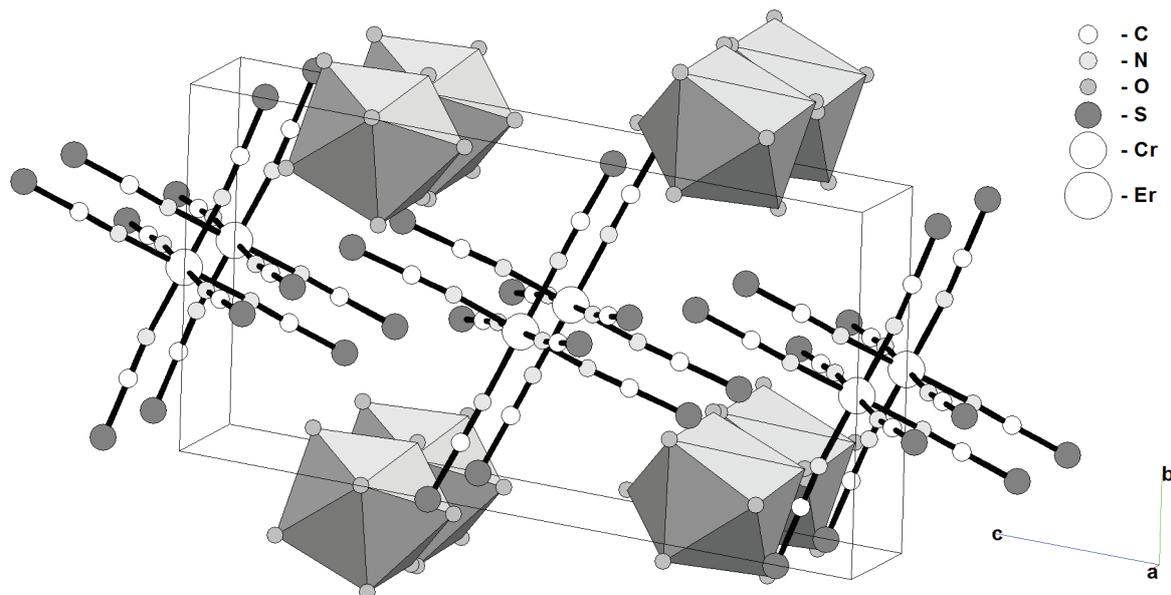


Fig. 2. Crystal packing in compound 1

The work is performed under the project of the state order number № 10.782.2014K of the Ministry

of Education and Science of the Russian Federation.

### References

1. Tretyakov Y.D. // *Successes in Chemistry*, 2004.– Vol.73.– №9.– P.899–918.
2. Pomogaylo A.D., Rezenberg A.S., Dzhardimasheva G.I. // *Russian Journal of Chemistry*, 2009.– Vol.53.– №1.– P.140–148.
3. <http://www.xumuk.ru/encyklopedia/2/3063.html>.
4. Virovets A.V., Cherkasova E.V., Peresyphkina E.V., Cherkasova T.G. // *Z. Kristallogr*, 2015.– Vol.230.– №8.– P.551–558.
5. Cherkasova T.G., Cherkasova E.V. // *Key Eng. Mat.*, 2015.– Vol.670.– P.9–14.

## DEVELOPMENT AND EXPLOITATION FEATURES OF METHANE-COAL WELLS USING DOWNHOLE PUMPING EQUIPMENT

T.M. Chernykh

Scientific supervisor – Assistant E.V. Kurganova  
Linguistic advisor – English Instructor, A.V. Makarovskikh

National Research Tomsk Polytechnic University  
634050, Russia, Tomsk, 30 Lenin Avenue, Orange-sky2009@yandex.ru

Nowadays natural resources use tends to be effective. As a result there is a necessity of natural methane gas use for industrial and domestic needs. Methane which is extracted from coal beds via drilled wells is environmentally friendly hydrocarbon feedstock

The aim of this work is to analyze the efficiency of wells mechanized with gas-oil equipment on Naryksko-Ostashkinskaya field, as well as a competent selection of advanced technologies for ensure safe performance of definite wells and reduce the extraction cost of formation fluid.

The development of methane-coal wells is fulfilled in two stages. The first stage is characterized by intense carrying out of fluid after fracturing with a high content of mechanical impurities: proppant, clay mud, coal slime.

The results obtained in a specialized laboratory have shown that the average content of solids in pumping fluid at the wells of Taldinskaya area is 12 mg/l. At the wells of Naryksko-Ostashkinskaya area the same value is 406 mg/l. Consequently at the initial stage of the well development there is a considerable cuttings lifting and while an operating

process the content of suspended matters is multiply reducing. Therefore, the objectives of the first stage of the development are:

- mechanical impurities removal;
- minimization of the failures of downhole equipment which will be used during the trial operation;
- indirect identification of potential flowrates of water and gas.

At the second stage of the development different types of downhole equipment units are used: piston sucker-rod pumping units, sucker-rod screw pumping units and electrical centrifugal pumping units.

In 2002–2003 in Kuzbass the use of piston sucker-rod pumping units to pump formation fluid was first experienced [4]. The application of piston sucker-rod pumping units has not received extensive use due to some reasons: clogging of valves with mechanical impurities, inability to backwash and absorption of flush fluid by productive formations.

Besides, at the second stage of the development there are electrical centrifugal pump units, which are used, if water influx permits and it is a steady-state operation. The main reasons of failure of this type of equipment: isolation reduction in cable link; work tool wear; pump jamming. About 84% of the reasons for failure are connected with clogging with mechanical impurities. The mean time between failures of electrical centrifugal pumps is 162 days in the fund (for the period from 2009 till 2012) [1].

## References

1. *Gas-dynamic research at the well №16320 at the Taldinskaya area in Ermakovskij region of Kuzbass (by contract report №4 dated 02.10.2002).*
2. Drozdov A.N. (2009) *The use of downhole fluid-jet pumping units for operation in abnormal wells. Oil and gas vertical.* #12.– P.70–73.
3. Karasevich A.M. (2003) *Methodology and man-*

Sucker-rod screw pumping units receive widespread application because they are the most versatile for methane-coal field conditions [3]. The main reasons of failure of this type of equipment: leakage and drop of tubing, drop and breakage of rods, pump jamming. The mean time between failures of sucker-rod screw pumps is 99 days in the fund (for the period from 2009 till 2012) [1].

Thus, for the operation at methane-coal wells the most optimal types of downhole equipment are sucker-rod screw pumping units.

When using this type of pumping units it is recommended to meet the following conditions:

1. Exclusion of a gas-sand anchor from the packaging arrangement to minimize the risk of further failure;
2. Optimal centralizers application and allocation to reduce mechanical wear;
3. Application of the dynamic torque anchor A-168 as part of the sucker-rod screw pumping units to avoid threaded connections drops;
4. Use of a downhole telemetry system with a minimum grade value of 0.01 Bar.
5. If possible, elimination of gas-oil equipment operation in periodic mode [2].

The use of methane-coal beds is economically advantageous, due to the comparatively inconsiderable transportation leg from the field to the consumer. In addition, the methane content in the coal gas reaches 98–99%, which means no additional costs for purifying and processing gas before shipment [4].

*agement of the regional gas-supply systems development. The Abstract. Doctor thesis in Engineering Science: Irkutsk.*

4. Spitsin G.S. *The gas from the coal beds. Electronic resource, URL: <http://twidler.ru/referat/geografiya/gaz-iz-ugolnyh-plastov-39611> (Access date 02.07.2016).*

## INCREASING OF EFFICIENCY AND STABILITY OF ALKYL BENZENE SULPHURIC ACID GENERATION UNIT EQUIPMENT

I.O. Dolganova

Research advisors – DEng, professor, E.D. Ivanchina; DEng, professor, E.N. Ivashkina

*National Research Tomsk Polytechnic University*

634050, Russia, Tomsk, Lenin Avenue, 30, dolganovaio@tpu.ru

Linear alkylbenzenesulphonates (LABS) are chemical substances with saturated hydrocarbon chain of 10–13 carbon atoms linked with one or several sulpho groups. These materials are one of the common anions used in the production of detergents. The raw material for alkylbenzene sulphuric acid (ASA) production is linear alkylbenzene (LAB), which is produced at "KINEF" plant as a result of following steps occurrence:

1) dehydrogenation of paraffins to olefins;

2) alkylation of benzene with olefins to obtain LAB. The process is performed using HF-catalyst which is regenerated in a column-type apparatus;

3) sulphonation of LAB to ASA.

Optimization of chemical-technological system as a whole is possible only by improving the efficiency of each of all production stages in view of their relationship.

The previously developed mathematical models of dehydrogenation, hydrogenation and alkylation reactor did not take the mutual influence of operating modes of apparatus and composition of raw materials in other stages of production into account. The aim of this study is to develop a mathematical description for the key stages of alkylation and sulphonation as well as the use of resulting computer modeling system to enhance the equipment efficiency and stability.

Fig. 1 shows the effect of effective operating modes maintaining of "alkylation reactor-HF regeneration column" system, that are predicted with use of computer modeling system [1–2].

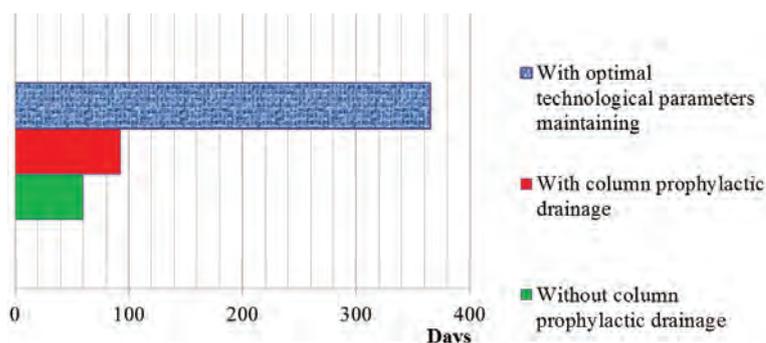


Fig. 1. The duration of LAB production unit stable operation

Thus, the effect of predicting the date of HF regenerating column operation violation is prevention emergency situations resulting from an uncontrolled temperature rise in HF regeneration column bottom, as well as reducing material and time costs associated with the necessity of HF regeneration column operation withdrawal.

For sulphonation reactor, optimization with mathematical model is in determination of optimal reactor operation modes, depending on the composition of incoming raw materials. Thus, while  $\text{SO}_3/\text{LAB}$  ratio maintaining within the limits specified for a particular proportion of aromatics in the feed dehydrogenation reactor, the ASA in the product flow will be above the lower limit – 96% by weight.

### References

- Ivanchina E.D., Ivashkina E.N., Dolganova I.O., Platonov V.V. *Vliyanie termodinamicheskoy ustojchivosti vysokomolekulyarnyh aromaticheskikh uglevodorodov na aktivnost' HF-katalizatora processa alkilirovaniya benzola olefinami* S9-S14 // *Neftekhimiya*, 2014.– Vol.54.– №6.– P.1–8. [In Russian]
- Dolganova I.O. *Diss. ... kand. tekhn. nauk.*– Tomsk: TPU, 2014.– P.155. [In Russian]

## STUDYING THE BEHAVIOR OF Ti-O-N COATINGS OF CORONARY STENTS IN TISSUE FLUIDS

E.V. Efimova

Scientific supervisor – PhD, Associate Professor, L.A. Leonova  
Linguistic advisor – Senior lecturer, Ya.V. Ermakova

*National Research Tomsk Polytechnic University  
Russia Tomsk, Lenin Avenue, 30, office 127, eve7@tpu.ru*

Currently, coronary stenting is one of the most effective methods of myocardial revascularization, that is restoration of blood supply to a particular area of the heart muscle. There are several generations of stents: stents using pure metal, stents with a polymer coating, with a drug coating, bioresorbable stents. One of the most effective technologies of stent surface modification is to apply a coating of titanium oxynitride. TiON coating reduces platelet adhesion and fibrinogen binding compared to the stent material (stainless steel) [1]. Also because of to the electrochemical effect of the protective coating, the tendency to corrosion of implants in body fluids (blood, lymph, interstitial fluid) decreases significantly.

The object of our study are biocompatible TiON films deposited by reactive magnetron sputtering on the experimental installation "UVN-200MI" (TPU, Tomsk) [2]. A substrate for the application of unilateral coatings – Crystal KBr.

Purpose – to study the behavior of Ti-O-N coatings in the tissue fluids: dissolution/chemical and physical durability.

For studies, as a model biological fluid physiological solution NaCl (0.9%) was used. The solvent volume of NaCl (4 мл) was determined according to the area of the sample (2 cm<sup>2</sup>) according to the recommendations of GOST R ISO 10993-12-2009 [3]. Test samples of TiON coatings were kept for 30 days in NaCl (0.9%).

Further samples were removed; the solution was filtered using "blue tape", and analyzed to detect elements of the covering. For these purposes, we used atomic-emission analysis (AEA) – a method for determining the elemental composition of substances by optical emission line spectra of atoms and ions of the sample excited in light sources. The choice fell on this method of analysis, as compared with other optical spectroscopic and many chemical and physico-chemical methods of analysis it is possible

to contactlessly, rapidly determine a large number of elements over a wide concentration range with acceptable accuracy using a small sample mass.

The analysis was performed on a device of atomic-emission spectrometer ICAP 6300 Duo. As standard, reference solutions, state standard samples MES-1 and MES-2 were used. AEA results are shown in Table 1.

**Table 1.** Results of the AEA-analysis of the sample after 30 days

measuring the number	The concentration of elements in the test solution, mg/l		
	Na	K	Ti
1	119600	44.53	0.0005
2	120500	44.22	0.0006
average value	120000	44.38	0.0005

It is evident that with decreasing concentrations of an element in a series of samples of the same composition, the intensity of the spectral lines of the element in the corresponding spectra is reduced on the condition that the excitation parameters are held constant and spectra are recorded [4]. Since the spectral lines belonging to a particular element have different intensity, by decreasing its concentration weaker lines will disappear in the spectrum before the more intense ones. As a result, according to the absence of some lines in the spectra and the presence of other more intense lines of the given element, one may conclude about its concentration in the sample.

The experimental data have identified the presence of ions in solution of such elements as Na, K, Ti. A large number of Na is due to the use of NaCl as solvent. The minimum amount of Ti confirms chemical resistance of oxynitride coating TiNO<sub>x</sub>.

## References

1. Tsyganov I.A., Pozdnyakova A.I., Richter E. Meits M.F. Development of hemocompatible titanium-based coatings by plasma-immersion plasma implantation and metal deposition.// *Bulletin of Lobachevsky State University of Nizhny Novgorod, Novgorod Bulletin*, 2007.– 1.– 214.
2. Konishchev M.E., Kuzmin O.S., Pustovalova A.A. etc. Structure and properties of coatings based on Ti-O-N, formed by reactive magnetron sputtering // *Proceedings of the universities. Physics*, 2013.– Vol.56.– №10.– P.35–40.
3. GOST R ISO 10993-12-2009. Medical devices. Biological evaluation of medical devices. Sample preparation and reference samples // *Standartinform.*– M., 2010.– 2.– 16.
4. Khasanov R.R., Khusainov R.R. Atomic emission spectral analysis: Study guide.– Kazan: Kazan (Volga) Federal University, 2012.– P.27.

## THE STUDY OF COAL-WATER SLURRY ON THE BASIS OF BROWN COAL WITH THE ADDITION OF NANO-SIZED CARBON GLOBULES

T.Y. Emelyanova, L.V. Kashkina, O.P. Stebeleva  
 Scientific supervisor – PhD, Associate professor, V.E. Redkin  
 Linguistic advisor – PhD, Associate professor, E.N. Belova

*Siberian Federal University*

660041, Russia, Krasnoyarsk, 79 Svobodny pr., Emelyanovtatiana.sfu@mail.ru

The basis of coal-water fuel studied in this work is a highly concentrated (50 wt.%) slurry (CWS). The dispersed phase is finely-powdered Kansk-Achinsk coal, the dispersion medium is dis-

of its absorption of polyurethane. [1]

The curves of dynamic viscosity (viscometer Reotest-2) are similar to a non-Newtonian fluid's curves (Figure 3). They are approximated by pow-

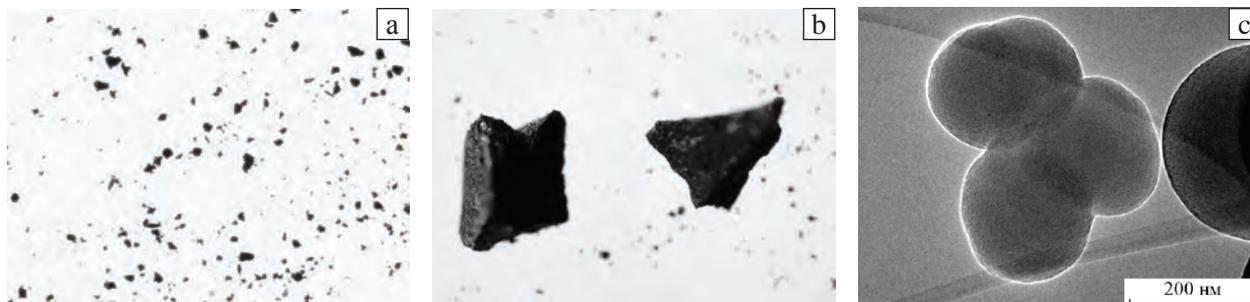


Fig. 1. Shape of dispersed particles of CWS: a – carbon powder, b – carbon particles, c – carbon globules

tilled water. The novelty of the investigation lies in the fact that low concentrations (0.04, 0.08, 2 wt. %) of nanoglobular carbon (carbon black T-900) were added instead of amphiphilic surface-active agents (surfactants), which are injected in CWS in order to regulate its physico-chemical, structural-mechanical (rheological) properties.

The form of coal particles is developed or bluff, the size – 50 mkm ... 3.8 mkm (bimodal distribution). The shape of the particles of carbon black is streamlined, the globules. The average size is about 160 microns (initial) but less than 100 nm in CWS (Figure 1).

Carbon black grade is selected by the efficiency

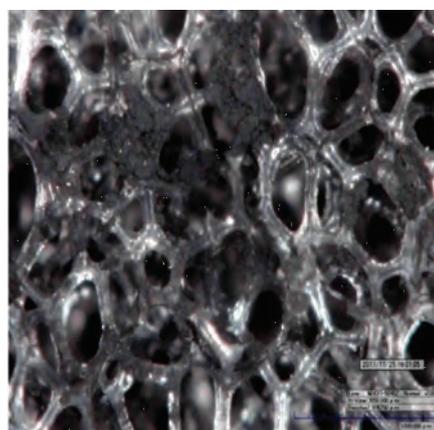
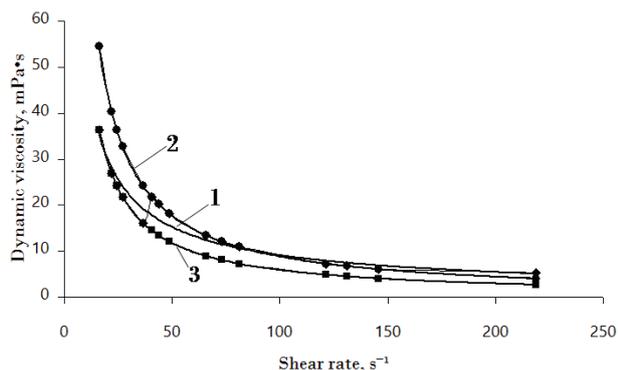


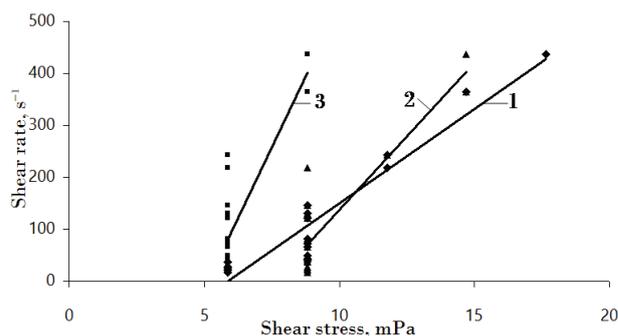
Fig. 2. Polyurethane sample after the impregnation of the carbonaceous slurry



**Fig. 3.** Dynamic viscosity of CWS: 1 – CWS,  $\mu = 588\gamma^{-1}$ , 2 – CWS + 0.04% T-900,  $\mu = 882\gamma^{-1}$ , 3 – CWS + 2% T-900,  $\mu = 279.7\gamma^{-0.74}$

er law model equation  $\mu = K\gamma^{n-1}$  at a shear rate of 10–220  $s^{-1}$ , where  $\mu$  – Dynamic viscosity,  $K$  – consistency index,  $\gamma$  – shear rate,  $n$  – flow index.

The analysis of the experimental data has shown that at sufficiently low concentrations of different carbon additives the viscosity of the CWS can be increased as much as decreased. The CWS supple-



**Fig. 4.** Dynamic viscosity of CWS: 1 – CWS,  $\mu = 588\gamma^{-1}$ , 2 – CWS + 0.04% T-900,  $\mu = 882\gamma^{-1}$ , 3 – CWS + 2% T-900,  $\mu = 279.7\gamma^{-0.74}$

mented with carbon (2% by weight) has a viscosity less than the initial slurry. In constant, addition of 0.04% by weight slightly increases the viscosity. At the same the time flow type remains unchanged and is characterized by shear rate as a function of shear stress  $\gamma = f(\tau)$ , (Figure 4). This viscoplastic fluid flow is close to the Newtonian flow.

## References

1. Yemelyanova T.Y., Stebeleva O.P., Kashkina L.V., Petranovskaya E.A. The use of active carbon slurry for the production of composite absorbent materials in the microwave range based on polyurethane // *Proceedings of the VI*

*All-Russian (with international participation) Scientific Conference Modern science education: achievements and innovations.– Krasnoyarsk, 14–15 November, 2013.– P.290–294.*

## THE INFLUENCE OF HYDROGENATE COMPOSITION ON THE CATALYZATE QUALITY IN REFORMING PROCESS

P.A. Glik

Scientific supervisor – DSc, Professor, E.D. Ivanchina  
Linguistic advisor – English instructor, I.E. Rymanova

National Research Tomsk Polytechnic University  
634050, Russia, Tomsk, Lenina str. 30, glik.pavel@mail.ru

Composition of the feedstock (hydrogenate) has the highest value at the reforming process, wherein technological process parameters are based on the optimal catalyst operation. Composition of hydrogenate consists of hydrocarbons with number of carbon atoms from 6 to 10. The most valuable components are naphthenic hydrocarbons such as hexane type (i.e. alkyl derivatives of cyclohexane), and their content of the hydrogenate ranges from 15 to 35% (wt.). It should be noted that the high content of aromatic hydrocarbons (such as toluene, xylenes, benzene and others) in the feedstock initiates by side processes (e.g. coke formation on the surface of a platinum catalyst).

Modeling system AKTIV+C used in order to assess efficiency of using hydrogenate of various compositions. This system describes and simulates the reforming process to produce highly aromatic (high-octane) gasolines. Using this modeling system has been made possible to carry out calculation not only of quality indicators produced reformato but also catalytic activity of the reforming process and concentration of coke on the catalyst surface, and to determine yields of components in the product stream of the technological scheme for each reactor.

Calculation results of the reforming process on a model for the given composition of hydrogenate

**Table 1.** The calculation result of reforming process on the model (composition of components), % wt.

Raw component \ reactor	R-1	R-2	R-3	R-4	Product
H <sub>2</sub>	0	1.2	2.3	3.5	4.5
C <sub>1</sub> -C <sub>3</sub>	0	1.1	0.8	0.6	0.3
nC <sub>4</sub> -C <sub>6</sub>	0	5.5	3.9	2.5	0.9
nC <sub>7</sub>	12.1	10.1	7.1	4.5	1.7
nC <sub>8</sub>	8.7	3.2	2.2	1.4	0.5
nC <sub>9</sub>	1.6	0.7	0.5	0.3	0.1
nC <sub>10</sub>	1.5	1.7	1.2	0.8	0.3
iC <sub>4</sub> -C <sub>6</sub>	0	6.8	6.2	4.5	2.4
iC <sub>7</sub>	7.5	12.6	19.3	13.8	7.5
iC <sub>8</sub>	12.1	4.5	4.1	2.9	1.6
iC <sub>9</sub>	7.3	0.5	0.5	0.3	0.2
iC <sub>10</sub>	0.8	0.6	0.6	0.4	0.2
Methylcyclopentane	0.2	2.3	0.6	0.1	0
Dimethylcyclopentane	8.2	5.4	1.5	0.3	0.1
Cyclohexane	2.2	0.8	0.2	0.1	0
Methylcyclohexane	16.7	5.0	1.4	0.4	0.1
Naphthenes (C <sub>8</sub> )	8.3	2.0	0.5	0.1	0
Naphthenes (C <sub>9</sub> )	5.2	4.4	1.2	0.3	0.1
Naphthenes (C <sub>10</sub> )	0.8	3.0	0.8	0.2	0
Benzene	0	1.1	1.7	2.4	3.0
Toluene	3.5	12.1	19.3	27.0	34.1
Xylenes	2.6	10.0	15.9	22.3	28.1
Aromatics (C <sub>9</sub> )	0.3	4.0	6.4	9.0	11.4
Aromatics (C <sub>10</sub> )	0.3	1.0	1.6	2.3	2.8

for a 4-reactor scheme presented in Table 1.

The composition of hydrogenate determines the reformat quality. According to the Table 1, increasing of the content of branched chain hydrocarbons and aromatic hydrocarbons is observed after the passage of the first reactor by hydrogenate (while the total aromatics content does not exceed 25–28% by weight). The most consumable paraffins are normal octane and iso-octane, and naphthene is methyl cyclohexane. It is typical for other types of feedstock (hydrogenate). The gradual decrease in the content of naphthenic and paraffinic hydrocarbons is observed with a further passage of feed through reactors R-2, R-3 and R-4. It is accompanied by increased concentration of aromatics. Total aromatics

content is about 70–78% at the outlet from R-4. It determines an increasing for the octane number of a hydrocarbon mixture with 40–60 points to 95–105 points on the research method (RON).

Research of depending on the composition of reformat from the initial composition of hydrogenate allows to determine features of the rectification to produce fraction 85–140 °C. Inclusion in the process narrower fractions C<sub>7</sub>–C<sub>9</sub> promotes to increase the aromatics content in reformat to 85–90% by weight.

Qualitative and quantitative composition of hydrogenate from the refinery allows to define (using a modeling system) possible yield, composition and properties of the product.

## References

1. Bannov P.G. *Processes of oil refining.*– M.: TSNIITE-neftekhim, 2011.– P.429.

# INVESTIGATION OF THE MAGNESIUM-SILICATE RAW MATERIALS OF URAL-SIBERIAN REGION FOR CERAMIC PROPPANTS OBTAINING

L.P. Govorova, A.S. Kisner, L.A. Zagainova  
Scientific Supervisor – DSc, Professor, T.V. Vakalova  
Linguistic Advisor – PhD, Associate Professor, A.E. Abakumov

National Research Tomsk Polytechnic University  
634050, Russia, Tomsk, Lenin Avenue, Building 30, lgovorovatpu@yandex.ru

The main problems in the preparation of magnesium-silicate proppants from the compositions of serpentinite, dunite and olivinites (their natural mixtures) are associated with difficulties of sintering process of granular material based on them. This is due to the fact that the main crystalline phase, that is formed during the firing from such natural raw materials, represents a difficult sintering magnesium orthosilicate - forsterite. It affects the relatively low strength of the ceramic material, especially in a granular state, and necessitates the firing temperature increasing, which leads to increased process energy requirements. The solving of these problems is impossible without comprehensive investigation of the chemical and mineralogical composition of the raw material and its structural-phase changes during thermal destruction.

The aim of this work is a comprehensive investigation of magnesium-silicate raw materials of Khakas areas.

Results of the rocks chemical composition investigation are shown in Table 1.

The high values of mass loss on ignition of Khakass magnesium-silicate rock, equal to 13.95%, indicates its mainly serpentinite composition. Also the high content of iron oxide is characteristic for this rock (10.4% in the calcined state). Magnesium-silicate module ( $MgO/SiO_2$ ) of Khakass rock is equal to 0.78 (less than 1) and indicates a high content of silica in the rock.

Evaluation of the investigated rock mineralogical composition was carried out by X-ray method. Analysis of diffraction patterns of the initial

(uncalcined) investigated sample (Figure 1a) shows that its main rock-forming mineral is serpentine, as evidenced by the characteristic reflections with interplanar distance of 0.734; 0.364; 0.254 nm, and olivine ( $Mg, Fe$ ) $_2SiO_4$  (0.276; 0.243 nm).

X-ray method investigations of physical and

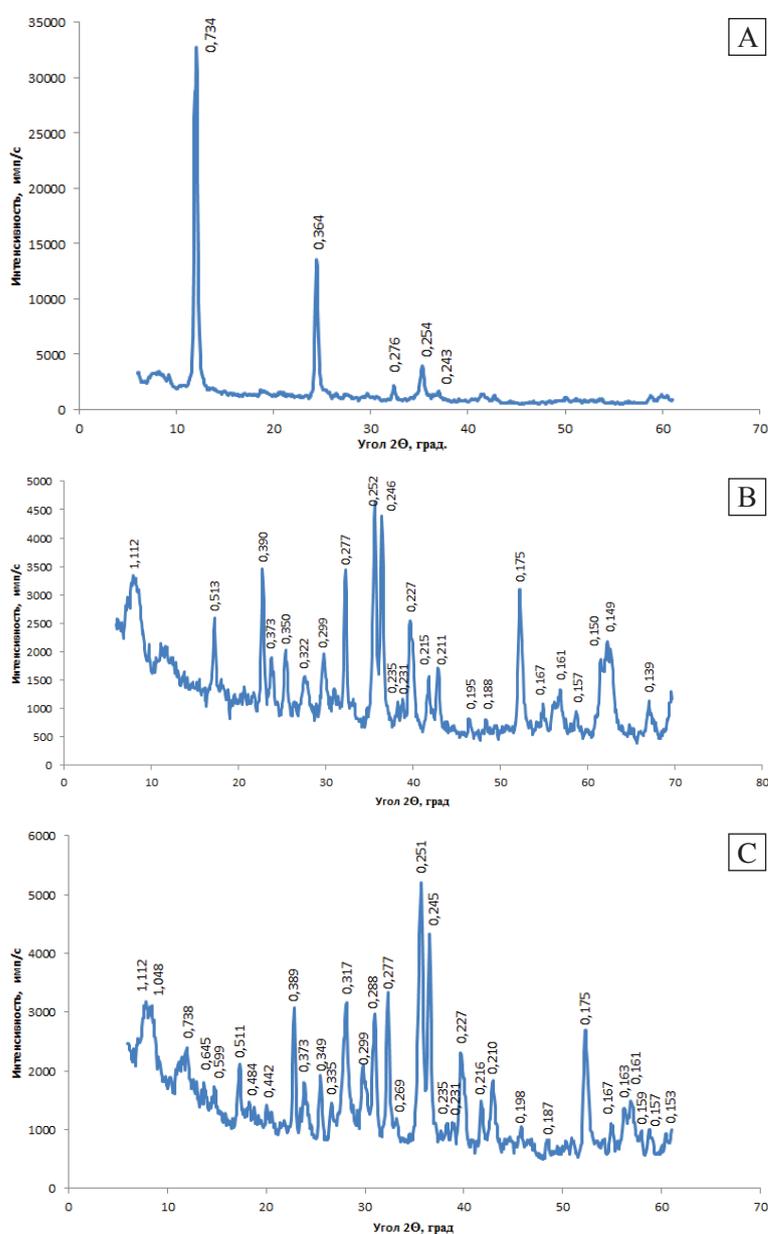


Fig. 1. X-ray diffraction pattern of the initial serpentine (a) and calcined at 900°C (b) and 1100°C (c)

**Table 1.** The chemical composition of the investigated magnesium-silicate rock

The content of oxides by weight. %										Module
SiO <sub>2</sub>	MgO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	CaO	MnO	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	m <sub>прк</sub>	MgO/SiO <sub>2</sub>
41.06	31.24	8.93	0.02	0.05	0.68	0.25	0.03	3.79	13.95	–
47.71	36.31	10.38	0.02	0.06	0.79	0.34	0.03	4.41	–	0.78

chemical processes that take place during firing of Khakass magnesium-silicate rock are shown (Figure 1b, 1c), that at the 900 and 1000 °C thermal destruction of the rock-forming minerals olivine and serpentine causes synthesis of the main crystalline phases – forsterite (2MgO•SiO<sub>2</sub>) and enstatite (MgO•SiO<sub>2</sub>). The emergence of hematite reflexes (0.277, 0.252; 0.232 nm, etc.) on the X-ray diffraction patterns of the fired samples in the temperature

range 800–1000 °C, caused to the processes of decomposition of olivine with the release of hematite (of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).

Thus, Khakassia magnesium-silicate rock is a form of dunite rock with a high degree of serpentinization, that determines its prospects in the ceramic proppants forsterite-enstatite composition technology.

## INVESTIGATION OF THE KAOLIN SUCH AS A RAW MATERIAL FOR THE TECHNOLOGY OF PROPPANTS

L.P. Govorova, A.P. Potapova

Scientific Supervisor – DSc, Professor, T.V. Vakalova

Linguistic Advisor – PhD, Associate Professor, A.E. Abakumov

National Research Tomsk Polytechnic University

634050, Russia, Tomsk, 30 Lenin Avenue, lgovorovatpu@yandex.ru

The main difficulties of technology of ceramic proppants are necessity of high compressive strength and low bulk density combination. One of the main way to improve the compressive strength of the aluminosilicate proppants is the activation process of sintering the granular materials.

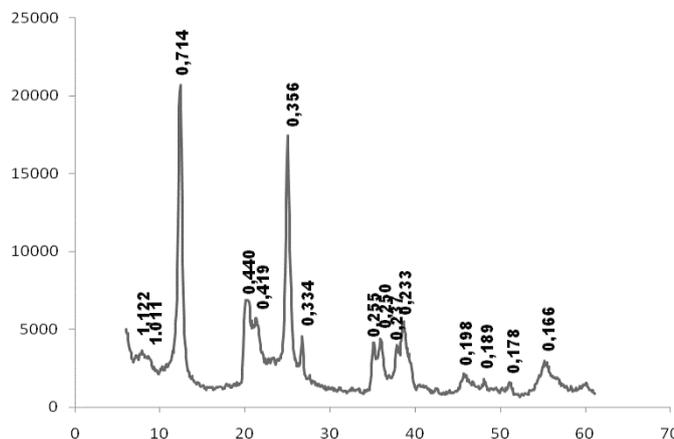
The aim of this work is a comprehensive investigation of kaolin from the Borovichy-Lyubytino deposit (Novgorod region). Kaolin is the main raw material for the aluminosilicate proppants. Kaolin is characterize the aggregation of clay particles due to cementing effect of alumino-siliceous colloids of complex composition, which complicates the process of sintering of the clay.

The investigations of chemical-mineralogical and grain composition of Borovichy kaolin shows next results. Granulometric composition of kaolin is highly disperse clay materials with content of fraction less than 1 micron more than 60%. The chemical composition (chart 1) in accordance with State standart 9169-81 show that kaolin represent a Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (calcined 45.7 wt. %) with an average content of coloring oxides Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+TiO<sub>2</sub> (less than 3.5%).

Mineralogical composition show that the kaolin is a monomineral raw material

with an impurity. In the clay part is hydromica (illite), in non-plastic parts is quartz (Picture 1). The technological properties of kaolin are determine by the chemical-mineralogical composition and grain characteristics. Low- and moderate plasticity, low sensitivity to drying, enough high connectedness are technological properties.

Borovichy-Lyubytino kaolin belong to the raw material non- sintering up to the temperature of 1400 °C. High content of cristobalite in samples of kaolin (calcined at 1400 °C) is the main cause of the low compressive strength of the plastic molding samples (no more than 40 MPa).



**Fig. 1.** X-ray diffraction pattern of Borovichy kaolin

**Table 1.** The chemical composition of the investigation kaolin

The content of oxides, wt. %									
SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MnO	CaO	MgO	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	Δm
42.61	38.80	2.26	0.75	–	0.17	0.70	0.22	0.13	14.36

The main reason of low strength of kaolin after burning up to full sintering is the formation of cristobalite in large amounts. It is negative for using kaolin as the main raw material in the technology of high-strength aluminosilicate proppants. One of ways to improve the strength characteristics of the product (including granular material) is the addition of alumina. It neutralize process of cristobalite formation by binding silica, released from kaolinite

structure, in the secondary mullite.

Another reason of low strength of proppants based Borovichy kaolin should be associated with their natural rusks. Appropriate to consider changes in the tecnological production of proppant. Kaolin fed to wet grinding with next drying in a tower. This provide the powder of raw materials with a stable composition, structure and properties for using in a aluminosilicate proppants technology.

## OPTIMIZATION OF SULPHATE LIGNIN RECYCLING IN AIR PLASMA

A.G. Karengin, K.G. Piunova

Scientific supervisor – Associate Professor, A.G. Karengin

*National Research Tomsk Polytechnic University*

*Lenina Avenue, 30, Tomsk, 634050, Russia, karengin@tpu.ru*

Lignin is a wood component which is hard to utilize. It produces during wood chemical conversion at paper and paperboard plants [1].

On the other hand it is a potential raw material resource for many countries. According to the International Lignin Institute annually in the world 70 million tons of technical lignin are produced, but only 2% are used for industrial, agricultural and other purposes. The rest is burned in power plants or disposed as sludge lignin (SL) [2]. Nowadays there are not effective technologies to utilize SL, although literature review last time shows increasing interest of scientist to this problem.

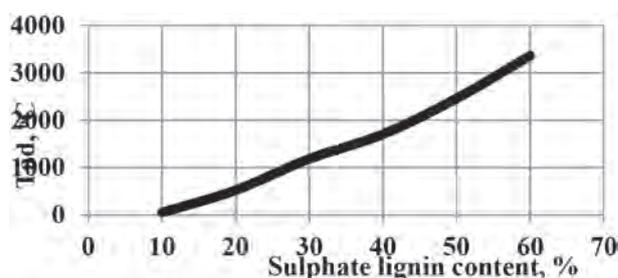
Sulphate lignin (SL) produces at paper and paperboard plants during chemical digestion of wood. SL equals to 30–35% of the feedstock and has permanent formulation [3]: ash 1.0–2.5%; acids (most sulphuric) 0.1–0.3%; water-dilutable compounds 9–11%; resinous compounds 0.3–0.4%; Klason's lignin 85% (sulfur content 2.0–2.5% including unconsolidated 0.4–0.9%).

Often SL is used as boiler fuel. Caloric value of dry lignin is 5500–6500 kcal/kg, 18–25% humidity – 4400–4800 kcal/kg, 65% humidity – 1500–1650 kcal/kg [3].

Effective and environment-friendly utilization of waste based on lignin could be reached in plasma. SL is induced by utilization in form of water-organic composition (WOC) having optimal formulation

and adiabatic combustion temperature of 1200 °C.

Figure 1 shows influence of SL content on adiabatic combustion temperature of optimal WOC.



**Fig. 1.** Influence of SL content on adiabatic combustion temperature of optimal WOC

Based on the calculation findings optimal WOC was determined with maximus SL content (70% water: 30% SL). It has  $T_{ad} \approx 1200$  °C net calorific value 6.34 MJ/kg. Plasma recycling of 1 ton/h of such WOC lets to get 1.76 MW-h additional heat energy.

To determine optimal modes of research process equilibrium formulations of gaseous and condensed products were calculated for case SL plasma utilization. Program «TERRA» was used for this purposes. Initial parameters of calculations were pressure (0.1 MPa), temperature range (300–4000 K) and heat transfer agent (air) mass fraction (0.1–0.95).

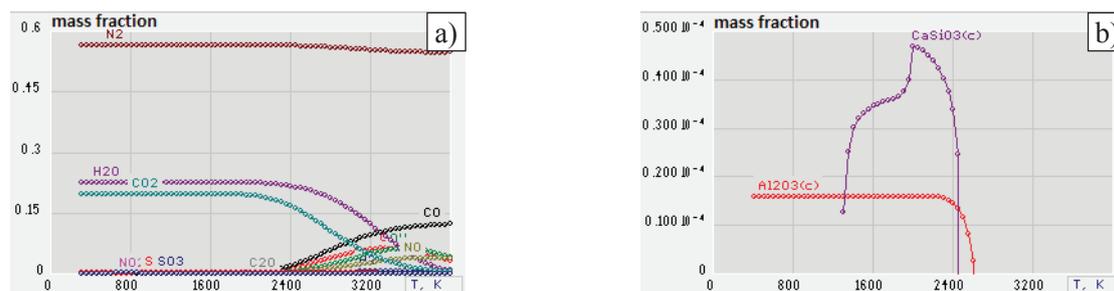


Fig. 2. Equilibrium formulation of gaseous (a) and condensed (b) products of SL plasma utilization in form of WOC (74% air : 26% WOC)

Figure 2 shows characteristic equilibrium formulation of gaseous (a) and condensed (b) products of SL plasma utilization in form of WOC where air mass fraction is 74%. To disappearance of soot C(c) (Figure 2b).

This fact suggests that SL utilization process in air plasma in this case (74% of air) occurs normally.

Taking into account this temperature data and

temperature of plasma torch, it should be that plasma torch is able to provide an inflammation and an ignition of WOC in reactor.

All the obtained results could be used in creating commercial plants based on HFT plasmatorm for effective plasma recycling and utilization of different industrial wastes.

## References

1. Sarkanaeva K.V., Ludvig K.H. 1975 *Lignins* (Moscow: Lesnaya Promyshlennost).
2. Bogdanov A.V., Rusetskaya G.D., Mironov A.P., Ivanova M.A. 2000 *Complex recycling of industrial wastes of paper and paperboard plants* (Irkutsk: IrSTU Publ.).
3. Holkin Yu I 1989 *Technologies of hydrolized plants* (Moscow: Lesnaya Promyshlennost).

## THE OPTIMIZATION OF SURFACTANTS' TECHNOLOGY ON THE BASIS OF ALKYL BENZENE SULPHONIC ACID

A.A. Krutey, I.O. Dolganova  
Scientific Supervisor – DSc, Professor, E.N. Ivashkina  
Linguistic Advisor – I.O. Dolganova

National Research Tomsk Polytechnic University  
Russia, 634050, Tomsk, 30 Lenin st., incom@tpu.ru

Today in the world the consumption of synthetic detergents (SD) on the basis of the surfactant is growing annually. So the market volume of the surfactant amounted about 26.8 billion dollars in 2012, it is expected to grow to 31 billion in 2016 and to 36 billion in 2020 [1]. LLC "KINEF" is the biggest manufacturer of linear alkylbenzenesulfonates in Russia. In this regard, it is necessary to pay close attention to the optimization of linear alkylbenzenesulfonates technology and it will allow to achieve a higher economic impact on companies.

Linear alkylbenzenesulfonates (LABS) is the main used component for the production of SD. These chemical substances are aromatic compounds with hydrocarbon chain of 10–13 carbon atoms and one or more sulfonate groups. The feedstock for the production of LABS is alkyl benzene sul-

phonic acid (ABSA). The technology of producing ABSA comprises the following steps: 1) extracting of n-paraffin fractions  $C_{10-20}$  (Parex process); 2) separation of n-paraffins  $C_{10-13}$  during the prefractionation; 3) production of olefins on Pt-catalyst after the dehydrogenation of paraffins (Pakol process); 4) hydrogenation of diolefins to mono-olefins (Difayn process); 5) alkylation of benzene with olefins to form linear alkylbenzenes (LAB); 6) sulfonation of LAB [2].

The aim of this work was to develop recommendations for optimizing the technology of high-quality alkyl benzene sulphonic acid (content of alkyl benzene sulphonic acid is not less than 96 wt.%, content of compounds are not more than 2 wt.%) on the basis of an application using of the developed mathematical model` sulfonation of LAB.

**Table 1.** The dependence of the ABSA's quality from temperature

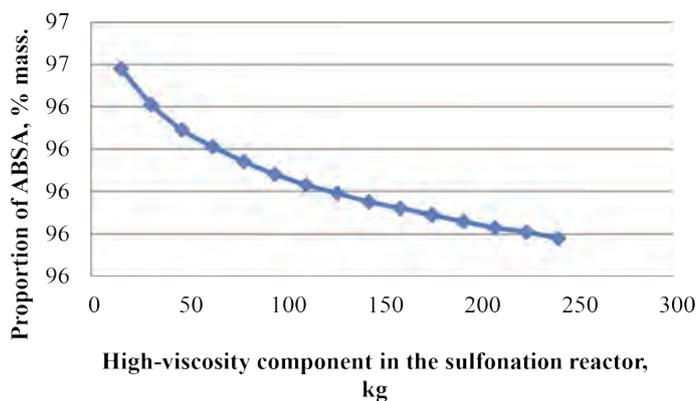
Parameters	Mode 1	Mode 2	The original value (manufacturing data)	Mode 3	Mode 4	Mode 5
$t_1, ^\circ\text{C}$	34	33	32.1	31	30	29
$t_2, ^\circ\text{C}$	33.5	32.5	31.5	30.5	29.5	28.5
unsulfonated residue, % mass	1.94	1.91	1.89	1.86	1.84	1.82
ABSA, % mass	95.78	95.82	95.84	95.88	95.91	95.93

Studies were conducted with using process data and the results of tests from the laboratory (GC-MS, IR spectroscopy), and specially the developed mathematical model.

The analysis of the composition's feedstock was done and its impact on the quality ABSA was evaluated. It was revealed that the high content of aromatics leads to a decrease alkyl benzene sulphonic acid in the final product. This is because the high viscosity components are formed in the sulfonation reactor. Figure shows the dependence of the ABSA's number from the high-viscosity component.

On the next step it is showed the effect on the quality of the finished product from temperature's feed and the cooling water flowing in the sulfonation reactor. The results of model calculations are presented in the table.

It was found that the decrease in temperature



**Fig. 1.** The dynamics of changes in the ABSA's number the accumulation of highly viscous components in the reactor of sulfonation

is beneficial to ABSA because the number of unsulfonated residue was decreased.

As a result of studies were made recommendations on the intensification of production LABS.

## References

1. <http://www.acmite.com/market-reports/chemicals/global-surfactant-market.html>.
2. Bannov P.G., *Refining processes.* / P.G. Bannov.– M.: TsNIITeneftchim, 2001.– P.625.

## SYNTHESIS OF Gd-BASED MRI CONTRAST AGENT

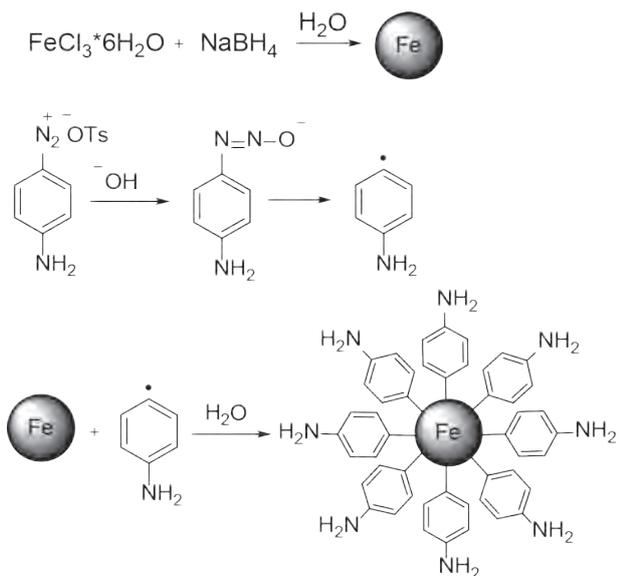
V.V. Kurtukov, O.A. Guselnikova, A.A. Olshtrem, A.Di. Martino  
 Scientific supervisor – PhD, Associate Professor, P.S. Postnikov  
 Linguistic advisor – PhD, Associate Professor, I.A. Matveenko

*National Research Tomsk Polytechnic University*  
 634050, Russia, Tomsk, 30 Lenin Ave., kurtukov@tpu.ru

In the last decades, many researches have been focused on magnetic nanoparticles with different functional groups attached to them. Such materials have a wide range of applications in pharmacological and medical spheres, such as targeted drug delivery, magnetic resonance imaging (MRI), production of biosensors and catalysis [1]. The scientific group of P.S. Postnikov has developed a new method for

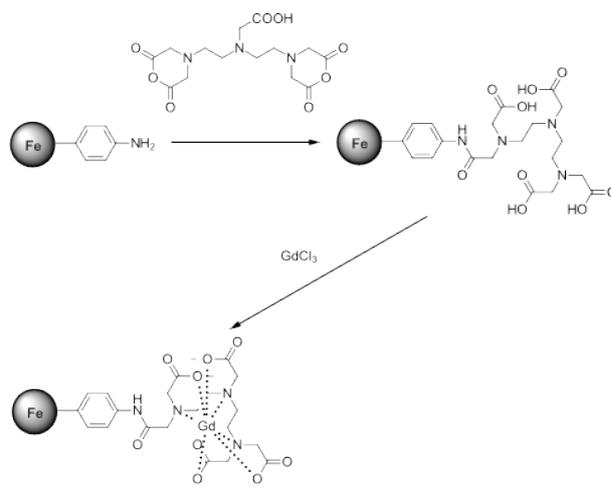
synthesis of stable zerovalent iron (ZVI) nanoparticles (NPs), coated with aryl groups, using aromatic diazonium salts (ADS) [2]. The process is described in Scheme 1.

Now that a reliable synthetic method for production of nanoparticles was acquired, it was decided to develop a procedure for acquisition of a MRI contrast compound, using aryl-coated AVI NPs as



**Scheme 1.** Synthesis of ZVI NPs using *p*-aminobenzenediazonium tosylate

base. Gadolinium (Gd) was chosen as a main contrast agent due to its excellent magnetic properties [3] and ability to form chelates. It was agreed to use diethylenetriaminepentaacetic acid (DTPA) anhydride to form a strong chelate with Gd because it is fairly easy attached to a free amine group of



**Scheme 2.** Synthesis of Gd-based MRI contrast compound

the ADS. The scheme of a process is shown in Scheme 2.

Such substance could become a base for developing new theranostic agent and further research in utilization of ZVI NPs in medical and pharmaceutical fields.

## References

1. O.A. Guselnikova, A.I. Galanov, A.K. Gutakovskii, P.S. Postnikov // *Beilstein J. Nanotechnol.*, 2015.– 6.– 1192–1198.
2. Guselnikova O.A., Gromov M.V., Galanov A.I. // *Advanced Materials Research.– Trans Tech Publications*, 2014.– T.1040.– C.309–313.
3. Ya.N. Ertas, N.N. Jarenwattananon, and L.-S. Bouchard // *Chem.Mater.*, 2015.– 27.– 5371–5376.

## THE TESTING OF A KINETIC MODEL OF CATALYTIC CRACKING IN THE “C-200” SECTION OF THE KT-1/1 INSTALLATION OF OIL REFINING PLANTS IN KAZAKHSTAN

G.Y. Nazarov<sup>1</sup>, G.R. Burumbaeva<sup>1</sup>, G.J. Seytenova<sup>2</sup>  
 Scientific Supervisors – PhD, Professor, E.D. Ivanchina<sup>1</sup>; PhD, Professor, E.N. Ivashkina<sup>1</sup>  
 Linguistic Advisor – Senior Lecturer, O.V. Mikhailova<sup>1</sup>

<sup>1</sup>National Research Tomsk Polytechnic University  
 Russia, 634050, Tomsk, 30 Lenina ave.

<sup>2</sup>Pavlodar State University after S. Toraiyrov  
 Kazakhstan, burumbaeva.galiya@gmail.com

The Strategy of the development of the Republic of Kazakhstan until 2030 emphasizes the oil and gas industry, making energy resources a number one priority. This program is the basis for improving the competitiveness of the oil and gas industry of Kazakhstan [1].

Nowadays the Republic of Kazakhstan has

three oil refineries – the Atyrau Refinery, the Shymkent Refinery and the Pavlodar refinery, for which the increase in the depth of crude oil refining is an urgent task.

The aim of this work is to test the kinetic model of the process of catalytic cracking in the Section “C-200” of the installation KT-1/1 of the Pavlodar

**Table 1.** Group composition of vacuum distillate

The group of hydrocarbons	The vacuum distillate, the content of wt%
Paraffins + naphthenes	73.13
Aromatic hydrocarbons	23.31
Alcohol-benzene resin	3.56

reactions are presented in table 2.

The adequacy of the model calculations is presented in table 3. The adequacy of the model calculations was verified by comparing the calculated and experimental data on the concentration of the streams of hydrocarbon groups after the reactor and the gasoline fractioning.

**Table 2.** Kinetic parameters for catalytic cracking reactions at  $T^{\circ}\text{C}=522.52$ ,  $P=0.09$  MPa

Reactions	The rate constant		
	$k_{mp}$	$k_{об}$	
The cracking of paraffins $C_{13}-C_{40}$	0.10	–	$\text{sec}^{-1}$
The cracking of isoparaffins $C_{13}-C_{40}$	0.67	–	$\text{sec}^{-1}$
The cracking of n-paraffins $C_5-C_{11+}$	0.17	–	$\text{sec}^{-1}$
The isomerization of paraffins $C_5-C_{11+}$	$5 \cdot 10^{-4}$	$3 \cdot 10^{-4}$	$\text{sec}^{-1}$
The cracking of isoparaffins $C_5-C_{11+}$	0.16	–	$\text{sec}^{-1}$
The cracking of olefins $C_5-C_{11+}$	0.67	$9.3 \cdot 10^2$	$\text{sec}^{-1}$
The redistribution of hydrogen	56.05	–	$1 \cdot \text{sec}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$
The dealkylation of naphthenes	0.22	0	$\text{sec}^{-1}$
The dealkylation of aromatic hydrocarbons	0.44	$3.7 \cdot 10^{-5}$	$\text{sec}^{-1}$
The cracking of naphthenes	0.44	–	$\text{sec}^{-1}$
The condensation of aromatic compounds	2.15	–	$1 \cdot \text{sec}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$
The formation of coke (polycondensation)	0.62	–	$1 \cdot \text{sec}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$
The cyclization of olefins	0.05	0.016	$\text{sec}^{-1}$
The dealkylation of aromatic hydrocarbons of gasoline	0.15	$1.3 \cdot 10^{-5}$	$\text{sec}^{-1}$

**Table 3.** The adequacy of model calculations

Component	The calcul. wt %	Experiment, % wt.	Accuracy (relative), %
High molecular weight paraffins	3.16	3.17	0.35
Medium molecular paraffins	1.58	1.52	4.01
Isoparaffins	11.73	11.91	1.55
Olefins	7.13	7.07	0.82
Gas	33.44	33.50	0.18
Naphthenes	4.16	4.09	1.72
Monoaromatic hydrocarbons	18.66	18.68	0.13
High molecular weight naphthenes	2.36	2.33	1.40
Aromatic hydrocarbons	12.26	12.24	0.16
Gums	0.43	0.41	4.11
Coke	5.08	5.07	0.20

oil refining plant in Kazakhstan.

The testing of the kinetic model of the catalytic cracking process requires some information about the group composition of the raw materials and the catalytic cracking products. The laboratory studies were carried out to determine the group composition of the catalytic cracking products.

The kinetic parameters of the catalytic cracking

The table shows that the reactions of paraffins cracking ( $0.10^{-1}$ ), hydrogen redistribution ( $56.05 \text{ l} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ ), the dealkylation of aromatic hydrocarbons ( $0.44^{-1}$ ) and naphthenes ( $0.22^{-1}$ ), as well as the condensation of aromatic compounds ( $2.15 \text{ l} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ ) and the coke formation ( $0.62 \text{ l} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ ) occur at the greatest speed.

## References

1. Address of the President of the Republic of Kazakhstan, Nursultan Nazarbayev, to the People of Kazakhstan, January 29, 2010.– (in Russian)

<http://www.akorda.kz/ru>.

## THE IMPACT OF CATALYST TEMPERATURE FROM REGENERATOR ON THE CATALYTIC CRACKING PROCESS PERFORMANCE

G.Y. Nazarova, V.I. Stebeneva, A.A. Khan  
Scientific Supervisor – Professor, E.N. Ivashkina  
Linguistic Advisor – N.S. Belinskaya

National Research Tomsk Polytechnic University  
Russia, Tomsk, 634050, st.Lenina,30, [silko@tpu.ru](mailto:silko@tpu.ru)

The yield and composition of the catalytic cracking products are determined by a whole set of records of operation for non-stationary adjoint system "riser-regenerator".

The most important parameters of a technological mode determined by the temperature of the catalytic cracking process are the catalyst temperature after regeneration, feedstock temperature, the ratio of catalyst: feedstock and steam flow into the

reaction zone of the riser reactor [1]. Catalyst circulation ratio is determined depending on the temperature of the catalyst after regeneration, which in turn depends on the coke content on the catalyst after the riser reactor. Coke content depends from the composition of the feedstock and temperature mode of the riser reactor.

The purpose of this research is to evaluate the effect of catalyst temperature on the vacuum distil-

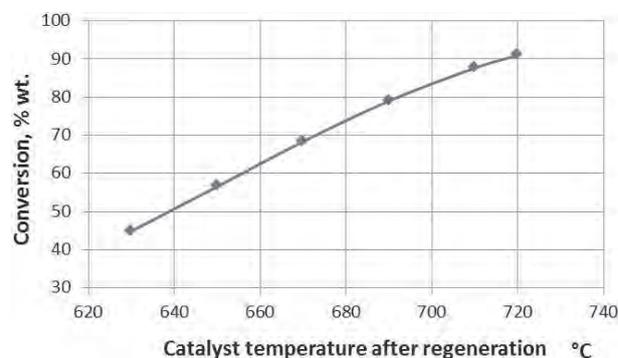
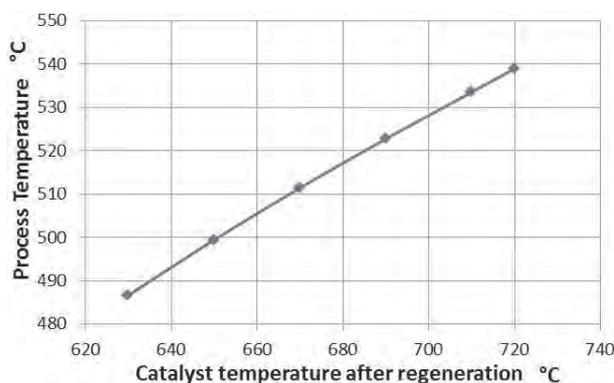


Fig. 1. The impact of catalyst temperature after regeneration on the process temperature and on the conversion of feedstock

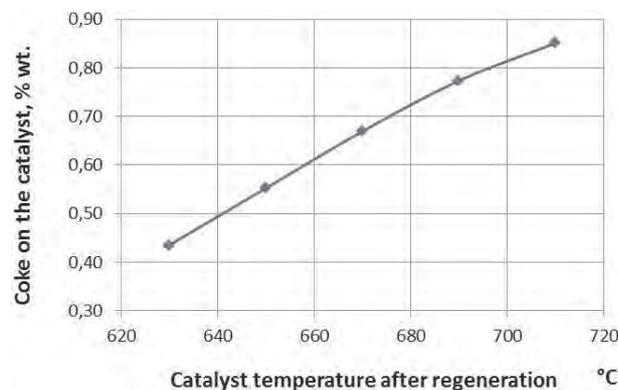
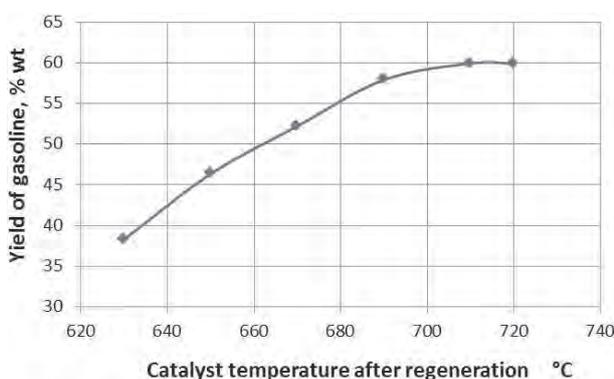


Fig. 2. The impact of catalyst temperature after regeneration on the gasoline yield and on the coke content on the catalyst

late conversion and coke content on the catalyst in the catalytic cracking.

Calculations of the temperature effect of regenerated catalyst on the catalytic cracking performance carried out using by mathematical model of the catalytic cracking [2]. Catalyst temperature after regeneration stage varied in the range of (630–720) °C.

The process temperature increases from 486 to 539 °C and the degree of conversion of the catalytic cracking feedstock increases from 44 to 90% wt. (fig. 1) with increasing the temperature of regenerated catalyst in the range of 630–720 °C. In this case initially increases gasoline yield (to the temperature of regenerated catalyst 710 °C), then observed the decrease of gasoline yield (is a "re-cracking" process) and increasing of gas product yield from 4.05 % wt. (process temperature 486 °C) to 25.6 % wt. (at 539 °C). The maximum theoretical yield of gasoline

is 59.9 % wt. However, the rate of coke formation reactions and the content of coke on the catalyst increases from 0.44 to 0.88% by weight.

Thus, the products yield from the catalytic cracking unit depends largely on the temperature of regenerated catalyst. Increasing the catalyst temperature after regenerator from 630 to 720 °C at a constant ratio of catalyst:feedstock 5.56 provides the increase of process temperature from 486 to 539 °C, the degree of conversion increase more than 40% and coke content on the catalyst at 0.44% wt. In this case, the gasoline fraction yield passes through a maximum (59.9 % wt.). The optimization of process conditions depending on the temperature of the regenerated catalyst and the feedstock composition is important to obtain the maximum yield of gasoline fraction and a low content of coke on the catalyst.

## References

1. Khadzhiev S.N. *Cracking of petroleum fractions on zeolite catalysts.*– M.: Chemistry, 1982.– P.276.
2. Nazarova G.Y., Ivanchina E.D., Ivashkina E.N. *et al. Formalization of hydrocarbon conversion scheme of catalytic cracking for mathematical model development // IOP Conf. Series: Earth and Environmental Science, 2015.– Vol.27.– P.1–6.*

## EFFECT OF RADIATION ON CHARACTERISTICS OF EPOXY POLYMER

A.T. Nguyen

Scientific supervisor – PhD, P.M. Visakh

*National Research Tomsk Polytechnic University  
634050, Russia, Tomsk, Lenin Avenue, 30, adaat2009@gmail.com*

Today, many fields of human activity can produce radioactive wastes. Because of the nature of this kind of waste, it needs proper management and treatment methods in order to protect human health and environment, not only for current time, but also in the future generation.

There are many ways to immobilize radioactive wastes, they depends on the nature of the wastes (its radioactivity, forms), final disposal facility conditions, technology and budget available [1]. In general, based on the matrix materials, we can divide radioactive waste mobilization methods to several groups:

- Cementation: cement is an inorganic material that has the ability to react with water at ambient conditions to form a hardened mass. Cement are usually utilized to conditioning

large amount of low level radioactive waste because its availability and reasonable cost. However, cementation is poorly incorporated with organic-based liquid wastes.

- Bituminization: bitumen is a thermoplastic material and contains a mixture of high molecular weight, which obtained as a residue in petroleum or coal tar refining. Unlike cement, bitumen could be used to immobilize organic wastes such as waste oil. As a high molecular hydrocarbon, bitumen is expected to withstand well against environmental conditions.
- Vitrification: this method designed to immobilize waste for a long time in compact solid, insoluble form by combining solid waste with glass-forming material like borosilicates, and then heating the mixture under high

**Table 1.** Tensile properties of epoxy polymer

Dose, kGy	Tensile strength, MPa	Elongation at break, %	Young's modulus, MPa
0	51.1±3	10.55±0.8	4.84
30	56.8±4	10.24±0.6	5.55
100	58.8±5	10.04±0.8	5.86
300	42.6±6	7.98±0.3	5.34

temperature to form glass-like solid form [2]. This method can be used to treat high level radioactive wastes. However, this method is very costly and can be applied for small scale facilities.

- Polymerization: polymers can be used for immobilizing radioactive waste, which cannot be treated by previously mentioned methods. Polymers have high compressive strength, considerable chemical resistance property against many kinds of corrosive elements appeared in the waste. The inherent resistance of polymers also means they have better control over leaching and stand firm against adverse environmental effect [1].

Epoxy resins are thermosetting polymers, which have cross-link polymer chain to form the solid form when adding curing elements. Compared to thermoplastic, thermosetting polymers with cross linked polymer chain usually have better mechanical and chemical properties, as well as thermal stability. Moreover, when undergoing forming procedure, thermosetting polymers can take other substances' molecules in to their molecular network and have tightly fixed them there, thus effectively immobilize radionuclides when treating radioactive wastes.

The epoxy-diane resin ED-20 is widely used in engineering due to high mechanical properties, good adhesion, temperature and chemical resistance. It is

of interest to use the epoxy resin ED-20 for immobilization of radioactive wastes. However, it is known that polymers are usually brittle and prone to cracking under the radiation action. In this work, the effect of electron beam irradiation on the mechanical properties of epoxy polymer was studied.

The epoxy polymer samples were prepared using ED-20 and polyethylenepolyamine as a hardener. The irradiation of the samples was carried out with an electron beam of doses 30, 100 and 300 kGy. The tensile properties of the samples were analyzed using a H50KT (Tinius Olsen) Universal Testing Machine, a load cell was 1000 N.

The tensile properties, including tensile strength, elongation at break, and Young's modulus of the epoxy samples after irradiation are summarized in Table 1.

As followed from Table 1, the tensile strength increases after irradiation with dose of 100 kGy by 15%, then decreases and after dose of 300 kGy is 83% of the initial value. A similar dependence is obtained for the Young's modulus of the epoxy polymer.

Thus, the obtained results showed that the mechanical characteristics of the epoxy resin are increased by the action of electron beam to a dose of 100 kGy. Epoxy resin is a polymer with high resistance to radiation and can be used to immobilize radioactive wastes.

## References

1. Tang Y.S., Saling J.H. *Radioactive waste management*. Washington: Hemisphere Publishing Corporation, 1990.– P.460.
2. Donald I.W., Metcalfe B.L., Taylor R.N.J. // *Journal of Materials Science*, 1997.– Vol.32.– P.5851–5887.

## EVALUATION OF FIBRILLATING IMPACT OF THE DISK CRUSHER GARNITURE DURING COTTON CELLULOSE BEATING

A.O. Novikov, O.G. Pavlyukova

Rresearch advisors – PhD, senior teacher V.V. Gorzhanov; PhD, senior teacher E.V. Dubodelova  
Linguist – O.G. Pavlyukova

*DE «Belarusian state technological university»*

*13a, Sverdlov str., Minsk, Republic of Belarus, e-mail: horzhanovvadim@mail.ru*

*RUE «Belarussian state institute of metrology»*

*93, Starovilensky trakt, Minsk, Republic of Belarus*

**INTRODUCTION.** Beating of cotton cellulose is considerably different from beating of other wood pulp. First of all, it is due to cotton fiber structure – during beating, due to spiry position of fibrils in the cell wall, cotton cellulose is badly fibrillated but easy to be shortened. As beating equipment beaters are recommended, but such an equipment does not fully corresponds to the requirements of modern production. Nowadays enterprises that manufacture main types of paper and carton, mainly use disk crushers.

**Theoretical part.** Fiber fibrillating cannot be determined directly. This process can be evaluated indirectly only. For this purposes several indexes are used: beating degree, mass zeta potential change, dehydration speed and mechanical characteristics of the paper obtained. From our point of view, for this purpose we can apply thermic methods of analysis that can show increasing of thermostability of cellulose as a result of formation of the considerable amount of hydrogen bonds [1–3].

**Method of experiment.** Cotton cellulose beating to the required degree was carried out in the apparatus LKR-1. As and active beating factor we used the value of inter-blade gap that varied from 0.2 to 0.6 mm with an increment of 0.1 mm. Rotation rate of the mill engine rotor was 1450 rpm, beating time – 20 min. Particle charge in paper pulp was determined using the particle charge analyzer CAS. In order to assess resistance to thermal impact we used the method of thermogravimetric analysis applying thermoanalytic system TA-4000 (manufacturer – «Mettler Toledo» (Switzerland) with temperature increase to 500 °C.

**Results and discussion.** Data on characteristics of fiber suspensions obtained at different cotton cellulose beating modes are shown in the Table 1.

As we can see from Table 1, during beating in disc crusher fiber shortening takes place at inter-blade gap decreasing that is shown by decreasing of the fiber amount on the first sieve. Herewith we can see the tendency for increasing of the short

**Table 1.** Characteristics of cotton cellulose suspensions

Inter-blade gap value, mm	Beating degree, SR	Dehydration rate, ml/s	Fiber amount by fractions, % (residue on the sieve with hole dimensions, mm)				Zeta potential value, mV
			F1 (1.19)	F2 (0.59)	F3 (0.29)	F4 > 0.29	
0.2	75	2.19	14.52	24.16	25.82	33.49	–29.0
0.3	69	3.18	17.97	23.40	25.38	33.26	–31.2
0.4	58	5.00	35.63	16.18	20.60	27.6	–32.6
0.5	50	8.14	62.03	11.46	13.13	13.39	–35.4
0.6	28	23.89	77.28	6.38	8.39	7.96	–37.2

**Table 2.** Indexes of paper depending on beating parameters

Inter-blade gape value during beating, mm	Breakage resistance, q.d.f.	Force at break, N	Breaking length, km	Sample residue after thermogravimetric analysis, %
0.2	101	50.64	4.3	72.6
0.3	111	43.88	3.6	71.3
0.4	68	38.08	3.2	61.5
0.5	68	33.66	3.2	34.6
0.6	11	19.82	1.6	19.2

fibers content, i. e., beating is realized by separation of small segments series from the fiber.

Herewith the pulp beating degree considerably increases although its dehydration rate decreases, that confirms fiber fibrillation process. This is also confirmed by decreasing of mass zeta potential values. But even more considerable evidence of fiber development is the hardening of paper due to an increase of the hydrogen bonds between fibers. Paper quality indexes are shown in the Table 2.

As we can see from table 2, as the result of beat-

ing the paper hardness increases by 2.5–9 times. As complex index of fiber development we can use paper samples resistance to thermal-oxidative destruction processes, expressed in sample amount, that remain after heating. As regards this index, fiber development increased by 3.8 times. Data obtained allow to get conclusion, according to which, during cotton cellulose beating on disk crushers we can obtain sufficient level of fiber development, necessary to get a paper with stated properties, by using standard methods of beating management.

## References

1. Kovalenko M.V., Sibaeva A.R. // *Theoretical & Applied Science*, 2013.– Vol.8.– №12.– P.31–34.
2. Бисальски М., Смолин А.С., Шабель С., Шабиев Р.О. // *Химия растительного сырья*, 2012.– №3.– С.183–192.
3. Смолин А.С., Шабиев Р.О. // *Лесной журнал. Изв. вузов*, 2011.– №6.– С.124–133.

## SYNTHESIS OF CYCLIC ESTERS OF LACTIC AND GLYCOLIC ACIDS

Y.E. Poharukova

Scientific supervisor – PhD, Associate Professor, V.T. Novikov  
Linguistic advisor – Associate Professor, I.A. Matveenکو

*National Research Tomsk Polytechnic University  
634050, Russia, Tomsk, Lenin Avenue, 30, poharukova@gmail.com*

Due to their unique properties, biodegradable polymers have long been considered as alternative environmentally friendly polymers, and the spectacular advances achieved over the last 30 years in the synthesis, manufacture, and processing of these materials have given rise to a broad range of practical applications from packaging to more sophisticated biomedical devices [1, 2].

Of the variety of biodegradable polymers known, linear aliphatic polyesters are particularly attractive and most used, especially those derived from lactic acid, glycolic acid, and their copolymers [3].

Notably, these polymers are not only biodegradable, but also bioassimilable, since their hydrolysis in physiological media gives lactic (LA) and glycolic acids (GA), nontoxic components as water and carbon dioxide.

The combination of well-suited physical properties and biodegradable character makes polylactide and polylactide-(co)-glycolide promising substitutes for petrochemical-based plastics in a wide range of single-use packaging and commodity applications [4]. Indeed, these biodegradable polymers may well offer a practical solution to the ecological

problems associated with bioresistant wastes.

It should be noted that the production of biodegradable polymers based on hydroxycarboxylic acids is complicated technology. Existing methods are not sufficiently effective, since they are multistage and energy-consuming, in the synthesis of a large amount of waste, there is a low yield and the large losses in the purification as feedstock - cyclic ethers and polymers obtained [5]

It is known that copolymers of lactic and glycolic acids can be prepared by two main methods. First – by direct melt polymerization of hydroxycarboxylic acids and second – opening through the ring of cyclic esters of these acids [6].

This paper proposes a method of obtaining cyclic esters based on lactic and glycolic acids includes the following steps:

1. concentration of the of LA and GA solution;
2. preparation of LA and GA oligomers using a catalyst;
3. preparation and purification of cyclic ethers [7].

80% aqueous solution of L-lactic acid from PURAC (Spain) and aqueous 70% glycolic acid from «AppliChem GmbH» (Germany) were used.

The oligomerization process was performed at the temperature of 130–180 °C, the rotation speed of the flask on a vacuum rotary evaporator was 75 rev/min and the pressure from atmospheric pressure to vacuum (5 kPa). In 2 hours mixture of zinc oxide used as a catalyst was added in the amount of 1.5% of concentrated hydroxycarboxylic acids weight. The process was being carried out without nitrogen blanket during 5 hours.

Depending on the molecular weight the polymers obtained might be in the resinous and solid state, from light beige to light brown in color.

Synthesis of raw cyclic ether oligomers of LA and GA was performed on a standard laboratory facility of vacuum distillation with the use of the electromagnetic stirrer IKA C-MAG HS 7 at the vacuum of 1–2 kPa. The process of the LA oligo-

mer depolymerization in the lactide took 3,5–4,5 minutes. The experimental data showed that the presence of para-toluene sulfonic acid affected the synthesis of raw lactide.

Cyclic esters obtained according to the vapor temperature can be from to crystals of white to yellow or yellow oily liquid.

The structure of the obtained samples was investigated by infrared spectroscopy. The spectra are characterized by absorption bands of 1750~1720  $\text{cm}^{-1}$  related to the vibrations of the carbonyl group C=O. Vibrations of ester group C–O–C appear in 1150~1087  $\text{cm}^{-1}$ . Absorption band of 2970~2940  $\text{cm}^{-1}$ , 1455~1450  $\text{cm}^{-1}$  and 1383~1380  $\text{cm}^{-1}$  belongs to methyl groups ( $-\text{CH}_3$ ) and methylene group ( $-\text{CH}_2-\text{C}-\text{H}$ ) in the ring ether.

## References

1. Middlenton J.C., Tipton A. // *Biomaterials*, 2000.– Vol.21.– P.2335–2346.
2. Langer R. // *Acc. Chem. Res.*, 2000.– Vol.33.– P.94–101.
3. Kricheldorf H.R. // *Chemosphere*, 2001.– Vol.43.– P.49–54.
4. Bogaert J.C., Coszach P. // *Macromolecular Symposia*, 2000.– Vol.153.– №1.– P.287–303.
5. Dechy-Cabaret O., Martin-Vaca B., Bourisou D. // *Chemical Reviews*, 2004.– Vol.104.– P.6147–6176.
6. Mazarro R., Cabezas L.I., Lucas A., Gracia I., Rodriguez J.F. // *J. Macromolecular Science*, 2009.– №46.– P.1049–1059.
7. Yarkova A.V., Novikov V.T., Shkarin A.A., Poharukova Y.E. // *Russian chemical bulletin*, 2014.– Vol.57.– №11.– P.66–68.

## ASSESSMENT OF WATER TREATMENT EFFICIENCY FROM AMMONIUM IONS WITH A HELP OF ZEOLITES

E.D. Popova, N.V. Malanova, O.A. Nemtsova  
Scientific supervisor – PhD, SRS lab. 12, S.P. Zhuravkov  
Linguistic advisor – PhD, Associate Professor, L.V. Nadeina

*National research Tomsk polytechnic university  
634050, Russia, Tomsk, Lenin avenue, 30, malanova.nat@yandex.ru*

The effective application of softening groundwater method with a help of generator of microbubble treatment and ammonium hydroxide is shown in this paper [1]. This method can be used in order to prepare service water. To prepare drinking water by this method it is necessary to add a new stage of ammonium and ammonia ion removal. According to [2], various methods such as sorption and ion-exchange processes, oxidation, biofiltration and reverse osmosis can be used for ammonium ion removal from water to produce drinking water. Sorption process of ammonia removal from water is not directly used on a commercial scale. However, it is possible to use specific sorption of inorganic

sorbent ammonium (for example, zeolites) for local water supply. The aim of this paper is to assess the efficiency of ammonium ion removal from water solution using zeolites.

The natural zeolite samples to be tested were taken from different fields (Chuguevsk, Shivyrtuisk, Kholinsk, Sokirnitsk) with various granulometric composition. The different particle size distribution zeolites (less 0.1 mm; 0.5–1 mm; 1.5–2.5 mm etc.) were taken to make experiments. Water taken from public drinking water supply in Tomsk and treated with a help of generator of microbubble process and ammonium hydroxide was used to make these experiments [1].

**Table 1.** Ammonia and ammonium ion content in water after sorption with the use of zeolites

Sample of zeolite	Fraction, mm	Concentration after sorption, mg/dm <sup>3</sup>	Recovery ratio, %
Kholinsk	less 0.1	32.3	59.2
	0.5–1	33.7	57.5
	1–2.5	33.8	57.6
Chuguevsk	less 0.1	32.9	58.4
	1–1.4	30.2	61.6
Shivyrtuisk	less 0.1	43.0	59.5
	1.5–2.5	58.1	26.2
Sokirnitsk	less 0.1	24.6	73
	0.7–1.5	45.7	43.2

NH<sub>4</sub><sup>+</sup> ion sorption was carried out under static conditions using a magnetic mixer at a speed to 200 r/min. To make the experiment, 2 g zeolite weighed quantity was covered with 200 cm<sup>3</sup> of treated water, the initial NH<sub>4</sub><sup>+</sup> ion concentration of which was 79.2 mg/dm<sup>3</sup>. Process of precipitation sorption for each zeolite sample had been carried out for 150 minutes. Having carried out the process of sorption, adsorbate was filtered from sorbent with a help of paper filter “Blue ribbon”. Final NH<sub>4</sub><sup>+</sup> ion concentration was identified by photocolometric method in accordance with All-Union Standard 4192-82 Drinking water.

Methods used to determine mineral nitro-

gen-containing substances.

The results of carried out experiments are presented in Table 1.

In the basis of results presented in Table 1, we come to conclusion that using of natural zeolite of Sokirnitsk field is the most effective for NH<sub>4</sub><sup>+</sup> ion removal from water solutions. Though, NH<sub>4</sub><sup>+</sup> ion content in water after sorption with a help of this zeolite considerably exceeds maximum permissible concentration for drinking water. Therefore, it is planning to study sorptions of NH<sub>4</sub><sup>+</sup> using porous zeolite modified with NaCl. This work was carried out according to state order “Nauka” 7.1504.2015.

## References

1. Malanova N.V. *Processes of calcium hydrocarbonate removal from groundwater with a help of generator of microbubble treatment and ammonium hydroxide. PhD thesis in Engineering Science. Tomsk: National research polytechnic university (TPU), 2015.– 105 pp.*
2. Ryabchikov B.E. *Modern methods of water treatment for industrial and residential use.– M.: DeLi print, 2004.– 328 pp.*

## MATHEMATIC MODEL OF CATALYTIC DIESEL FUEL DEWAXING PROCESS

N.V. Popova, E.V. Frantsina

Scientific supervisor – PhD, Assistant, N.S. Belinskaya

Linguistic advisor – PhD, Assistant, N.S. Belinskaya

*National research Tomsk polytechnic university  
634050, Russia, Tomsk, 30 Lenin Avenue, nvp5@tpu.ru*

In order to correspond with modern demands of technological development and ecology, and to expand the market channels both for domestic and outside consumers, Russian manufacturers pursue the aims of resource efficiency enhancement and operating optimization. Catalytic dewaxing process has a substantial importance as the process for pro-

duction of winter and summer diesel fuels with improved low-temperature properties.

This study is focused on the mathematical modeling of the catalytic dewaxing process with further optimization and estimation of diesel fuel low-temperature properties. One of the significant problems being solved in this work is the investiga-

tion of influence of the feed composition over the main product, i.e. modified diesel fraction composition, low-temperature properties and product yield. The research was conducted with the application of the computer modeling system programmed and designed at the Department of Fuel Engineering and Chemical Cybernetics of Tomsk polytechnic university. The system has the function of reading compositional data and operating conditions in the dewaxing reactor.

The dewaxing stage implicates the following main reactions: isomerization of n-paraffins  $C_5-C_{16}$ , hydrocracking of long-chain molecules of n-paraffins  $C_{10}-C_{27}$  [1]. Decreasing of low-temperature properties, such as cloud point  $T_c$  and freezing point  $T_f$ , may be attained through the reduction of the normal paraffins or low-branched paraffins resulting in formation of iso-paraffins with a lower carbon atom number [2].

The correlation between the feed composition and temperature properties, product composition and yield was estimated with the investigation of five various feed stocks entering the reactor. In addition, the feed flow rate, pressure in the reactor and the flow rate of hydrogen bearing gas were assumed constant while changing the temperature in the reactor.

The graph in figure 1 illustrates the fact that  $T_c$  and  $T_f$  slightly increase with the growing number of n-paraffin molecules in any feedstock composition. Thus, the freezing point rises from  $-34^\circ\text{C}$  to  $-28^\circ\text{C}$ , whereas the cloud point rises from  $-25^\circ\text{C}$  to  $-19^\circ\text{C}$ .

The bar chart in Figure 2 shows the impact of

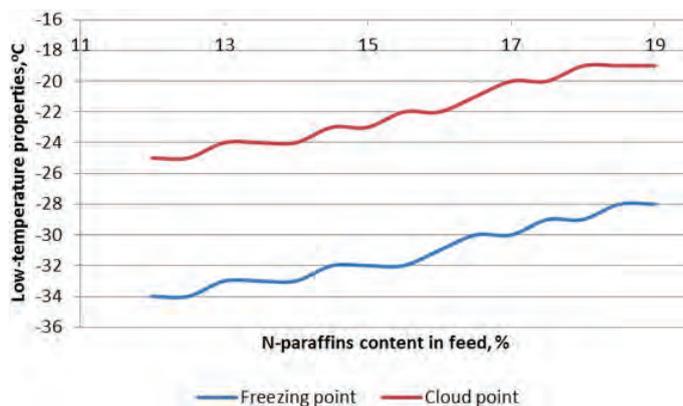


Fig. 1. Low-temperature properties of the product depending on the content of n-paraffins in feed

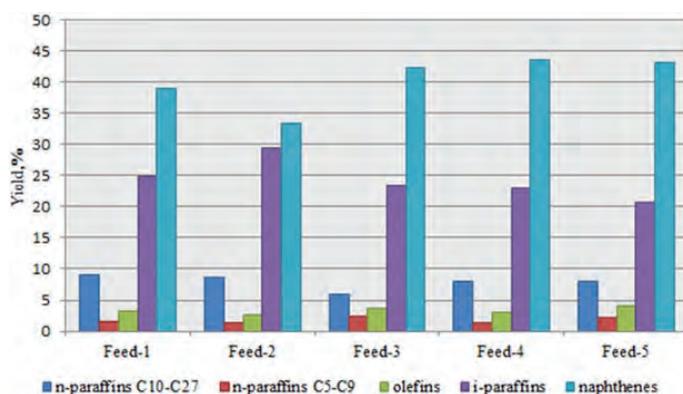


Fig. 2. The yield of hydrocarbon groups depending on feed composition during the catalytic hydrodewaxing process

feedstock composition on the yield (wt. %) of hydrocarbon groups in the diesel fraction. The yield of high-molecular n-paraffins ranges from 6 to 9.08%, low-molecular paraffins yield varies from 1.3 to 2.5%, isoparaffins yield – from 20.73 to 29.5%, the yield of naphthenes amounts to 33.4–43.6%.

## References

1. Druzhinin O.A. *Destructive hydrogenation processes for the purpose of obtaining of low pour point diesel fuels. Doct.Diss.– Krasnoyarsk, 2009.– P.21.*
2. Kumar H. *Mechanistic kinetic modeling of the hydrocracking of complex feedstocks. Doct. Diss. Texas: A&M Univ, 2006.– P.180.*

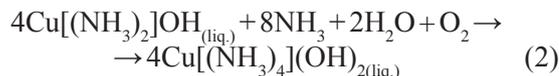
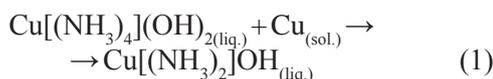
## STUDY ON THE OPTIMAL TECHNOLOGICAL PARAMETERS OF LEACHING OF METAL COPPER FROM POLYMETALLIC CONCENTRATE

B.V. Sakhnevich, A.V. Malin  
 Scientific supervisor – PhD, Associate Professor, R.V. Ostvald  
 Language advisor – PhD, V.V. Verkhoturova  
 National Research Tomsk Polytechnic University  
 634050, Russia, Tomsk, Lenina ave., 30, sugar92\_bv@mail.ru

This research is urgent today due to increased worldwide interest in ecological friendly recycling techniques of polymetallic concentrates. Specifically, that refers to recycling of electronic waste with a focus on recovery of precious and rare metals in a pure form. Existent technologies of metals extraction imply chemical treatment with strong acids (e.g. hydrofluoric acid or aqua regia [1]) and non-recyclable chemicals; therefore, a problem of neutralization of liquid and/or gaseous acidic waste arises.

For reduction of the mentioned negative effect, copper leaching from the preliminary grinded and gravity separated polymetallic concentrate is justified due to economic and technological reasons.

As described in [2], copper-ammonia complex of  $\text{Cu}[(\text{NH}_3)_4](\text{OH})_2$  in alkali media has selective leaching properties in relation to metal Cu when extracted from polymetallic mixtures. Transformation of Cu from solid into the soluble form under the influence of the leaching complex proceeds in terms of the following equations (1, 2):



However, it appears from the literature review that data on the optimal process conditions are very limited. Concentration of metal copper in the complex recommended in the literature falls inside the wide limits of 20–40 g. per liter. In this regard, the authors have studied the influence of concentration of the complex, temperature, solid-liquid ratio and reaction time on the leaching rate of metal copper. The following patterns were revealed:

1. Temperature regime at the range of 25–50 ° does not have a significant accelerating impact on the reaction rate (see Figure 1); therefore, it was decided to perform a leaching process at the room temperature due to technological reasons.

2. Concentration of metal copper in the complex and reaction time are the most important factors, which influence the rate of copper leaching from solid into the liquid form.

Then, it was found that longstanding single-stage leaching is inefficient due to formation of viscous sediment of metals hydroxides, which sig-

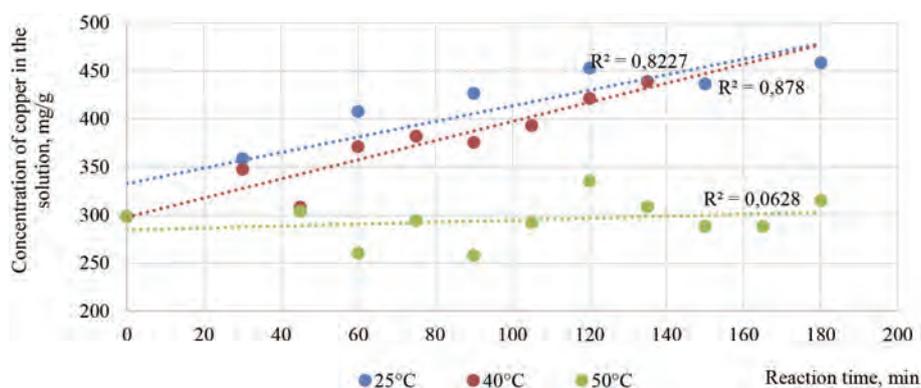


Fig. 1. Leaching of copper at different temperatures

Table 1.

Stage #	Reaction time, min.	Concentration of copper in solid phase after leaching, mg/g.
1	60	260.6
2	180	75.2
3	600	3.7

nificantly decreases the efficiency of leaching as a result of diffusion problems in sediment layer at the bottom of reaction vessel.

Thus, in order to achieve the maximum leaching rate of copper, the multi-stage process of copper leaching is proposed. Currently, it consists of three stages with arising reaction time on each stage (60, 180 and 600 minutes, respectively).

Results of three-stage leaching are provided

## References

1. A. Tsamis, M. Coyne, *Recovery of Rare Earths from Electronic wastes: An opportunity for High-Tech SMEs, Centre for Strategy and Evaluation Services LLP, 2015.*
2. A. Chernyak. *Chemical ore beneficiation.* – M.: Nedra, 1987 (224 p.).

## INFLUENCE OF DISPERSION OF INITIAL MIXTURE ON ALUMINUM OXYNITRIDE YIELD

A.S. Shulzhenko

Scientific Supervisor – PhD, I.B. Revva

Linguistic Advisor – PhD, L.V. Maletina

*National Research Tomsk Polytechnic University  
634050, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, alshs93@mail.ru*

AlON ( $\gamma$ -aluminum oxynitride) is a hard transparent ceramic material. Like many other ceramics, it has a good thermal and chemical stability. Previous studies have indicated that the AlON is stable between 60 and 73 mol% of  $Al_2O_3$  for all temperatures between 1750 °C and 2000 °C [1].

Amorphous aluminum oxynitride (AlON) possesses unique properties of high dielectric strength, high resistivity, low loss, high decomposition temperature, chemical inertness, and high thermal conductivity. The main aim of the current research is to study the influence of dispersion of the initial mixture on the yield of AlON. In view of the interesting optical, chemical and mechanical properties, aluminum oxynitride spinel (AlON) has potential application as a high-performance structural ceramics and advanced refractory. In addition, it has been processed into fully dense transparent material, and it shows promising mechanical and optical properties suitable to use in infrared and visible window applications

One of the main conditions for a more complete synthesis of the process is the achievement of the maximum possible contact area between the particles of raw materials [2]. To achieve the full density of arrangement, we used alumina micron powder with aluminum nitride nanopowder (composition 1). To compare the effectiveness of micro-

ed in Table 1. Concentration of metal copper in  $Cu[(NH_3)_4](OH)_2$  solution is 30 g. per liter, initial concentration of copper in polymetallic concentrate is 350 mg/g, reaction temperature is 25 °C, solid-liquid ratio is 1 : 10.

As it seen from Table 1, it was able to transform about 99.2% of initial amount of copper after three stages of leaching.

and nano-sized powder a mixture of powders of micron aluminum oxide and nitride was composed (composition 2). Processing of optically transparent AlON is more difficult than the synthesis of opaque single phase AlON, because the material must be fully dense, pure, and free of any secondary phases. There are several methods of getting transparent ceramics: simple reaction of  $Al_2O_3$  and AlN, carbothermal reduction of  $Al_2O_3$ , plasma arc synthesis, and self-propagating high-temperature synthesis (SHS) [3]. In our investigation we used the first method, which consisting of some characteristic stages, such as: mixing powders, drying the powder, filling a mold, sintering the blank at high temperature for an extended time.

In this research  $Al_2O_3$  Almaty (made in Germany) was used, which presenting white powder with a bulk density of 0.996 gm/cc. The second major component aluminum nitride AlN various dispersion was used. Pour density AlN-nano was 0.142 gm/cc and 0.776 AlN-micro gm/cc.

To study the synthesis of oxynitride phase tablets with a diameter of 30 mm and a height of 3–4 mm were molded, we used compacting pressure of 7 tons. Polyvinyl butyral is used as the binder component in an amount providing sufficient strength of the molded tablets. The first firing was carried out at 1750 and 1850 °C temperature and held at max-

imum temperature for 3 hours. At the output of the first stage there was turned opaque, but tablets were enough strong.

During the firing process occurs baking samples, accompanied by a change, specifically the size reduction of the samples. It was found that a composition 1 was sintered more rapidly than the composition 2. In this case, at all temperatures firing linear shrinkage of composition 1 in 3 times is more than shrinkage of composition 2. Using the nanopowder in the composition 1 resulted more dense samples.

XRD analysis of the test samples showed that, at any temperature of firing there are peaks of the synthesized aluminum oxynitride and aluminum nitride in samples of various compositions.

And with increasing firing temperature inten-

sity of the peaks of aluminum oxynitride  $Al_{23}O_{27}N_5$  increases, which indicates an increase in the number of its synthesized blends. It was found that the use of aluminum nitride nanopowder promoted the formation  $Al_{23}O_{27}N_5$  at lower temperatures, as at 1750 °C aluminum oxynitride was the main phase of the X-ray. In the case of mixture 2 (micron powders of aluminum oxide and nitride) were used at a temperature of 1750 °C firing on radiographs AlN. is the main phase.

The increasing of the synthesis temperature to 1850 °C causes an intensification of the synthesis of oxynitride for the composition 1 and 2. Therefore, the research showed the efficiency of the use of powders with different particle sizes in the process of synthesis of aluminum oxynitride.

## References

- 1 James W. McCauley, Parimal Patel, Mingwei Chen, Gary Gilde, Elmar Strassburger, Bhasker Paliwal, K.T. Ramesh, Dattatraya P. Dandekar. *AlON: A brief history of its emergence and evolution // Journal of the European Ceramic Society*, 2009.– №29.– P.223–236.
- 2 N. Zhang, B. Liang, X.Y. Wang, H.M. Kan, K.W. Zhu, X.J. Zhao. *The pressureless sintering and mechanical properties of AlON ceramic // Materials Science and Engineering*, 2011.– №28.– P.61–63.
- 3 S.F. Wang, J. Zhang, D.W. Luo, F. Gu, D.Y. Tang, Z.L. Dong, G.E.B. Tan, W.X. Que, T.S. Zhang, S. Lie, L.B. Kong. *Transparent ceramics: processing, materials and applications // Progress in Solid State Chemistry*, 2013.– №41.– P.20–44.

## OPTIMIZATION OF SYNTHESIS PROCESS OF N-CARBOXYMETHYL MALEAMIC ACIDS

N.A. Smirnova

Scientific Supervisor – PhD, Associate Professor, A.A. Lyapkov

Linguistic Advisor — DSc, Associate Professor, I.A. Matveenko

National Research Tomsk Polytechnic University

634050, Russia, Tomsk, Lenina ave., 30, starshin@tpu.ru

The entire modern development of humanity is inextricably connected with the development of polymer industry – the creation of new and development of existing polymers, creation of products with new properties. An urgent problem is production of maleamic acid, since these substances are necessary for the development of new polymeric materials as intermediate products. Derivatives of dicyclopentadiene is one of the popular types of monomers to

produce new structural materials. Since Dicyclopentadiene is of high reactivity, it is used to produce a wide range of synthetic products. N-substituted maleimides are of the greatest interest as they contain different functional groups in their structure.

The raw material for norbornene-dicarboximide are dicyclopentadiene and N-carboxymethyl maleamic acid.

The scheme of this process is shown in the first

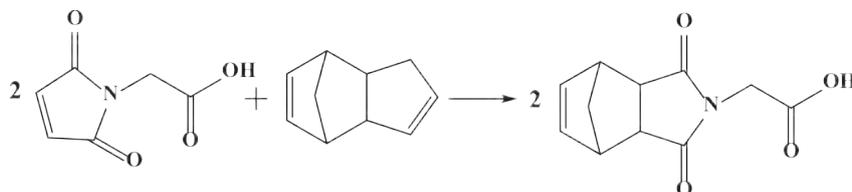


Fig. 1. Reaction scheme preparation of 5-norbornene-2,3-dihydroxy glycine

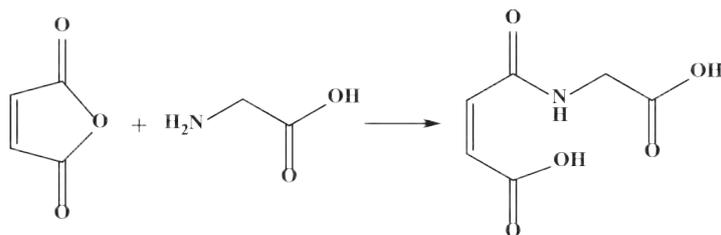


Fig. 2. Scheme of reaction to produce N-carboxymethyl maleamic acid

Table 1. Conditions of the syntheses

Number of synthesis	1	2	3	4	5
Time, min.	60	120	180	120	120
Temperature, °C	25	25	25	50	80

Table 2. Result of the syntheses

Number of synthesis	1	2	3	4	5
Mass, g	5.4	6.5	5.9	6.5	5.8
Yield, %	61.4	73.6	67.38	73.7	65.8

figure.

Dicyclopentadiene is a by-product of ethylene and propylene production made at high temperature pyrolysis of petroleum fractions. 2-maleimide acetic acid is prepared from N-carboxymethyl maleamic acid.

We have investigated the reaction producing N-carboxymethyl maleamic acid (figure 2).

There are several methods for producing N-carboxymethyl maleamic acid. According to one of the existing methods, this substance is prepared during three hours at room temperature in acetic acid [1]. Due to this method the substance yield is 95%. Another method of synthesis of N-carboxymethyl maleamic acid consists in heating substance during 10 minutes with the yield of 98% [2]. Also, there are several ways of obtaining the desired product in acetic acid during 12 hours and 16 [3, 4]. So, there is a need for effective methods of synthesis of N-carboxymethyl maleamic acid.

Objective: to optimize synthesis process of

N-carboxymethyl maleamic acids. This method should be of high yield, less energy consumption, product purity.

To achieve this goal the following parameters were measured: the synthesis time and the reaction mass temperature. The optimal conditions were selected depending on yield.

Conditions of the syntheses are given in Table 1.

Identification of N-carboxymethyl maleamic acid was carried out by IR spectroscopy and elemental analysis.

Results of the syntheses are given in Table 2.

Based on the table above, the highest yield of the main product in the reaction is achieved in two hours at room temperature. Increasing the reaction time to 3 hours does not lead to higher yields.

Probably, the reduction in the yield by increasing the temperature of the reaction mass is related to dissolving the reaction product in the solvent.

## References

1. N. Baumhover, K. Anderson, C. Fernandez // *Bioconjugate Chemistry*, 2010.– P.74–83.
2. Prof. Dr. Manfred Augustin, Dr. Wolfgang Müller // *Journal für Praktische Chemie*, 2004.– P.789–798.
3. R. Pearson, E. Kassianidis, A. Slawin, D. Philp // *Org Biomol Chem.*, 2004.– P.3434–3441.
4. E. Kassianidis, R. Pearson, D. Philp // *Chemistry.– A European Journal*, 2006.– P.8798–8812.

## OXIDATION OF FLUORINATED ALCOHOLS PROMOTED BY POLYVALENT IODINE REAGENT

N.S. Soldatova

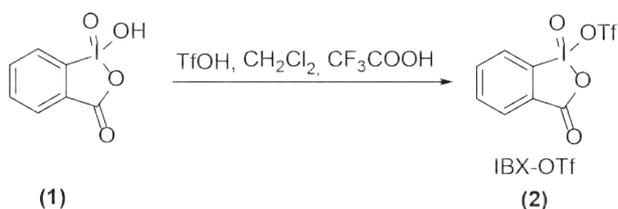
Scientific supervisor – DSc, Professor, M.S. Yusubov

Linguistic advisor – DSc, Associate Professor, I.A. Matveenko

*National Research Tomsk Polytechnic University*

634050, Russia, Tomsk, 30 Lenin Ave., SoldatNatalia@gmail.com

In recent years, hypervalent iodine reagents have emerged as efficient oxidizing and environmentally friendly reagents for various synthetically useful oxidative transformations [1]. Based on the analogous iodine(III) chemistry, it could be expected that the organosulfonate derivatives of common iodine(V) compounds, such as IBX, are thermally stable compounds which have the potential to become valuable synthetic reagents. It was found out that IBX (1) react with trifluoromethanesulfonic acid with IBX-OTf (2) formation (Scheme 1).



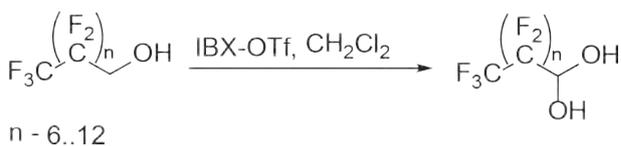
**Scheme 1.** Synthesis of IBX-OTf

The pentavalent iodine heterocycles organosulfonates of 2-iodoxybenzoic acid are powerful oxidants of organic substrates, such as alcohols. We supposed that this reagent is more active in oxidation than IBX-OTs[1].

At the moment oxidation of fluorinated alcohols by polyvalent reagent have not yet been researched. We propose to use triflate derivatives as an oxidation reagent for fluorinated alcohols. First examples of the fluorinated alcohols oxidation based on usage of the new hypervalent iodine(V) reagent IBX-OTf

was shown (Scheme 2). As a result, mixture of initial alcohols and aldehydrols was isolated.

Table 1 represents amounts of aldehydrols in the isolated mixture, which were calculated by using NMR spectra. Partial conversion of substrate connected with bad solubility of initial alcohols in dichloromethane. This explains a drop in product yield with the increase of molecular weight of the starting compound and a corresponding solubility decrease (Table 1).



**Scheme 2.** Oxidation of fluorinated alcohols

**Table 1.** Oxidation of fluorinated alcohols

n	Aldehydrol amounts in mixture, %	Yield of aldehydrols, %
6	89	71
8	77	57
10	76	61
12	3	10

In future, we plan to carry out these reactions in more suitable solvent and to try to obtain more soluble derivatives of fluorinated alcohols and aldehydrols.

### References

- Zhdankin V.V. *Hypervalent Iodine Chemistry: Preparation, Structure and Synthetic Applications of Polyvalent Iodine Compounds, First Edition, 2014.* – John Wiley & Sons, Ltd.
- Yusubov M.S., Svitich D.Yu., Yoshimura A., Nemykin V.N., Zhdankin V.V. // *Chem. Commun.*, 2013.– 49.– 11269.

# QUANTUM-CHEMICAL MODELING OF THE ELECTRONIC STRUCTURE OF AROMATIC HYDROCARBONS OF CATALYTIC CRACKING OF VACUUM DISTILLATE

V.I. Stebeneva, G.Y. Nazarova

Scientific Supervisor – DSc, Professor, E.N. Ivashkina

Linguistic Advisor – PhD, Assistant, Engineer, N.S. Belinskaya

National Research Tomsk Polytechnic University

634050, Russia, Tomsk, st. Lenina, 30, [stebeneva\\_valeriya@mail.ru](mailto:stebeneva_valeriya@mail.ru)

The catalytic cracking of crude oil is one of the advanced cracking processes (over 80%). Solving the problem of production optimizing using mathematical and kinetic-thermodynamic modeling allows to obtain products that satisfy to international environmental, economic and operational requirements.

The work objective is definition of thermodynamic parameters to developing mathematical model of catalytic cracking reactions, involving aromatic hydrocarbons of vacuum distillate.

Aromatic compounds have a significant influence on the yield and composition of the catalytic cracking products. In order to determine the most probable chemical reactions of aromatic hydrocarbons of catalytic cracking of vacuum distillate was performed the thermodynamic analysis of reactions with using the methods of quantum chemistry (DFT/B3LYP, 6-31G).

Initially, the aromatic content of the feedstock

of gas chromatography-mass spectrometry results performed by the method of internal normalization without consideration of correction factors for each component.

Modeling of aromatic hydrocarbons and calculation of thermodynamic parameters were performed at  $T=848\text{ K}$ ,  $P=1.08\text{ Mpa}$  (temperature of reaction start) for the following reaction [1]:

- 1) benzene dealkylation to form an olefin;
- 2) cracking of iso-alkyl substituent on the middle of the molecule to form a iso-alkyl-substituted aromatics and olefin;
- 3) cracking of alkyl substituent in the beta-position relative to the positively charged carbon atom of the benzene ring

Results of the thermodynamic parameters calculation are shown in Table 1.

Table 1 shows that reaction №3 characterized by most probable thermodynamic of chemical reactions, due to formation of a stable tertiary carbo-

**Table 1.** The values of thermodynamic parameters for various reactions involving aromatics hydrocarbons

№	Reaction type	$\Delta G$ , KJ/mole	$\Delta H$ , KJ/mole
1	1-butylonylbenzene $\leftrightarrow$ benzene+tridecene-7	-82.54	64.38
2	1-butylonylbenzene $\leftrightarrow$ 1-octanebenzene+pentene-2	-88.07	59.11
3	1-butylonylbenzene $\leftrightarrow$ 1-pentylbenzene+octene-2	-97.43	55.33
1	1-methyldodecylbenzene $\leftrightarrow$ benzene+tridecene-2	-67.54	82.37
2	1-methyldodecylbenzene $\leftrightarrow$ 1-methylpentylbenzene+hexene-2	8.00	82.31
3	1-methyldodecylbenzene $\leftrightarrow$ 1-ethylbenzene+dodecene-2	-76.11	74.49
1	1-pentiloktilbenzol $\leftrightarrow$ benzene+tridecene-6	-82.69	64.35
2	1-pentiloktilbenzol $\leftrightarrow$ 1-benzenonane+butene	-81.13	55.13
3	1-pentiloktilbenzol $\leftrightarrow$ 1-hexylbenzene+heptene-2	-94.04	56.24

for catalytic cracking has been established experimentally using the liquid-adsorption chromatographic fractionation. The concentration of aromatic hydrocarbons was 35.57 wt%. The hydrocarbon structures were determined using gas chromatography-mass spectrometer Hewlett Packard Gas Chromatograph System 6890 with 5973 Mass Selective Detector and GC Chemstation software. Processing

**Table 2.** The dependence of thermodynamic parameters from the number of carbon atoms in the alkyl substituent

Hydrocarbon	$\Delta G$ , KJ/mole	$\Delta H$ , KJ/mole
1-ethylonylbenzene	-88.54	55.00
1-ethyldecylbenzene	-91.93	54.94
1-ethylundecylbenzene	-92.16	54.94
1-ethyldodecylbenzene	-98.15	54.78

cation of benzene type. Then, the dependence of the thermodynamic parameters from the number of carbon atoms in the alkyl substituent of the benzene ring was determined for selected type of reactions.

The results of Table 2 show that with increasing

the number of carbon atoms in the alkyl substituent also increases the thermodynamic probability of cracking reactions, due to the weakening of internal communication links in the alkyl substituent.

## Reference

1. Tilicheev M.D. *Chemistry of cracking.* – M.: Book-on-Demand, 2013. – P.269.

## ELECTROCHEMICAL OXIDATION OF NITROPHENOLS

E.V. Sukhoroslova, E.V. Zangieva, A.B. Iadykina

Scientific supervisor – PhD, Associate Professor, O.S. Kukurina

Linguistic advisor – PhD, Associate Professor, O.S. Kukurina

National Research Tomsk Polytechnic University

634050, Russia, Tomsk, Lenina Avenue, 30, annaanna.borisovna@mail.ru, kukurina@tpu.ru

Phenol and substituted phenolic compounds, especially nitro-derivatives are extremely toxic and namely nonbiodegradable pollutants. They are discharged in the effluent from the chemical process industries which are either manufacturing or using them. Thus the various techniques of phenolic pollutants destruction are still burning issues nowadays. And chemical oxidation is considered to be the most universal method.

The process of destructive pesticides oxidation is carried out in a laboratory installation, the basic unit of which is the electrochemical cell [1].

To increase the rate of oxidation of toxic organic substances and prevent stagnant zones in the reactor used continuous stirring. The oxidation process is carried out in the kinetic region [2].

The process of oxidative degradation was investigated on nitrophenol. The substance to be subjected to oxidative degradation, dissolved in 80 ml of sulfuric acid and transfer into the apparatus. The concentration of the electrolyte may vary from 10 to 96 wt.%. A voltage is applied to the electrodes

ates and final products by means of UV spectrophotometry, gas chromatography with mass selective detector and high performance liquid chromatography.

During the experiment were obtained following data. This data show the presence of absorption bands at 210 nm – oxygenated compounds; 270 nm – phenol derivatives; 350 nm – nitrophenol.

According to the chromatography data at 0 minute is the largest peak, with the peak decreases over time, this means that the nitrophenol concentration in the solution decreases. Delay time 8.53 minutes carboxylic acids. That is, the oxidation passes through their formation. Phenol delay time – 14, 76 minutes at peak chromatograms of phenol was not detected. As the peak of hydroquinone – 24.85 minutes.

Thus the organic component of molecules is oxidized through intermediate products formation (such as acids, alcohols and aldehydes) up to simple compounds. At the same time some of these groups are destroyed on the cathode by reduction [4].

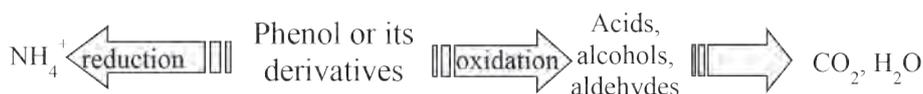


Fig. 1.

of the adjustable constant current source. During oxidation in reactor temperature can be increased up to the boiling point of the solution, in this case necessary to provide heat removal. At certain time intervals samples were taken for analysis [3].

We carried out the identification of intermedi-

Thus, according to UV-spectroscopy the nitrophenol oxidation intermediates are phenol and carboxylic acids, and gas chromatograph with mass spectroscopy determines the carboxylic acids without phenol.

## References

1. Zangieva E.V., Kukurina O.S. *The study of intermediates of electrochemical liquid phase phenol oxidation. Materials of XV Intern. Sci. Conf. "Chemistry and Chemical Engineering in XXI century" dedicated to prof. L.P. Kulyov. Tomsk. – 26–29 may, 2014.*
2. Olga Kukurina, Zarina Elemensova, Anna Syskina / *Mineralization of organophosphorous pesticides by electro-generated oxidants. Bulletin of the Tomsk Polytechnic University, 2015.*
3. Manfred Hesse, Herbert Meier, Bernd Zeeh / *Spectroscopic Methods in Organic Chemistry. – 2nd edition.: Thieme. – Stuttgart, New York, 2008. – P.453.*
4. <http://bd.patent.su/2278000-2278999/pat/servlet/servlet96e2.html>.

## NOVEL PLA-CHITOSAN NANOCOMPLEXES FOR CONTROLLED AND SUSTAINED RELEASE OF DNA-ALKYLATING DRUGS

A.Di Martino, A. Pavelkova, P. Kucharczyk  
Scientific advisor – doc. Ing. Vladimír Sedlarik, Ph.D

Center of Polymer Systems, University Institute, Tomas Bata University in Zlín  
Tr. T. Bati 5678, 76001, Zlín, Czech Republic dimartino@ft.utb.cz

In the last decades the controlled and sustained release of drugs, in particular anticancer, from polymeric nanoparticles has attracted many researchers, with the aim to improve their therapeutic efficacy, targeting and reduce side effects. Among the various natural and synthetic polymers used for preparation of polymeric drug delivery systems, chitosan (CS) gained great interest due to its peculiarities like biocompatibility, biodegradable, not toxic and not immunogenic. CS, in mild acid aqueous solution is positively charged allowing the formation of delivery systems based only on electrostatic interactions which give the opportunity to modulate the release of loaded drug by changing the environment conditions. To improve release performances of CS, as drug delivery systems for anticancer drugs, in particular DNA-Alkylating, CS was modified by a set of low molecular weight polylactide (PLA); linear PLA, carboxy-enriched PLA and branched PLA and two model drugs have been used; Temozolomide (TMZ) and Doxorubicin (DOX).

The aim was to develop a set of amphiphilic systems and investigate the possibility to control the release by changing the environment conditions and the PLA side chain structure. All types of PLA were synthesized by polycondensation reaction and subsequently linked to CS backbone as reported in previous works [3–5].

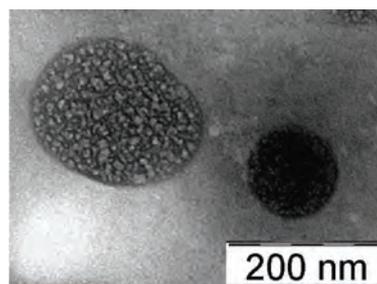
Nanocomplexes were prepared by polyelectrolytes complexation, a simple and solvent free method, using dextran sulfate (DS) as polyanion.

### References

1. A.Di Martino, V. Sedlarik // *Int J. Pharm.*, 2014.– 20.– 474(1–2).– 134–145.
2. A.Di Martino, P. Kucharczyk, J. Zednik, V. Sedlarik // *Int J. Pharm.*, 2015.– 30.– 496(2).–

According to the PLA structure, nanocomplexes shown diameter in the range 100–200 nm and  $\zeta$ -potential spacing from +15 to 35 mV. Nanocomplexes dimension in solution and spherical shape was confirmed by TEM analysis. All formulation presented good stability in various physiological media at room temperature up to 30 days.

Encapsulation efficiency of the selected drugs was clearly influenced by the PLA side chain structure, displayed in a range from 60% for linear PLA to over 90% in branched PLA. Moreover, the PLA structure played an important role in the regulation of the release rate of the loaded drugs with the opportunity to increase or reduce the rate but and prolong the initial lag phase.



**Fig. 1.** Representative TEM micrograph of CS-linear PLA nanocomplexes loaded with DOX

### Acknowledgements

This work was funded by the Czech Science Foundation (grant № 15-08287Y).

912–921.

3. P. Kucharczyk, I. Poljansek, V. Sedlarik, V. Kasparikova, A. Salakova, J. Drbohlav, U. Cvelbar,

P. Saha// J. App. Polym Sci., 2011.– 2.– 1275–1285.

## ВЛИЯНИЕ КАТАЛИЗАТОРА НА ВЫХОД ПРОДУКТА РЕАКЦИИ ЦИКЛОПЕНТАДИЕНА И $\gamma$ -МЕТАКРИЛОИЛПРОПОКСИТРИМЕТОКСИСИЛАНА ПО РЕАКЦИИ ДИЛЬСА-АЛЬДЕРА

Н.А. Байкова, Н.О. Кухленкова

Научный руководитель – д.т.н., профессор В.Г. Бондалетов

Национальный исследовательский Томский политехнический университет  
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, baikova\_natasha\_92@mail.ru

Продукты, получаемые из циклопентадиена (диен) и непредельных соединений силоксанового ряда (диенофил), обладают уникальными потенциальными возможностями. Наличие полициклического непредельного фрагмента предполагает участие в реакциях полимеризации как по аддиционному механизму с раскрытием двойной связи с образованием линейного полимерного (олигомерного) продукта, так и по метатезисному механизму с раскрытием цикла и появлением двойной С=C связи в основной цепи. Этот механизм предполагает на следующей стадии образование сшитых полимерных структур, обладающих в перспективе уникальной прочностью и устойчивостью к внешним неблагоприятным воздействиям.

Уникальность получаемым соединениям придает наличие в молекуле триалкоксисилоанового заместителя, позволяющего им участвовать в реакциях типа поликонденсации с образованием продуктов полиорганосилоксанового ряда с объемными циклоалкеновыми фрагментами в

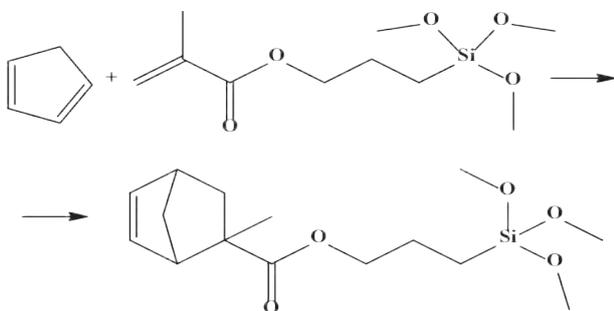


Рис. 1.

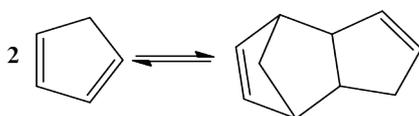


Рис. 2.

боковой цепи. Участие непредельных силоксановых соединений в процессах получения полиолефиновых композиций приводит к реализации технологий работы с термопластами с последующей их сшивкой и образованием очень прочных структур, аналогичных реактопластам.

Целью представленной работы является исследование влияния концентрации катализатора на выход целевого продукта, образующегося по реакции диенового синтеза между циклопентадиеном и  $\gamma$ -метакрилоилпропокситриметоксисилоаном.

Процесс основан на реакции Дильса-Альдера [1], которая представлена ниже:

Параллельно с основной реакцией протекает побочная реакция образования дициклопентадиена вследствие димеризации молекулы циклопентадиена по реакции Дильса-Альдера [2]:

Синтез проводился при комнатной температуре, в качестве реактора использовали стеклянные герметичные реактора объемом 20 см<sup>3</sup>. Мольное соотношение исходных компонентов

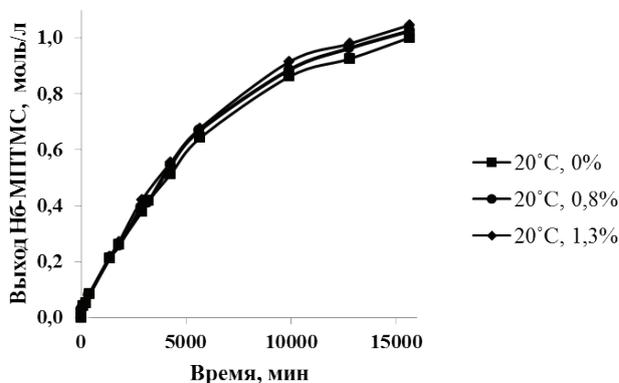


Рис. 3. Зависимость выхода 3-(триметоксисил)пропил-2-метилбicyclo[2,2,1]гепт-5-ен-2-карбоксилата от времени реакции при различных концентрациях катализатора при 20°C

1 : 1. Концентрации выбранного в качестве катализатора  $\text{SnCl}_4$  равнялись 0; 0,8; 1,3 % мас. Продолжительность времени реакции составляла 260 часов.

Анализ состава реакционной массы осуществлен обработкой ЯМР  $^1\text{H}$ -спектров на ЯМР-Фурье спектрометре «AVANCE AV 300».

Зависимость выхода целевого продукта от времени реакции при различных концентрациях

катализатора представлена на рисунке.

Из представленных результатов следует, что увеличение концентрации катализатора приводит к повышению выхода целевого продукта, то есть реакция эффективно катализируется кислотами Льюиса. Поэтому целесообразно его применение для получения продуктов, механизм реакций которых основан на реакциях Дильса-Альдера.

### Список литературы

1. *Вассерман А. Реакция Дильса-Альдера.* – М.: Мир, 1968. – 136с.
2. *Бондалетов В.Г. и др. // Известия Томского политехнического университета, 2007. – Т.311. – №3. – С.107–110.*

## СИНТЕЗ И СВОЙСТВА СОПОЛИМЕРОВ НА ОСНОВЕ ДИМЕТИЛОВЫХ ЭФИРОВ БИЦИКЛО[2.2.1]ГЕПТ-5-ЕН-2,3-ДИКАРБОНОВОЙ КИСЛОТЫ

О.О. Брагина

Научный руководитель – м.н.с. Г.С. Боженкова

*Национальный исследовательский Томский политехнический университет  
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, belovo199696@mail.ru*

Интенсивное развитие органической химии привело к большому многообразию веществ, способных выступать в качестве мономеров, пригодных для получения полимеров различного назначения. Одним из самых новых, современных и универсальных способов получения полимеров является метатезисная полимеризация с раскрытием цикла (Ring Opening Metathesis Polymerization–ROMP). В качестве мономеров для ROM-полимеризации используют циклические олефины, такие как норборнен, дициклопентадиен, циклооктен и др. С появлением наиболее активных и устойчивых к кислороду и влаге воздуха рутениевых катализаторов, стало возможным использовать мономеры, имеющие функциональные группы [1].

В настоящее время особый практический интерес представляют полимеры на основе норборнена и его функциональных производных, в силу уникальности их свойств, таких как прозрачность, химическая устойчивость, высокие адгезионные и диэлектрические свойства [2]. Одними из таких функциональных производных норборнена являются диметилловые эфиры бицикло[2.2.1]гепт-5-ен-2,3-дикарбоновой кислоты (ДМЭ), получаемые по реакции Дильса-Альдера из побочного продукта нефтяного пиролиза-дициклопентадиена и диметилмалеата. В результа-

те реакции образуется смесь изомеров экзо,экзо- и эндо,эндо-ДМЭ в количестве 40 и 60 мас. % соответственно. Полимер на основе смеси ДМЭ имеет нестереорегулярное линейное строение полимерной цепи. В связи с чем, материал имеет недостаточно высокие физико-механические свойства, и растворим в хлороформе и ацетоне. Для повышения прочности полимера, температурной стабильности и стойкости к агрессивным средам к ДМЭ можно добавлять би-функциональные сомомеры, имеющие в своей структуре два норборненовых фрагмента, которые в процессе ROMP раскрываются и образуют сетчатую структуру полимера.

Целью данной работы явилось получение сополимеров на основе диметилловых эфиров бицикло[2.2.1]гепт-5-ен-2,3-дикарбоновой кислоты и изучение их физико-механических свойств.

В качестве би-функционального сомомера использовали экзо, экзо-N,N'-гексилден-ди(норборнен-2,3-дикарбоксимид) (exo-C6D) [3].

Exo-C6D добавляли к ДМЭ в количестве от 1 до 3,5 мол. %. Сополимеризацию проводили в массе мономеров, в качестве катализатора использовали оригинальный катализатор типа Ховейды-Граббса II поколения [4] в массовом соотношении катализатор:мономер равному 1 : 15000. Физико-механические свойства сопо-

Таблица 1.

Концентрация сомономера С6D, мол. %	$E_{изг}$ , МПа	$E_{раст}$ , МПа	$\sigma_{рт}$ , МПа	$\epsilon_{pp}$ , %	$\sigma_{pp}$ , МПа	KCV, КДж/м <sup>2</sup>	Tg, °C	Степень сшивки, %
PDME	1785±83	1725±5	44,0±0,4	163±19	28,2±1,2	5,5±0,2	100	0
1	1813±16	1897±65	44,1±0,3	90±26	29,9±0,3	5,2±0,1	104	91
1,5	1801±8	1975±12	44,3±0,4	56±9	31,0±0,5	5,2±0,3	113	92
2	1823±110	2003±22	44,5±0,2	36±8	31,8±0,1	5,4±0,5	115	93
2,5	1816±5	2020±10	44,3±0,1	21±9	31,7±1,0	5,5±0,3	116	95
3	1943±5	2040±47	44,7±0,6	14±6	31,9±1,0	5,4±0,8	134	97
3,5	1939±116	2083±50	44,6±0,3	11±2	32,0±2,2	5,6±0,3	145	96

Пимечание:  $E_{изг}$  – модуль упругости при изгибе;  $E_{раст}$  – модуль упругости при растяжении;  $\sigma_{рт}$  – предел текучести при растяжении;  $\epsilon_{pp}$  – относительное удлинение при разрыве;  $\sigma_{pp}$  – прочность при разрыве; KCV – ударная вязкость по Изоду с надрезом при +23 °C; Tg – температура стеклования.

лимеров представлены в таблице 1.

Из табличных данных видно, что введение би-функционального сомономера привело к увеличению модулей упругости при изгибе и растяжении, температуры стеклования. Это связано с образованием сшитой структуры сополимеров и увеличением степени сшивки, что также подтверждается снижением относительного удлинения при разрыве. Предел текучести при растяжении и прочность при разрыве не изменяются с увеличением концентрации вводимого ехо-С6D. Неожиданно было обнаружить, что

ударная вязкость по Изоду сшитых сополимеров не изменялась на всей концентрационной линейке ехо-С6D. Это очевидно связано с большей длиной линкера и, следовательно, большей подвижностью сшитых маркромолекул данных сополимеров. Также по этой же причине, в процессе полимеризации ехо-С6D способен вступать в метатезисную полимеризацию с раскрытием цикла не только сшивая полимерные цепи, но и взаимодействуя сам с собой, образовывать линейный полимер с циклическими фрагментами.

### Список литературы

1. Trnka T.M. // *Acc.Chem.Res*, 2001. – Vol. – 34. – P.18–29.
2. Bielawski C.W., Grubbs R.H. // *Prog. Polym. Sci.*, 2007. – Vol.32. – P.1–29.
3. Гуревич П.А., Боженкова Г.С., Земляков Д.И., Аширов Р.В. // *Вестник Казанского технологического университета*, 2015. – Т.18. – №2. – С.227–230.
4. Пат. 2436801 RU.

## СИНТЕЗ И СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ БИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ Pd-Cu-КОМПОЗИТОВ ПОИАНИЛИНА

Я.А. Висурханова, Е.А. Соболева

Научный руководитель – д.х.н., зав. лабораторией Н.М. Иванова

Институт органического синтеза и углехимии

100008, Казахстан, г. Караганда, ул. Алиханова 1, yakhashovda@mail.ru

Стабилизацией кластерных и наноразмерных частиц металлов полимерами получают полимер-металлические материалы, обладающие специфическими свойствами, в том числе и каталитическими, активность которых зависит не только от взаимодействия атомов металлов друг с другом, но и с функциональными группами полимера, который служит и стабилизатором, и носителем каталитических наночастиц [1, 2].

Использование в качестве стабилизирующих полимерных матриц электропроводящих полимеров придаёт полимер-металлическим системам дополнительные свойства, которые важны при получении микро- и наноразмерных электрокатализаторов.

В данной работе биметаллические Pd-Cu-композиты полианилина (ПАни) были получены введением хлоридов металлов в про-

цессе окислительной полимеризации анилина с применением персульфата аммония без и с химическим восстановлением катионов металлов боргидридом натрия. Все композиты синтезированы с общим соотношением анилин/ $2\text{MeCl}_2 = 1:1$ . Внутреннее соотношение солей двух металлов друг к другу равнялось  $1:1$ ,  $1:2$ ,  $1:3$  и  $2:1$  – для композитов без химического восстановления и  $1:1$ ,  $1:2$ ,  $1:3$  – с применением стадии химического восстановления. Определение содержания металлов в синтезированных композитах, выполненное с помощью метода атомно-эмиссионной спектроскопии (Cu) и селективным комплексо-нометрическим титрованием (Pd), показало существенно сниженное количество меди по сравнению с исходно введённым в ПАни-композитах, полученных без химического восстановления. При проведении химического восстановления в композитах задерживается в целом большее количество металлов, чем в композитах без этой стадии, при этом содержание меди несколько выше, чем палладия.

Методом рентгенофазового анализа установлено, что фазовые составы Pd-Cu-композитов ПАни зависят, во-первых, от способа их синтеза, во-вторых, от содержания обоих метал-

Pd – ПАни +  $\text{PdCl}_2(2) + \text{CuCl}_2(1)$  – присутствуют кристаллические фазы аммиачного комплекса  $(\text{NH}_4)_2\text{PdCl}_4$ . Композиты, синтезированные с проведением химического восстановления, имеют в своих составах кристаллические фазы CuO, металлического палладия  $\text{Pd}^0$  и NaCl, что подтверждает осуществление восстановления катионов меди (II) и палладия (II).

Морфологические особенности Pd-Cu-композитов ПАни изучены на растровом сканирующем электронном микроскопе TESCAN MIRA 3 LMU. Показано, что Pd-Cu-композиты ПАни, полученные без химического восстановления, имеют более плотную структуру, чем композиты, синтезированные с применением химического восстановления. Рыхлость последних объясняется тем, что полимерная основа композита – полианилин – имеет структуру хаотично расположенных нановолокон (или нанотрубок) диаметром от 82 – до 370 нм (рисунок 1), на поверхности которых находятся мелкие и более крупные образования округлой формы, являющиеся, по-видимому, кристаллитами металлического палладия и оксида меди (II). Между волокнами находятся полимерные и олигомерные продукты другой структуры, также усеянные кристаллитами неорганической природы.

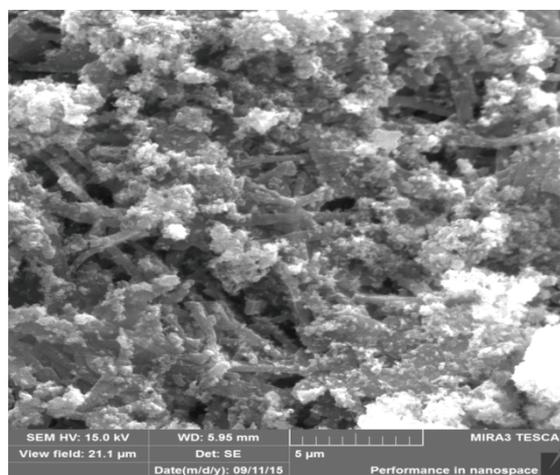
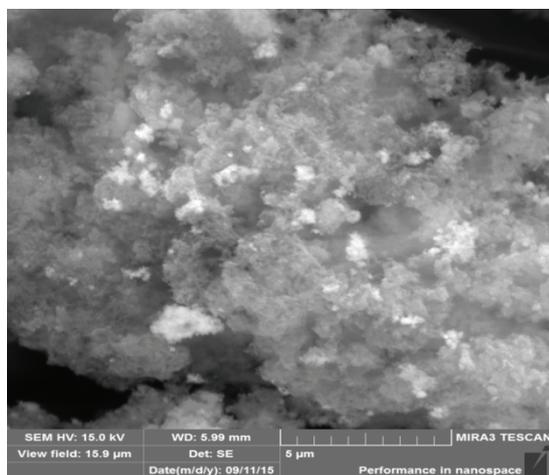


Рис. 1. Микроснимки композита ПАни +  $\text{PdCl}_2(1) + \text{CuCl}_2(1)$  ( $1:1$ ), восстановленного  $3\text{M NaBH}_4$

лов в них. При содержании Pd и Cu от 0,07 г и меньше в 1 г композитов (без химического восстановления) они имеют аморфную структуру. В составе композита с большим содержанием

Полученные Pd-Cu-композиты ПАни предполагается исследовать на проявление ими электрокаталитических свойств в электро-гидрировании органических соединений.

## Список литературы

1. Помогайло А.Д., Розенберг А.С., Уфлянд И.Е. *Наночастицы металлов в полимерах.* – М.: Химия, 2000. – 672с.
2. *Металлополимерные нанокомпозиты (получение, свойства, применение)* / Под ред. Ляхова Н.З. – Новосибирск: СО РАН, 2005. – 259с.

## РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ ДИСПЕРСИЙ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК ДЛЯ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИТОВ

А.Р. Гатауллин

Научный руководитель – к.х.н., профессор С.А. Богданова

Казанский национальный исследовательский технологический университет  
420015, Россия, г. Казань, ул. К.Маркса 68, zulfat.azari@yandex.ru

Модифицирование полимерных композитов углеродными нанотрубками открывает новые возможности по созданию композиционных материалов с улучшенным комплексом физико-механических свойств. Необходимым условием получения полимерного нанокомпозита с оптимальными свойствами является успешное совмещение нанотрубок с полимером, т.е. максимально однородное высокодисперсное распределение наноразмерных частиц в объеме полимерной матрицы [1].

Введение наномодификатора в полимерный материал может быть осуществлено с использованием жидких компонентов, используемых в производстве полимерных композитов. Вместе с тем, из-за высокой поверхностной энергии большинство углеродных наночастиц агрегировано, что препятствует образованию стабильных дисперсий нанотрубок в воде и в органических средах. Одно из направлений научного поиска в этой области – это использование коллоидно-химических закономерностей влияния поверхностно-активных веществ (ПАВ) на процессы диспергирования и стабилизации. Перспективно использование неионных ПАВ, применяемых в процессах получения и переработки полимеров. В связи с этим, целью данной работы было получение устойчивых дисперсий углеродных нанотрубок в различных жидких средах, а также изучение влияния добавок неионных ПАВ на процесс диспергирования, размер агрегатов и стабильность полученных коллоидных систем.

В работе в качестве ПАВ использовались оксиэтилированные производные алкилфенолов и высших жирных спиртов с варьируемой степенью оксиэтилирования, а также высокомолекулярные ПАВ на основе оксидов алкиленов.

Ранее было показано, что исследуемые ПАВ оказывают модифицирующее влияние на свойства полимеров и могут быть использованы в процессах получения и переработки полимерных композитных материалов [2].

Дисперсии углеродных наноструктур были получены методом ультразвуковой обработки. Содержание УНТ в объеме дисперсионных сред, структура полученных систем, размеры частиц и их электрокинетический потенциал оценивались методами абсорбционной спектроскопии, конфокальной микроскопии, динамического и электрофоретического рассеяния света. Изучение процессов адсорбционного взаимодействия ПАВ с углеродными наноструктурами осуществлялось тензиометрическим методом.

Исследование проводилось в различных аспектах – изучалось влияние природы дисперсионной среды, структуры и концентрации ПАВ, концентрации дисперсной фазы, а также анализировалась устойчивость дисперсий при длительном хранении. Установлено, что взаимодействие ПАВ с поверхностью нанотрубок носит адсорбционный характер. Были определены оптимальные соотношения УНТ:ПАВ, при которых наблюдается увеличение содержания углеродных наноматериалов в объеме дисперсии более чем в 2 раза. Показано, что введение ПАВ в оптимальных концентрациях приводит к существенному снижению размера частиц и полидисперсности. Выявлено, что в воде диспергирование УНТ проходит эффективнее, чем в толуоле, ацетоне, этиловом спирте. Установлено, что среднее количество оксиэтиленовых групп в молекулах оксиэтилированных соединений оказывает влияние на диспергирующие и стабилизирующие свойства ПАВ. Наиболее эф-

фективными диспергаторами и стабилизаторами для водных систем являются оксиэтилированные алкилфенолы. В жидких органических средах – ингредиентах полимерных композитных материалов (растворителях, разбавителях, пластификаторах, аппретирующих составах) хорошо зарекомендовали себя сополимеры оксидов алкиленов на основе этилендиамин.

### Список литературы

1. Бадаמיшина Э.Р., Гафурова М.П., Эстрин Я.И. // *Успехи химии*, 2010.– Т.79.– №11.– С.1027–1064.
2. Барабанов В.П., Богданова С.А. // *Вестник Казанского технол. ун-та.*, 2010.– №4.– С.7–25.
3. Богданова С.А., Эбель А.О., Гатауллин А.Р., Закиров И.М., Галяметдинов Ю.Г. // *Российские нанотехнологии*, 2014.– Т.9.– №11–12.– С.5–11.

На основании полученных данных разработаны условия введения наномодификаторов в полимерную матрицу. Отмечено улучшение физико-механических характеристик и термостабильности пенополиуретанов, эпоксидных композиционных материалов, арамидных полимерных бумаг и эластомеров [3].

## МОДИФИЦИРОВАНИЕ ХИМИЧЕСКИХ ВОЛОКОН ОРГАНОСИЛАНАМИ

В.М. Герасимова<sup>1</sup>, Н.Г. Зубова<sup>2</sup>

Научный руководитель – д.т.н., профессор Т.П. Устинова<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Энгельсский технологический институт (филиал)

Саратовского государственного технического университета имени Гагарина Ю.А.  
Россия, г. Энгельс, пл. Свободы 17, xt@techn.sstu.ru

<sup>2</sup>Балаковский инженерно-технологический институт (филиал)

Национального исследовательского ядерного университета «МИФИ»  
413800, Россия, г. Балаково, ул. Красноармейская 13-133

Органосиланы имеют огромные преимущества, практически во всех сегментах рынка, в частности благодаря обеспечению взаимодействия в системе полимер/наполнитель и, как следствие этого, широко применяются для модификации поверхности наполнителей [1].

Модификация поверхности наполнителей силанами способствует повышению их механических свойств.

В связи с этим целью настоящей работы являлось исследование влияния силанольных модификаторов на физико-механические и адгезионные свойства химических волокон.

Объектами исследования являлись: гидратцеллюлозные волокна (ГЦВ), эпоксидная смола (ЭД-20) и модификаторы:

- 3-аминопропилтриэтоксисилан (АГМ-9);
- 3-глицидоксипропилтриметоксисилан (А-187);
- 3-метакрилоксипропилтриметоксисилан (А-174).

Влияние параметров модификации ГЦВ органосиланами анализировали по изменению сорбционных характеристик, представленных

на рис. 1. Волокнистый материал обрабатывали 5%-ными водными растворами модификаторов при продолжительности 30, 60 и 90 секунд.

Из полученных экспериментальных данных следует, что увеличение продолжительности обработки ГЦВ с 30 до 60 с приводит к изменению массы волокнистых материалов от 0,85 до 1,74%. Причём дальнейшее увеличение продол-

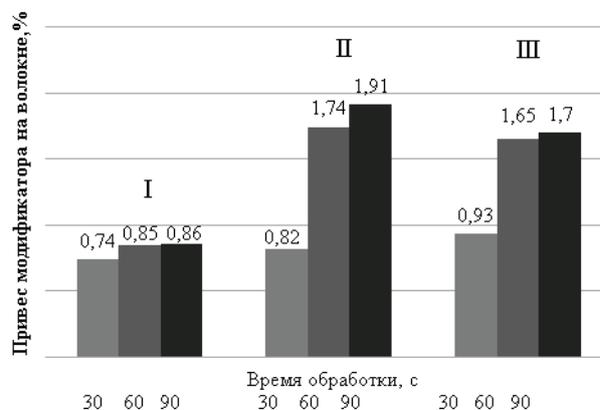


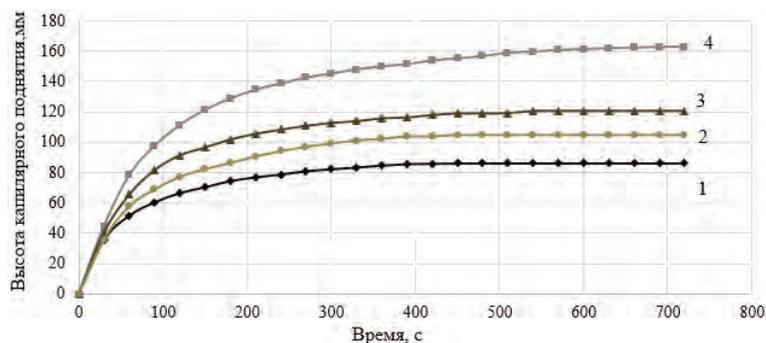
Рис. 1. Изменение массы образцов ГЦВ в процессе модификации органосиланами при концентрации в ванне 5%: I – ГЦВ + АГМ-9; II – ГЦВ + А-187; III – ГЦВ + А-174

жительности модификации до 90 с незначительно влияет на повышение привеса органосиланов на ГЦВ.

Варьирование концентрации водных растворов органосиланов от 2 до 10% также способствует изменению физико-механических свойств ГЦВ. При 2%-ной концентрации модификаторов в растворе, относительная разрывная нагрузка исследуемых волокон возрастает в среднем – на 21%, при 5%-ной концентрации – на 60%, при 10%-ной концентрации – на 72%. Причём наиболее активное влияние на физико-механические свойства волокон оказывают модификаторы А-187 и А-174.

Увеличение физико-механических свойств ГЦВ говорит о перспективности их использования в качестве армирующих наполнителей в эпоксидные смолы.

Для оценки адгезионных свойств исследуемых волокон рассматривались кинетические кривые смачивания модифицированных ГЦВ



**Рис. 2.** Кинетические кривые смачивания раствором эпоксидного олигомера модифицированного ГЦВ при концентрации органосиланов 5% и продолжительности обработки 60 с: 1 – необработанное ГЦВ (86 мм); 2 – ГЦВ + АГМ-9 (105 мм); 3 – ГЦВ + А-187 (120 мм); 4 – ГЦВ + А-174 (160 мм)

раствором эпоксидной смолы (рис. 2).

Наибольшая высота поднятия жидкости характерна для ГЦВ, модифицированных А-187 (кривая 3) и А-174 (кривая 4) по сравнению с исходной нитью (кривая 1).

Таким образом, изучение физико-механических и адгезионных свойств модифицированных органосиланами ГЦВ показало перспективность их использования в качестве наполнителей в термореактивные смолы.

### Список литературы

1. Ксантос М. Функциональные наполнители для пластмасс / под ред. В.Н. Кулезнёва. – СПб.: Научные основы и технологии, 2010. – 462 с.

## ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СОПОЛИМЕРОВ ДЦПД С ТЦПД, ПОЛУЧЕННЫХ РОМР-ПОЛИМЕРИЗАЦИЕЙ

Д.Ю. Герман, В.И. Куцук, М.К. Заманова

Научный руководитель – д.т.н., профессор В.Г. Бондалетов

Национальный исследовательский Томский политехнический университет  
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, [germandmn@sibmail.com](mailto:germandmn@sibmail.com)

Создание приборов и машин нового поколения с высокими технико-экономическими характеристиками, отличающихся высокой надежностью и долговечностью, тесно связано с применением новых конструкционных материалов, в том числе и полимерных. Среди полимеров особое место занимает полидициклопентадиен (ПДЦПД) и композиции на его основе, благодаря его высоким прочностным характеристикам и химической инертности [1]. ПДЦПД – это пространственно сшитый полимер, получаемый метатезисной полимеризацией с раскрытием цикла

(ROMP) из дициклопентадиена (ДЦПД) [2]. Одним из способов улучшения эксплуатационных показателей ПДЦПД является введение в его состав различных эластомеров (стирол-бутадиеновый каучук, бутадиеннитрильный каучук, этилен-пропиленовый каучук и др.). Приготовление композиционного мономера на основе ДЦПД и каучука обычно проводится при высоких температурах в инертной атмосфере, данный процесс сопровождается образованием трициклопентадиена (ТЦПД) и других олигомеров циклопентадиена [3]. Очевидно, что наличие ТЦПД в мо-

Таблица 1. Физико-механические свойства сополимеров

Показатель	ДЦПД	ДЦПД+6% ТЦПД	ДЦПД+12% ТЦПД
Прочность при разрыве $\sigma_{pp}$ , МПа	52,0	62,0	63,1
Модуль упругости при растяжении $E_p$ , МПа	1811	1850	1891
Относительное удлинение при разрыве $\epsilon_{pp}$ , %	7,3	7,7	7,7
Модуль упругости при изгибе $E_{изг}$ , МПа	1327	1280	1279

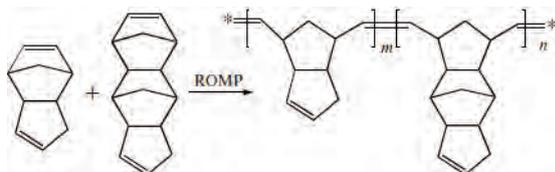


Рис. 1. Схема сополимеризации ROMP дидициклопентадиена с трициклопентадиеном [4]

номере приведет к образованию более сложной нерегулярной сшитой структуре полимера в результате ROMP:

Целью работы явилось исследование влияния концентрации трициклопентадиена в мономере на температуру стеклования и физико-механические свойства сополимера.

Тримеризацию проводили путем нагревания очищенного от кислородсодержащих соединений ДЦПД при 180 °С в инертной атмосфере, мономер содержал антиоксиданты 0,25% Агидол-1 и 0,25% Иргафос-168. Содержание ТЦПД в мономере контролировали методом газовой хроматографии масс-спектрометрии. Содержание антиоксидантов перед полимеризацией

определяли методом высокоэффективной жидкостной хроматографии в условиях, указанных в [5]. Сополимеризацию проводили при соотношении мономера к рутениевому катализатору 15000 : 1. Для всех полученных сополимеров определяли относительное удлинение при разрыве, модуль упругости при растяжении и изгибе, а также измерение ударной вязкости. Температуру стеклования определяли на сканирующем калориметре. Результаты исследований для некоторых сополимеров представлены в таблице 1.

При испытаниях на упругость при растяжении установлено, что увеличение концентрации трициклопентадиена в мономере приводит к возрастанию модуля упругости при растяжении и относительного удлинения при растяжении, при неизменном значении модуля упругости на изгиб. Это улучшение механических свойств вероятно обусловлено увеличением подвижности макромолекул сополимера в результате встраивания тримера в полимерную цепь полидидициклопентадиена.

### Список литературы

1. В.В. Лебедев. // Восточно-европейский журнал передовых технологий, 2012.– Вып.59.– С.21–23.
2. J.C. Mol или Davidson T., Wagener K. // Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 1998.– Vol.133(12).– P.67–74.
3. Seung Tack Yu, Sung Jae Na, Tae Sun Lim, Bun Yeoul Lee // Macromolecules, 2010.– Vol.43(2).– P.725–730.
4. Wenwen Shana, Yang Meib // Polymer Science, Ser. B., 2013.– Vol.55.– P.344–348.
5. Заманова М.К., Крутась Д.С., Кудук В.И., и др. // Сорбционные и хроматографические процессы, 2015.– Т.15.– Вып.5.– С.699–707.

## РАДИАЦИОННО-ПРИВИВОЧНАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ «ФТОРОПЛАСТ-2М» ДЛЯ ФОРМИРОВАНИЯ ПРОВОДИМОСТИ

А.А. Дюсембекова, А. Каримов

Научный руководитель – с.н.с В.В. Сохорева

*Национальный исследовательский Томский политехнический университет  
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, aad38@tpu.ru*

В настоящее время в низкотемпературных топливных элементах, как правило, используются полимерные перфторированные мембраны Nafion (производитель E.I. DuPont de Nemours and Co., Ink) или их аналоги. Эти мембраны высокотехнологичны, однако собственная протонная проводимость таких мембран крайне низкая, так как эффективный протонный транспорт в них определяется наличием адсорбированной из атмосферы влаги. Поэтому в последнее время основные усилия в данной области направлены на разработку других, более дешевых органических полимерных мембран, обладающих высокой протонной проводимостью и способностью работать при комнатной температуре без дополнительного увлажнения [1].

Целью настоящей работы было исследование формирования проводимости и свойств в фторсодержащем полимере фторопласт-2М при радиационно-химическом воздействии.

В эксперименте использовали полимерную пленку фторопласт-2М производства фирмы «Пластполимер» (Санкт-Петербург) с номинальной толщиной 20 мкм. Для получения мембраны пленку фторопласт-2М облучали ускоренными на циклотроне Р-7М ФТИ ТПУ ионами гелия (с энергией  $\sim 1$  МэВ/нуклон). Плотность тока пучка составляло 0,2 мкА/см<sup>2</sup>. Поглощенная доза (D) рассчитывалась по суммарному току с ламелей пробника циклотрона.

Радиационно-прививочная полимеризация позволяет получать новые полимерные материалы путем модифицирования [2]. Под действием ионизирующего излучения прививочная полимеризация осуществлялась за счет активных центров (радикалов), возникающих в полимерной подложке. Радиационно-прививочную полимеризацию осуществляли по методу пост-эффекта (метод предоблучения) из жидкой фазы мономера. В качестве мономера использовали смесь раствора стирола и толуола в соотношении 2:1. Степень прививки стирола определяли гравиметрическим методом. Непривитый мономер был удален с поверхности образцов, путем про-

мывки в толуоле. Далее образцы высушивались в термостате при  $t=400$  °С три часа и взвешивались. С ростом толщины пленок увеличивается степень прививки, что возможно обусловлено диффузией мономера вглубь полимерного материала [3, 4]. Это благодаря большой гибкости цепей молекулы мономера, который легко диффундирует внутрь материала и степень прививки повышается.

Краевой угол смачивания водой ( $\theta$ ) определялся гониометрическим методом [5], заключающегося в проектировании нанесенной на исследуемую поверхность капли воды на экран и измерении ее радиуса и высоты по проекции капли. Для измерений использовали свежеперегнанную дистиллированную воду.

Для качественного подтверждения зависимости возникновения свободных радикалов от поглощенной дозы были проведены исследования методом УФ-спектроскопии на спектрофотометре СПЕКС ССП серии 705. Спектры-УФ на пропускание и поглощение были получены в интервале длин волн от 210 до 300 нм.

Для определения рельефа поверхности исходной и модифицированной пленки использовался атомно-силовой микроскоп NTEGRA Spectra (HT-MDT). Работу с АСМ проводилось при полуконтактном режиме. Полученные трехмерные изображения поверхности исходной и модифицированных образцов сильно отличаются.

Закрепленный таким образом мономер стирола в полимере являющийся допантом, при последующем сульфировании придаст полимерной матрице протонопроводящие свойства. Следует также отметить, что при облучении ионами, мы можем создать регулируемый по глубине и толщине слой со свободными радикалами, изменяя энергию ионов гелия.

Исследования проводились при финансовой поддержке в рамках реализации государственного задания Минобрнауки России на 2014-2016 годы по теме № 1750.

## Список литературы

1. Добровольский Ю.А., Джаннаш П., Лафит Б., Беломоина Н.М., Русанов А.Л., Лихачев Д.Ю. // *Электрохимия*, 2007.– Т.43.– С.15.
2. Кабанов В.Я., Кудрявцев В.Н. Модифицирование полимеров путем радиационной прививочной полимеризации (современное состояние, тенденция развития). // *Химия высоких энергий*, 2003.– Т.37.– №1.– С.3–7.
3. Ishigaki I., Sugo T., Senoo K. Ion exchange membranes and separation processes with chemical reactions // *Radiat. Phys. Chem.*, 1981.– Vol.18.– P.899.
4. Шункевич А.А., Попова О.П., Солдате В.С. // *Журнал прикладной химии*, 1986.– Т.59.– С.2708.
5. Мулдер М. Введение в мембранную технологию.– М.: Мир, 1999.

## ОСАЖДЕНИЕ НАНОРАЗМЕРНЫХ ПЛЕНОК ПОЛИМЕРА МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОННО-ЛУЧЕВОГО ДИСПЕРГИРОВАНИЯ ПОЛИТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА В ВАКУУМЕ НА ПОВЕРХНОСТЬ ТРЕКОВОЙ МЕМБРАНЫ

А.А. Дюсембекова, Л.И. Кравец, М.Ю. Яблоков, А.Б. Гильман, О.Л. Орелович  
Научный руководитель – с.н.с. В.В. Сохорева

*Национальный исследовательский Томский политехнический университет  
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, aad38@tpu.ru*

Одним из перспективных направлений создания полимерных мембран с асимметрией проводимости – нанофлюидных диодов является формирование композитных двухслойных мембран путем осаждения на поверхности трековых мембран слоя полимера, образующегося в процессе полимеризации в плазме [1]. Особенность таких мембран – наличие двух слоев с различными по химической структуре и свойствам функциональными группами. При контакте подобных слоев появляется уникальное свойство – асимметрия проводимости. Полученные композитные мембраны подобны полупроводниковому диоду, поскольку существует формальная аналогия между проводимостью данных мембран в водном растворе электролитов и электронов и дырок в полупроводнике.

В данной работе с целью получения композитных мембран на одну из сторон пористой подложки, в качестве которой использована полипропиленовая трековая мембрана (ПП ТМ), методом электронно-лучевого диспергирования политетрафторэтилена (ПТФЭ) в вакууме наносили тонкие слои полимера.

В эксперименте использовали ПП ТМ с эффективным диаметром пор 300 нм, изготовленную в Объединенном институте ядерных исследований (Дубна) на основе ПП-пленки Torayfan T2372 производства фирмы “Тогау” (Япония) с номинальной толщиной 10,0 мкм. Для получе-

ния мембраны ПП-пленку облучали ускоренными на циклотроне ионами ксенона (с энергией ~1 МэВ/нуклон). Флюенс ионов составлял 10<sup>8</sup> см<sup>-2</sup>. Химическое травление облученной пленки для получения сквозных пор проводили при температуре 80 °С в водном растворе хромового ангидрида с концентрацией 1000 г/л, методика травления подробно описана в [2]. Пленку ПТФЭ на поверхность ПП ТМ наносили осаждением из активной газовой фазы методом электронно-лучевого диспергирования полимера в вакууме на установке ВУП-5 по методике [3]. Проведенные исследования показали, что осаждение слоя полимера, образованного методом электронно-лучевого диспергирования ПТФЭ в вакууме на поверхности ПП ТМ приводит к созданию композитных мембран, обладающих в растворах электролитов асимметрией проводимости – выпрямляющим эффектом. Причиной появления асимметрии проводимости у модифицированных ПП ТМ является существенное уменьшение диаметра пор в слое полимера, приводящем к изменению геометрии пор. Возникающий эффект асимметрии проводимости обусловлен также наличием межфазной границы раздела между исходной мембраной и слоем осажденного полимера. Исследование двухслойных композитных мембран методом импедансной спектроскопии показало, что для них наблюдается повышение сопротивления

переноса ионов в порах. Это обусловлено существенным уменьшением диаметра пор в слое полимера, осажденного на поверхности исходной

ПП ТМ, а также увеличением общей толщины мембраны.

### Список литературы

1. Kravets L.I., Dmitriev S.N., Satulu V., Mitu B., Dinescu G. *Fabrication and electrochemical properties of polymer bilayered membranes.* // *Surface Coating Technology*, 2011.– Vol.205.– Suppl.2.– P.S455–S461.
2. Кравец Л.И., Дмитриев С.Н., Апель П.Ю. *Получение и свойства полипропиленовых трековых мембран.* // *Химия высоких энергий*, 1997.– Т.31.– №2.– С.108–113.
3. Егоров А.И., Казаченко В.П., Рогачев А.В., Яблоков М.Ю. *Динамика начальных стадий формирования покрытий из политетрафторэтилена и их свойства.* // *Журн. физич. хим*, 2002.– Т.76.– №11.– С. 2085–2089.

## ПОЛУЧЕНИЕ ПОЛИЛАКТИДА

А.Л. Зиновьев, А.А. Шкарин

Научный руководитель – к.х.н., доцент В.Т. Новиков

*Национальный исследовательский Томский политехнический университет  
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, AlexZin1243@gmail.com*

Полилактид – это современный полимерный материал, который нашел свое применение в быту (например, в качестве упаковочного материала) и в медицине (в качестве материала для имплантатов, матриц и др.). Главным преимуществом данного материала на фоне других является то, что он биоразлагаем, т.е. в естественных условиях, без применения дополнительных манипуляций, он разлагается на воду, гумус и углекислый газ. А использования его в медицине позволяет создавать имплантаты и другие медицинские изделия, которые не отторгаются организмом человека в силу того, что мономером для этого полимера служит молочная кислота, которая всегда находится в тканях организма [1].

Получить этот полимер можно следующими путями:

- 1) Поликонденсацией молочной кислоты;
- 2) Получением лактида (циклического димера молочной кислоты), а затем из него полимера путем полимеризации;

Для получения высокомолекулярного полимера с молекулярной массой более 100000 а.е.м. в качестве сырья обычно используется лактид [2].

При поликонденсации молочной кислоты (85% раствор L-молочной кислоты фирмы Sigma-Aldrich 85%, США), в присутствии катализатора (ZnO), получали олигомер (M=1000–5000) [3]. Затем олигомер подвергали термической деполимеризации, в результате которой образовывался лактид-сырец, который очищали методом перекристаллизации [4]. Далее лактид полимеризовали в присутствии катализатора (OctSn). Для регулирования молекулярной массы использовали лауриловый спирт.

Процесс полимеризации проводился на роторном испарителе фирмы Heidolph в инертной атмосфере азота. Катализатор и регулятор молекулярной массы брались в значении 0,5% от массы лактида.

Для определения молекулярной массы полученных полимеров использовался вискозиметр.

**Таблица 1.** Данные реакции полимеризации лактида

№	Масса лактида, г	Масса октоата олова, г	Масса лаурилового спирта, г	Температура плавления лактида, °С	Средняя молекулярная масса, а.е.м.
1	20,623	0,105	0,138	97,7	169523
2	12,312	0,067	0,058	97,5	157624
3	4,617	0,043	–	93,9	76589
4	15,81	0,149	0,139	95,3	63361
5	10,97	0,075	0,062	92,6	54326

трический метод (уравнение Марка–Хаувинка).

Получены данные по полимеризации лактида с различной степенью чистоты приведенные в табл. 1.

### Список литературы

1. Bastioli C. *Handbook of biodegradable polymers*. C. Bastioli.– Shawbury: Rapra Technology, 2005.– 566с.
2. Lee Tin Sin, Rahmat Abdul R., Rahman W.A.W.A. *Polylactic acid, PLA biopolymer technology and applications*. Lee Tin Sin, Abdul R.Rahmat, W.A.W.A. Rahman.– *Pastics design library*, 2012.– 350с.
3. Глотова В.Н. Концентрирование растворов молочной кислоты для получения лактида [текст] / В.Н. Глотова, В.Т. Новиков, А.В. Яркова, Т.Н. Иженбина, О.С. Городеева // *Фундаментальные исследования*, 2013.– №8.– С.580–584.
4. Бабкина О.В. Способ получения лактида медицинской чистоты [текст] / О.В. Бабкина, В.Т. Новиков, А.С. Князев, К.В. Алексенко // *Вестник Томского государственного университета*, 2013.– №367.– С.195–199.

## ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ДИЦИКЛОПЕНТАДИЕНА В СИНТЕЗЕ НОВЫХ МОНОМЕРОВ

Т.А. Климова, Н.А. Смирнова, А.М. Ипокова, О.Е. Попова  
Научные руководители – к.х.н., доцент Л.С. Сорока; к.х.н., доцент А.А. Ляпков  
*Национальный исследовательский Томский политехнический университет*  
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, klimovatanyusha@mail.ru

Проблема утилизации побочных продуктов производств органических веществ, в частности образующихся при пиролизе различного углеводородного сырья, является важной задачей при организации современного производства.

Основными побочными продуктами, получающимся при пиролизе бензина, являются жидкие продукты пиролиза, содержащие в своем составе ценные продукты. Дициклопентадиен – один из важнейших компонентов жидких продуктов пиролиза, содержание которого в различных фракциях может достигать 40–50% [1].

В настоящее время одним из привлекательных направлений использования дициклопентадиена является получение на его основе новых полимеров по каталитической реакции метатезиса [1]. Полидициклопентадиен отличается высокой прочностью, устойчивостью при низких и высоких температурах, стойкостью к воздействию химически агрессивных сред.

В тоже время полимеры на основе дициклопентадиена обладают недостатками связанными с окислением полимера и с недостаточной термостойкостью при повышенных температурах. Поэтому, для устранения указанных недостатков

Из данных таблицы видно, что молекулярная масса получаемого полимера напрямую зависит от чистоты лактида, которая контролировалась по температуре плавления.

необходимо разрабатывать новые мономеры на основе дициклопентадиена, позволяющие свети к минимуму указанные проблемы.

Настоящая работа посвящена получению новых мономеров на основе доступного дешевого сырья: малеинового ангидрида, карбамида и дициклопентадиена. Реакция получения новых мономеров может протекать по двум направлениям (схема). Известно, что при взаимодействии дициклопентадиена с малеиновым ангидридом образуется эндиковый ангидрид (1) который может вступать в дальнейшее взаимодействие с карбамидом [2]. Состав продуктов реакции зависит от мольного соотношения реагентов. Так, при двукратном мольном избытке эндикового ангидрида образуется продукт с содержанием двух норборненовых циклов [3]. При равном мольном соотношении эндикового ангидрида с различными аминами образуется монопродукты (2) [2].

Известно образование тех же продуктов по другому направлению. На первой стадии получают продукты взаимодействия малеинового ангидрида с карбамидом (3), которые на второй стадии взаимодействуют с циклопентадиеном [4].

В данной работе получен амид малеино-

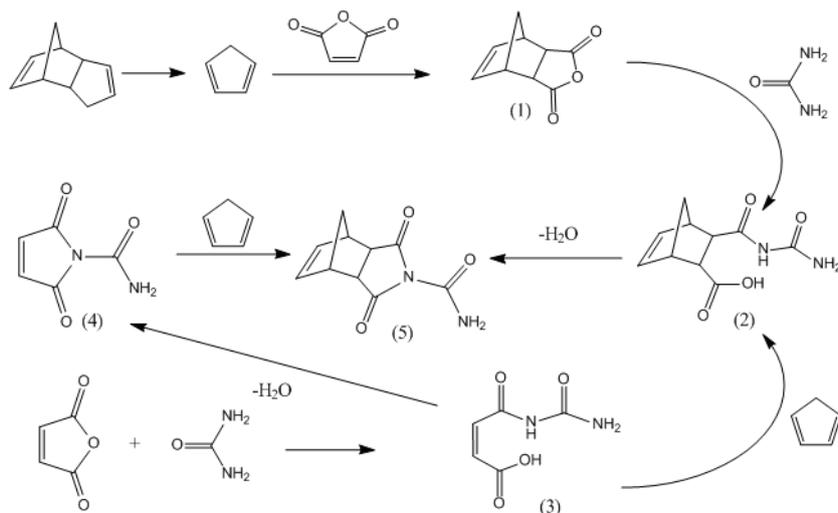


Схема 1. Возможные пути получения мономеров

вой кислоты (3), который далее был подвергнут циклизация путем отщепления воды с образованием имида малеиновой кислоты (4). Реакцию имида малеиновой кислоты с циклопентадиеном проводили в 1,4-диоксане при температуре

50–60 °С в течении 4–6 часов. Полученный продукт (5) выделен путем отгонки растворителя и перекристаллизации из ацетона. Структура продукта подтверждена ИК,  $^1\text{H}$  ЯМР-спектроскопией и элементным анализом.

### Список литературы

1. Ляпков А.А., Бондалетов В.Г., Мельник Е.И., Огородников В.Д. // Известия ТПУБ 2013.– Т.322.– №3.– С.105–112.
2. Spring A.M. et al. // Polymer, 2015.– Vol.56.– P.189–198.
3. Патент № 2028291, РФ, МПК С 07 D 209/76.
4. Boehme W.R. et al. // Journal of Medicinal and Pharmaceutical Chemistry, 1962.– Vol.5.– P.769–775.

## МОДИФИЦИРОВАННЫЕ АЛКИДНЫЕ ЛАКОКРАСОЧНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

М.В. Корней

Научный руководитель – к.т.н., доцент А.Л. Шутова

Белорусский государственный технологический университет  
220050, Беларусь, г. Минск, ул. Свердлова 13а, a.l.shutova@mail.ru

**Введение.** В работе изучено влияние углеродных наноматериалов, полученных путем каталитического синтеза в псевдооживленном слое (УНМ1), и активированных и неактивированных углеродных наноматериалов, полученных в плазме высоковольтного разряда (УНМ2 акт., УНМ2 неакт.), на защитные свойства покрытий на основе алкидной грунтовки при использовании ее в виде модифицированной одно- и двухупаковочной композиции.

**Методика эксперимента.** Влияние способа введения УНМ изучали на алкидной грунтовке естественной сушки, изготовленной на основе алкидно-стирольной смолы «Хим-Алкид 40/60»,

красного железоксидного пигмента, фосфата хрома, тетраоксидомата цинка, наполнителей микробарита и микроталька, растворителя о-ксилола, комплекса сиккативов и специальных добавок. При модификации количество УНМ различной природы (0,01%) рассчитывали от массы грунтовки с учетом сухого остатка.

Для оценки влияния способа введения УНМ на свойства грунтовочных покрытий их вводили следующим образом: суспензия УНМ в растворителе ацетоне предварительно диспергируется в ультразвуковой ванне и вводится в пигментную пасту непосредственно на стадии диспергирования при производстве грунтовки (способ 1

**Таблица 1.** Защитные свойства покрытий алкидной грунтовки, модифицированной суспензией УНМ (0,01%) по способу 1 и 2

Наименование показателя		УНМ1	УНМ2 акт.	УНМ2 неакт.	УНМ1	УНМ2 акт.	УНМ2 неакт.
		способ 1			способ 2		
Стойкость к статическому воздействию при (20±2)°С, сут., не менее							
– воды	3	5	37	37	12	7	12
– 0,5% раствора NaCl	1	2	4	4	2	6	3
– 3% раствора NaCl	1	4	4	4	2	4	5

– одноупаковочная композиция) или вводится в готовый лакокрасочный состав непосредственно перед его нанесением (способ 2 – двухупаковочная композиция).

Модифицированные лакокрасочные композиции наносили пневмораспылением на стандартные подложки: пластины из стали марок 08 кп или 08 пс (ГОСТ 16523) размером 70×150 мм и толщиной 0,8–1,0 мм. Формирование покрытий осуществляли в естественных условиях при температуре (20±2)°С. Через 10 суток после нанесения определяли стойкость к статическому воздействию агрессивных сред при температуре (20±2)°С по ГОСТ 9.403.

**Результаты и их обсуждение.** В таблице представлены результаты исследований защитных свойств покрытий на основе алкидной грунтовки, модифицированной суспензией УНМ различной природы по способу 1 и 2.

Модифицирование антикоррозионного состава по способу 1 привело к значительному увеличению стойкости к статическому воздействию во всех растворах, что может быть связано с высокой адсорбционной способностью углеродных наноматериалов. При введении УНМ на стадии диспергирования пигментной пасты на поверхности УНМ параллельно как и на поверхности пигментов и наполнителей адсорбируются молекулы растворителя и макромолекулы алкидно-стирольного олигомера. Наличие частиц с высокой удельной поверхностью сказывается на конформации и ориентации

макромолекул в лакокрасочном материале, что влияет на доступность функциональных групп и степень сшивки пленкообразователя.

Одноупаковочный состав алкидной грунтовки, модифицированный УНМ2 как активированными, так и неактивированными, по сравнению с немодифицированными составами характеризуется значительно более высокими показателями защитных свойств: солестойкость выше в 4 раза, а водостойкость – более чем в 10 раз.

Модификация двухупаковочного антикоррозионного состава (способ 2) также привело к увеличению стойкости к статическому воздействию во всех растворах, но в меньшей мере, чем в одноупаковочном. Это может быть связано с дополнительным и более полным диспергированием УНМ на лабораторном диссольтвере в первом случае. Возможно при введении суспензии УНМ в ацетоне на стадии диспергирования исключается вероятность оседания УНМ, т.к. на его поверхности адсорбировались макромолекулы пленкообразователя, и наноматериалы проявляют модифицирующие свойства в полной мере.

Исследования показали, что модификация лакокрасочных материалов при правильном выборе способа введения и состава суспензий УНМ приводит к значительному улучшению свойств грунтовочных покрытий, что значительно увеличивает срок их эксплуатации, и, безусловно, имеет высокую практическую значимость для Министерства промышленности Республики Беларусь.

## ХИМИЧЕСКАЯ МОДИФИКАЦИЯ АТАКТИЧЕСКОГО ПОЛИПРОПИЛЕНА

Р.А. Котомкин, Е.Л. Гвоздков

Научный руководитель – к.х.н., доцент О.В. Ротарь

*Национальный исследовательский Томский политехнический университет  
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, rotarov@tpu.ru*

Атактический полипропилен (АПП) является побочным продуктом при производстве товарного полипропилена. Метильные группы располагаются в цепи полипропилена регулярно или случайным образом. Получаемый в промышленности изотактический полипропилен (ИПП) имеет степень кристалличности до 75%. Однако, наряду с этим при синтезе получается до (3–5%) АПП. По своим свойствам он резко отличается от изотактического ПП как внешним видом, так и физико-механическими характеристиками.

Одним из направлений синтеза полимеров с заданными свойствами является метод привитой полимеризации. В данной работе объектом исследования является отход производства - атактический полипропилен, физические характеристики которого отличаются от ИПП: плотность 850 кг/м<sup>3</sup>, температура размягчения 70–90 Т °С, характеристическая вязкость 0,46 дл/г [1]. Химическая структура макромолекулы АПП, содержащая до 15% двойных связей, позволяет осуществлять как химическую, так и термомеханическую модификацию полимера [1]. Следовательно, повысить физико-химические свойства атактического полипропилена, тем самым, превратив данный полимер из отходов в один из видов сырья, можно путем привитой полимеризации. Привитую полимеризацию мономеров непредельного типа можно осуществить за счет реакций передачи цепи, использования неустойчивых перекисных групп в предварительно окисленном полипропилене. Привитая сополимеризация по радикальному механизму проводится за счет образования макрорадикалов атактического полипропилена, к которым при последующей полимеризации присоединяются боковые цепи другого полимера.

Привитой сополимер по своим свойствам отличается от свойств исходного АПП: повышается стойкость к деструкции, уменьшается влагопоглощение, плохая окрашиваемость, малая ударная прочность.

Для расширения ассортимента полимерных материалов и утилизации АПП проведена прививка на АПП стирола, акриловой кислоты,

акрилонитрила. Привитые сополимеры обычно должны сочетать свойства составляющих компонентов.

Для создания реакционных центров системы были использованы инициаторы радикального типа: динитрил азоизомасляной кислоты (ДАК) и перекись бензоила (ПБ). Прививку проводили в растворе гептана при температуре 80 °С.

Состав привитого сополимера определяли методом инфракрасной спектроскопии [2].

В зависимости от способа получения идентификация привитых сополимеров затруднена от присутствия различных количеств гомополимеров, которые образуются наряду с привитым сополимером. Методом фракционирования [3] отделение полистирола проводилось ксилолом при различных температурах. Выбор подходящих растворителей зависит от растворимости сополимеров и гомополимеров. Подбирая растворители, нами учитывалась природа основной и боковой цепи. Например, основная и привитая цепь имеют (или не имеют) общего растворителя, или вещества хорошо растворяются в селективных растворителях.

Прививка мономеров зависит от концентрации инициатора, температуры, соотношения мономера и АПП.

Установлено, что применение ДАК не эффективно, даже при концентрации его 5–7%. Методом фракционирования получили смесь гомополимеров: АПП с температурой размягчения 70–90 °С и характеристической вязкостью 0,46 дл/г. и ПС – с температурой размягчения 100–120 °С.

При сравнении активности стирола и акриловой кислоты установили, что акриловая кислота в сополимеризации более активна. Выход сополимера достигает 34–41%.

Основными полосами поглощения в АПП являются – 1280, плечо 1366, 1154, 995, 974, 898, 810 см<sup>-1</sup>. В образце привитого сополимера появились полосы поглощения 700–780 см<sup>-1</sup>, характерные для ароматического кольца стирола [2]. Количество АК определяли титриметрически по содержанию карбоксильных групп.

## Список литературы

1. Сирота А.Г. Модификация структуры и свойств полиолефинов. – Л.: Химия, 1984. – С.66–78.
2. Сулягин В.М., Ляпков А.А. Физико-химические методы исследования полимеров. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2010. – 140с.
3. W. Holtrup, Zur Fraktionierung von Polymeren durch Direktextraktion, Zentralbereich Forschung und Entwicklung der Chemische Werke Hills AG, 4370 Marl, BRD.

## ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ ПРОЦЕССА НА СКОРОСТЬ ОБРАЗОВАНИЯ (5-НОРБОРНЕНИЛ)-ТРИЭТОКСИСИЛАНА

Н.О. Кухленкова

Научные руководители – д.т.н., профессор В.Г. Бондалетов

Национальный исследовательский Томский политехнический университет  
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, nataly.kyh.lenkova@mail.ru

Неослабевающий интерес исследования химии ненасыщенных циклических соединений обуславливается высокой реакционной способностью такого рода структур.

Открытие новых реакций, разработка новых методик, развитие сырьевой базы, все это и многое другое, является движущей силой научного интереса к химии норборненов в настоящее время. Необходимо отметить, что введение активных Si–O связей создает дополнительный реакционный центр в молекуле норборнена и его производных и тем самым позволяет расширить возможность получения структур с уникальными химико-физическими свойствами [1].

Целью данной работы являлось исследование влияние температуры на процесс взаимодействия винилтриэтоксисилана (ВТЭС) и дициклопентадиена (ДЦПД).

Синтез кремнийорганического производного норборнена проходил при температурах от 120 °С до 210 °С. Соотношение исходных компонентов ДЦПД и ВТЭС составляло 1:2 (моль). Анализ полученных продуктов осуществляли хромато-масс-спектрометрически (ГХМС) с ионизацией электронным ударом при помощи газового хроматографа с масс-селективным детектором, капиллярной колонкой HP-INNOWAX (полярная полиэти-

ленгликолевая фаза).

Взаимодействие ДЦПД с ВТЭС протекает через стадию мономеризации дициклопентади-

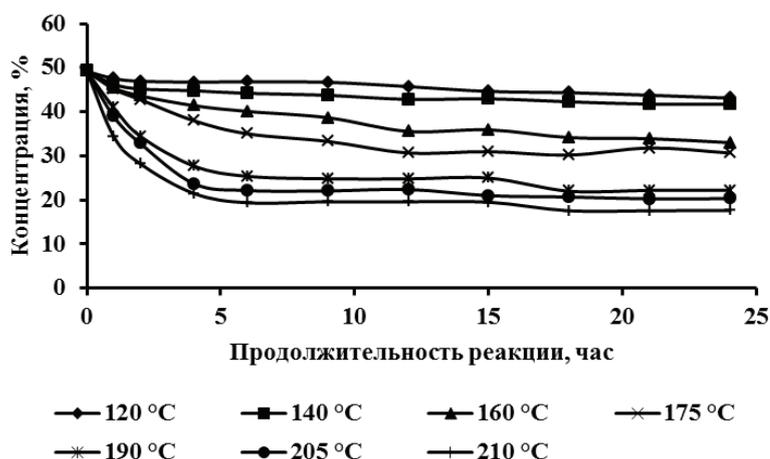


Рис. 1. Зависимость изменения концентрации ВТЭС в реакционных смесях от продолжительности реакции при различных температурах

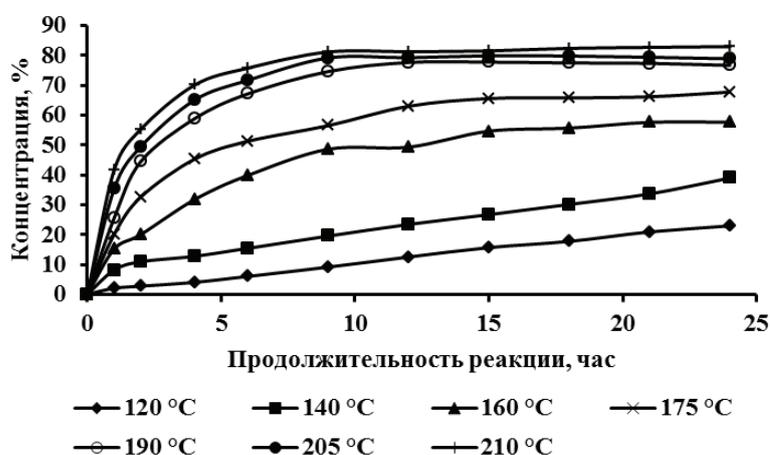


Рис. 2. Зависимость изменения концентрации суммы продуктов в реакционной смеси от продолжительности реакции

ена с образованием ЦПД, который, в свою очередь, вступает в реакцию циклоприсоединения с ВТЭС (по Дильсу-Альдеру). Продуктами этой реакции являются моно- и бициклические производные. Целевым продуктом реакции является бицикло[2.2.1]гепт-5-ен-2-ил(триэтокси)силан, который в реакционной смеси представлен

в виде экзо- и эндо-изомеров [2].

Из рисунка 1 видно, что оптимальной температурой для протекания данной реакции, является 205–210 °С, что подтверждает рисунок 2, на котором видно, что суммарный выход эндо- и экзо- изомеров продукта составляет 83%.

### Список литературы

1. Грингольц М.Л. *Химия ненасыщенных карбоксианов и углеводов ряда норборнена и циклобутана: Автореферат. дис... док. тех. наук.* – Москва, 2011. – 47с.
2. Bondaletov V.G.. *Research of the formation of regularities siloxane norbornene derivatives by thermal Diels – Alder reaction // Procedia Chemistry, 2015. – №15. – P.259–264.*

## ИЗНАШИВАНИЕ ПОЛИДИЦИКЛОПЕНТАДИЕНА В УСЛОВИЯХ СУХОГО ТРЕНИЯ

В.И. Куцук, Д.Ю. Герман, М.К. Заманова  
Научный руководитель – д.т.н., профессор В.Г. Бондалетов

*Национальный исследовательский Томский политехнический университет  
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, viorika\_1992@bk.ru*

Полимерные и полимерные композиционные материалы (ПКМ) играют прогрессивную роль в развитии приборо- и машиностроения, которая заключается не только в возможности замены различных металлов и сплавов, но и в повышении надежности и долговечности деталей машин и особенно деталей узлов трения. Узлы трения и другие элементы конструкций машин, изготовленные с использованием полимерных материалов, имеют меньшую массу, работают практически бесшумно, обладают демпфирующей способностью, в ряде случаев не требуют смазки [1]. Одним из таких полимеров является полидициклопентадиен (ПДЦПД) – новый тип материала, который может заменять металл, стеклопластик и ряд полимеров в силу своих уникальных прочностных свойств [2].

Целью данной работы явилось изучение изнашивания ПДЦПД в паре трения «полимер – металл» в условиях сухого трения при варьировании длины пробега от 700 до 3500 м.

Полимер для исследований получали полимеризацией метатезиса дициклопентадиена в присутствии рутениевого катализатора. Трибологические испытания проводили на высокотемпературном трибометре при нагрузке на сопряжение «стержень-по-диску» 10 Н, скорости трения 15 см/с. Диаметр «стержня» 5 мм. Параметры поверхности металлического диска исследовали с применением бесконтактного 3D-профилометра MICRO MEASURE 3D station. Результаты трибологических испытаний и параметры поверхности металлического диска приведены в Таблице.

График изменения коэффициента трения во время испытания представлен на рис. 1.

В режиме установившегося трения коэффициент трения  $f$  не остается строго постоянным. Как показала непрерывная запись показателя  $f$ , его значение колеблется и изменяется относительно некоторого среднего значения. При этом скорость увеличения и уменьшения

**Таблица 1.** Интенсивность изнашивания и шероховатость металлического диска в зависимости от длины пробега трения

Длина пробега, м	Потеря массы, мг	Коэффициент трения, $f$	Sa диска до / после, мкм	Sz диска до и после, мкм
1400	1,5	0,731	0,12/2,55	0,71/13,1
2100	1,9	0,736	0,10/2,43	0,69/11,2
2800	2,4	0,719	0,13/2,94	0,75/13,5
3500	2,9	0,745	0,12/2,57	0,67/11,9

коэффициента трения может значительно изменяться. Установленные изменения во времени показателя  $f$  и интенсивности изнашивания, очевидно, отражают чередующиеся изменения интенсивности протекающих одновременно процессов разрушения и формирования трибоструктур при трении полимерного материала.

Установлено, что независимо от длины пробега значение коэффициента трения остается постоянным и равным  $0,733 \pm 0,011$ , при этом потеря массы растет пропорционально пройденному пути. Согласно измерениям профиля поверхности в результате трения средняя

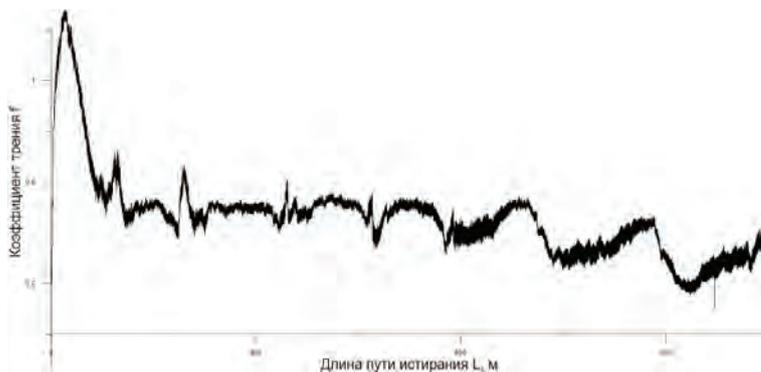


Рис. 1. Изменение коэффициента трения во время испытания при нагрузке 10 Н, скорости трения 15 см/с и длине пробега 1400 м

шероховатость металлического диска Sa возрастает, что свидетельствует об истирании не только полимера, но и износу поверхности металла.

### Список литературы

1. Машко Ю.К., Овчар З.Н., Байбарацкая М.Ю., Мамаев О.А. Полимерные композиционные материалы в триботехнике. — М.: ООО «Недра-Бизнесцентр», 2004. — 262с.
2. Rule J.D., Moore J.S. // *Macromolecules*, 2002. — Vol.35. — P.7878–7882.

## ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ПОЛИАМИДА-6, МОДИФИЦИРОВАННОГО УГЛЕРОДСОДЕРЖАЩИМИ И БАЗАЛЬТОВЫМИ НАПОЛНИТЕЛЯМИ

Д.В. Леонов, Р.М. Розов

Научный руководитель — д.т.н., профессор Т.П. Устинова

Энгельсский технологический институт (филиал)

Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю.А.

Россия, г. Энгельс, пл. Свободы 17, dmitrijleonov2011@yandex.ru

Исследования в области модификации полимеров функциональными добавками широко используются для создания материалов на основе полимеров с необходимым комплексом потребительских характеристик. Так, для придания полимерным композиционным материалам и изделиям из них повышенных теплофизических характеристик используются различные модифицирующие добавки, например, графит или оксиды металлов. В свою очередь для увеличения прочностных свойств получаемых материалов используют базальтовые наполнители.

В связи с этим целью работы являлось изучение возможности модификации полиамидной матрицы (полиамид-6) введением окисленного графита (ОГ) промышленных марок и базальтовых наполнителей на стадии синтеза полимера методом катионной полимеризации. Исследуемые марки окисленного графита способны к

терморасширению в пределах температур синтеза полиамидной матрицы, при этом объемное увеличение содержания вводимого модификатора создает условия для увеличения теплофизических и электропроводных показателей, при сохранении необходимого уровня его физико-механических характеристик [1].

Для комплексной оценки свойств модифицированного полиамида-6 в работе использованы стандартные методики оценки его физико-механических и физико-химических характеристик.

Из полученных экспериментальных данных (табл. 1) следует, что использование промышленных марок окисленного графита снижает содержание низкомолекулярных соединений и показатель водопоглощения, что, возможно, является следствием высокой сорбционной активности терморасширенного графита по отношению к образующимся олигомерам, а, сле-

**Таблица 1.** Физико-химические свойства модифицированного окисленным графитом полиамида-6

Показатель / Материал	Водопоглощение, %	Плотность, г/см <sup>3</sup>	Содержание НМС, %
ПА-6 (лаб.)	2,1	1,14	2,6
ПА-6+1,0% ОГ	1,8	1,17	1,2
ПА-6+0,5% EG 150	1,8	1,10	1,3
ПА-6+1,0% EG 150	1,6	1,17	1,1
ПА-6+0,5% EG 250-80	1,1	1,16	1,1
ПА-6+1,0% EG 250-80	1,1	1,10	1,2
ПА-6+0,5% EG 350-50	1,3	1,22	1,4
ПА-6+1,0% EG 350-50	1,2	1,18	1,4
ПА-6+0,5% EG 350-80	1,5	1,18	1,6
ПА-6+1,0% EG 350-80	1,4	1,20	1,3

**Таблица 2.** Физико-механические свойства модифицированного БВ и БН полиамида-6

Показатель / Материал	Разрушающее напряжение при, МПа			Твердость по Бринеллю, МПа
	ударе	изгибе	растяжении	
ПА-6+10% БВ	21	55	44	131
ПА-6+7,5% БВ	19	49	38	107
ПА-6+5% БВ	19	44	38	102
ПА-6+2,5% БВ	16	41	38	103
ПА-6+5% БН	9,8	26	32	111
ПА-6+2,5% БН	10	26	31	105

довательно, способствует образованию более монолитного материала.

Показатели физико-механических свойств полиамида-6 модифицированного базальтовой ватой (БВ) и базальтовой нитью (БН) (табл. 2) показывают, что полимер содержащий 10% ба-

зальтовой ваты отличается лучшим комплексом прочностных характеристик.

Изучение функциональных характеристик исследуемых композитов является целью дальнейших исследований.

### Список литературы

1. Leonov D.V. *Choise of the Composition and Complex Evaluation of the Properties of Polycaprolactam Modified with Oxidized*

*Graphite / Leonov D.V, Levkina N.L., Ustinova T.P. // Russian Journal of Applied Chemistry, 2015.– Vol.88.– P.1049–1053.*

## СИНТЕЗ ЭФИРОВ ОКСИКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ

Ю.Б. Луговская, Ю.Е. Похарукова

Научный руководитель – к.х.н., доцент В.Т. Новиков

Национальный исследовательский Томский политехнический университет  
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, julka250393@mail.ru

В последнее время интересы химиков всего мира направлены на создание и активное развитие методов синтеза эфиров молочной кислоты, использующихся в качестве мономеров для получения биоразлагаемых полимеров. Эфиры молочной кислоты также являются высококипя-

щими растворителями для получения лаков [1], а так же широко применяются в пищевой [2] и косметической промышленности [3].

Существуют следующие методы синтеза эфиров молочной кислоты:

1. Метод получения эфиров молочной кис-

лоты этерификацией молочной кислоты в присутствии кислотного катализатора. В качестве катализатора применяют паратолуолсульфо кислоту, борную, фосфорную и другие кислоты. Недостатком метода является строгое соблюдение технологических параметров процесса, использование в качестве исходного продукта 98%-ной молочной кислоты, процесс концентрирования которой приводит к ее частичной лактонизации [4].

2. Метод получения эфиров молочной кислоты, путем поликонденсации молочной кислоты в присутствии кислотного катализатора, с последующим алкоголизом полученной процесса очистки от остатков катализатора.

3. Метод получения сложных органических эфиров из эфиров и альфа-гидроксикислот алифатических органических кислот или их галогенпроизводных. Недостатком метода является то, что процесс осуществляется только с помощью сложной аппаратуры с малым количеством конечного продукта [5, 6].

Существующие методы синтеза эфиров не

совершенны, поэтому актуален поиск новых технологий, для проведения синтеза эфиров молочной кислоты.

Некоторые недостатки синтеза эфиров предложено устранить с использованием димера молочной кислоты (лактида).

В данной работе представлен метод получения эфира салициловой кислоты и лактида.

Лактид был получен из 80%-го раствора L-молочной кислоты производства M.C.D. Import & Export GmbH. (Германия) [7, 8].

Для получения эфира к салициловой кислоте в бензола постепенно прибавляли раствор лактида в соотношении 1:0,25 (в молях). Концентрированную серную кислоту использовали в качестве катализатора. Синтез эфиров проводили на стандартной лабораторной установки для дистилляционной перегонки с использованием электромагнитной мешалкой ИКА С-MAG HS 7. Процесс осуществлялся в течении 16 часов.

Структуру полученного вещества проверили методом ИК-спектроскопии (ИК Фурье-спектрометр «СИМЕКС ФТ-801»).

### Список литературы

1. Богомолова И.В., Макарихина С.С. *Органическая химия*. – М.: ФЛИНТА, 2013. – 365с.
2. Kawashima N. et al. // *Jap. Polym. Sci. and Technol.*, 2005. – Vol.62. – №6. – P.233–241.
3. Pang X. *Polylactic acid (PLA): research, development and industrialization* / X. Pang, X. Zhuang, Zh. Tang, X. Chen // *Biotechnol. J.*, 2010. – Vol.5. – P.1125–1136.
4. Пат. 923095 Российская Федерация, МПК C07C 69/68. Способ получения эфиров молочной кислоты / Камалян К.С. Авакян Т.Т., заявитель и патентообладатель Армянский филиал Всесоюзного научно-исслед. ин.-та хим-х реактивов и особо чистых веществ. №2863614/04; заявл. 23.11.1979; опубл. 27.06.1995. – Бюл. №23. – 3с.
5. Пат. US 4532328 A. МПК C07O 213/64. *Process for making optically active esters of phenoxyphenoxypropionic acids or pyridyloxyphenoxypropionic acids* / William A. Kleschick., заявитель и патентообладатель Ndm Corp. №06/513575; заявл. 14 июля 1983; опубл. 30 июл 1985.
6. Пат. US 2480586 A. МПК A61B5/0408. *Preparation of alpha-alkoxy acids and esters* / Donald. J. Loder; Wilmington., заявитель и патентообладатель The Dow Chemical Company № DE19732302618; заявл. 19 янв. 1973; опубл. 26 июл. 1973.
7. Яркова А.В., Новиков В.Т., Шкарин А.А., Похарукова Ю.Е. // *Изв. ВУЗов. Химия и химическая технология*, 2014. – Т.57. – Вып.11. – С.66–68.
8. Яркова А.В., Шкарин А.А., Зиновьев А.Л., Новиков В.Т. Синтез лактида в инертной среде // *Вестник Томского государственного университета. Химия*, 2015. – №1. – С.65–71.

## СИНТЕЗ ГЛИКОЛИДА И УТИЛИЗАЦИЯ ОТХОДОВ

А.Е. Лукьянов, А.О. Быков

Научный руководитель – к.х.н., доцент В.Т. Новиков

Национальный исследовательский Томский политехнический университет  
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, a.e.lukianov@gmail.com

В настоящее время большое практическое значение имеют биodeградируемые материалы с заданными физико-химическими и механическими свойствами. Многие биodeградируемые материалы в основном получают из оксикарбоновых кислот, крахмала, полисахаридов и т.п. Поэтому много внимания уделяется исследованиям синтеза сырья и полимеров для производства биоразлагаемых полимеров [1].

Гликолид – циклический сложный эфир гликолевой кислоты относящейся к группе оксикарбоновых кислот. Впервые был синтезирован из монохлоруксусной кислоты, а затем его стали получать и из гликолевой кислоты [2, 3]. Используется как основное сырье для синтеза полигликолида и его сополимеров, требуемых для производства различных медицинских изделий.

В данной работе гликолид синтезировали из 70% водного раствора гликолевой кислоты (ГК) через олигомер ГК, который получали на роторно-плёночном испарителе при температуре 120 °С, с разными катализаторами: оксидом сурьмы (III) и хлоридом олова (IV) в количестве 1,5% от массы концентрированной ГК. Стадию деполимеризации олигомера ГК проводили под вакуумом, на выходе получали гликолид-сырец [4]. Выход гликолида при использовании оксида сурьмы (III) составил 35%, а с хлоридом олова (IV) – 70%. Масса образовавшегося пека после деполимеризации олигомера составила 44% при использовании оксида сурьмы (III) и 7% – хлорида олова (IV). Так как гликолид-сырец содержит примеси гликолевой кислоты, остатки олигомеров и воды, температура его плавления составила 55–60 °С. Полученный гликолид-сырец подвергался очистке от примесей методом перекристаллизации. Это наиболее подходящий лабораторный метод очистки гликолида [5]. Гликолид перекристаллизовывался из этилацетата и ацетона в соотношении 1/1 – гр/мл, полученный осадок гликолида отфильтровывался и промы-

вался растворителем, после чего его сушили в лиофильной сушилке. Выход гликолида после первой очистки с применением этилацетата составил 62%, а с ацетоном 60%. Температуру плавления гликолида определяли в капилляре с использованием прибора Melting Point M-560 и получили значение – 80–81 °С. Так как температура продукта не соответствовала литературным данным, то гликолид был повторно очищен перекристаллизацией. Выход гликолида уменьшился на 15% при использовании этилацетата и на 30% при использовании ацетона. Структуру вещества подтвердили с помощью ИК-спектроскопии. Кроме того ИК-спектры не показывают наличие примесей ГК и олигомера ГК в гликолиде.

После перекристаллизации образовавшийся маточный раствор, содержащий гликолид и примеси олигомера, подвергался регенерации методом дистилляции. При регенерации удалось получить 50–55% растворителя. Чистоту растворителя до и после регенерации проверяли методом рефрактометрии. Очищенный растворитель повторно использовали для первой перекристаллизации гликолида-сырца.

Смолистые остатки в колбе от перегонки растворителей собирали и деполимеризовывали до гликолида-сырца с выходом 35–40%, а для очистки продукта использовали регенерированные растворители.

При выборе растворителей для очистки гликолида пользовались рекомендациями Американского химического общества (ACS) по использованию и утилизации растворителей [6].

Полученные данные свидетельствуют, что при использовании хлорида олова (IV) выход гликолида почти в два раза выше, чем при катализе оксидом сурьмы (III).

Увеличение выхода продукта способствует также экономии гликолевой кислоты и снижению стоимости гликолида.

### Список литературы

1. Shtilman M.I. *Biodegradation of Polymers // Journal of Siberian Federal University. Biology, 2015. – Т.2. – №8. – С.113–130.*
2. *Beilsteins Handbuch der Organischen Chemie 4.Aufl.Bd. 19, 153 (1934).*
3. *Sporzyński A., Kocay W., Briscoe H.V.A. A*

- new method of preparing glycollide // Recueil des Travaux Chimiques des Pays-Bas., 1949. – T.68. – №7. – С.613–618.*
4. Thayer C.A., Bellis H.E. *Process for the synthesis of lactide or glycolide from lactic acid or glycolide acid oligomers :nam. 5374743 США, 1994.*
5. Uitslag T., Van Krieken J., Krul R. *Method for purifying glycolide :заяв. nam. 11/413,044 США, 2006.*
6. American Chemical Society. *Green Solvents. [caim]. URL: http://molsync.com/demo/greensolvents.php (дата обращения: 20.03.2016).*

## ПОЛУЧЕНИЕ ВОЛОКНИСТОГО МАТЕРИАЛА, СОДЕРЖАЩЕГО ОКСИДНЫЕ НАНОЧАСТИЦЫ, ИЗ РАСПЛАВА ТЕРМОПЛАСТОВ

И.А. Лысак, Г.В. Лысак, В.В. Жек, Е.Е. Емельяненко  
Научный руководитель – д.х.н., профессор Т.Д. Малиновская

Национальный исследовательский Томский политехнический университет  
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, lysakia@tpu.ru

В настоящее время материалы содержащие оксидные наночастицы широко используются в различных областях промышленности благодаря низким значениям фиксированного заряда в диэлектрике и плотности поверхностных электронных состояний на границе раздела полупроводник – диэлектрик, большим временам релаксации избыточной концентрации неосновных носителей заряда. Особенно перспективно применение таких частиц, нанесенных на поверхность волокнистого материала для создания каталитических систем [1, 2]. Таким образом целью настоящей работы являлось разработка одностадийного способа получения полимерного волокнистого материала, содержащего оксидные наночастицы на поверхности, методом распыления.

В качестве сырья использовались: товарный полипропилен марки 21080-16, выпущенный согласно ТУ 2211-016-05796653-95, изм. 3; наночастицы – оловосурьмяные, индий- и висмутоловянные оксидные материалы (АТО, ИТО и ВТО, соответственно), изготовленные методом твердофазного синтеза в интервале температур 300–1473 К, со средним размером частиц от 25 до 80 нм.

Гранулы полипропилена (марки 21080) нагревались до температуры 265 °С, соответствующей гомогенизации расплава. Затем расплав подавался в патрубок волоконообразующего устройства [3]. Одновременно поток воздуха, содержащий наночастицы АТО, при температуре газа и частиц около 20 °С через кольцевое конвергентное сопло подавался под давлением в зону распыления, при этом в парубке созда-

валось разрежение и возникал эжектируемый поток воздуха, содержащий наночастицы ИТО, при температуре газа и частиц около 20 °С. Далее происходило распыление расплава и образование волокнистого материала в присутствии оксидных наночастиц, которые осаждались на поверхности расплава. Затем волокнистый материал затвердевал в потоках окружающего воздуха и частицы прочно закреплялись на его поверхности.

Полученный таким способом волокнистый материал имеет на своей поверхности наночастицы АТО и ИТО размером 25–80 нм, которые покрывают 10–25% площади поверхности волокон. Это подтверждено снимками, полученными с использованием просвечивающей электронной микроскопии с помощью электронного микроскопа JEM-100СХII (рис. 1). Прочное закрепление наночастиц АТО и ИТО на волокнистом материале подтверждено результатами атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой на спектрометре ICAР 6300 Duo Thermo. Данным методом показано, что содержание входящего в состав наночастиц олова на полипропиленовом волокне не изменя-



Рис. 1. Фрагмент полипропиленового волокна с закрепленными на его поверхности оксидными наночастицами

ется после интенсивной его промывки проточной водой.

Использование предлагаемого способа дает возможность получения волокнистых материалов из расплава термопластов, как промышленного, так и вторичного сырья, и их смесей,

отличающихся показателем текучести, и одновременное закрепление оксидных наночастиц на их поверхности, обладающих каталитическими, антистатическими и теплоизоляционными свойствами.

### Список литературы

1. Pinchuk L.S., Goldade V.A., Makarevich A.V., Kestelman V.N. *Melt Blowing: Equipment, Technology, and Polymer Fibrous Materials.*— Berlin, Springer Science & Business Media, 2002.— P.216.
2. Lysak G.V., Lysak I.A., Shabalina A.V., Izaak T.I., Malinovskaya T.D. *Study of oxide nanostructure catalysts on polypropylene carrying agents for the removal of organic contaminants from water* // *Russian Journal of Applied Chemistry*, 2010.— Vol.83(12).— P.2193–2195.
3. Лысак И.А., Лысак Г.В., Малиновская Т.Д. *Волокнистый материал, полученный по технологии прямого аэродинамического формирования как носитель активных наночастиц. Перспективы использования* // *Ползуновский альманах*, 2014.— №1.— С.30–33.

## ВЛИЯНИЕ НИТРОВАННЫХ НЕФТЕПОЛИМЕРНЫХ СМОЛ НА АДГЕЗИОННЫЕ СВОЙСТВА БИТУМНО-СМОЛЯНОЙ КОМПОЗИЦИИ

Нгуен Ван Тхань

Научный руководитель – к.х.н., доцент Л.И. Бондалетова

Национальный исследовательский Томский политехнический университет  
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, nguyenvanthanh2503@gmail.com

Одним из перспективных направлений рационального использования побочных продуктов пиролизных производств является их полимеризация и модификация. Нефтеполимерные смолы (НПС), полученные полимеризацией жидких продуктов пиролиза углеводородов, имеющие уникальные физико-химические свойства, находят широкое применение: лакокрасочные материалы, печатные краски, строительные материалы, в производстве бумаги, для улучшения свойств битумов [1].

Чаще всего НПС используют для получения различных композиций, при этом смолы выступают в роли модификаторов. В области строительства и защитных материалов используют битумно-смоляные композиции, важными характеристиками которых являются адгезионные и смачивающие свойства. Битумы по своей природе обладают низкой температурой размягчения и низкими механическими свойствами. Для улучшения физико-химических свойств битумов в их состав вводят различные полимеры, каучуки и смолы [2].

Повышение адгезионной прочности композиционных материалов осуществляют путем мо-

дификации субстрата или адгезива в результате введения функциональных групп, способных к взаимодействию. Полярные адгезивы имеют, как правило, более высокое поверхностное натяжение, чем неполярные субстраты, обладающие низкой смачиваемостью [3]. Улучшение смачивания обеспечивает повышение адгезионных свойств материалов. Создание композиций на основе битумов и НПС является достаточно распространенным подходом.

В данной работе были изучены зависимости краевого угла смачивания поверхности металла и адгезионные свойства от состава битумно-смоляных композиций.

В качестве смол использовали НПС<sub>с9</sub>, полученную иницированной полимеризацией фракции С<sub>9</sub> (производитель – ООО Омск-полимер), НПС<sub>с5</sub>, полученную полимеризацией фракции С<sub>5</sub> (ООО «Томскнефтехим») с использованием каталитической системы TiCl<sub>4</sub>-Al(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>. Модификацию смол проводили нитрованием концентрированной азотной кислотой в бензине при энергичном перемешивании и температуре 60 °С в течение 3 часов. Азотную кислоту взяли в количестве 30 % вес. в расчете на массу смолы.

По окончании реакции реакционную массу промывали водой и нейтрализовали едким натром до слабощелочной среды, затем выделяли полученный продукт удалением растворителя.

Битумную композицию готовили смешением 50%-х растворов битума и смолы в сольвенте. Содержание смолы в битуме варьировали от 0 до 20 % масс. Битумные композиции наносили на металлические пластины аппликатором (толщина покрытия 100 мкм).

Определение поверхностного угла смачивания проводили на аппарате DSA25 drop shape analysis system kruss, методом лежащей капли при 25 °С. Каплю наносили из раствора битумно-смоляной композиции в сольвенте при соотношении композит:сольвент равном 1:1,5. Определение адгезионной прочности покрытия выполняли методом отрыва с использованием прибора адгезиметр ОР.

### Список литературы

1. Думский Ю.В. *Нефтеполимерные смолы.* – М.: Химия, 1988. – 168с.
2. Богданова Ю.Г. *Адгезия и ее роль в обеспечении прочности полимерных композитов.* – М.: Издательство МГУ им. М.В. Ломоносова, 2010. – 68с.
3. Левкина Н.Л. *Адгезия в полимерных композиционных материалах.* Саратов: Издательство Саратовского гос. тех. ун-та, 2011. – 28с.

## ПОЛИМЕРНЫЙ КОЛОРИМЕТРИЧЕСКИЙ СЕНСОР ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ГЕПАРИНА

М.С. Полонский<sup>1</sup>, Э.С. Шведская<sup>2</sup>, А.Е. Симолина<sup>2</sup>, М.М. Гавриленко<sup>3</sup>  
Научный руководитель – к.х.н., доцент О.В. Ротарь

<sup>1</sup>Национальный исследовательский Томский политехнический университет  
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, glenke@tpu.ru

<sup>2</sup>Национальный исследовательский Томский государственный университет  
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 36, dse@mail.ru

<sup>3</sup>Сибирский государственный медицинский университет  
634050, Россия, г. Томск, Московский тракт 2, mmgavrilenko@gmail.com

В настоящее время успешно развиваются сорбционно-оптические методы, включающие концентрирование определяемого соединения из жидкой фазы на чувствительном элементе, сопровождающееся изменением спектральных характеристик в видимом диапазоне, и регистрацию этого изменения. Мониторинг гепарина в крови используется для контроля дозировки препаратов и для оценки достаточности антикоагулянтной терапии. При курсовом приеме препаратов, содержащих гепарин, сопряженных с риском кровотечения и опасностью передозировки рекомендуется проводить лабораторный

Показано, что композиции на основе нитрованных смол НПС<sub>C9</sub> и НПС<sub>C5</sub> имеют меньшие значения угла смачивания, что объясняется введением полярных нитро-групп. Этот факт позволяет улучшать условия смачивания поверхности металла, за счет образования межмолекулярного слоя, содержащего модифицированные смолы. Полярные группы нитрованных смол имеют сродство к поверхности металла, а их углеводородная часть совместима с битумом. В результате этого при введении в битум нитрованных смол НПС<sub>C9</sub> (5–10%) или НПС<sub>C5</sub> (15–20%) улучшается адгезионная прочность битумно-смоляной композиции к поверхности металла.

Таким образом, модификация битума нитрованными нефтеполимерными смолами позволяет получить покрытие с высокой адгезионной прочностью.

контроль терапии при слабой и умеренной почечной недостаточности, при пониженной массе тела или ожирении, при кровотечениях неясного генеза. Рассмотрена количественная сорбция различных форм толуидинового синего, сорбированного на полиметилметакрилатной матрице (ПММ) в качестве чувствительного элемента при определении концентрации гепарина в растворах.

Выбор в качестве чувствительного окрашенного соединения толуидинового синего обусловлен его качественной реакцией с изменением цвета при определении гепарина в составе

биологических объектов. Количество иммобилизованного гепарина и толуидинового синего оценивали методом фотометрии на спектрофотометре Evolution 6000.

Разнообразие сорбционных центров в объеме ПММ обуславливает целый комплекс взаимодействий сорбент–сорбат, среди которых основными являются взаимодействия с образованием водородных связей, электростатические и гидрофобные [1–3]. Относительный вклад каждого из типов связывания зависит от химической природы сорбируемых молекул или ионов. Экстракционный механизм, основан на предположении, что ПММ может выступать в роли твердого полимерного экстрагента. В соответствии с этим механизмом, органические молекулы сорбируются посредством растворения в гидрофобном полимерном материале.

Изучена сорбция нейтральной и ионной форм толуидинового синего из водного раствора в зависимости от его концентрации. Рассчитаны значения сорбционной емкости, коэффициента равновесия и степени извлечения. Молекулярная форма толуидинового синего сорбируется ПММ количественно за 15–20 мин, степень извлечения ионной формы составляет 40%. При

этом сорбционное равновесие устанавливается за 30 мин.

Показано, что в области низких концентраций ( $<10^{-5}$  М) нейтральная и ионная формы толуидинового синего могут быть сорбированы полностью. При концентрации свыше  $10^{-4}$  М ионная форма толуидинового синего сорбируется на 50%, в молекулярной форме извлечение выше и незначительно отличается от полной сорбции.

Чувствительный полимерный элемент, содержащий иммобилизованный толуидиновый синий, использовали для определения гепарина в растворах с концентрациями 50–210 мкг/л. Показано, что пределы обнаружения могут быть снижены на порядок при увеличении объема раствора на стадии сорбции и, соответственно, увеличения объема чувствительного элемента.

При концентрациях свыше  $10^{-4}$  моль/г возможно визуальное полуколичественное детектирование гепарина в растворе по снижению и исчезновению окраски толуидинового синего в ПММ.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда грант № 14-19-00926.

### Список литературы

1. Гавриленко Н.А., Саранчина Н.В. // Журн. аналит. химии, 2009.– Т.64.– №3.– С.243. (Gavrilenko N.A., Saranchina N.V. // J. Analyt. Chem., 2009.– Vol.64.– №3.– P.226.)
2. Гавриленко Н.А., Саранчина Н.В., Гавриленко М.А. // Журн. аналит. химии, 2015.– Т.70.– №12.– С.1283. (Gavrilenko N.A., Saranchina N.V., Gavrilenko M.A. // J. Analyt. Chem., 2015.– Vol.70.– №12.– P.1475.)
3. Гавриленко М.А., Кирсанова И.В., Гавриленко Н.А., Газиева Е.А. // Procedia Chemistry, 2015.– Vol.15.– P.21.

## ПОЛУЧЕНИЕ ОКИСЛЕННЫХ НЕФТЕПОЛИМЕРНЫХ СМОЛ НА ОСНОВЕ ФРАКЦИИ С<sub>9</sub>

Ю.Р. Попова

Научный руководитель – к.х.н., доцент Л.И. Бондалетова

Национальный исследовательский Томский политехнический университет  
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, mikado@sibmail.com

В химической промышленности при пиролизе нефти, наряду с целевыми продуктами образуются вторичные продукты переработки – жидкие продукты переработки (ЖПП), целесообразное использование которых ведет к безотходному производству. Одно из основных направлений переработки ЖПП – синтез нефтеполимерных смол (НПС), который осуществляют полимеризацией непредельных углеводоро-

дов, содержащихся в исходном сырье. В качестве исходного сырья для синтеза НПС используют различные фракции жидких продуктов пиролиза нефтяного сырья, содержащие непредельные углеводороды, а также некоторые продукты каталитического и термического крекинга. Нефтеполимерные смолы как особый класс низкомолекулярных синтетических смол, обладающих уникальными физико-химическими свойствами,

в отечественной и зарубежной практике находят широкое применение в лакокрасочной промышленности не только в качестве заменителей пищевых (растительных масел), но и продуктов природного происхождения (канифоли) [1]. НПС способны заменить в промышленности дорогостоящее растительное сырье, что объясняется широкой и доступной сырьевой базой и низкими затратами на их производство, тем самым снизить экологическую нагрузку на окружающую среду. Специфика применения НПС обусловлена их способностью к пленкообразованию, а также высокими температурами размягчения и совместимостью с окисленным растительным маслом. Но из-за отсутствия в структуре функциональных групп, для НПС характерна низкая адгезия. Для улучшения характеристик НПС их модифицируют, путем введения функциональных групп, способных увеличивать скорость формирования покрытий и улучшать свойства НПС [2].

Целью настоящей работы является исследование модификации НПС на основе фракции  $C_9$  перекисью водорода  $H_2O_2$  в условиях межфазного катализа.

В качестве исходной фракции для получения НПС взята фракция  $C_9$  с температурой выкипания 115–200 °С жидких продуктов пиролиза прямогонного бензина, представляющая собой смесь ароматических и непредельных углеводородов.

Окисление проводили пероксидом водорода под действием катализатора молибдата аммония  $(NH_4)_2MoO_4$  и  $(C_4H_9)_4Ni$ . Пероксид водорода в количестве 7% от массы смолы загружали с помощью капельной воронки. Процесс вели в те-

**Таблица 1.** Характеристики исходной (НПС $_{C_9}$ ) и модифицированной смол (ОНПС $_{C_9}$ )

Показатели	НПС $_{C_9}$	ОНПС $_{C_9}$
Кислотное число, мг/г	3	4,3
Бромное число, г/100 г	24,4	22,7
Эпоксидное число, %	1,12	1,35

чении 1,5 часов при температуре 80 °С.

В результате исследования замечено, что значения кислотного и эпоксидного чисел модифицированной смолы, найденные по методике [3], увеличиваются, а бромного уменьшаются. Снижение бромного числа говорит о том, что окисление идет по двойным связям.

Значение кислотного числа исходной НПС $_{C_9}$  равно 3 мг/г, свидетельствует о том, что данная смола при хранении окислялась под действием кислорода воздуха.

Для доказательства модификации были исследованы ИК-спектры образцов, к сожалению, не позволяющие в полной мере оценить проведенную модификацию.

Таким образом, выбранные условия окисления не позволяют значительно увеличить количество полярных групп. Однако, технические показатели модифицированной смолы (адгезия, прочность при изгибе) превышают показатели исходной смолы. В дополнение следует отметить, что получение и модификация НПС являются перспективным направлением утилизации отходов и побочных продуктов нефтехимических производств, что позволяет решать вопросы удешевления дорогого растительного сырья и вопросы повышения экологичности производства.

### Список литературы

1. Думский Ю.В., Но Б.И., Бутов Г.М. *Химия и технология нефтеполимерных смол.* – М.: Химия, 1999. – 312с.
2. Фитерер Е.П., Бондалетов В.Г., Бондалетова Л.И. // *Изв. ВУЗов. Химия и хим. технология*, 2004. – Т.47. – №1. – С.127–130.
3. Одабабян Г.В. *Лабораторный практикум по химии и технологии основного органического и нефтехимического синтеза.* – М.: Химия, 1982. – 240с.

## ПОЛУЧЕНИЕ ЦИКЛИЧЕСКОГО ДИМЕРА МОЛОЧНОЙ КИСЛОТЫ МЕТОДОМ ТЕРМОКАТАЛИТИЧЕСКОЙ ДЕПОЛИМЕРИЗАЦИИ

А.К. Посвященная, В.В. Цой, М.А. Анисимова  
Научный руководитель – к.х.н., доцент Т.Н. Волгина

*Национальный исследовательский Томский политехнический университет  
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, soch94@mail.ru*

Лактид – дегидратированный циклический димер молочной кислоты (3,6-диметил-1,4-диоксан-2,5-дион), который, из-за наличия двух асимметричных атомов углерода в молекуле, существует в различных формах: R,R-лактид (или D-лактид), S,S-лактид (или L-лактид), R,S-лактид (или мезо-лактид), Рас-лактид (или D- и L-лактид – рацемическая смесь L- и D-лактидов) [1].

Лактиды являются исходными мономерами в синтезе биоразлагаемых полимеров (в частности полилактида), из которых изготавливают изделия с коротким сроком службы – пищевая упаковка, одноразовая посуда, пакеты, хирургические нити и штифты [2].

Получение лактида возможно по двум на-

правлениям (рис. 1).

В первом случае – деполимеризацией олигомера молочной кислоты, который получают путем каталитической конденсации молочной кислоты (МК) при высокой температуре и низком давлении. Во втором – деполимеризацией высокомолекулярного полилактида [3].

Современные исследования в данной области направлены на разработку процессов, которые позволяют получать лактид (Л) и его смеси (СЛ) не только из чистого сырья, но и изделий из полилактида, которые утратили товарный вид, имеют истекший срок годности, вышли из строя и стали не пригодны для дальнейшего использования.

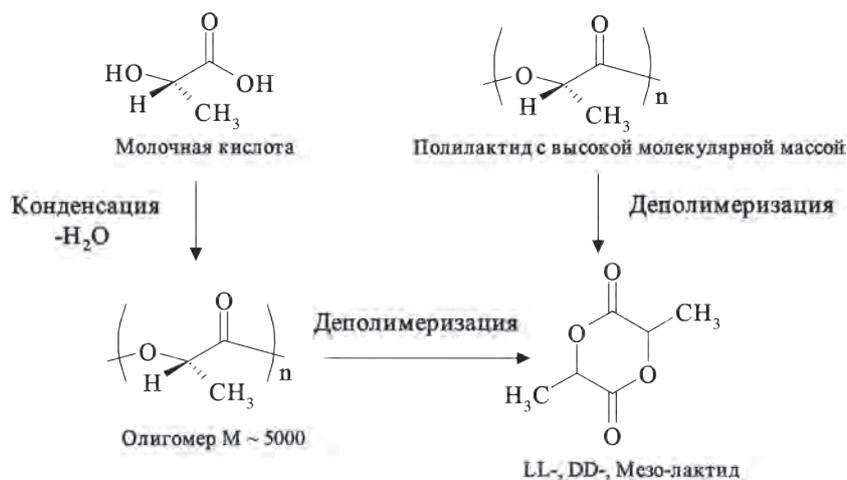


Рис. 1. Схема получения лактида

**Таблица 1.** Условия деполимеризации полилактида (литературные данные)

T, °C	P, бар	Катализатор	Растворитель	τ, ч	Продукт
55	–	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Метанол	0,2	МК
320	–	–	–	–	СЛ
250	0,02	Октоат Sn	–	–	Л
200	0,1	Этилгексаноат Ti	–	–	СЛ
180	<атм.	Октоат Sn	Трифторэтанол, вода	20	Л
200	0,99	Лактат Zn, цинковая пыль	–	3	Л
120	–	TBD (0,1%)	Этиллактат	24	Л
250	–0,9	Лактат Zn, цинковая пыль	–	3	Л
200	атм.	Ди- и триалкилфенолы	Инертный газообразный растворитель	–	Л
300	0,027	Триоксид Sb	–	–	Л

Анализ литературных данных показал, что самыми популярными методами деструкции отходов из полилактида с целью получения мономера является гидролиз и его разновидности и термическая деполимеризация (табл. 1).

### Список литературы

1. *Rafael Auras, Loong-Tak Lim, Susan E.M. Selke, Hideto Tsuji. Poly(lactic acid): synthesis, structures, properties, processing, and applications, 2010.– P.499.*
2. *Bio-based Building Blocks and Polymers in the World. Nova-Institut GmbH., 2015.– Vol.12.– P.1–24.*
3. *Erwin T.H. Vinka, Karl R. Rabagob, David A. Glassnerb, Patrick R. Gruber. // Polymer Degradation and Stability, 2003.– Vol.80.– P.403–419.*

## ОКИСЛЕНИЕ АЛИФАТИЧЕСКИХ НЕФТЕПОЛИМЕРНЫХ СМОЛ ПЕРОКСИДОМ ВОДОРОДА

Т.А. Прокопьева

Научный руководитель – к.х.н., доцент Л.И. Бондалетова

Национальный исследовательский Томский политехнический университет  
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, tanya7091993@mail.ru

Нефтеполимерные смолы (НПС) – низкомолекулярные термопластичные полимеры, получаемые полимеризацией жидких продуктов пиролиза нефтепродуктов и используемые, в основном, как вещества, повышающие клейкость, водостойкость, химстойкость в клеях, красках, чернилах и других материалах. Наряду с достоинствами нефтеполимерные смолы, не содержащие в своем составе функциональных групп, кроме ненасыщенных связей, имеют и недостатки, главные из которых – низкая адгезия и высокая окисляемость, и, следовательно, отсутствие требуемого комплекса свойств, что существенно сужает область их практического использования [1].

Для обеспечения высоких прочностных характеристик нефтеполимерные смолы модифицируют, путем введения функциональных групп, способных улучшать свойства НПС и увеличивать скорость формирования покрытий. Модификация нефтеполимерных смол может осуществляться взаимодействием с карбоновыми кислотами и их ангидридами, а также путем окисления смолы кислородом воздуха, перекисью водорода и озонированием.

В качестве объекта исследования выбрана нефтеполимерная смола на основе фракции  $C_5$ , полученная полимеризацией непредельных соединений фракции под действием каталитической системы  $TiCl_4 - Al(C_2H_5)_2Cl$ .

Последнее направление считается более перспективным, так как позволяет получать мономер без введения дополнительных реагентов и сократить число стадий его очистки и выделения.

Целью работы является исследование модификации НПС на основе фракции  $C_5$  пероксидом водорода  $H_2O_2$  в условиях межфазного катализа. В качестве катализатора использовали молибдат аммония  $(NH_4)_2(MoO_4)$ .

Модификацию (окисление) проводили пероксидом водорода (7% от массы смолы) в условиях межфазного катализа: 0,05%  $(NH_4)_2MoO_4$  от массы реакционной смеси и 1%  $(C_4H_9)_4NJ$  от массы органической части. Пероксид водорода вносили при температуре  $40^\circ C$  с помощью капельной воронки. Далее синтез вели при температуре  $80^\circ C$  в течение 90 минут. Выделение модифицированной смолы, после отмывки неорганической части водой, проводили удалением непрореагировавших углеводородов при пониженном давлении.

Химические показатели модифицированной смолы представлены в таблице 1.

По данным таблицы мы видим, что значения кислотного и эпоксидного чисел увеличиваются, а бромного уменьшаются. Снижение бромного числа говорит о том, что окисление идет по двойным связям. Значение кислотного

Таблица 1. Химические показатели

Показатель	НПС <sub>C5</sub>	ОНПС <sub>C5</sub>
Кислотное число, мг/г	4,3	6,4
Бромное число, г/100г	35,3	34,8
Эпоксидное число, %	0,1	0,5

**Таблица 2.** Технические характеристики покрытия

НПС	Адгезия, МПа	Прочность при изгибе, мк	Прочность при ударе, см	Твердость, кг
НПС <sub>С5</sub>	11,5	1	5	0,2
ОНПС <sub>С5</sub>	16,0	1	5	0,2

числа НПС<sub>С5</sub> (исходная смола), равное 4,3 мг/г, свидетельствует о том, что данная смола при хранении окислялась. В связи с этим ИК-спектры образцов, снятые для доказательства проведенной модификации, оказались недостаточно информативными.

Синтезированные смолы растворимы в ароматических углеводородах и методом полива были получены покрытия на металлических и алюминиевых подложках, толщиной 10–20 мкм. Свойства покрытий, измеренные по стандарт-

ным методикам, представлены в таблице 2.

Из данной таблицы видно, что модифицированная смола имеет более высокие значения адгезии и хорошую эластичность.

Таким образом, проведенная модификация нефтеполимерной смолы, на основе фракции С<sub>5</sub>, пероксидом водорода приводит к росту количества карбоксильных и эпоксидных групп. Улучшение свойств покрытий проявляется в росте адгезии (в 1,5 раза).

### Список литературы

1. Думский Ю.В., Но Б.И., Бутов Г.М. *Химия и технология нефтеполимерных смол.* – М.: Химия, 1999. – 303с.
2. Лесняк В.П. *Синтез, модификация и применение нефтеполимерных смол на основе*

*мономерсодержащих пиролизных фракций / Сб. трудов «Химические проблемы создания новых материалов и технологий».* – Минск: Издательство БГУ, 2008. – С.204–245.

## ВЫБОР УСЛОВИЙ ПОЛУЧЕНИЯ ЛАКТИДА ИЗ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНОЙ ПОЛИМОЛОЧНОЙ КИСЛОТЫ

И.А. Прокудин, Д.А. Яковлев

Научный руководитель – к.х.н., доцент Т.Н. Волгина

*Национальный исследовательский Томский политехнический университет  
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, prokudin0905@mail.ru*

Одним из самых перспективных биоразлагаемых пластиков, отвечающему концепции устойчивого развития, является полимолочная кислота (ПМК), исходным сырьем для производства которой служит молочная кислота, получаемая из возобновляемых ресурсов – кукурузы, сахарного тростника и т.п.

ПМК используется для производства экологической тары и упаковки [1], а также для получения имплантатов [2], резорбируемых организмом человека и не требующих последующего их удаления. Объемы производства таких полимерных материалов (как и объемы образующихся после их использования отходов) огромны и с каждым годом увеличиваются, а методы их утилизации и переработки зачастую дороги и малоэффективны.

В настоящее время радикальным решением проблемы полимерных отходов является

разработка способов производства мономеров путем деструкции непригодных к использованию полимеров. Реализация этого направления позволит снизить объемы потребления растительного сырья, что сделает производство ПМК экономически более выгодным по сравнению с существующими способами за счет сокращения этапов производства ПМК.

Целью данной работы было определить оптимальные параметры получения D-, L- или D,L-лактида при деполимеризации высокомолекулярной полимолочной кислоты в присутствии катализатора.

Синтез осуществляли на лабораторной установке для вакуумной перегонки в течении 30–60 минут. Молекулярная масса ПМК составляла 120000–13000 а.е.м. Регулируемыми параметрами являлись давление (P) и соотношение полимер/катализатор. Идентификацию продукта

Таблица 1. Влияние давления на выход и чистоту лактида

№	P, мбар	$\beta_{л-с}$ , % (мас.)	$\beta_{л}$ , % (мас.)	$T_{пл}$ , °C	к.ч.
1	1000	61	16	110–118	0,147
2	550	67	19	115–120	0,186
3	150	75	47	83–88	–
4	10	79	61	85–88	–

проводили с помощью ИК-спектроскопии. Эффективность процесса оценивали, определяя выход лактида-сырца ( $\beta_{л-с}$ ) и чистого лактида ( $\beta_{л}$ ). Чистоту мономера (после перекристаллизации этилацетатом) отслеживали по температуре плавления и наличие примесей (в частности, карбоновых кислот) по кислотному числу (к.ч.), которые определяли титриметрическим методом [3] и методом высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ).

Проведенные исследования показали (табл. 1), что, образующейся при деполимеризации лактид, при давлении близком к атмосферному, представляет собой эквимолярную рацемическую смесь L-лактида и D-лактида, которая по литературным данным имеет температуру плавления ( $T_{пл}$ ) 125 °C.

Экспериментальная температура плавления образцов 1 и 2 составляет 110–120 °C, что указывает на наличие примесей в полученном мономере. Основными примесями являются карбоновые кислоты, среди которых первое место занимает молочная кислота, м-лактид и олигомер. Давление не влияет на количество образу-

ющихся кислот – это подтверждается данными по определению кислотного числа. Проведение процесса при более низком давлении (10–150 мбар) позволяет получать индивидуальные L- или D-лактиды. В этих условиях температура плавления полученных мономеров равна 85–88 °C (справочные значения 95–96 °C), а содержание побочных продуктов минимально. Так, по данным ВЭЖХ, количество молочной кислоты, м-лактида и олигомера составляет 0,7; 7,5 и 22% соответственно.

Давление оказывает значительное влияние на выход продуктов. Максимальный выход лактида-сырца достигнут при давлении 10 мбар. Такое давление также позволяет в два раза сократить время процесса, уменьшить температуру на 50 °C и снизить выход побочных продуктов.

Таким образом, исследования показали, что переработка ПМК и изделий на ее основе методом деполимеризации, позволит вернуть в технологический процесс синтеза полимера до 50% сырья, которое в настоящее время является отходами.

### Список литературы

1. Перепелкин К.Е. // *Химия и жизнь*, 2007.– №2.– С.18–21.
2. Лопатин А.В., Ясонов С.А., Васильев И.Г. // *Margo Anterior*, 2006.– №2.– С.3–6.
3. Одабаян Г.В. *Лабораторный практикум по химии и технологии основного органического и нефтехимического синтеза*.– М.: Химия, 1982.– 240с.

## ИССЛЕДОВАНИЕ ПРЕДОТВРАЩЕНИЯ АТМОСФЕРНОГО СТАРЕНИЯ ПДЦПД

Б.В. Ребекевша, П.А. Хахулин, М.К. Заманова  
Научный руководитель – к.х.н, доцент В.Г. Бондалетов

Национальный исследовательский Томский политехнический университет  
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, bogdan1@tpu.ru

Современные высокотехнологические отрасли промышленности предъявляют особые требования к конструкционным материалам. Важную роль в их подборе играют их механические и эксплуатационные характеристики.

Отлично зарекомендовал себя для приме-

нения в различных отраслях промышленности ПДЦПД (полидициклопентадиен). ПДЦПД представляет из себя терморезистивный пространственно сшитый полимер, получаемый в результате полимеризации с раскрытием цикла (т.н. ROMP-полимеризацией) из ДЦПД, ко-

**Таблица 1.** Физико-механические свойства образцов из стабилизированного и не стабилизированного ПДЦПД

Показатель	ДЦПД (Не подвергался УФ-воздействию)	Подвергались УФ-воздействию		
		ДЦПД	ДЦПД (агидол 1–0,25%; DSTDP – 0,25%)	ДЦПД (агидол 1–0,25%; DSTDP – 0,25%; Tinuvin 622 – 0,25%)
Модуль упругости при растяжении $E_p$ , МПа	1766	1624	1579	1648
Относительное удлинение при разрыве $\epsilon_{pp}$ , %	4,8	5,05	5,175	5,35
Модуль упругости при изгибе $E_{изг}$ , МПа	1322	1184	1395	1342
Ударная вязкость по Изоду, кДж/м <sup>2</sup>	5,0	4,8	7,3	7,0

торый является одним из продуктов пиролиза низших олефинов. ПДЦПД имеет низкую плотность, относительно высокую прочность, а также термоустойчивость и инертность к большинству агрессивных сред [1].

Однако ПДЦПД как и многим другим полиолефинам свойственно терять свои физико-механические характеристики под действием окисления и атмосферной деструкции. Солнечный свет значительно увеличивает скорость окисления полимера вызывая его фотоокисление [2]. Это явление ограничивает их применения вне на открытом воздухе, что является негативным моментом для для любого конструкционного материала.

Целью работы явилось исследование влияния светостабилизаторов и антиоксидантов на предотвращения УФ-старения ПДЦПД.

Исследованию подверглись образцы изготовленные из шести пластин из ПДЦПД, две из

которых не содержали стабилизаторов, две другие содержали антиоксиданты (агидол 1–0,25%; DSTDP – 0,25%), еще две пластины содержали и антиоксиданты и УФ-стабилизаторы (агидол 1–0,25%; DSTDP – 0,25%; Tinuvin 622 – 0,25%). Из данных пластин изготавливались образцы на три типа испытаний: на изгиб, по Изоду и на разрыв. Часть образцов испытывались без воздействия, остальные помещались в камеру создающую УФ-излучение. По прошествии семидесяти двух часов образцы извлекались и испытывались соответствующим типом испытания.

Результаты влияния УФ-излучения на образцы из не стабилизированного и не стабилизированного ПДЦПД представлены в таблице 1.

Исходя из полученных данных можно говорить о сохранении характеристик ударной вязкости и модуля упругости при растяжении. Что может свидетельствовать о ингибировании процесса фотоокисления.

### Список литературы

1. Б. Ребекевича, Д.А. Русаков, А.А. Ляпков // вестник XV Международной научно-практической конференции имени профессора Л.П. Кулёва, 2015.– Сек.8.– С.301–303.
2. Н. Грасси., Скотт Дж. Деструкция и стабилизация полимеров.– М.: Мир, 1988.

## СИНТЕЗ И ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СОПОЛИМЕРОВ ДИЦИКЛОПЕНТАДИЕНА И ДИМЕТИЛОВЫХ ЭФИРОВ НОРБОРНЕН- 2,3-ДИКАРБОНОВОЙ КИСЛОТЫ

Н.И. Садеева

Научный руководитель – м.н.с. Г.С. Боженкова

*Национальный исследовательский Томский политехнический университет  
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, nailyasadeeva@mail.ru*

Открытие реакции метатезиса является одним из значимых событий химии XX века. Частным случаем реакции метатезиса является метатезисная полимеризация с раскрытием цикла (ROMP – Ring Opening Metathesis Polymerization).

Одним из перспективных мономеров для получения новых полимерных материалов является дициклопентадиен (ДЦПД). ДЦПД представляет собой побочный продукт нефтепереработки. Полимеризация дициклопентадиена является одним из хорошо известных примеров реакции метатезиса с раскрытием цикла. Полидициклопентадиен (ПДЦПД) – терморезистивный полимер с уникальными потребительскими свойствами: низкой плотностью; высокой ударопрочностью, которая сохраняется при высоких и низких температурах; стойкостью к ультрафиолетовому излучению, воде, воздействию химических реагентов [1]. Так же одним из перспективных мономеров для получения новых полимерных материалов являются диметилловые эфиры норборнен-2,3-дикарбоновой кислоты (ДМЭ). Полимеры на его основе обладают хорошими физико-механическими свойствами, стабильностью к кислороду воздуха, устойчивостью к температурным воздействиям, являются не токсичными материалами. Диметилловые эфиры норборнен-2,3-дикарбоновой кислоты легче всего получать ДЦПД и диметилмалеата по реакции Дильса-Альдера. В результате данного синтеза образуется смесь экзо,экзо- и эндо,эндо-диметилловых эфиров норборнен-2,3-дикарбоновой кислоты в количестве 40 и 60 мас. % соответственно. ДМЭ в отличие от ДЦПД имеет жидкое агрегатное состояние при н.у., что облегчает его использование в промышленных масштабах, не требует введения модификаторов (каучуков), не подвержен окислению, не имеет резкого запаха. Кроме того, при полимеризации ДМЭ требуется меньше энергетических затрат и полимер на его основе практически не имеет усадки. Однако, гомополимер из ДМЭ характеризуется недостаточно высокой температурой

стеклования, вследствие того, что имеет линейную структуру. В литературе упоминается использование ДЦПД в качестве сшивающего агента в ROM-полимеризации, приводящего к образованию сетчатой структуры полимерной цепи [2].

В связи с этим целью данной работы явилось исследование зависимости комплекса физико-механических показателей от концентрационного соотношения ДЦПД и ДМЭ в мономерной смеси.

В ходе работы ДМЭ получали из диметилмалеата и ДЦПД, в качестве антиоксиданта использовали гидрохинон [3]. Сополимеры ДМЭ и ДЦПД получали с различным концентрационным соотношением, с шагом 10 мас. %. Полимеризацию проводили в массе мономеров. В качестве инициатора полимеризации использовали оригинальный катализатор типа Ховейды-Граббса II поколения [4]. Полученные полимеры не имели запаха и цвета, обладали высокой твердостью.

Для изучения структуры полученных сополимеров были сняты ИК-спектры. На основании спектров выявили, что при увеличении концентрации добавляемого ДЦПД к ДМЭ уменьшается интенсивность пиков поглощения карбонильной группы и увеличивается интенсивность поглощения пиков C=C групп. Таким образом, оба сомономера вступают в процесс полимеризации и тем самым определяют состав сополимеров.

Состав сополимеров влияет на их физико-механические свойства. С увеличением концентрации ДЦПД в сополимерах увеличивается температура стеклования, что связано с образованием сшитой структуры полимера, о чем свидетельствует уменьшение относительного удлинения при разрыве. Однако модуль упругости и прочность при разрыве уменьшаются при добавлении ДЦПД в ДМЭ.

Таким образом, состав и структура сополимеров определяют их физико-механические и эксплуатационные свойства.

## Список литературы

1. *Le Gac P.Y., Choqueuse D., Paris M., Recher M., Zimmer C., Melot D. // Polymer degradation and stability, 2013.– Vol.98.– №3.– P.809–817.*
2. *Sheng X., Kessler M.R., Lee J.K. // J. Thermal Analysis and Calorimetry, 2007.– Vol.89.– №2.– P.459–464.*
3. *Гуревич П.А., Земляков Д.И., Боженкова Г.С., Аширов Р.В. // Вестник Казанского технологического университета, 2013.– Т.16.– №11.– С.155–157.*
4. *Пат. 2374269 RU.*

## ВЛИЯНИЕ ПРОДУКТОВ ЖИЗНЕДЕЯТЕЛЬНОСТИ ПЛЕСНЕВЫХ ГРИБОВ НА ВЛАГОПОГЛОЩЕНИЕ ПОЛИМЕРНЫХ ПЛЕНОК

Р.Ф. Саиди, П.В. Кругленья

Научный руководитель – к.т.н., ст. преподаватель Е.Н. Сабадаха

Белорусский государственный технологический университет  
220006, Беларусь, г. Минск, ул. Свердлова 13а, elenasabadaha@mail.ru

Анализ литературных данных показал, что биоповреждение лакокрасочных покрытий плесневыми грибами происходит, главным образом, в результате воздействия продуктов их жизнедеятельности: органических кислот и ферментов – химически агрессивных сред [1]. Воздействие агрессивной среды на полимер может проявляться в изменении его структуры и свойств без нарушения целостности материала либо сопровождаться разрушением (растрескиванием, отслаиванием и т.д.). Сопrotивляемость полимеров агрессивным воздействиям характеризуется показателями двух типов: изменением свойств полимера после воздействия агрессивной среды и показателями системы полимер-среда, такими как проницаемость, влагопоглощение, набухание и т.д. Из показателей данного типа определяли изменение влагопоглощения полимерных пленок после воздействия микроорганизмов, так как одним из главных факторов, определяющих развитие микроскопических грибов, является влагосодержание материала.

Свободные пленки связующих, полученных на основе акриловой, стирол-акриловой и винил-ацетат-этиленовой дисперсии, подвергали воздействию плесневых грибов по экспресс-методике «агаровая сетка» [2]. Каждые 7 суток образцы снимали, очищали от агаризованной среды и плесневых грибов и испытывали. Данные, отражающие кинетику влагопоглощения после воздействия метаболитов плесневых грибов, представлены на рисунке.

Наибольшее влагопоглощение после воздействия продуктов жизнедеятельности плесневых грибов было отмечено у винил-ацетат-этиленового пленкообразующего. Максимальное изменение влагопоглощающей способности полимера (увеличение в 1,5 раза) происходило в первые 7 суток. Аналогичная ситуация была отмечена в пленке на основе стирол-акрилового связующего: влагопоглощение увеличилось в 1,3 раза. У пленки на основе акрилатов влагопоглощающая способность снизилась в 1,2 раза. Ранее были проведены исследования, в результате которых было установлено, что при активном развитии плесневых грибов на лакокрасочной пленке на начальном этапе происходят реакции структурирования стирол-акрилового и винил-ацетат-этиленового пленкообразующего.

В соответствии с представленными данными сшивание стирол-акрилового и винил-ацетат-этиленового пленкообразователей привело к увеличению влагопоглощающей способности пленки.

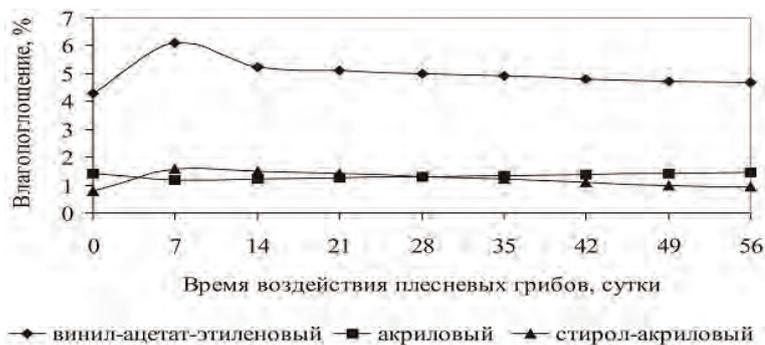


Рис. 1. Кинетика влагопоглощения пленок после воздействия продуктов жизнедеятельности плесневых грибов

Таким образом, структурирование адгезированного лакокрасочного покрытия под воздействием продуктов жизнедеятельности плесневых грибов, увеличивает влагопоглощающую способность пленки, увеличивает количество

центров образования внутренних напряжений, что приводит к появлению трещин, отслаиванию и к потере защитно-декоративной функции лакокрасочного покрытия.

### Список литературы

1. Малама А.А. Выделение кислот некоторыми гифомицетами / IV Всесоюзная конференция по биповреждениям: тезисы докладов, Н. Новгород, 1991.– С.51.
2. Гончарова И.А. Экспресс-оценка эффективности защиты материалов от плесневых грибов.– М.: Национальная академия микологии, 2005.– Т.5.– С.61–63.

## ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССА ОКИСЛЕНИЯ ПОЛИМЕРОВ НА ОСНОВЕ ДИКАРБОМЕТОКСИНОРБОРНЕНА МЕТОДОМ ИК-СПЕКТРОСКОПИИ

А.П. Самочернова

Научный руководитель – м.н.с. Г.С. Боженкова

Национальный исследовательский Томский политехнический университет  
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, bozhenova@tpu.ru

Конструкционные материалы наиболее широко применяются в автомобилестроении. Легкие полимерные и композиционные материалы составляют около 12% от веса автомобиля среднего класса в США и Западной Европе. При этом автомобили более высокого класса имеют более высокую долю данных материалов. В настоящее время в мире и в России в качестве основы для создания полимерного конструкционного материала является дициклопентадиен (ДЦПД). С помощью метатезисной полимеризации с раскрытием цикла под действием катализатора образуется полидициклопентадиен, являющийся реактопластом с высокими прочностными характеристиками, химической стойкостью и низкой плотностью. Одними из аналогов полидициклопентадиена являются полимеры на основе дикарбометоксинорборнена. Данный мономер и полимер на его основе имеют ряд преимуществ: жидкое агрегатное состояние, совместимость с различными наполнителями, способность повторно перерабатываться, стойкость к агрессивным средам и т.д. Однако, при долгом хранении на воздухе полидикарбометоксинорборнен темнеет, что связано с окислением непредельных связей в основной цепи полимера. Данный факт не оказывает влияния на изменение физико-механических свойств полимера, но сказывается на его эстетическом виде, и, возможно, при более долгом использовании будет происходить растрескивание поверхности.

Цель данной работы – изучить добавление антиоксиданта в мономер на процесс окисления полидикарбометоксинорборнена.

Для изучения процесса окисления полидикарбометоксинорборнена методом ИК-спектроскопии использовали пленки полимера, полученные в растворе толуола в массовом соотношении мономер:толуол равном 20:80%. Дикарбометоксинорборнен получали по известной методике [1]. В качестве инициатора полимеризации использовали рутениевый катализатор типа Ховейды-Граббса II поколения [2], массовое соотношение катализатор:мономер составляло 1 к 10 000. В качестве антиоксиданта использовали Агидол I в концентрации 0,2, 0,8 и 1 мас. %. Пленки хранили в течение 800 часов после синтеза полимеров и каждые 24 часа измеряли ИК-спектры.

Окисление на воздухе непредельных связей в пленках происходит постепенно и сопровождается ростом интенсивности полосы поглощения карбонильных и гидроксильных групп в ИК-спектрах полимеров [3]. Широкая полоса при  $3400\text{ см}^{-1}$  принадлежит валентным колебаниям гидроксильных групп, находящихся у различных углеродных атомов в основной цепи полимеров. При увеличении концентрации вводимого в мономер антиоксиданта происходит уменьшение нарастания пиков окисления.

По результатам, полученным на основе ИК-спектров, изучили кинетику окисления пле-

**Таблица 1.** Экспериментальные значения  $k_{\text{набл}}$  в реакциях окисления

Концентрация Агидола I, мас. %	0	0,2	0,8	1,0
$k_{\text{набл}}, \text{ч}^{-1}$	$3,2 \cdot 10^{-3}$	$1,7 \cdot 10^{-3}$	$1,4 \cdot 10^{-3}$	$0,5 \cdot 10^{-3}$

нок полидикарбометоксинорборнена при комнатной температуре от времени выдержки полимеров на воздухе. Для расчета наблюдаемой константы скорости процесса окисления тонкой пленки полимера использовали полулогарифмическую кинетическую кривую. Наблюдаемые

константы скорости окисления ( $k_{\text{набл}}$ ) определили как тангенс угла наклона прямой (таблица 1).

Таким образом, из таблицы видно, что увеличение концентрации антиоксиданта Агидол I в мономер приводит к существенному замедлению процесса окисления полимера.

### Список литературы

1. Гуревич П.А., Земляков Д.И., Боженкова Г.С., Аширов Р.В. // *Вестник Казанского технологического университета*, 2013.– Т.16.– №11.– С.155–157.
2. Пат. 2374269 RU.
3. Lyapkov A.A., Gvozdkov E.L., Taronovskaya A.N., Tarnovskaya O.D., Yakovleva Y.S. // *Procedia Chemistry*, 2014.– Vol.10.– P.223–228.

## ВЛИЯНИЕ ТЕРМОЭЛАСТОПЛАСТОВ НА ДЕФОРМАЦИОННО-ПРОЧНОСТНЫЕ СВОЙСТВА ПОЛИЭТИЛЕНА

А.В. Степанцевич

Научный руководитель – к.т.н., н.с. Л.А. Ленартович

*Белорусский государственный технологический университет*  
220006, Беларусь, г. Минск, ул. Свердлова 13а, lenartovich@belstu.by

В настоящее время актуальной задачей является создание материалов с заданными свойствами. Большие возможности для улучшения эксплуатационных свойств полимерных материалов дает комбинирование пластмасс и каучуков. Смешение взаимно нерастворимых полимеров приводит к образованию гетерофазной системы, т.е. дисперсии одного полимера в матрице другого. Механические свойства гетерогенных смесей полимеров очень сложным образом зависят от большого числа факторов. Но вместе с тем, свойства любой гетерогенной системы в наибольшей степени определяются свойствами дисперсионной среды, дисперсная фаза оказывает, как правило, второстепенное влияние. В наибольшей степени это правило справедливо для упругих и вязкостных свойств смесей, таких как модуль упругости, твердость, вязкость, причём эти свойства возрастают в большинстве случаев при введении добавок. В настоящее время широкое применение для модификации полимеров нашли термоэластопласты. Термоэластопласты (ТЭП) – это синтетические полимеры, которые при эксплуатации проявляют свойства вулканизированной резины, а перерабатываются как тер-

мопласты [1].

Целью данной работы было изучение влияния на деформационно-прочностные свойства композиций ПЭНД введения ТЭП в различной концентрации. Образцы для испытаний получали методом литья под давлением на термопластавтомате BOY22A (Dr. Boy, Германия). Испытания образцов типа 2 (лопатка, ГОСТ 11262-80) проводили согласно ГОСТ 11262-80 на Тензомере T2020 DC10 SH (Alpha Technologies UK, США). Количество образцов в каждом испытании 5 шт. В работе применяли следующие материалы: ПЭНД марки 277-83 ГОСТ 16338-85, ТЭП: А30Р Natural, А65Р Black и ДСТ-30. Содержание ТЭП в композициях составляло 3, 5, 7 и 10 % масс.

На рисунке 1 представлены значения предела текучести и показателя текучести расплава в зависимости от содержания ТЭП в композиции. Из рисунка видно, что использование ТЭП приводит к снижению предела текучести с увеличением его содержания в композиции. При использовании 10 % масс. ДСТ-30 наблюдается наибольшее снижение предела текучести 22,5 до 19,1 МПа, что свидетельствует о повыше-

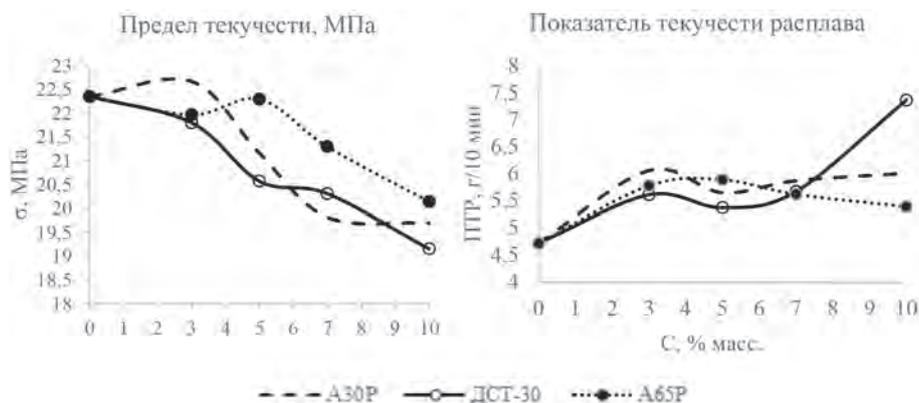


Рис. 1. Изменение свойств композиций ПЭНД в зависимости от содержания ТЭП

нии деформируемости материала, о снижении напряжения сдвигового течения, когда атомы и сегменты цепей начинают проскальзывать друг относительно друга [2]. Необратимая пластическая деформация наблюдается при меньшей нагрузке, материал становится более пластичным и менее упругим.

Введение ТЭП приводит к образованию гетерофазной системы, в которой дисперсная фаза (ТЭП) распределена в дисперсионной среде (ПЭНД). На свойства системы влияют множество факторов: свойства матрицы, размер частиц, расстояние между частицами и т.д. Из рисунка видно, что введение ТЭП приводит к повышению ПТР композиций. Агрегаты термоэ-

ластопласта увеличивают подвижность крупных элементов надмолекулярной структуры, способствуя лучшей деформируемости и эластификации полимерной матрицы. Таким образом, ТЭП оказывает пластифицирующее действие. Так при использовании 10 % масс. ДСТ-30 ПТР композиции возрастает с 4,7 до 7,3 г/10 мин. Для композиций, содержащих 10 % масс. А30Р и А65Р, ПТР увеличивается не так значительно до 6,0 и 5,3 г/10 мин соответственно.

Таким образом, использование ТЭП в относительно небольших количествах позволяет целенаправленно регулировать свойства композиций.

### Список литературы

1. Холден Д., Крихельдорф Х.Р., Куирк Р.П. Термоэластопласты. – СПб: Профессия, 2011. – 718с.
2. Пол Д., Бакнелл К. Полимерные смеси. Том II: Функциональные свойства. – СПб: Научные основы и технологии, 2009. – 606с.

## СВОЙСТВА КОМПОЗИЦИЙ ПОЛИДИЦИКЛОПЕНТАДИЕНА С ХПВХ

Та Куанг Кьонг

Научный руководитель – д.т.н., профессор В.Г. Бондалетов

Национальный исследовательский Томский политехнический университет  
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, langtutimhoa32@yahoo.com

Дициклопентадиен является привлекательным мономером для производства полимеров, поскольку он дешев, а образующиеся полимерные продукты обладают хорошими физико-механическими показателями, устойчивостью к низким и высоким температурам, стабильностью к кислороду воздуха [1].

Однако недостатком полидициклопентадиена (пДЦПД) является высокая горючесть (КИ=20), что затрудняет его массовое использо-

вание и применение в ответственных изделиях и конструкциях. В мире для снижения горючести пДЦПД применяют фосфорсодержащие, галогеносодержащие и даже минеральные антипирены. Хлорированный поливинилхлорид (ХПВХ) может быть хорошим антипиреном, так как он имеет высокое содержание органического хлора и лучше смешивается с пДЦПД по сравнению с минеральными антипиренами. Отрицательным моментом при использовании ХПВХ в качестве

**Таблица 1.** Физико-механические показатели композиций пДЦПД+ХПВХ со стабилизатором ТОСС

Концентрация ХПВХ, %	Ударная вязкость, кДж/м <sup>2</sup>		Модуль упругости при изгибе, МПа		Модуль упругости при разрыве, МПа	
	без стаб.	с ТОСС	без стаб.	с ТОСС	без стаб.	с ТОСС
0	3,9	3,9	1379	1379	1800	1800
1,0	3,6	3,6	1382	1345	1809	1824
3,0	2,7	2,4	1389	1262	1888	1911
5,0	2,4	2,1	1245	1127	1880	1936
7,5	1,9	1,7	918	855	1683	1768

является его деструкция с выделением HCl при температуре полимеризации ДЦПД (примерно 180 °С). Поэтому при изготовлении композиции ХПВХ с полидициклопентадиеном необходимо добавить стабилизаторы деструкции ХПВХ, такие, как трехосновный сульфат свинца (ТОСС), двухосновный фосфит свинца (ДОФС) или двухосновный стеарат свинца (ДОСС).

Композиции пДЦПД с ХПВХ В данной работе были получены с добавлением ТОСС в качестве стабилизатора. Целью работы является исследование влияния стабилизатора на физико-механические свойства композиций.

**Методика эксперимента:** к расчетному количеству ДЦПД добавляли 0,1% ингибитора окисления (Агидол-2). Затем расчетное количество ХПВХ, растворенного в минимальном количестве ацетона (1, 3, 5 и 7,5% от массы мономера) вносили в мономер и перемешивали с помощью роторного диспергатора ИКА Т18 basic при скорости вращения 14 000 об/мин. Удаление ацетона проводили при температуре 60 °С в токе азота. В полученную смесь добавляли катализатор Шрока-Граббса [2] (соотношение 1 : 10000) и заливали в алюминиевую форму. Температуру

формы (120 °С) с реакционной массой поддерживали в течение 1 час. Затем форму с полученной композицией охлаждали до температуры 20 °С. Были получены 2 серии образцов: без стабилизатора и со 0,1% ТОСС (от массы ХПВХ).

Из полученных пластин готовили стандартные образцы для испытания на ударную вязкость, изгиб и разрыв. Испытания проводили на двухколонной универсальной испытательной машине серии UGT-A17000-M и копре UGT-7045-НМН.

Внешний вид образцов показали, что ТОСС значительно снижает степень деструкции ХПВХ. Образцы без стабилизатора имеют темный цвет, а образцы с ТОСС – светлые. Кроме этого, из таблицы можно заметить, что добавление ТОСС снижает ударную вязкость (на 0,04–0,27 кДж/м<sup>2</sup>) и модуль упругости при изгибе (на 36–126 МПа). Модуль упругости при разрыве композиции увеличивается на 15–85 МПа.

Результаты данной работы могут быть использованы в дальнейшем исследовании для получения композиции на основе полидициклопентадиена с пониженной горючестью.

### Список литературы

1. Michael R. Buchmeiser – *Metathesis Polymerization. Advances in Polymer Science.* – New York, 2005. – Vol.176. – 142pp.
2. R.H. Grubbs, *Tetrahedron – Handbook of Metathesis, 2004.* – Vol.3(60). – С.7117–7140.

## ВЛИЯНИЕ ФАКТОРОВ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ И АГРЕССИВНЫХ СРЕД НА ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИДИМЕТИЛОВОГО ЭФИРА НОРБОРНЕН-2,3-ДИКАРБОНОВОЙ КИСЛОТЫ

А.Н. Таракановская, О.Д. Тарновская, Я.С. Фирсова

Научный руководитель – м.н.с. Г.С. Боженкова

*Национальный исследовательский Томский политехнический университет*

*634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, sandra.tomsk.ru@mail.ru*

Большой интерес в настоящее время уделяется полимерам на основе норборнена, полученным путем метатезисной полимеризации с раскрытием цикла (ROMP), и имеющим в качестве заместителей функциональные группы. Эти полимеры характеризуются высокой термостойкостью, электроизоляционными и диэлектрическими свойствами, механической прочностью и водонепроницаемостью [1]. Наиболее доступными в промышленных объемах мономерами для получения полимеров в процессе ROMP могут стать эфиры норборнен-2,3-дикарбоновых кислот, исходным сырьем для синтеза которых являются малеиновый ангидрид или эфиры малеиновой кислоты и дициклопентадиен- побочные продукты нефтехимических производств парового пиролиза [2].

Целью данной работы является исследование изменения физико-механических свойств

лизатор/толуол=1/100. Массовое соотношение катализатор: мономер составляло 1:15000. Полученную смесь заливали в полимеризационную форму, ранее нагретую до 40 °С, затем поднимали температуру до 60 °С и выдерживали 30 минут, далее повышали температуру до 120–130 °С и выдержали ещё 60 минут. Из полученных пластин полимера были подготовлены образцы с помощью фрезерного станка Roland EGX 350 для проведения физико-механических испытаний. Испытания на изгиб проводили через неделю, 1 месяц, 2 и 3 месяца после хранения. Температуру стеклования образцов определяли на приборе DSC 204 F1 Phoenix (NETZSCH) в атмосфере гелия по ISO 11357, а испытания на изгиб проводили на машине Gotech AI-7000M по ISO 178.

Результаты испытаний PDME на изгиб ниже в таблице 1.

**Таблица 1.** Модуль упругости при изгибе PDME в зависимости от условий хранения

Время, сутки	Свет	УФ-камера	Вода	0,1 М HCl
0	1624±174	1624±174	1624±174	1624±174
7	1604±208	1618±257	1338±411	1507±267
29	1878±78	1937±280	1242±458	1579±350
55	1732±374	1632±72	1570±238	1748±493
98	1647±260	1798±331	1771±313	1454±197

полидиметилового эфира норборнен-2,3-дикарбоновой кислоты под влиянием факторов окружающей среды, а также агрессивных сред.

Полимеризацию смеси экзо,экзо- и эндо,эндо-диметилловых эфиров норборнен-2,3-дикарбоновой кислоты проводили в массе мономера. В качестве катализатора полимеризации использовали (1,3-бис-(2,4,6-триметилфенил)-2-имидазолидинилиден)дихлоро(орто-N,N-диметиламинометилфенилметил) рутения [3].

В стакан помещали 350 г смеси диметилловых эфиров-норборнен-2,3-дикарбоновых кислот и затем добавляли 2,3 мл раствора катализатора, приготовленного в соотношении ката-

Из таблицы видно, что хранение образцов полимера в воде и на свету при атмосферном давлении не оказывает влияния на модуль упругости при изгибе. Однако хранение PDME в 0,1 М растворе соляной кислоты приводит к незначительному снижению модуля при изгибе, а ультрафиолетовое излучение приводит к незначительному повышению модуля упругости при изгибе, что позволяет предположить протекание процессов внутримолекулярной сшивки полимерных цепей под действием ультрафиолетового излучения. Температура стеклования полимера не изменяется в процессе длительного хранения в различных средах.

В заключении можно сделать вывод о том, что полидиметилловый эфир норборнен-2,3-дикарбоновой кислоты устойчив к условиям окру-

жающей среды, что делает его привлекательным с точки зрения использования его в качестве конструкционного пластика.

### Список литературы

1. Аширов Р.В., Земляков Д.И., Ляпков А.А., Киселев С.А. // *Кинетика и катализ*, 2013.– Т.54.– №4.– С.494–499.
2. Ляпков А.А., Бондалетов В.Г., Мельник (Ионова) Е.И., 3. Огородников В.Д. // *Известия Томского политехнического университета*, 2013.– Т.322.– №3.– С.105–112.
3. Пат. 2374269 RU МПК C08F32/08, C08F132/08, C08F4/80, B01J27/13, B01J27/24 Рутениевый катализатор полимеризации дициклопентадиена и способ его получения (варианты). В.В. Афанасьев, А.В. Низовцев, Т.М. Долгина и др.: заявитель и патентообладатель – ОАО «СИБУР Холдинг». – № RU 2008100385/04; Заявл. 09.01.2008; Опубл. 27.11.2009.

## МОДИФИКАЦИЯ НЕФТЕПОЛИМЕРНЫХ СМОЛ НА ОСНОВЕ ФРАКЦИЙ C<sub>5</sub> И C<sub>5-9</sub>

Т.В. Федорова, А.Д. Арышева

Научный руководитель – к.х.н., доцент Л.И. Бондалетова

Национальный исследовательский Томский политехнический университет  
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, fedorova\_1994@mail.ru

Основными достоинствами нефтеполимерных смол (НПС) является их способность к пленкообразованию, а также водостойкость и высокая температура размягчения. Но наряду с достоинствами НПС, не содержащие в своем составе функциональных групп, кроме ненасыщенных связей имеют и недостатки, главные из которых – низкая адгезия и высокая окисляемость, и, следовательно, отсутствие требуемого комплекса свойств, что существенно сужает область их практического использования. Улучшение характеристик смол осуществляют по

двум направлениям – в результате модификации исходного сырья различными мономерами: метилметакрилатом, винилацетатом, акриловой и метакриловой кислотой с последующей сополимеризацией их с непредельными компонентами фракций, а также модификации собственно НПС [1, 2].

В данной работе рассматривается исследование модификации НПС азотной кислотой с целью улучшения характеристик лакокрасочных покрытий на основе нефтеполимерных смол.

В качестве исходных веществ использовали

**Таблица 1.** Свойства покрытий, полученных на основе исходных и модифицированных смол (N-НПС<sub>C<sub>5</sub></sub>, N-НПС<sub>C<sub>5-9</sub></sub>)

Показатели	Исходная фракция	Исходная НПС	N-НПС <sub>бензин</sub>	N-НПС <sub>хлороформ</sub>
Прочность при ударе, см	C <sub>5</sub>	2	3	4
	C <sub>5-9</sub>	5	10	15
Твердость, кг	C <sub>5</sub>	0,1	0,2	0,2
	C <sub>5-9</sub>	1,6	2,4	1,8
Прочность на изгиб, мм	C <sub>5</sub>	14	16	4
	C <sub>5-9</sub>	16	20	4
Адгезия, балл	C <sub>5</sub>	1	2	1
	C <sub>5-9</sub>	1	2	2
Внешний вид	C <sub>5</sub>	Покрытие светлое	Покрытие темное, матовое	Покрытие темное, матовое
	C <sub>5-9</sub>	Покрытие светлое	Покрытие темное, матовое	Покрытие темное, матовое

смолы НПС<sub>C<sub>5</sub></sub> и НПС<sub>C<sub>5-9</sub></sub>, полученные полимеризацией непредельных соединений алифатической фракции C<sub>5</sub> и широкой фракции углеводородов C<sub>5-9</sub> под действием каталитической системы тетрагидрид титана-диэтилалюминийхлорид. Модификацию проводили нитрованием смесью азотной и серной кислот в бензине [3]. В результате проведенного синтеза получили смолы, растворимые (N-НПС<sub>бензин</sub>) и нерастворимые в бензине и выпадающие в осадок, но растворимые в хлороформе (N-НПС<sub>хлороформ</sub>). Выделение смол проводили после многократной промывки водой удалением растворителя и непрореагировавших углеводородов.

Появление сигналов NO<sub>2</sub>-группы в области 1550 см<sup>-1</sup> и сигналов группы –C–O–C– в области 1165–1170 см<sup>-1</sup> в ИК-спектрах полученных

образцов смол подтверждают проведенную модификацию: нитрование и окисление, соответственно.

Измеренные по стандартным методикам свойства покрытий, толщиной 10–15 мкм, нанесенных из растворов полученных смол на основе фракций C<sub>5</sub> и C<sub>5-9</sub>, представлены в таблице.

Полученные результаты свидетельствуют, что на свойства покрытий оказывает влияние тип исходной фракции (фракция C<sub>5</sub> или C<sub>5-9</sub>), а также степень нитрования и окисления смол (N-НПС<sub>C<sub>5</sub>-бензин</sub> и N-НПС<sub>C<sub>5</sub>-хлороформ</sub>, N-НПС<sub>C<sub>5-9</sub>-бензин</sub> и N-НПС<sub>C<sub>5-9</sub>-хлороформ</sub>). Заметное улучшение некоторых характеристик (прочность при ударе и твердость) модифицированных нефтеполимерных смол наблюдаем для образцов смолы на основе широкой фракции углеводородов.

### Список литературы

1. Думский Ю.В., Но Б.И., Бутов Г.М. *Химия и технология нефтеполимерных смол.* – М.: Химия, 1999. – 225с.
2. Бондалетов В.Г. и др. // *Известия Вузов. Химия и химическая технология*, 2009. – Т.52. – №5. – С.98–101.
3. *Органикум: практикум по органической химии.* – М.: Мир, 1979. – Т.2. – 203с.

## НЕФТЕПОЛИМЕРНЫЕ СМОЛЫ КАК СТАБИЛИЗАТОР ВОДОМАСЛЯНОЙ ЭМУЛЬСИИ

М.Ю. Филиппова, В.А. Якимова, В.Б. Шабаринов, Д.В. Головкова, Д.В. Фисенко  
Научный руководитель – к.х.н., ст. преподаватель А.А. Мананкова

*Национальный исследовательский Томский политехнический университет  
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, Filippova09@mail.ru*

В настоящее время существует множество областей науки и техники, в которой применяются эмульсии. Эмульсии применяют в различных отраслях промышленности, сельского хозяйства, а также для научных исследований [1].

Водомасляные эмульсии широко используются в технологиях получения топлив, увеличения нефтеотдачи пластов, например, при обработке высоко обводненных коллекторов, нагнетательных и добывающих скважин, а также в процессах газодобычи [2].

Все области применения эмульсии включают технологические режимы их эксплуатации, характеризующиеся термомеханическими нагрузками. В условиях продолжительного термического и механического нагружения (напряжения) структура и фазовый состав эмульсии не должны изменяться. Однако в большинстве случаев, особенно при большом содержании воды, 40–80 мас. % в нефтепродуктах эмульсии разру-

шаются при деформациях. Для предотвращения процессов разрушения эмульсий в их состав необходимо вводить стабилизирующие вещества [2].

Различают четыре класса стабилизирующих агентов. Наименее эффективным являются простые неорганические электролиты. Однако этот тип стабилизатора слишком слаб для получения эмульсии нужной концентрации и с достаточным временем «жизни». Следующий класс – высоко поверхностно-активные соединения (мыла и детергенты). С помощью дифильных молекул, сильно адсорбированных на межфазной поверхности, могут быть приготовлены довольно устойчивые эмульсии. Еще большая стабильность достигается при использовании высокомолекулярных соединений: протеинов, каучука, смолы, резины, крахмала и других полисахаридов и также синтетических полимеров. Из-за большого количества гидрофильных

и гидрофобных групп каждая молекула прочно удерживается. Четвертый класс эмульгирующих агентов составляют тонкоизмельченные нерастворимые порошки. Условия для получения таких оболочек очень строгие и определяются химической природой частиц, а не их химическим составом [1].

### Список литературы

1. Абрамзон А.А. *Эмульсии*. – Л.: Химия, 1972. – 448с.
2. Пат. 2313385 Россия МПК СОЖК 8/508. Применение нефтеполимерных смол, полученной полимеризацией дициклопентадиеновой

В нашей работе мы используем стабилизаторы высокомолекулярных соединений. Так, в качестве стабилизатора в водомасляной эмульсии служит нефтеполимерные смолы, полученные полимеризацией дициклопентадиеновых фракций жидких продуктов пиролиза прямогонного бензина.

*фракции продукта пиролиза прямогонного бензина в качестве стабилизатора водомасляных эмульсий / Мананкова А.А., Дмитриева З.Т., Бондалетов В.Г. Заяв. 16.06.2005, Оpubл. 27.12.2007 Бюл. №36.*

## ПРИМЕНЕНИЕ НЕФТЕПОЛИМЕРНОЙ СМОЛЫ В КАЧЕСТВЕ ЭМУЛЬГАТОРА В ВОДОМАСЛЯНОЙ ЭМУЛЬСИИ

Д.В. Фисенко, А.А. Мананкова

Научный руководитель – д.т.н., профессор В.Г. Бондалетов

*Национальный исследовательский Томский политехнический университет  
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, bestujewa.dasha@yandex.ru*

Практический интерес и наибольшее распространение получили эмульсии, в которых одной из фаз является вода [1]. Для стабилизации водомасляных эмульсий применяют различные эмульгаторы. Производные продуктов переработки нефтяной промышленности находят все более широкое применение в качестве эмульгаторов водомасляных эмульсий из-за их экологичности, доступности, дешевизны и некоторых технических преимуществ [2].

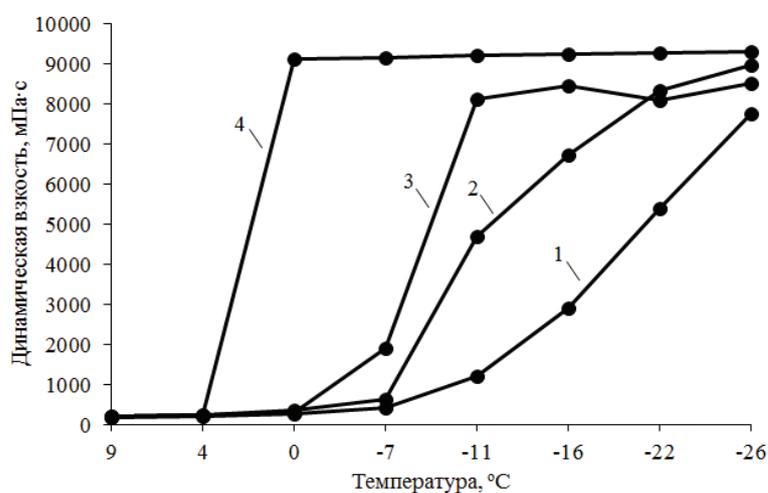
Объектом настоящего исследования является ароматическая нефтеполимерная смола, полученная термической полимеризацией фракции  $C_9$ . Для эффективного применения нефтеполимерной смолы в качестве эмульгатора в водомасляной эмульсии провели модификацию  $НПС_{C_9}$  окислением 30%-го раствора в толуоле пероксидом водорода; концентрация пероксида составляла 7% от массы смолы.

Исходная и окисленная нефтеполимерная смола были исследованы титриметрическими методами на содержание двойных связей и на наличие кислородсодержащих групп [3].

При окислении  $НПС_{C_9}$  происхо-

дит образование карбоксильных и эпоксидных групп, что подтверждается увеличением кислотного числа от 2,6 до 10,5 мг КОН/100г НПС и эпоксидного числа от 2,6 до 20,2%.

Были получены водомасляные эмульсии на основе минерального масла И-20А с применением окисленной нефтеполимерной смолы в качестве эмульгатора. В составе эмульсии также была введена присадка – ингибитор атмосферной коррозии на основе солей циклогексил-амина и синтетических жирных кислот  $C_{10}-C_{16}$ .



**Рис. 1.** Зависимость динамической вязкости при отрицательных температурах: 1 – 10%  $H_2O$ ; 2 – 20%  $H_2O$ ; 3 – 30%  $H_2O$ ; 4 – 50%  $H_2O$

Измерение динамической вязкости при отрицательных температурах проводили на приборе «Измеритель низкотемпературных показателей нефтепродуктов ИНПН-SX-850».

Стабильность эмульсий проверялась визуально и заключалась в определении количества дней (часов), при которых эмульсия сохраняла свои исходные свойства. Результатом исследования эмульсии являлось определение времени разрушения. За время разрушения принималось время отделения дисперсионной среды от дисперсной фазы и невозможность восстановить прежнее состояние без нагрева и повторного диспергирования.

Эмульсии готовили при температуре 25 °С, с концентрацией воды 10, 20, 30 и 50 % мас., соответственно. Полученную эмульсию выдержи-

вали при данной температуре в течение 3 часов. Образцы отбирали из общего объема эмульсии и измеряли динамическую вязкость при температурах от +9 до –26 °С.

Из рисунка следует, что снижение температуры приводит к повышению вязкости водомасляных эмульсий. Наличие приблизительно одного предельного значения динамической вязкости при отрицательных температурах свидетельствует о замерзании эмульсии. Увеличение содержания масла сопровождается снижением температуры застывания эмульсии.

Таким образом, эмульсии, стабилизированные модифицированными нефтеполимерными смолами, могут быть использованы при отрицательных температурах.

### Список литературы

1. Фридрихсберг Д.А. Курс коллоидной химии. Учеб. для вузов – 2-е изд., перераб. и доп. – Л.: Химия, 1984. – 368с.
2. Манг Т., Дрезель У. Смазки. Производство, применение, свойства. Справочник: пер. 2-го англ. изд. под ред. В.М. Школьникова. – СПб.: ЦОП «Профессия», 2010. – 944с.
3. Одабабян Г.В. Лабораторный практикум по химии и технологии основного органического и нефтехимического синтеза: учебное пособие для вузов. – М.: Химия, 1982. – 250с.

## НИТРОВАНИЕ АРОМАТИЧЕСКИХ НЕФТЕПОЛИМЕРНЫХ СМОЛ

А.А. Хамленко, М.В. Старовойт

Научный руководитель – к.х.н., доцент Л.И. Бондалетова

Национальный исследовательский Томский политехнический университет  
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, mariyastarovoyt@mail.ru

В настоящее время большое внимание уделяется переработке и рациональному использованию побочных продуктов в нефтехимической промышленности. Одним из таких перспективных продуктов является низкокипящая углеводородная фракция  $C_9$ . На ее основе производится нефтеполимерная смола, применяемая в качестве пленкообразующего в лакокрасочных композитах. Однако полученная смола нуждается в модификации, так как она не обладает требуемыми качествами. Модифицированные нефтеполимерные смолы, как правило, имеют повышенную эластичность и адгезию.

Наиболее известные способы модифицирования нефтеполимерной смолы на основе фракции  $C_9$  – окисление, обработка малеиновым ангидридом или внесение добавок [1, 2].

В данной работе исследована модификация

нефтеполимерных смол на основе фракции  $C_9$  путем нитрования.

В качестве объектов исследования были выбраны два образца нефтеполимерной смолы, синтезированных радикальной полимеризацией. Одна из смол была получена в условиях термического иницирования (НПС<sub>С<sub>9</sub>терм</sub>), а другая – в присутствии радикальных инициаторов (НПС<sub>С<sub>9</sub>инн</sub>).

Модификацию проводили по стандартной методике, учитывая, что исследуемая нефтеполимерная смола на 75% состоит из стирольных звеньев и нитрованию подвергается каждое третье звено полимерной цепи [3]. Нитрование выполняли с использованием нитрующей смеси концентрированных азотной и серной кислот в мольном соотношении 1:1 в 30% растворе смолы в бензине. Процесс проводили при тем-

**Таблица 1.** Свойства покрытий исходной и модифицированных нефтеполимерных смол

Характеристики НПС	Твердость, кг	Адгезия, балл	Прочность при изгибе, мм	Прочность при ударе, см
НПС <sub>С9терм</sub>	0,4	4	12	1
N-НПС <sub>С9терм_бензин</sub>	0,2	4	8	1
N-НПС <sub>С9терм_хлф</sub>	0,2	4	5	1
НПС <sub>С9инн</sub>	0,2	4	20	1
N-НПС <sub>С9инн_бензин</sub>	0,4	2	1	6
N-НПС <sub>С9инн_хлф</sub>	0	4	0	1

пературе 70 °С в течение 2 часов. По окончании синтеза отделяли выделившийся осадок, растворимый в хлороформе (N-НПС<sub>С9терм\_хлф</sub>, N-НПС<sub>С9инн\_хлф</sub>). Удалением растворителя и непрореагировавших углеводородов из реакционной массы при пониженном давлении выделяли второй образец модифицированных смол (N-НПС<sub>С9терм\_бензин</sub>, N-НПС<sub>С9инн\_бензин</sub>).

Проведение процесса нитрования отслеживали при помощи ИК-спектроскопии. Появление пиков с частотой колебания 1550–1600 см<sup>-1</sup> свидетельствует о введении NO<sub>2</sub>-групп в состав смолы, причем их количество увеличивается в образцах, выделяющихся в виде осадка из реакционной массы. Одновременно с нитрованием протекает процесс окисления смолы по двойной связи, что подтверждает увеличение сигналов с частотой в областях 1030–1050, 1130–1160 см<sup>-1</sup>.

### Список литературы

1. Думский Ю.В., Но Б.И., Бутов Г.М. *Химия и технология нефтеполимерных смол: монография.* – М.: Химия, 1999. – 302с.
2. Бондалетов В.Г., Бондалетова Л.И., Акимова

Сравнительный анализ покрытий исходной и модифицированных нефтеполимерных смол на основе фракции С<sub>9</sub>, выполненный с использованием стандартных методик, приведен в таблице. Толщина исследуемых покрытий составила 15–20 мкм.

Таким образом, получение модифицированных смол установлено с помощью ИК-спектроскопии. Основываясь на полученных свойствах модифицированных нефтеполимерных смол, можно утверждать о практической пользе применения нитрования для повышения качественных характеристик синтезируемого полимера. Наиболее заметное улучшение адгезии, прочности при изгибе и ударе выявлено для модифицированной нефтеполимерной смолы, полученной инициированной полимеризацией.

ва Е.В. и др. // *Нефтепереработка и нефтехимия*, 2008. – №10. – С.19–23.

3. Губен И. *Методы органической химии.* – М.: Ленинград, 1941. – Т.2. – №1. – 720с.

## ИСПОЛЬЗОВАНИЕ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК С МОДИФИЦИРОВАННОЙ ПОВЕРХНОСТЬЮ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИЙ НА ОСНОВЕ ПРОИЗВОДНЫХ НОРБОРНЕНА

П.А. Хахулин, Д.А. Русаков, П.С. Постников  
Научный руководитель – д.х.н., зав. кафедрой М.С. Юсубов

*Национальный исследовательский Томский политехнический университет  
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, petr.kha@gmail.com*

Сшитые полимерные композиции с различными наноразмерными углеродными наполнителями находят широкую область применения в силу своих характеристик: высоким механическим показателям, тепло- и электропроводно-

сти, а также высокую устойчивость к термическим воздействиям [1]. Получение трехмерных полимерных композиций представляет собой относительно новую тенденцию в разработке новейших материалов [2]. Благодаря своему на-

бору уникальных свойств углеродные нанотрубки являются превосходными наполнителями для получения полимерных композиций с улучшенными характеристиками. По мимо этого, поверхность углеродных нанотрубок может быть модифицирована различными органическими функциональными группами благодаря использованию солей диазония [3].

В настоящее время в качестве мономера для получения одних из наиболее перспективных конструкционных материалов все чаще используется дициклопентадиен (ДЦПД) [4]. Важной задачей является разработка и исследование свойств композитов полученных на основе ДЦПД и наполненных наноразмерными [5].

Нами был разработан новый метод получения сшитого трехмерного композиционного материала на основе полиДЦПД, наполненного поверхностно-модифицированными однослойными углеродными нанотрубками (ОСУНТ). В качестве катализаторов для проведения полимеризации использовались рутениевые катализаторы Граббса второго поколения. Данные ката-

лизаторы реагируют с мономером по механизму метатезисной полимеризации олефинов с раскрытием цикла (ROMP).

Для проведения эксперимента были использованы стандартные однослойные углеродные фирмы OCSIAL, торговой марки TUBALL и ОСУНТ той же марки, но с модифицированной поверхностью. В ДЦПД было добавлено 0,1 % масс ОСУНТ и равномерно распределены в мономере ультразвуковым диспергатором с последующей дегазацией.

Были исследованы механические свойства полученного композиционного материала. Было установлено, что образование сильной ковалентной связи между модифицированными углеродными нанотрубками и полимером привело к увеличению прочностных характеристик. Так, модуль упругости при изгибе и модуль упругости при растяжении полученного композиционного материала увеличивается на 20% и 10%, соответственно, по сравнению с использованием не модифицированного наполнителя.

### Список литературы

1. Hsu C.-S. et al., *J. Am. Chem. Soc.*, 2010, 132, 4887–4893; Garsia E., Tiwari R., *Smart Materials and Structures*, 2011, 20, 083001; Chehimi M. et al, *Colloids and Surfaces A*, 2013.– 439.– 43–68.
2. Karousis N., *Chem. Rev.*, 2010, 110, 5366–5397; Huang X.-J. et al., *Nanoscale*, 2012, 4 1948–1963.
3. Peng S. et al., *J. Appl. Polym. Sci.*, 2012, 129, 1045–1052; Wang X. et al., *Polymer-Plastics Techn. & Engin.*, 2013, 52, 586–591; Vallons K.A.M. et al., *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2015.– 78.– 191–200.
4. Gibson R.F. *Composite Struct.*, 2010, 92, 2793–2810; Fina A., Han Z. *Prog. Polym. Sci.*, 2011, 36, 914–944; Zhang L.W. et al. *Composite Struct.*, 2015.– 120.– 90–97.
5. Slugovc, C. (2014) *Industrial Applications of Olefin Metathesis Polymerization*, in *Olefin Metathesis: Theory and Practice* (ed K. Grela), John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, NJ, USA.

## СИНТЕЗ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНОГО ПОЛИЛАКТИДА

М.А. Чудинова

Научный руководитель – к.х.н., доцент В.Т. Новиков

Национальный исследовательский Томский политехнический университет  
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, chudin.m@yandex.ru

В настоящее время в развитии технологии производства полимеров наблюдается тенденция к увеличению экологичности производства и уменьшению воздействия их продукции на окружающую среду. В связи с этим большое внимание уделяется полимерам на основе материалов, поддающихся биохимическому разложению, для экологической упаковки [1]. Очень перспек-

тивно применение биоразлагаемых полимеров в медицине для изготовления различных изделий: хирургические рассасываемые шовные материалы, эндопротезы, матриксы, плёночные системы и микросферы для пролонгированной доставки лекарственных веществ [2, 3], имплантаты различного назначения [4, 5].

Одним из самых крупнотоннажным биораз-

лагаемым биорезорбируемым полимером является полилактид, получаемый из молочной кислоты (МК) различными методами [1, 2].

Прямое получение из МК высокомолекулярного полилактида, необходимого для медицинских целей затруднено, так как выделяющаяся в процессе прямой поликонденсации вода выступает регулятором молекулярной массы и не дает получить нужный продукт.

Для устранения данной проблемы обычно используют комбинированный метод, по которому в начале получают из молочной кислоты лактид, который далее полимеризуют с раскрытием кольца лактида [6, 7]. Однако, хотя данный способ и позволяет получить полимер с большей молекулярной массой, но она не всегда достаточна для получения прочных изделий с широкой областью применения.

Существует эффективный способ получения высокомолекулярных полилактидов ( $M_n \geq 500000$ ) путем модификации их бифункциональными соединениями: гликолями, дикарбоновыми кислотами, диаминами и т.д. [8, 9]. Модификация представляет собой реакцию поликонденсации исходного полимера с вышеуказанными соединениями.

Основной целью работы было выявить лучший модификатор, приводящий к наибольшему увеличению молекулярной массы исходного низкомолекулярного полимера ( $M_n$  около

200000) с сохранением необходимых свойств полимера.

Полилактид подвергался воздействию следующими модификаторами: этиленгликолем, щавелевой кислотой, винной кислотой, лимонной кислотой и полипропиленгликолем.

Поскольку в ходе этой реакции выделяется вода, то поликонденсацию проводили с азеотропной отгонкой воды. В качестве азеотропообразователя был выбран хлороформ. Все модификаторы брались в одинаковом количестве (0,1% от массы исходного полимера), в качестве катализатора использовали октоат олова.

Синтез проводили при атмосферном давлении и температуре кипения азеотропной смеси хлороформ–вода.

Молекулярная масса полученных модифицированных полимеров определялась вискозиметрически и ГПХ.

Эксперименты показали, что реакция со всеми модификаторами приводит к увеличению молекулярной массы исходного полилактида. Наибольшее увеличение молекулярной массы достигалось при синтезе полимера с щавелевой ( $M_n = 480000 - 510000$ ), лимонной ( $M_n = 6800000 - 720000$ ), кислотами и полипропиленгликолем ( $M_n = 6500000 - 700000$ ). При этом пленки этих полимеров оставались эластичными.

### Список литературы

1. Smith R. *Biodegradable polymers for industrial applications*. Woodhead Publishing Limited, CRC Press, 2005.– P.516.
2. Bastioli C. *Handbook of Biodegradable Polymers*. Rapra Technology Limited, 2005.– P.549.
3. Дженкинс М. *Полимеры в биологии и медицине*.– М.: Научный мир, 2011.– 256с.
4. SU 2357709 C1 МПК 5 A61F9/007 A61F2/14, опубли. 10.06.2009.
5. SU 2316290 C2 МПК 5 A61F2/00, D06M16/00, опубли. 10.02.2008.
6. Яркова А.В., Шкарин А.А., Похарукова Ю.Е., Новиков В.Т. // *Известия высших учебных заведений. Химия и химическая технология*, 2014.– Т.57.– №11.– С.66–68.
7. US 5357035 A US08/122,145 опубли. 18.04.1994.
8. GB804117 AC07C69/68C07C255/00, опубли. 5.11.1958.
9. US 005084553 A C08G63/06, C09D167/04, опубли. 31.10.90.

## ВЛИЯНИЕ ФИЗИЧЕСКИХ ВОЗДЕЙСТВИЙ НА СВОБОДНУЮ ПОВЕРХНОСТНУЮ ЭНЕРГИЮ ПОЛИЭТИЛЕНА

И.Ф. Шаймухаметова

Научные руководители – к.х.н., профессор С.А. Богданова; д.х.н., в.н.с. С.Р. Аллаяров

Казанский национальный исследовательский технологический университет  
420015, Россия, г. Казань, ул. Карла Маркса 68

Институт проблем химической физики РАН  
142432, Россия, Московская обл. Черноголовка, ilgiza-92@mail.ru

Свободная поверхностная энергия (СПЭ) полимеров благодаря своей универсальности и информативности представляет собой одну из главных характеристик, которая оказывает большое влияние на весь комплекс поверхностных свойств полимерных материалов и композитов, играет важную роль в адгезионных и адсорбционных технологиях, характеризует процесс формирования поверхности и содержание полярных активных центров в поверхностном слое, является функцией отклика изменений поверхностных и объемных свойств полимеров в результате различных воздействий.

На поверхностные свойства полиолефинов оказывают большое влияние процессы окисления, все шире используемые в качестве метода модифицирования полиэтилена для повышения его адгезионной способности к краскам и клеям. В результате окисления в составе полимера образуются кислородосодержащие группы, основную долю которых составляют карбонильные, гидроперекисные и эфирные группы. Настоящая работа посвящена исследованию поверхностных энергетических характеристик термически окисленного полиэтилена высокого давления (ПЭВД-153). Окисление пленки ПЭВД проводили в термошкафу с принудительной циркуляцией воздуха при температуре 473 К различные промежутки времени. Свободная поверхностная энергия ( $\gamma_s$ ) полимера, ее кислотно-основная ( $\gamma_s^{ab}$ ) и дисперсионная ( $\gamma_s^d$ ) составляющие определялись по значениям краевых углов смачивания поверхности полимера тестовыми жидкостями при 20 °С методом сидящей капли в ячейке с гидравлическим затвором с использованием катетометра КМ-8, снабженного микрометрической насадкой. Коэффициент шероховатости определялся на основании профилограмм, полученных на профилографе-профилометре П-203. СПЭ определялась методом среднего геометрического с использованием концепции Фоукса и уравнений Оуэнса-Вендта. Параметр кислотности поверхности определялся по методу Бергер

[1]. Полярность поверхности рассчитывалась по методу, предложенному в работе [2]. Термически окисленные образцы ПЭВД были исследованы методом ИК-спектроскопии.

Установлено, что наблюдаемый с увеличением времени термоокисления рост СПЭ и полярности поверхности обусловлен возрастанием кислотно-основной составляющей  $g_{sb}$  от 2,2 мН/м до 10,1 мН/м, что свидетельствует о появлении полярных групп в поверхностном слое. При нагреве изменяется содержание в полимере –СО групп, что подтверждается спектрами МНПВО, а также повышается степень разветвленности. Длительное термоокисление приводит к уменьшению протоноакцепторных свойств и появлению групп кислотного характера  $OH^-$ ,  $COOH^-$  в поверхностном слое, что проявляется в инверсии параметра кислотности  $D$ , который изменяется от –2,2 до +1,2.

Более существенное возрастание полярности отмечено для образцов ПЭВД, облученных ускоренными частицами – 1–4 МэВ протонами при различных дозах облучения. При дозе облучения 2 МэВ протонами  $2 \cdot 10^{15}$  протон/см<sup>2</sup> кислотно-основная составляющая СПЭ полимера повышается до 19,6 мН/м, что приводит к 5-ти кратному росту полярности поверхности полимера. При этом  $\Delta D$  составляет 5,52. Дисперсионная составляющая СПЭ в результате облучения практически не меняется. Таким образом, бомбардировка протонами приводит к значительной функционализации поверхности полимера, что коррелирует с данными о протекании окислительных и деструкционных процессов в поверхностном слое.

Полученные результаты полезны для исследования процессов модификации поверхностных свойств полимеров, а также позволяют интерпретировать результаты оценки взаимодействия амфифильных соединений с поверхностью полиолефинов с учетом специфических особенностей их формирования и окисления.

## Список литературы

1. Berger E.J. // *J. Adhes. Sci. and Technol.*, 1990.– Vol. 4.– №5.– P.373–391.
2. Vijayendran B.R. // *J. Appl. Polym. Sci.*, 1979.– 23.– №3.– P.733–742.

## РАЗРАБОТКА ЛЕКАРСТВЕННЫХ ФОРМ ПРОТИВООПУХОЛЕВЫХ ПРЕПАРАТОВ НА ОСНОВЕ ИОНИТОВ

С.У. Шайхина

Научный руководитель – д.х.н., ведущий научный сотрудник А.М. Долгоносков

*Институт геохимии и аналитической химии имени В.И. Вернадского РАН  
Россия, г. Москва ул. Косыгина 19, sshaykhina@mail.ru*

В мировой клинической практике зарегистрировано около 100 противоопухолевых препаратов. Однако низкая избирательность противоопухолевого действия существующих фармацевтических препаратов и развитие токсических осложнений при их применении обуславливают продолжение поиска новых активных противоопухолевых соединений.

В настоящее время большое внимание уделяется разработке новых лекарственных препаратов направленного действия, позволяющих избирательно убивать только опухолевые клетки.

Способы направленной доставки лекарств обеспечивают достижение действующей концентрации препарата в поврежденной ткани без выраженного системного эффекта. Нанотехнологии способствуют решению этой задачи, что, в свою очередь, позволяет снизить дозировки препаратов, увеличить их терапевтический эффект и повысить безопасность их применения. Под наночастицами понимают (размер около 1–700 нм) переносчик, содержащий лекарственное вещество.

В качестве переносчиков лекарственных препаратов, наиболее активно изучаются липосомы, фосфолипидные и полимерные мицеллы, наноэмульсии, полимерные биodeградируемые

наночастицы и дендримеры.

В нашей работе мы исследовали возможность использования очищенного наноионита АВ-17(ОН) в качестве переносчика лекарства. Он имеет органическую основу, безопасен для человеческого организма, не выделяет ядовитых паров, не содержит токсичных, озоносодержащих или радиоактивных веществ, обладает хорошей емкостью (может переносить больше 1000 молекул лекарства).

В качестве противоопухолевого лекарства использовали анионный комплекс кобальта. Это соединение хорошо удерживается в плазме и выпадает в осадок в среде внутриклеточной жидкости организма. Из литературы известно, что больные ткани более проницаемы для наночастиц. Исходя из этого можно предположить, что лекарство будет доставлено именно в большую клетку, не затрагивая здоровые ткани.

Для приготовления препарата Conan, использовали очищенную наносуспензию и раствор гексанитрокобальтата натрия.

Совместно с Российским медицинским университетом им. Н.И. Пирогова полученное лекарство исследовали на токсичность на клеточной культуре карциномы шейки матки человека HeLa.

## ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ КАТАЛИЗАТОРА НА ВЫХОД ЛАКТИДА

А.А. Шкарин, А.Л. Зиновьев

Научный руководитель – к.х.н., доцент В.Т. Новиков

Национальный исследовательский Томский политехнический университет  
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, [sanya.sh.nu@gmail.com](mailto:sanya.sh.nu@gmail.com)

В настоящее время активно ведутся исследования в области синтеза и технологии лактида – циклического эфира молочной кислоты, являющимся сырьем для синтеза полилактида – биоразлагаемого полимера, используемого для производства экологической тары и упаковки, а также для получения имплантатов, резорбируемых организмом человека и не требующих последующего их удаления [1].

Лактид для производства полимеров и сополимеров можно получить следующими способами: из молочной кислоты через её олигомер; из эфиров молочной кислоты; одностадийным газофазным каталитическим процессом дегидратации водных растворов МК. Процесс получения лактида многостадийный и энергозатратный, что предопределяет достаточно низкий выход продукта, наблюдаются большие потери при очистке лактида, образование большого количества отходов. Процесс обычно осложняется протеканием рацемации оптических изомеров молочной кислоты и лактида. Для увеличения выхода лактида реакцию часто проводят при барботировании реакционной массы инертным газом [2].

Цель работы: исследовать влияние концентрации различных катализаторов на выход лак-

тида и его чистоту.

Синтез лактида из водного раствора молочной кислоты в присутствии катализаторов обычно включает следующие стадии: концентрирование водного раствора и поликонденсация МК до олигомера; синтез лактида-сырца деполимеризацией олигомера МК; очистка лактида; регенерация отходов.

В работе использовалась L-молочная кислота фирмы PURAC. Олигомер МК получали по ранее отработанной методике, с использованием инертного газа [3, 4]. Полученный олигомер делился на 6 равных по объему части. Синтез лактида-сырца осуществляли на лабораторной установке для вакуумной перегонки с воздушным холодильником при барботировании азота через реакционную массу. Процесс проводился с использованием различных катализаторов (оксид цинка, оксид сурьмы, октоат олова), которые добавлялись в различных концентрациях (0–1,5 % масс.) к полученному олигомеру. Процесс осуществлялся 60–150 минут. Полученный лактид-сырец далее был очищен методом перекристаллизации из этилацетата.

Азот получали с помощью генератора азота ГА-200, который обеспечивает объемную долю азота не менее 99,6% об, а примеси содержат

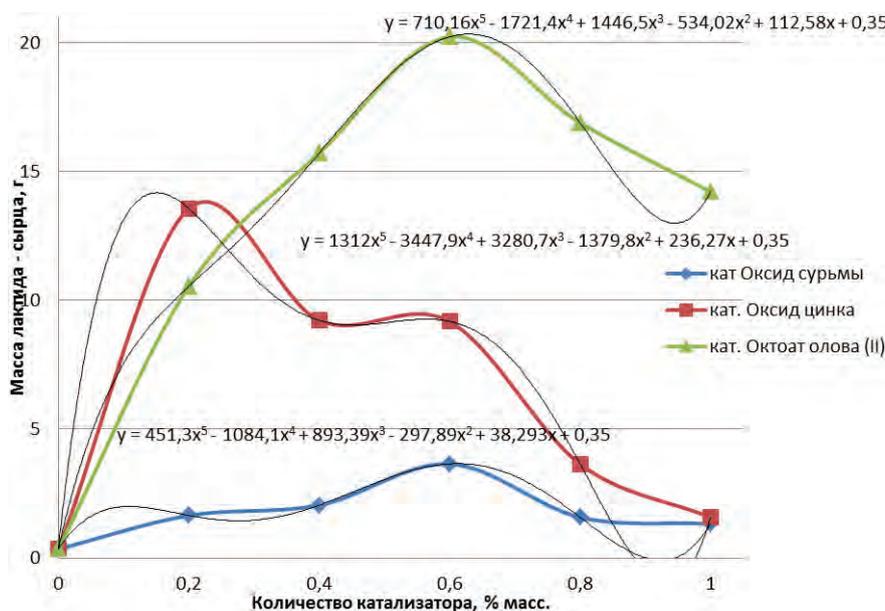


Рис. 1. Зависимость выхода лактида сырца от концентрации катализатора

кислород (до 0,4%), аргон, неон, гелий.

Полученные данные свидетельствуют, что выход лактида-сырца существенно зависит от используемого катализатора, а также от его кон-

центрации. Лучшим катализатором в испытанном ряду веществ для получения лактида деполимеризацией олигомера МК является октоат олова в количестве 0,6 % масс.

### Список литературы

1. *Полимеры в биологии и медицине / под ред. М. Дженкинса; пер. О.И. Киселёва.* – М.: Научный мир, 2011. – Р.256.
2. *Способ получения лактида: пат. 2301230 Рос. Федерация / В.Ф. Швец, Р.А. Козловский, С.В. Счастливая, Е.С. Варламова, М.Г. Макаров, Д.В. Староверов, Ю.П. Сучков. Заявлено 10.09.2006; опубл. 20.06.2007.*
3. *Яркова А.В., Шкарин А.А., Зиновьев А.Л., Новиков В.Т. Синтез лактида в инертной среде // Вестник Томского государственного университета. Химия, 2015. – №1. – С.65–71.*
4. *Яркова А.В., Новиков В.Т., Шкарин А.А., Похарукова Ю.Е. // Известия высших учебных заведений. Химия и химическая технология, 2014. – Т.57. Вып.11. – С.66–68.*

## ПОДБОР ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ РЕЖИМОВ ПОЛУЧЕНИЯ ДЕГИДРАТИРОВАННОГО КАСТОРОВОГО МАСЛА

Е.И. Яблонская, А.Л. Шутова, О.О. Витковская

Научный руководитель – д.х.н., член-корреспондент НАН Беларуси, профессор Н.Р. Прокопчук

*Белорусский государственный технологический университет  
220050, Беларусь, г. Минск, ул. Свердлова 13а, VPSH\_BSTU@mail.ru*

Введение. Дегидратированное касторовое масло (ДКМ) широко применяется в мировой лакокрасочной промышленности для синтеза алкидных олигомеров, модифицированных ДКМ.

Теоретическая часть. Касторовое масло (КМ) преимущественно содержит рицинолевуую кислоту, в результате дегидратации которой получают изомеры линолевой кислоты с сопряженными и изолированными двойными связями, имеющими высокую реакционную способность к окислительной полимеризации и формированию покрытия в тонком слое в естественных условиях. Поэтому для ДКМ важными характеристиками являются йодное число (ИЧ) и вязкость. В результате дегидратации снижается вязкость КМ и повышаются значения ИЧ. Поэтому целью нашей работы является подбор технологических режимов получения ДКМ, позволяющих получать продукт с наибольшим значением ИЧ и с минимальной вязкостью, т.е. до наступления процесса полимеризации.

Методика эксперимента. Дегидратацию КМ осуществляли в токе инертного газа азеотропным методом. В качестве катализатора использовали бисульфат натрия. Нагрев проводили ступенчато. Сначала реакционную массу нагревали до 200–220 °С и выдерживали ее при такой температуре в течение 1 часа. Далее температуру постепенно поднимали до 260–270 °С и продол-

жали осуществлять дегидратацию при указанной температуре еще в течение 1 часа 15 мин. В течение синтеза отбирали пробы для определения ИЧ и вязкости по Брукфильду.

Результаты и их обсуждение. Для выявления технологических режимов получения ДКМ на основании полученных экспериментальных данных построена графическая зависимость ИЧ и вязкости от времени (рисунок). На графике выделены 4 зоны, соответствующие температурным режимам синтеза:

- зона I: нагрев до  $t=200\text{--}220\text{ }^{\circ}\text{C}$ ;
- зона II: выдержка при  $t=200\text{--}220\text{ }^{\circ}\text{C}$  в течение 1 ч;
- зона III: нагрев до  $t=260\text{ }^{\circ}\text{C}$ ;
- зона IV: выдержка при  $t=260\text{--}270\text{ }^{\circ}\text{C}$  в течение 1 ч 15 мин.

При осуществлении процесса дегидратации КМ в зоне I наблюдается увеличение значения ИЧ и уменьшение вязкости, что свидетельствует о начале процесса дегидратации. В зоне II происходит резкое увеличение значений ИЧ (~ $\Delta 40\%$ ) и уменьшение вязкости и при этом выделяется ~70% синтетической воды. При установлении температуры в 260 °С (зона III) наблюдается максимум ИЧ и минимум значения вязкости, что свидетельствует о наиболее полном прохождении реакции дегидратации. Далее происходит

увеличение вязкости масла и уменьшение ИЧ, что указывает на процесс полимеризации или образования поперечных связей по месту двойных связей (зона IV).

Таким образом, установлено, что для получения ДКМ с наименьшей вязкостью в сочетании с наибольшим значением ИЧ рекомендуется дегидратацию КМ осуществлять в следующих технологических режимах: необходимо поднять температуру до 200–220 °С и выдержать реакционную массу в течении 1 часа, после чего для полной дегидратации температуру в колбе необходимо постепенно поднимать до 260 °С и при установлении температуры в 260 °С выключить нагрев, масло охладить и перелить в тару для хранения.

Полученные результаты позволят оптимизировать процесс дегидратации КМ, получать продукт с большей глубиной дегидратации: повышенной ненасыщенности и низкой вязкостью – и удовлетворяющий требованиям, предъявляемым к ДКМ для лакокрасочной промышленности. Меньшая вязкость (т.е. невысокая моле-

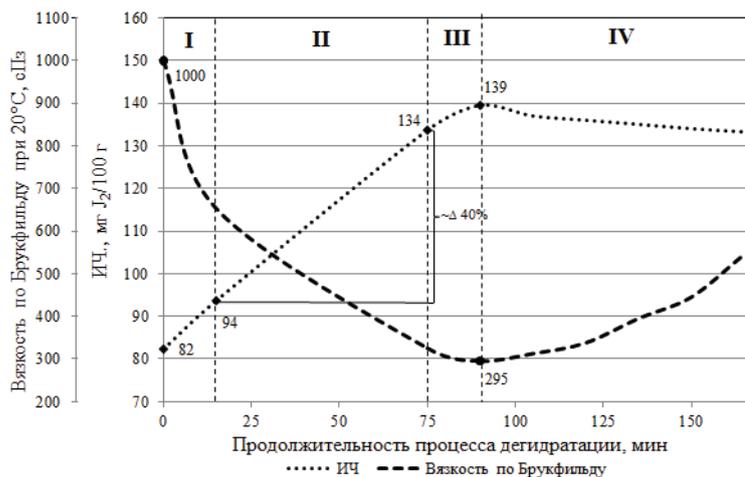


Рис. 1. График зависимости ИЧ и вязкости ДКМ от времени

кулярная масса) позволит молекулам сохранить кинетическую подвижность цепи, что облегчит протекание реакции алкоголиза при синтезе алкидных пленкообразователей. А высокое значение ИЧ свидетельствует о большом количестве кратных связей, это приведет к получению алкидного олигомера с высокой ненасыщенностью, что является необходимым условием для формирования покрытия в результате окислительной полимеризации в естественных условиях.

## Секция 9

# Химия и химическая технология (для школьников)

## ИССЛЕДОВАНИЕ КАЧЕСТВА ПИТЬЕВОЙ ВОДЫ

А.А. Арахланова, А.А. Логунова

Научный руководитель – учитель химии И.С. Биксултанова

*Муниципальное образовательное учреждение «Лицей №1»  
662155, Россия, Красноярский край, г. Ачинск, 3-й микрорайон  
Привокзального района, 17Б, achsckhool1@mail.ru*

Вода – одно из самых распространенных веществ на Земле. При этом в природе не существует воды, которая не содержала бы примесей. Некоторые из растворенных в воде веществ сами по себе, возможно, не несут вред организму, или даже полезны для нас, но в сочетании с другими элементами могут оставлять последствия, далекие от понятия пользы [1].

По данным Всемирной организации здравоохранения (ВОЗ) ежегодно в мире из-за низкого качества воды умирает около 5 млн. человек [2]. Таким образом, мы считаем, что сегодня проблема качества питьевой воды является одной из актуальных проблем, т.к. трудно переоценить значение чистой воды для человека. Как для питья, так и для приготовления пищи мы используем питьевую воду из разных источников, кто-то водопроводную воду, кто-то из колонки, а некоторые люди стремятся запастись родниковой или бутилированной водой. Нередко дачникам, например, приходится добывать воду для питья и бытовых нужд самостоятельно, выкапывая колодцы или пробуравив скважины. И проблемой, на наш взгляд, является отсутствие информации у жителей нашего города о качестве этой питьевой воды.

**Цель работы:** определить в различных источниках питьевой воды содержание химических соединений и значение водородного показателя.

Для решения поставленной цели нами была выдвинута задача:

1. Изучить литературные сведения об основных показателях качества питьевой воды, значении водородного показателя воды и об ос-

новных химических соединений, снижающих её качество.

2. Опытным путём исследовать пробы водопроводной, колодезной, бутилированной и родниковой воды на предмет содержания в них ионов хлора, сульфат-ионов, ионов железа, меди, свинца, определить водородный показатель воды;

3. На основе полученных результатов, провести сравнительный анализ качества воды из разных источников;

Нами была выдвинута гипотеза: оптимальную величину водородного показателя и наименьшее количество вредных химических соединений имеет бутилированная вода.

Для работы были использованы методы: анализ литературных источников, экспериментальная работа, сравнение и анализ, обобщение.

В качестве образцов для исследования были взяты образцы питьевой воды из разных источников: №1 – колодезная вода из поселка Шахты, №2 – родниковая вода из Учхоза, №3 – родниковая вода из поселка Белый Яр, №4 – водопроводная вода из поселка Шанхай, №5 – вода из колонки по улице Тарутинская, №6 – бутилированная вода, №7 – водопроводная вода Лицея №1.

В основу эксперимента были положены результаты качественных реакций на ионы, метод титрования, метод вольт-амперметрии для определения ионов тяжёлых металлов, метод рН-метрии для определения водородного показателя [3–6]. Результаты нашего исследования показали, что выдвинутая нами гипотеза не на-

шла подтверждения. По выбранным для исследования показателям, ни один из образцов воды не является эталоном качества. Больше всего химических соединений, влияющих на качество воды, содержит колодезная вода из поселка Шахты, вода из колонки по улице Тарутинская и водопроводная вода из посёлка Шанхай. Прак-

тическая значимость данной работы видится в использовании результатов исследования на уроках химии, экологии и биологии. Результаты данной работы могут быть полезны жителям г. Ачинска при выборе источника питьевой воды.

### Список литературы

1. Показатели качества воды ([http://analizvod.ru/pokazateli\\_voda/jelezo.html](http://analizvod.ru/pokazateli_voda/jelezo.html)).
2. СанПиН 2.1.4.1074-01. «Питьевая вода. Гигиенические требования к качеству воды централизованных систем питьевого водоснабжения. Контроль качества».
3. Руководство по определению показателей качества воды полевыми методами (<http://www.anchem.ru/literature/books/muraviev/033.asp>).
4. Школьный экологический мониторинг. Учебно-методическое пособие / Под редакцией Т.Я. Ашихминой.– М.: АГАР, 2000.
5. Ширишина Н.В., Химия: проектная деятельность учащихся, 2007.– С.69
6. Шульгин Г.Б. Химия для всех. (Основные понятия и простейшие опыты).– М.: Знание, 1987.– 29с.– Нар, ун-т. Естественнонаучный фак.

## СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ НАПОЛНЕННЫХ ПОЛИМЕРОВ НА ОСНОВЕ ДИМЕТИЛОВОГО ЭФИРА НОРБОРНЕН-2,3-ДИКАРБОНОВОЙ КИСЛОТЫ

А.В. Афонина, Н.А. Смирнова  
Научный руководитель – к.х.н., доцент А.А. Ляпков

Муниципальное бюджетное образовательное учреждение лицей при ТПУ  
634028, Россия, г. Томск, ул. А. Иванова 4, [liceum@tpu.ru](mailto:liceum@tpu.ru)

Постоянное усовершенствование современных полимерных материалов приводит к увеличению требований к свойствам полимеров. Регулировать и улучшать свойства полимеров возможно не только посредством получения новых мономеров, но и применением различных наполнителей.

Для улучшения совмещения наполнителя и полимера используют компатибилизаторы. Компатибилизаторы – вещества, предназначенные для образования прочных связей на границе раздела «полимер-наполнитель», получаемые на основе неполярных полимеров, к которым прививают малеиновый ангидрид с активными функциональными группами.

Механизм действия компатибилизатора заключается в следующем: сополимер имеет термодинамическое сродство с наполняемым неполярным полимером и хорошо совмещается с ним. Кроме того, за счет активных функциональных групп, компатибилизатор образует прочные связи с наполнителем, который также имеет активные функциональные группы, что

предотвращает расслоение готового продукта. Такие соединения применяют для получения композиционных полимерных материалов, наполненных стекловолокном, минеральным или древесным наполнителем. Содержание компатибилизатора на основе малеинового ангидрида колеблется от 0,5% до 1,5%.

Введение компатибилизатора способствует получению композиционных материалов с улучшенными характеристиками, такими как: хорошая прочность материала, высокая жесткость и стойкость к ударным нагрузкам, низкое водопоглощение и хорошая химическая стойкость.

В данной работе была исследована возможность использования N-карбоксиметил малеамовой кислоты в качестве компатибилизатора при полимеризации диметилового эфира норборнен-2,3-дикарбонической кислоты.

Реакция получения N-карбоксиметил малеамовой кислоты приведена на схеме 1.

Методика получения N-карбоксиметил малеамовой кислоты известна из литературного источника [1].

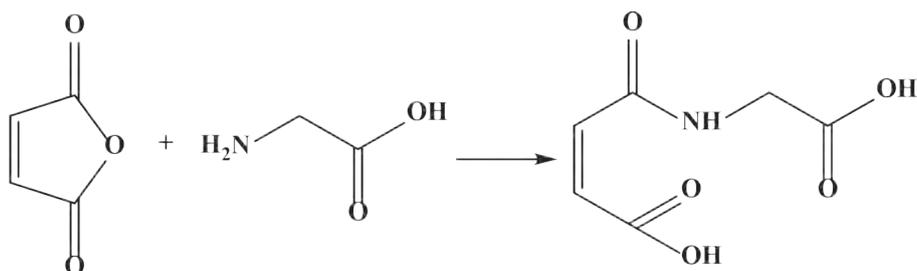


Схема 1. Реакция получения N-карбоксиметил малеамовой кислоты

Таблица 1. Содержание N-карбоксиметил малеамовой кислоты в полимере

№ синтеза	Синтез 1	Синтез 2	Синтез 3	Синтез 4
Содержание наполнителя, мол. %	–	0,50	0,75	1,00

Синтез диметилового эфира норборнен-2,3-дикарбоновой кислоты проводили в соответствии с методикой [2].

Наиболее распространенным и удобным способом полимеризации мономеров на основе норборнен-2,3-дикарбоновой кислоты является метатезисная полимеризация с раскрытием цикла (ROMP). В качестве катализатора процесса полимеризации диметилового эфира норборнен-2,3-дикарбоновой кислоты был использован катализатор на основе рутения.

В процессе работы было проведено 4 синтеза при различном содержании N-карбоксиметил малеамовой кислоты (табл. 1).

В ходе работы при растворении N-карбоксиметил малеамовой кислоты в диметилевого эфира норборнен-2,3-дикарбоновой кислоты возникла трудность: при перемешивании и комнатной температуре наблюдалось образование взвеси. Данную трудность решили с помощью использования ультразвуковой ванны и нагреванием образцов до 70 °С.

В дальнейшем планируется провести стадию наполнения полимера стекловолокном, углеродными волокнами, графитом, древесными наполнителями, и оценить эффективность данного компатибилизатора в композиционных материалах.

### Список литературы

1. N. Baumhover, K. Anderson, C. Fernandez // *Bioconjugate Chemistry*, 2010.– P.74–83.
2. П.А. Гуревич, Д.И. Земляков, Г.С. Божженкова, Р.В. Аширов // *Вестник Казанского технологического университета*, 2013.– Т.16.– №11.– С.155–157.

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПРОБИОТИЧЕСКИХ МИКРООРГАНИЗМОВ В КИСЛОМОЛОЧНЫХ ПРОДУКТАХ МЕТОДОМ ФЛУОРИМЕТРИИ

Н.Ю. Бакало<sup>1</sup>

Научный руководитель – инженер Е.В. Булычева<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Муниципальное бюджетное образовательное учреждение лицей при ТПУ 634028, Россия, г. Томск, ул. А. Иванова 4

<sup>2</sup>Национальный исследовательский Томский политехнический университет 634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, bakalo.nikita@yandex.ru

Актуальность выбранной темы заключается в безусловной пользе пробиотических микроорганизмов для организма человека. Лактобактерии характеризуются высокой функциональной и биологической активностью [1], принимают участие в процессе пищеварения (помогают в

поглощении ценных питательных веществ и стимулируют движение пищи через кишечник), производят витамины (группы В и витамин К), питательные вещества (короткоцепочечные жирные кислоты и противораковые вещества), повышают иммунитет (подавляют рост вредных

бактерий, производят природный антибиотик – перекись водорода), защищают от канцерогенов (снижают потенциал канцерогенов), сердечно-сосудистых заболеваний (помогают регулировать уровень холестерина в крови).

Всегда ли мы уверены, что молочная продукция, которую мы покупаем, содержит нужное нам количество полезных бактерий? Конечно, в рекламе нам говорят о миллиардах микроорганизмов на миллилитр, на упаковке пишут уже о миллионах. Но, сколько же на самом деле их содержится в употребляемых нами продуктах? Это известно далеко не каждому.

Итак, цель работы заключается в количественном определении пробиотических микроорганизмов в наиболее популярных кисломолочных продуктах.

Все исследования проводились на спектрофлуориметре «Флюорат-02 ПАНОРАМА» при следующих условиях:

1. Длина волны возбуждения – 360 нм;
2. Интервал регистрации флуоресценции – 390–600 нм.

Данные параметры съемки характерны для внутриклеточного кофермента никотинамидадениндинуклеотида (NADH), который принимает

участие в процессе клеточного метаболизма и является маркером жизненной активности бактериальных клеток [2, 3]. Спектры поглощения и флуоресценции NADH представлены на рисунке 1.

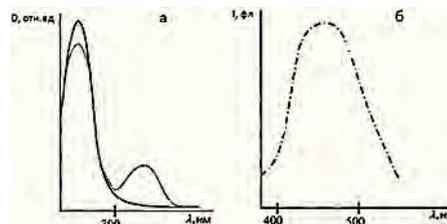


Рис. 1. Спектр поглощения (а) и флуоресценции (б) NADH

С помощью спектрофлуориметра были получены спектры флуоресценции молочнокислых бактерий, по которым была построена градуировочная зависимость интенсивности флуоресценции внутриклеточного NADH от содержания бактерий. В качестве объектов исследования были взяты продукты оздоровительного питания, биоогурты, молоко, детское питание. Количественное определение лактобактерий проводилось по градуировочному графику.

### Список литературы

1. Глушанова Н.А. Биологические свойства лактобацилл // Бюллетень сибирской медицины, 2003. – №4. – С.50–58.
2. Карнаухов В.Н. Люминесцентный анализ клеток. – Пуццино, 2002. – 131с.
3. Аникеев Б.В., Затрудина Р.Ш., Конькова Е.П. Спектр поглощения NADH как суперпозиция спектров аденина и никотинамида // Химическая физика и мезоскопия, 2011. – Т.13. – №3. – С.425–431.

## ПОВЕДЕНИЕ ПОВЕРХНОСТНОГО СЛОЯ ВОДЫ ПРИ НИЗКОМ ЭНЕРГЕТИЧЕСКОМ ВОЗДЕЙСТВИИ

Т.О. Белякова, Е.О. Белякова, Н.В. Талдонову

Научные руководители – ст. преподаватель Н.В. Талдонова; д.т.н., профессор Ю.С. Саркисов

Муниципальное бюджетное общеобразовательное учреждение

Средняя Общеобразовательная Школа «Эрика-Развития»,

634050, Россия, г. Томск, пер. Юрточный 8, стр.1, tanya-delykova-2003@mail.ru

Национальный исследовательский Томский политехнический университет

634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, tpu@tpu.ru

Томский государственный архитектурно-строительный университет

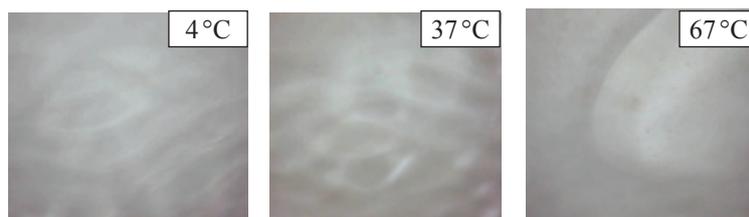
634003, Россия, г. Томск, пл. Соляная 2, ot-oc@mail.ru

Распространение звуковых (акустических) волн в воде определенной частоты приводит к возникновению динамических структур различной формы и симметрии, характеризуются определенным временем сохранения изображения в

поверхностном слое воды [1]. При мгновенном замораживании полученных таким образом видео картинок выявляются многогранники, кластерной структуры воды подобные тем, которые наблюдал в своих экспериментах японский уче-



**Рис. 1.** Фотографии поверхностного слоя воды при разных температурах



**Рис. 2.** Фотографии поверхностного слоя воды с добавлением масла

ный Эмото [2]. Однако до сих пор устойчивых воспроизводимых изображений в воде регистрировать не удавалось.

В тоже время, как показали, проведенные нами предварительные эксперименты, общий вид изображения зависит от самых различных факторов, зависящих от параметров, как самой воды, так и режимов ее обработки.

Целью работы ставилось фиксация изображения в поверхностном слое воды при разных режимах ее обработки.

Для достижения поставленной цели использовались следующие материалы, приборы, аппаратура: вода дистиллированная (рН=6,48), светодиодный микроскоп с камерой и эндоскопической лупой, увеличение 20×–800×, подключенный к программе Windows 2000/XP/VISTA и акустического генератора представляющего собой трансформатор 220 Вт, динамик со вставленной в него чашку Петри для помещения жидкости.

Эксперименты проводились при разной температуре воды (4°C, 37°C, 67°C). В чашку

объемом 50 мл наливалась объемом 40 мл вода при строго определенной температуре. Затем устанавливали кювету под светодиодный микроскоп на расстоянии 3–5 см с кратностью увеличения 200×. Под воздействием акустического колебания через 10 мин. производили съемку. Полученные изображения фиксировали на экране монитора (рис. 1, 2).

Как видно из представленных рисунков при прочих равных условиях, но при различной обработке воды и исходных параметров, ее состояние четко фиксируется. Различные фото картинки в поверхностном слое воды отклик на акустические колебания.

Это представляет значительный теоретический и практический интерес для цементных технологий выявления роли структурно-энергетического состояния воды, эксплуатационной характеристики цементного камня и материалов на его основе косвенно характеризующимся определенным изображением при воздействии на воду акустических колебаний.

### Список литературы

1. Массару Эмото // Интернет-журнал «Дум-Моат». – [www.koob.ru](http://www.koob.ru) (5.03.2016).
2. Воронов В.К. Современная физика: Конден-

сированное состояние: Учеб. пособие. – М.: ЛКИ, 2008. – 336с.

## САНИТАРНО-ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ПОЛИМЕРОВ

Н.А. Ботвалинская, А.Д. Крошечкин

Научный руководитель – к.х.н., доцент О.В. Ротарь

Национальный исследовательский Томский политехнический университет

634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30

Россия, г. Томск, Средняя школа №32, rotarov@tpu.ru

На сегодняшний день полимерные материалы широко используются в различных областях: строительстве, медицине, быту. Среди всех полимеров много тоннажными полимерами являются полистирол, полипропилен – третий в мире по объемам потребления после полиэтилена и поливинилхлорида.

Популярность этих полимеров объясняется несколькими причинами: они легко перерабатываются почти всеми известными способами (экструзия, литье под давлением, выдув и др.), обладают уникальными свойствами (легкость, прочность, устойчивость к высоким температурам).

Чтобы избежать глобального дефицита полиолефинов в разных странах мира ищут альтернативные способы получения. Современные полимеры – это высококачественные заменители естественного сырья, обладающие исключительными свойствами, многие из которых не присущи природным материалам. Однако синтетические полимеры содержат вещества, которые могут таить в себе опасность для человека в процессе их получения и эксплуатации.

При синтезе полимеров все вещества могут быть отнесены к разным группам:

1. основные – исходные мономеры;
2. вспомогательные вещества – катализаторы, инициаторы, эмульгаторы, растворители;
3. вещества, необходимые для придания материалам определенных свойств – пластификаторы, красители, антистатические добавки и др.

В процессе эксплуатации при действии температуры, света происходит старение полимеров (деструкция), сопровождающаяся выделением в окружающую среду составных компонентов, которые необходимо учитывать при санитарно – гигиенической оценке полимеров. Химическая опасность полимеров определяется не только токсичностью мономеров, но и вспомогательных веществ [1, 2].

Целью данного исследования являлось определение миграции компонентов в контакти-

рующие среды. Токсическая опасность ингредиента определялась экспериментально по способности их вымываться в модельных растворах из полимеров в условиях эксплуатации.

Для пластиков, используемых для упаковки продуктов питания, экстракцию проводили при 60 °С в течение 12 дней. Посуда, предназначенная для временного контакта при повышенной температуре, экстракцию проводили в течение 1,5 часа при 85 °С, после чего выдерживали около 10 часов при комнатной температуре.

В качестве исследуемых образцов были выбраны бытовые пластмассовые образцы: посуда из полистирольных и полипропиленовых пластиков, окрашенные полиэтиленовые голубые трубочки.

В качестве химических растворов, имитирующих различные пищевые продукты, были использованы следующие модельные растворы.

*Квашеная капуста, огурцы, соления* – 3% раствор молочной кислоты; 5% раствор поваренной соли.

*Молочные продукты* – 0,3% раствор молочной кислоты, 2% раствор поваренной соли, 0,3% молочной кислоты, содержащей 0,1% поваренной соли и 0,1% хлористого калия.

*Соки натуральные* – 3% раствор лимонной кислоты.

Согласно токсикологическим исследованиям [3] ориентировочный список выделяющихся веществ может быть представлен следующим рядом: стирол, метанол, формальдегид, бензол, толуол, этилбензол, пигмент фталоцианиновый медный.

Одометрические исследования показали, что при кипячении воды ощущается резкий запах стирола, мигрировавший в воду. Кроме того, на поверхности появилась органическая пленка. Миграция стирола наблюдалась также в 50% спирт.

Для определения стирола был использован колориметрический метод окрашенного в коричневый цвет продукта взаимодействия мономера с формалин серным реактивом. Определение

проводилось при длине волны 453 нм. Миграция стирола в количестве 0,18 мг/л осуществляется за счет деструкции полимера и миграции остаточного мономера из полимерной матрицы.

Для выяснения возможности миграции красителя фталоцианина меди были исследованы водные вытяжки, спиртовые, уксуснокислые. Была предпринята попытка определить количе-

ство мигрированного иона меди в раствор путем разрушения пигмента серной кислотой. Кислота растворяет, но не разрушает пигмент до выделения иона меди.

В водной и спиртовой вытяжке были обнаружены следовые количества пигмента. Методом электронной спектроскопии было определено 0,034 мг/л красителя.

### Список литературы

1. Штефель В.О. *Токсикология полимерных материалов*. – М.: 1990.
2. Кадыров Д.Э., Русаков Н.В. *Эколого-гигиеническая оценка продуктов фотохимической деструкции отходов полимерных материалов // Экология урбанизированных террито-*
- рий, 2011. – №3. – С.90–94.
3. Подунова А.Г. *Альтернативные методы исследования для токсико-гигиенической оценки материалов, изделий и объектов окружающей среды*. – М.: 199. – С.4–5.

## ИССЛЕДОВАНИЕ И ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДОВ МИКРОКАЛОРИМЕТРИИ ДЛЯ КОЛИЧЕСТВЕННОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПИЩЕВЫХ АНТИОКСИДАНТОВ

М.В. Великова

Научные руководители – к.т.н., заведующий лабораторией А.А. Великов;  
учитель химии И.Д. Пирогова

Муниципальное бюджетное образовательное учреждение Академический Лицей  
634055, Россия, г. Томск, ул. Вавилова 8, mariavelikova07@gmail.com

Все физиологические процессы в организме связаны с окислением. Эти процессы зависят от свободных радикалов. Свободные радикалы это частицы, несущие неспаренные электроны. Такой радикал нестабилен. Чтобы восполнить недостающий электрон, эта частица берет электрон у другой. Возникает разрушительная цепная реакция. Антиоксиданты – вещества, способные нейтрализовать действие свободных радикалов. По происхождению антиоксиданты могут быть природными и синтетическими и делятся на два больших подкласса: водорастворимые и жирорастворимые. Многие ученые мира занимаются разработкой методов для определения концентрации антиоксидантов [1]. Одним из методов является метод микрокалориметрии [2]. Микрокалориметр – прибор для измерения количества теплоты, которая выделяется или поглощается в каком-либо физическом, химическом или биологическом процессе. В нашем исследовании таким процессом

является окисление. Микрокалориметр содержит две ячейки: эталонную и измерительную. Для измерения концентрации антиоксидантов измеряют влияние, которое оказывает антиоксидант на процесс контролируемого окисления какого-либо углеводорода. Обычно используют изопропилбензол. Необходимую скорость окисления задают растворением в углеводороде инициатора. Затормозить этот цепной процесс

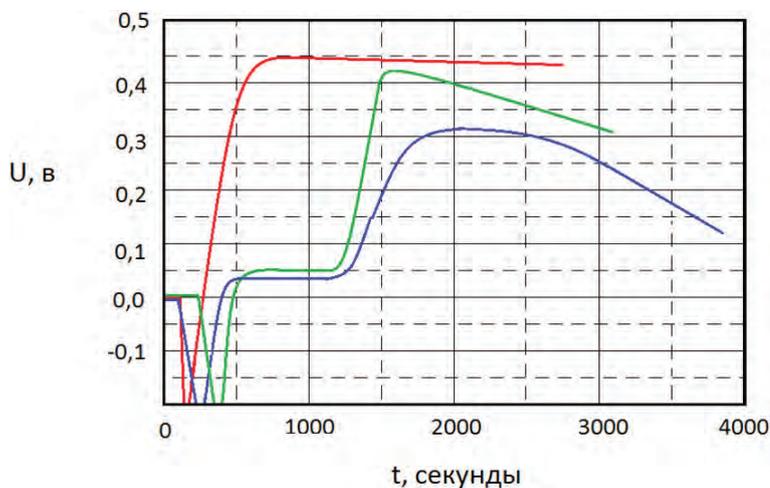


Рис. 1.

можно, добавив в углеводород антиоксидант, который превращает активные радикалы в неактивные. При этом скорость окисления затормаживается. Чем больше концентрация, тем больше время торможения. В нашей работе реакцию окисления углеводорода осуществляли в ячейке микрокалориметра. В первом опыте в ячейку помещают изопропилбензол без антиоксиданта. В верхней части ячейки размещается капсула с инициатором. Ячейка устанавливается в микрокалориметр. После термостатирования ячейки капсула с инициатором сбрасывается в изопропилбензол. Записывается кривая окисления изопропилбензола. Во втором опыте в ячейку с изопропилбензолом добавляют пробу растительного масла «ЕЛЕЯ». После растворения ини-

циатора на записываемой кривой наблюдается период торможения реакции окисления. Время торможения реакции используется для расчета концентрации антиоксиданта, находящегося в растительном масле. В данном случае она получилась равной 70 мг на 100 г масла. В третьем опыте в ячейку с изопропилбензолом добавляют пробу рыжикового масла. Концентрация антиоксиданта в данном случае равна 100 мг на 100 г масла. Полученные в результате экспериментов данные являются нормой и свидетельствуют о свежести масел. Нормальная концентрация антиоксидантов в различных маслах – 50–100 мг на 100 мл. Если концентрация антиоксидантов ниже 40 мг на 100 мл, то есть вероятность того, что срок годности масла подходит к концу.

### Список литературы

1. Яшин А. *Высокоэффективная жидкостная хроматография маркеров окислительного стресса // Аналитика, 2011. – №1. – С.34–43.*
2. Великов А.А. Карпицкий В.И., Сизова Н.В.

*Метод микрокалориметрии в жидкофазном окислении углеводов // Кинетика и катализ, 1989. – Т.29. – №2. – С.321–325.*

## ОЦЕНКА КАЧЕСТВА ПИТЬЕВОЙ ВОДЫ МИКРОРАЙОНА «ЗЕЛЕНАЯ ДОЛИНА 2»

И.А. Волгин<sup>1</sup>

Научный руководитель – к.х.н., ст. преподаватель А.А. Мананкова<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Муниципальное автономное общеобразовательное учреждение СОШ №43  
634063, Россия, г. Томск, ул. Новосибирская 38

<sup>2</sup>Национальный исследовательский Томский политехнический университет  
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, [via\\_tomsk@mail.ru](mailto:via_tomsk@mail.ru)

«Зеленая Долина 2» – новый жилой микрорайон, который расположен в 1 км от г. Томска и относится к Корниловскому сельскому поселению. На площади в 15,6 Га размещено 114 обособленных участков.

Водоснабжение микрорайона осуществляется централизованно, из артезианской скважины (с глубины 110–140 м), расположенной на территории поселения и эксплуатируемой ООО «Птицефабрика Межениновская» [1].

Артезианские воды (*artesium* – древнее название французской провинции, где в XII веке впервые был пройден артезианский колодец) – напорные подземные воды, заключённые в водоносных пластах горных пород между водоупорными слоями [2].

Они насыщены химическими элементами, солями и бактериями, которые являются причиной возникновения различных заболеваний. По-

этому подземные воды перед использованием их в качестве питьевой воды требуют обязательной предварительной очистки.

Цель данной работы состояла в оценке качества питьевой воды в микрорайоне «Зеленая долина 2» Корниловского сельского поселения.

Качество воды для хозяйственно-питьевых нужд определяется рядом показателей: температура, количество взвешенных веществ, цветность, запах, вкус (физические); жесткость, щелочность, окисляемость (химические); общее количество бактерий (биологические и бактериологические). Предельно допустимые значения этих показателей отражены в нормативных документах под названием СанПиН (санитарные правила и нормы) и ГОСТ (государственный стандарт).

В Западно-Сибирском регионе подземная вода характеризуется повышенным содержа-

**Таблица 1.** Обобщенные показатели качества питьевой воды

Показатель	Единицы измерения	Реальный показатель / норматив по СанПиН
Водородный показатель	единицы pH	5/6–9
Жесткость общая	мг-экв/дм <sup>3</sup>	5–6/7
Окисляемость перманганатная	мгО/дм <sup>3</sup>	8/5
Оптимальная температура воды	°С	10/7–12
Железо общее	мг/л	0,5/0,3
Запах воды	баллы	2/2
Вкус	баллы	4/2

нием железа и солей жесткости. Концентрация последнего превышает Российские санитарные нормы в 1,7–20 раз [3].

Результаты проведенных исследований представлены в таблице 1.

Исходя из экспериментальных данных можно сделать вывод, что существующая система водоподготовки в микрорайоне «Зеленая долина 2» неэффективна, так как качество воды по таким показателям, как кислотность, перманганатная окисляемость, вкус, содержание железа не соответствует СанПиН 2.1.4.1074-01 «Питьевая вода и водоснабжение населенных пунктов».

Следовательно, при использовании воды

из скважины для хозяйственно-питьевых нужд жителям микрорайона «Зеленая долина 2» рекомендуется подвергать воду дополнительной очистке. Необходимо проводить фильтрацию (для удаления солей), умягчение (для удаления солей жесткости) и обезжелезивание (для удаления различных форм железа).

Эффективность очистки подтверждается данными, полученными при выгонке зеленого лука на перо. За одинаковый промежуток времени размеры пера и корней, выросших в предварительно очищенной воде, превышают размеры пера и корней, выросших в водопроводной воде в 4 раза.

### Список литературы

1. Пояснительная записка к проекту территориального планирования муниципального образования «Корниловское сельское поселение». ООО «Томская проектная компания», Томск, 2012.– 78с.
2. Википедия. Свободная энциклопедия. <https://ru.wikipedia.org> (дата обращения 02.03.2016).
3. Лебедев И.А., Комарова Л.Ф., Кондратюк Е.В. Очистка артезианских вод с применением новых фильтрационных материалов // Ползуновский вестник, 2008.– №3.– С.209–208.

## ИЗУЧЕНИЕ СКОРОСТИ ДИФФУЗИИ АЭРОЗОЛЕЙ

В.А. Гордиец

Научный руководитель – учитель химии Т.А. Дубок

Муниципальное автономное общеобразовательное учреждение

«Итатская средняя общеобразовательная школа» Томского района

634542, Россия, Томская обл., Томский район, с.Томское, ул.Маяковского 2, [tomschool@mail.ru](mailto:tomschool@mail.ru)

Очень часто мы сталкиваемся с ситуацией, когда мы вдруг ощущаем запах их духов или дезодорантов. Возникла проблема исследования: какое явление лежит в основе распространения запахов аэрозолей, можно ли измерить скорость распространения запахов? Я выяснила, что это явление называется диффузией.

**Объект исследования:** диффузия аэрозолей. **Предмет исследования:** скорость диффузии

в разных условиях. Цель исследования: изучить скорость диффузии в закрытом помещении и на воздухе. Гипотеза исследования связана с предположением о том, что в закрытом помещении скорость диффузии больше, чем в открытом воздухе.

**Задачи исследования:**

1. Изучить учебную литературу по теме исследования.

2. Подобрать методику проведения эксперимента.

3. Провести серию опытов по изучению скорости диффузии аэрозолей.

#### Методы исследования:

1. Метод анализа и синтеза литературы по теме исследования.

2. Теоретический метод познания: сравнение, обобщение, умозаключение.

3. Эмпирические методы: проведение эксперимента, наблюдение за происходящими явлениями, моделирование, прогнозирование.

Исследование проходило в МАОУ «Итатская СОШ» Томского района, было проведено около 20 опытов.

Самопроизвольное перемешивание веществ называется диффузией. Диффузия (лат. *diffusio* – распространение, растекание, рассеивание, взаимодействие) – процесс взаимного проникновения молекул одного вещества между молекулами другого [1]. С помощью интерактивной программы Sunflower for Science в кабинете химии я смоделировала несколько вариантов процесса диффузии. Узнала, что диффузия газов зависит от температуры и концентрации газов.

Для проведения эксперимента я нашла методику проведения исследования по изучению скорости диффузии аэрозолей учебном пособии для 7 класса. Один из участников эксперимента распылял вверх над собой освежитель воздуха или дезодорант-аэрозоль. Второй участник эксперимента отмечал время, когда почувствовал запах дезодоранта или освежителя воздуха. Скорость можно рассчитать, если путь разделить на промежуток времени по формуле:

$$V=S/t [2]$$

Мы определили среднюю скорость диффу-

зии в школьном коридоре по приведенной выше методике на разном расстоянии. Оказалось, что при увеличении расстояния скорость диффузии газов уменьшается. Затем мы определили скорость диффузии на расстоянии 5 метров при открытых окнах в коридоре. Оказалось, что при открытых окнах скорость диффузии уменьшается. Так же мы определили среднюю скорость диффузии на улице в безветренную погоду. Оказалось, что на улице, даже в безветренную погоду, скорость диффузии уменьшается.

Цель исследования была достигнута: изучена скорость диффузии аэрозолей в разных условиях.

Выдвинутая гипотеза о том, что в закрытом помещении скорость диффузии больше, чем в открытом воздухе, подтвердилась. Кроме того, удалось установить, что самая большая скорость диффузии в помещении, меньше при открытых окнах, и еще меньше на улице. В результате проведенного исследования можно сделать следующие выводы:

1. Скорость диффузии аэрозолей можно определить, разделив путь на время.

2. При повышении температуры скорость диффузии увеличивается.

3. Скорость распространения запаха аэрозолей зависит от предоставленного объема: чем меньше объем, тем быстрее ощущается запах.

Велика роль диффузии в жизни человека, поэтому мое исследование имеет практическое значение. Я теперь могу обосновать, почему нужно проветривать помещение, особенно при возникновении опасности заражения инфекцией или при использовании газовых плит в быту.

В дальнейшем я планирую изучить диффузию жидких и твердых тел.

#### Список литературы

1. *Википедия*. <https://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%94%D0%B8%D1%84%D1%84%D1%83%D0%B7%D0%B8%D1%8F>.
2. *Химия. Практикум к учебному пособию О.С.*

*Габриеляна и И.С. Остроумова «Химия. Вводный курс. 7 класс».* – М.: Дрофа, 2010. – С.39–40.

## ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ СИНТЕТИЧЕСКИХ АЛМАЗОВ ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА ВЫСОКОТЕПЛОПРОВОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Н.Е. Гришко<sup>1</sup>

Научный руководитель – доцент А.А. Дитц<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Муниципальное бюджетное образовательное учреждение лицей при ТПУ  
634028, Россия, г. Томск, ул. А. Иванова 4

<sup>2</sup>Национальный исследовательский Томский политехнический университет  
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30

Проблема рассеяния тепла всегда является лимитирующей при конструировании изделий электроники повышенной мощности. Эту задачу можно решить с помощью создания нового материала с высокой теплопроводностью. Со-

здание такого материала возможно за счет введение в исходный порошок нитрида алюминия (теплопроводность 180 Вт/м•К) материала с экстремально высокими значениями теплопроводности – фуллерены, углеродные трубки или

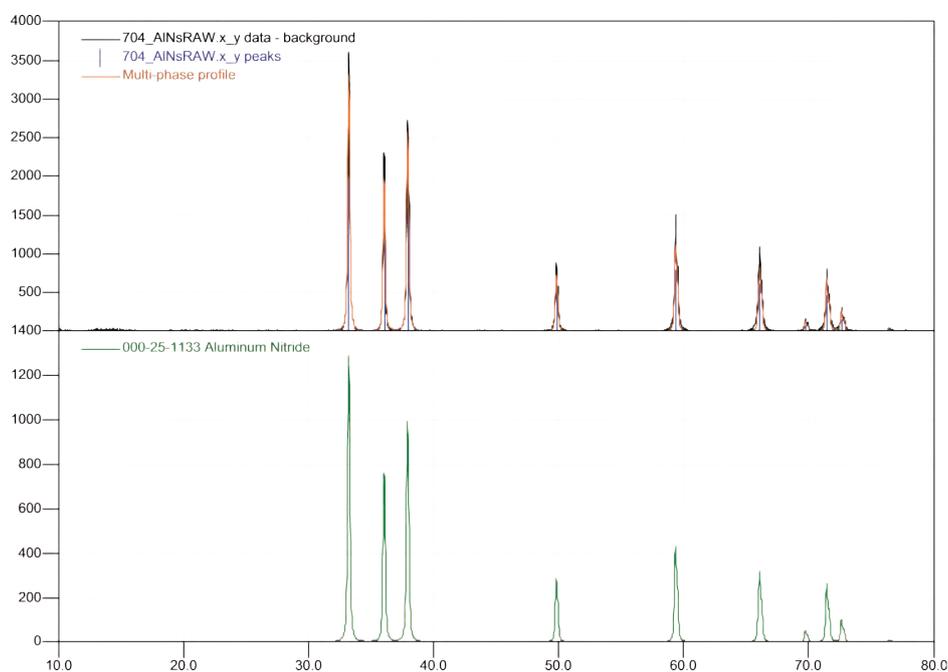


Рис. 1. Рентгенограмма порошка нитрида алюминия

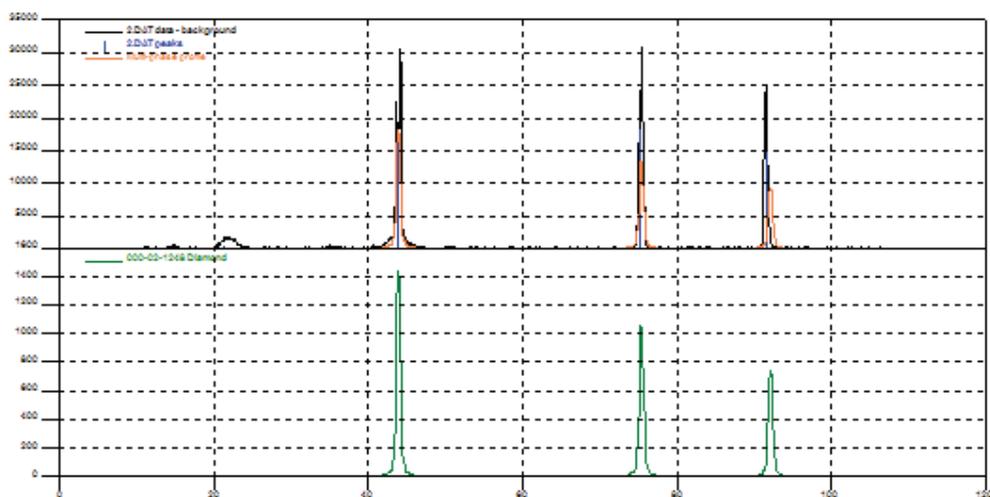


Рис. 2. Рентгенограмма порошка алмаза

синтетический (природный) алмаз. Свой выбор мы остановили на алмазе.

**Цель работы:** Получение керамики на основе нитрида алюминия с экстремально высокими эксплуатационными характеристиками путем введения в него синтетического алмаза.

**Для достижение цели были поставлены следующие задачи:**

- 1) Изучить свойства исходных порошков.
- 2) Определить устойчивость порошка алмаза к нагреванию.
- 3) Исследовать взаимодействие порошка алмаза и порошка нитрида алюминия при нагревании.

В качестве объектов исследования были выбраны: порошок нитрида алюминия производства фирмы H.C. Starck, и порошок алмаза производством «ВНИИ алмаз». Исходные порошки обследовали методами РЭМ, РФА, гранулометрия. Порошок нитрида алюминия представлен частичками неправильной формы, крупные частички размером порядка 10 мкм. Алмаз представлен зернами обломочной формы с размерами порядка 1 мкм. Согласно данным рентгенофазового анализа, порошок нитрида алюминия представлен одной фазой нитрида алюминия. Порошок алмаза представлен одной фазой – алмаз (рис. 1, 2).

Алмаз при определенных условиях претерпевает полиморфное превращение и переходит в графит, взаимодействует с другими веществами с образованием карбидов или сторае. Превращение алмаза в графит может быть осуществлено в инертной атмосфере или в вакууме. При нагреве в атмосфере воздуха примерно при 500 °С, алмаз начинает гореть, о чем свидетельствуют данные синхронного термического анализа (рис. 3). В работе установлено, что в инертной атмосфере данный процесс начинается при других темпера-

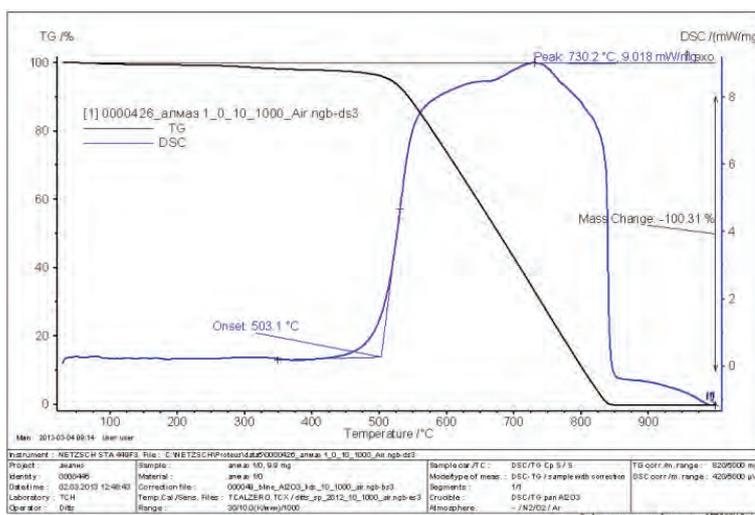


Рис. 3. Данные термического анализа порошка алмаза

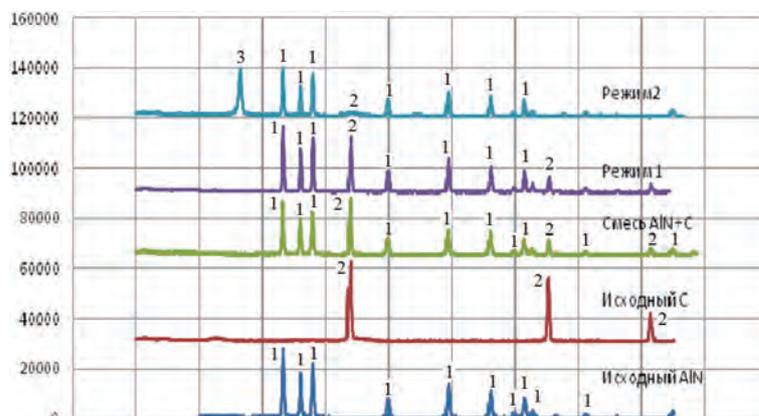


Рис. 4. Данные рентгеновского анализа образцов 1) Нитрида алюминия; 2) Углерод (алмаз); 3) Углерод (графит)

турах. Для проверки были изготовлены образцы в виде дисков (диаметр 30 мм, толщина 5 мм). Диски изготавливали по стандартной керамической технологии. Порошок нитрида алюминия и порошок синтетического алмаза смешивали 1 : 1. Затем диски подвергались высокотемпературной обработке при различных режимах (табл. 1) в высокотемпературной печи.

Полученные образцы исследовались методом рентгенофазового анализа (рис. 4). Согласно полученным данным порошок алмаза сохраняется в смеси с нитридом алюминия при температуре до 1600 °С и выдержке 30 мин. С увеличением температуры и выдержки до заводских режимов спекания нитрида алюминия,

Таблица 1. Параметры режимов термообработки

Режим	Максимальная температура, °С	Скорость нагрева, °С/мин.	Атмосфера	Время выдержки, мин.
1	1600	10	Азот	30
2	1780	10	Азот	240

происходит его полиморфный переход в форму графита. Следовательно, нужно обеспечить покрытие зерен алмаза тугоплавкими материалами для защиты его от контактных реакций и полиморфного перехода.

**Вывод:**

- 1) При нагреве порошка алмаза в атмосфере воздуха при 500 °С, алмаз начинает гореть.
- 2) В инертной атмосфере алмаз сохраняет-

ся до температуры более 1600 °С, далее с увеличением температуры и времени выдержки происходит взаимодействие между порошками и полиморфный переход алмаза в форму графита.

- 3) Для дальнейшего применения алмаза с нитридом алюминия требуется создать на поверхности алмаза барьер исключаящий взаимодействие материалов и полиморфный переход.

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ КИСЛОТ В ЧАЕ

П.А. Дьякова<sup>1</sup>, К.Д. Валуйская<sup>1</sup>

Научный руководитель – ассистент Е.В. Булычева<sup>2</sup>

*Муниципальное бюджетное образовательное учреждение лицей при ТПУ  
634028, Россия, г. Томск, ул. А. Иванова 4, pdyakova99@mail.ru*

*Национальный исследовательский Томский политехнический университет  
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30*

### Введение

Многообразные целебные свойства чая объясняются богатством химического состава этого растения. Если в конце XIX века ученые выделяли в чае только 4–5 основных видов веществ, то сегодня эта цифра возросла до 300.

Интересно, что химический состав чая непостоянен. В чайном листе все время происходят химические изменения, превращения одних веществ в другие. Химический состав свежесорванного чайного листа отличается от состава сухой чайинки, получаемой из этого листа при переработке. В сухом чае он разнообразнее и сложнее. Не все химические вещества, присутствующие в свежих листьях, остаются в сухих чайинках. Одни исчезают бесследно, другие испытывают окисление и частично изменяются, третьи вступают в сложные химические реакции и порождают абсолютно новые вещества с новыми свойствами и признаками [1].

Как зелёный, так и чёрный чай собирают с одного растения – чайного куста. Это одни и те же лепестки, которые проходят разную обработку. Зелёный – практически не подвергается окислению (процесс называется ферментацией), а потому содержит больше экстрактивных, то есть растворимых, натуральных веществ. Деление на чёрный и зелёный чай происходит по цвету готового к употреблению напитка или чайного листа заварки.

### Вещества, входящие в химический состав чая

*Дубильные вещества (танин, катехины, полифенолы), витамины.*

Чай включает более чем 30 видов дубильных веществ. Благодаря им напиток имеет характерный резкий терпкий вкус. Танины обладают сильнейшими бактерицидным, кровоостанавливающим, ранозаживляющим и противовоспалительными свойствами. Большую пользу напиток получает благодаря наличию полифенолов. Из всех растительных культур чай стоит на верхней ступени пьедестала почёта по содержанию катехина и танина. А это кладёзь витамина Р, который организм человека не способен самостоятельно продуцировать. Флавоноиды, которые попадают с чаем, помогают регулировать проницаемость стенок сосудов [2, 3].

*Кофеин и другие алкалоиды.* Кофеин – алкалоид, входящий в химический состав чая, а также зёрен кофе, бобов какао, матэ и многих других тропических растений. Благоприятно влияет на мозговую деятельность, однако, в чрезмерных количествах ухудшает самочувствие людей, страдающих заболеваниями сердечно-сосудистой системы [2, 3].

*Белки и аминокислоты.* Белковые вещества вместе со свободными аминокислотами составляют от 16 до 25% чая (особенно богаты белками зеленые чаи). Благодаря качеству белков чайный лист по питательности не уступает бобовым

культурам. В чае обнаружено 17 аминокислот, и наиболее важная из них — глютаминовая кислота, которая необходима для функционирования нервной системы [2, 3].

*Органические кислоты*, в частности, щавелевая, лимонная, яблочная, янтарная. Данные компоненты чая слабо исследованы, однако, их функция в чае очень важна и заключается в повышении пищевой и диетической ценности чая [1].

В данной работе было произведено определение содержания органических кислот в чае методом кислотно – основного титрования.

Кислотно – основное титрование основано на реакции нейтрализации между кислотой и щелочью. Количественное определение кислот

в чае проводилось путем титрования определенного объема чая в присутствии индикатора фенолфталеина, так как использование именно этого индикатора позволяет определить количество слабых органических кислот, содержащихся в чае.

Для анализа были взяты чаи различных торговых марок, различной степени ферментации, с различными добавками и без.

Количество органических кислот рассчитывалось по формуле:

$$C_{\text{к-ты}} = (C_{\text{щел.}} \cdot V_{\text{щел.}}) / V_{\text{к-ты}}$$

где:  $C_{\text{щел.}}$  – концентрация титранта – раствора NaOH – 0,01 моль/л;  $V_{\text{щел.}}$  – объем щелочи, пошедший на титрование;  $V_{\text{к-ты}}$  – объем аликвоты образца чая – 10 мл.

### Список литературы

1. В.В. Похлебкин *Чай.*– М.: Центрполиграф, 1997.
2. И.И. Цоциашвили *Химия и технология чая.*– М.: Агропромиздат, 1989.
3. В.А. Герасимова, Е.С. Белокурова, А.А. Вытовтов. *Товароведение и экспертиза вкусовых товаров.*– СПб: Питер Принт, 2003.

## СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ БЕНЗИНА МАРКИ АИ-92 РАЗНЫХ ЗАПРАВОЧНЫХ СТАНЦИЙ

А.В. Ерёменко<sup>1</sup>

Научные руководители – учитель химии В.Э. Волынкина<sup>1</sup>; аспирант Р.А. Ваганов<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Муниципальное общеобразовательное учреждение «Лицей №1»  
662155, Россия, г. Ачинск, Красноярского края, 3-й микрорайон  
Привокзального района, 17Б, achschool1@mail.ru

Сибирский Федеральный университет  
660041, Россия, г. Красноярск, пр. Свободный 79

Для всех автолюбителей важно качество бензина, который заливается в бензобак автомобиля. У многих водителей сформировались свои предпочтения относительно той или иной АЗС. Есть ли разница в качестве бензина марки АИ-92 с разных заправочных станций?

Цель работы: сравнить качество бензина марки АИ-92 на нескольких заправочных станциях г. Ачинска.

Одной из характеристик бензина является фракционный состав. Бензин – это многокомпонентная смесь веществ, имеющих разную температуру кипения. Каждая фракция бензина имеет определенные температурные границы кипения. Фракционный состав выражается в объемных или массовых %.

Для оценки эксплуатационных свойств бен-

зина ГОСТом нормируются пять значений температур: начала перегонки, перегонки 10%, 50%, 90% объема бензина и конца перегонки.

Самые легкоиспаряющиеся углеводороды, которые составляют первые 10% отгона, образуют пусковую фракцию бензина. Чем ниже температура начала кипения и отгона первых 10%, тем легче обеспечивается запуск двигателя. Если данные температуры высокие, то бензин может образовать паровоздушные пробки в двигателе. Нормируется температура начала кипения и температура отгона первых 10%.

Чем ниже значение температуры перегонки 50%, тем выше испаряемость бензина, а значит двигатель быстрее прогревается и легче переходит на большие обороты.

Присутствие в бензине тяжелых фракций,

которые испаряются последними, определяется температурами перегонки 90% и конца перегонки. Чем выше данные значения, тем больше расход бензина, так как тяжелые фракции не успевают сгорать. Повышается проникновение бензина в картер, при этом масло разжижается и смывается со стенок цилиндра, что ведет к износу деталей и повышенному расходу масла. [2]

Для исследования нами взяты три пробы бензина марки АИ-92 с заправочных станций города. Для каждой пробы мы провели оценку по внешним признакам; оценили качество по продуктам сгорания; измерили плотность. На базе лабораторий ИНиГ СФУ определили октановое число, содержание олефиновых и ароматических углеводородов на газовом хроматографе; определили температуру начала перегонки, перегонки 10%, 50%, 90%, конца перегонки бензина и объемную долю остатка в колбе на АРН (аппарат разгонки нефтепродуктов).

Все образцы имеют прозрачный цвет, не со-

держат воды и каких либо других твердых частиц. Пробу на продукты сгорания не выдержал ни один образец, так как после сжигания остались маслянистые разводы, капли маслянистой жидкости. Плотность бензина у всех образцов соответствует требованиям ГОСТа. Не смотря на то, что при перегонке первые 10% бензина получены при температуре ниже 55 °С, начало перегонки имеет температуру выше 35 °С и конец перегонки не превышал 195 °С, перегонка 50% и 90% не соответствует норме для всех проб бензина, а это может привести к медленному прогреву двигателя и потери мощности машины. Октановое число, определенное исследовательским методом не соответствует требованиям ГОСТа во всех трех пробах. Содержание ароматических и олефиновых углеводородов в каждой пробе соответствует требованиям стандарта ЕВРО-4. Таким образом, исследуемые образцы бензинов не соответствуют требованиям, предъявляемым к бензинам марки АИ-92.

### Список литературы

1. Гуреев А.А., Жоров Ю.М., Смидович Е.В. Производство высокооктановых бензинов. – М.: «Химия», 1981. – 224с.
2. Стуканов В.А. Автомобильные эксплуата-

ционные материалы. Учебное пособие. Лабораторный практикум. – М.: ИД ФОРУМ, 2002. – 203с.

## МИНЕРАЛ ГЛАУКОНИТ В ПРОЦЕССАХ ВОДООЧИСТКИ

В.В. Зарубин<sup>1</sup>, П.Е. Слядников, И.В. Мартемьянова  
Научный руководитель – к.х.н., с.н.с. С.П. Журавков<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Муниципальное бюджетное образовательное учреждение лицей при ТПУ  
634028, Россия, г. Томск, ул. А. Иванова 4, [aktsium@gmail.com](mailto:aktsium@gmail.com)

<sup>2</sup>Национальный исследовательский Томский политехнический университет  
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30

Известно, что токсичность водной среды является одним из основополагающих факторов развития в организме серьезных трудноизлечимых болезней. Поэтому очень важным для человека становится качество употребляемой им воды. Сегодня для удовлетворения потребности в чистой питьевой воде применяются различные методы её очистки от механических и химических загрязнений, но наиболее экономически выгодной и простой в осуществлении до сих пор остается именно сорбционная водоочистка [1].

Согласно многочисленным литературным источникам, минерал глауконит обладает одними из лучших сорбционных свойств среди известных минералов, может использоваться для

очистки, как от солей жесткости, так и от нефтяных загрязнений, тяжелых металлов и даже радиоактивных загрязнений [2]. Таким образом, актуальным является более серьезное исследование физико-химических и сорбционных свойств данного минерального сорбента.

Целью работы является исследование сорб-

**Таблица 1.** Определение величины удельной поверхности и удельного объема пор образцов минерала глауконит

Образец, мм	$S_{уд}, м^2/г$	$P, см^3/г$
Менее 0,1	47,2	0,019
0,5–1	39,6	0,017
1,5–2,5	30,4	0,012

ционных свойств минерала глауконита различного фракционного состава при извлечении из модельного раствора ионов  $Fe^{3+}$ .

Исследования проводились на трёх образцах глауконита с размером частиц: менее 0,1 мм; 0,5–1 мм; 1,5–2,5 мм.

Величину удельной поверхности и удельный объём пор образцов глауконита измеряли на приборе-анализаторе «Сорботметр М», где используется метод тепловой десорбции азота (БЭТ).

Сорбционные исследования проводили в статических условиях при перемешивании на магнитной мешалке. На 1 г образца минерала брали 100 см<sup>3</sup> модельного раствора, с начальной концентрацией ионов  $Fe^{3+}$  равной 10,12 мг/дм<sup>3</sup>.

В таблице приведены величины удельных поверхностей ( $S_{уд}$ ) и удельный объём пор (P) исследуемых образцов глауконита.

Из таблицы видно, что с увеличением размеров частиц при переходе от одной фракции глауконита к другой наблюдается снижение величины удельной поверхности и удельного объёма пор.

### Список литературы

1. Беляев Р.А. Цеолиты – «минерал XXI века». – «Водоснабжение и санитарная техника», 1999.
2. Климов Е.С., Бузаева М.В. Природные сорбенты и комплексоны в очистке сточных вод. – Ульяновск: УлГТУ, 2011. – 201с.

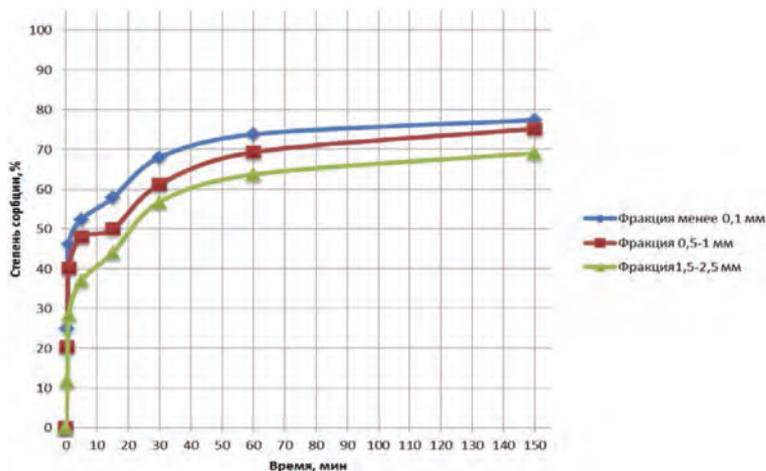


Рис. 1. Определение сорбционной способности исследуемых образцов при извлечении из модельного раствора ионов  $Fe^{3+}$

На рисунке приведены результаты изучения сорбционных свойств исследуемых образцов глауконита при извлечении из модельного раствора ионов  $Fe^{3+}$ .

На основании проведённой работы показана принципиальная возможность очистки водных сред минералом глауконитом от ионов  $Fe^{3+}$ . Лучшую эффективность извлечения ионов  $Fe^{3+}$  из модельного раствора показал образец глауконита с наименьшим (менее 0,1 мм) фракционным составом.

## ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОДУКТОВ ПОЛУЧЕННЫХ ИЗ ЖЕЛЕЗНОЙ ЗАГРУЗКИ ПОСРЕДСТВОМ ЭЛЕКТРОИСКРОВОГО ДИСПЕРГИРОВАНИЯ

В.В. Зарубин<sup>1</sup>, П.Е. Слядников, И.В. Мартемьянова  
 Научный руководитель – к.х.н., с.н.с. С.П. Журавков<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Муниципальное бюджетное образовательное учреждение лицей при ТПУ  
 634028, Россия, г. Томск, ул. А. Иванова 4, aksium@gmail.com

<sup>2</sup>Национальный исследовательский Томский политехнический университет  
 634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30

В последние десятилетия проблема рационального использования водных ресурсов, без которых невозможно существование человека на Земле, постоянно увеличивается [1]. Как правило, при выборе способа очистки определяющими факторами являются концентрация и химическая природа основных загрязняющих

примесей водных растворов. Для целого ряда стран Юго-Восточной Азии, а также некоторых регионов России весьма актуальной является задача поиска новых эффективных сорбентов для очистки водных растворов от мышьяка. Известно, что наиболее эффективны при очистке водных растворов от мышьяка сорбенты, содер-

жащие в качестве основных компонентов кислородсодержащие соединения железа: оксиды, гидроксиды и оксогидроксиды.

Целью настоящей работы является получение образцов железосодержащих осадков, исследование их некоторых физико-химических и сорбционных свойств при извлечении ионов  $As^{3+}$  из модельного раствора.

Для проведения исследований использовали образцы железосодержащих осадков, полученных в ходе обработки электрическими импульсными разрядами стальной загрузки в дистиллированной воде, где происходит диспергирование металла и образуется суспензия черного цвета. Методом седиментации полученную суспензию делили на фракции: №1 – фракция, выпавшая в осадок в течение первого 1 часа отстаивания, №2 – фракция, выпавшая в осадок в течение последующих 5 часов отстаивания, №3 – фракция, выпавшая в осадок в течение последующих 10 часов отстаивания. Все полученные образцы железосодержащих осадков после высушивания измельчали в агатовой ступке и просеивали через сито с размером ячеек 0,1 мм, с получением фракций по всем образцам менее 0,1 мм.

Для определения величины удельной поверхности и удельного объема пор образцов использовали анализатор «СОРБОМЕТР М», в котором реализуется метод тепловой десорбции азота (БЭТ).

Статические сорбционные исследования проводили при перемешивании на магнитной мешалке, где после проведения процесса образец сорбента отделяли от раствора на бумажном фильтре «синяя лента». На 0,2 г исследуемого образца брали 20 см<sup>3</sup> модельного раствора, с начальной концентрацией ионов  $As^{3+}$  равной 20,37 мг/дм<sup>3</sup>. Время процесса сорбции – 150 минут.

В таблице 1 представлены результаты опре-

### Список литературы

1. Тягунова Г.В., *Экология: учебник / под редакцией Ярошенко Ю.Г.* – М.: Интермет Инжиниринг, 2000. – 300с.

**Таблица 1.** Удельная поверхность и удельного объема пор исследуемых образцов

Образец	$S_{уд}$ , м <sup>2</sup> /г	P, см <sup>3</sup> /г
№1	9,5	0,004
№2	15,1	0,006
№3	23,0	0,010

**Таблица 2.** Сорбция ионов  $As^{3+}$  исследуемыми образцами осадков

Образец	Конечная концентрация ионов $As^{3+}$ в растворе, мг/дм <sup>3</sup>	Степень сорбции, %
№1	0,491	97,59
№2	0,36	98,24
№3	0,273	98,66

деления величины удельной поверхности ( $S_{уд}$ ) и удельного объема пор (P) у исследуемых образцов железосодержащих осадков.

Из данных таблицы 1 видно, что образцы материалов, выпавших в осадок позже остальных, имеют наибольшие величины удельной поверхности и удельного объема пор.

В таблице 2 приведены результаты определения сорбционных свойств, исследуемых образцов железосодержащих осадков при извлечении из модельного раствора ионов  $As^{3+}$ .

Из данных приведенных в таблице 2 следует, что все исследуемые образцы обладают очень хорошими сорбционными свойствами при извлечении ионов  $As^{3+}$  из модельного раствора. Наилучшие характеристики показал образец, обладающий наибольшей величиной удельной поверхности.

Сделан вывод о возможности эффективного использования продуктов, полученных из железной загрузки посредством электроискрового диспергирования при очистке воды от мышьяка.

## СИНТЕЗ АЗОКРАСИТЕЛЯ

Д.Р. Итыгина

Научный руководитель – учитель химии Е.С. Самчинская

Муниципальное автономное общеобразовательное учреждение

«Средняя общеобразовательная школа №14»

650024, Россия, г. Кемерово, ул. Дружбы 7, ketnov-school@yandex.ru

Синтетическая органическая химия подарила человечеству огромное количество веществ, которых не существует в природе. К тому же, значительно более дешевых по сравнению с выделенными из природного сырья. На сегодняшний день синтезировано много органических веществ, не только тех, которые встречаются в природе, но и тех, которых в природе нет, но являются необходимыми человеку в жизни и ее производственной деятельности.

С тех пор как люди начали одеваться, им хочется выглядеть по-наряднее, а между тем в древности это было не так-то просто. Одежду шили только из натуральных тканей, ассортимент которых был невелик, а ее фасоны не менялись веками. К тому же, если шерсть и шелк окрашены собственными пигментами в белый, черный, серый, рыжий и даже золотистый цвета, то более дешевые и практичные льняные и хлопковые ткани выглядят довольно неприглядно. Как же сделать их яркими и нарядными? Ведь, несмотря на то, что красящих веществ в природе очень много, и нет ничего проще, чем посадить пятно на одежду, для окраски годится не всякий пигмент.

Кислотный оранжевый, химическая формула которого  $C_{16}H_{13}O_4N_2Na$ , ярко-оранжевый порошок, растворимый в воде и спирте. Краситель применяется для окраски животного волокна в ярко-оранжевый цвет, для получения оранжевого лака, а так же, как составная часть кислотных черных смесовых красителей. Ткань, окрашенная красителем кислотным оранжевым устойчива к свету, стирке и глажению. Этот краситель применяют в текстильной промышленности, а также используют в качестве индикатора, т.к. он имеет хорошую растворимость в воде, яркость и обычно невысокую цену.

Цель нашего исследования синтез красителя  $\beta$ -нафтоловый оранжевый ( $\beta$ -нафтолоранж,

кислотного оранжевого).

Задачи, которые мы поставили для достижения поставленной цели:

1. изучить методику синтеза органического красителя кислотного оранжевого;
2. приготовить растворы необходимой концентрации;
3. рассчитать количественный выход продукта;
4. покрасить образцы тканей;
5. подвергнуть обработке окрашенные образцы.

В ходе эксперимента мы получили краситель массой 2,8871 г, т.е. выход продукта составил 82%.

Мы погружали 2 разных вида ткани: хлопчатобумажную ткань и шерстяную в раствор красителя кислотного оранжевого на 10 мин. Шерстяная ткань приобретала насыщенный оранжевый цвет. А вот хлопчатобумажная окрасилась неравномерно. Мы прокипятили хлопчатобумажную ткань в течение 30 минут в растворе красителя, предварительно добавив несколько капель кислоты. Ткань окрасилась в насыщенный оранжевый цвет. Однако после стирки в порошке ткань приобрела бледный оттенок и видны неровности в окрашивании. Шерстяной образец после многократной стирки не утратил своей яркости. При глажении стиранных образцов хлопчатобумажной ткани цвет образцов по сравнению с контрольным уже не менялся, что говорит об устойчивости к термической обработке. Шерстяную ткань мы также обрабатывали, но горячим паром, а затем застирывали. Цвет не изменился. Интересен тот факт, что для окрашивания образцов шерстяной ткани мы брали «шерсть» разных производителей. У некоторых «шерстяных» образцов не происходило, либо наблюдалось частичное окрашивание, по сравнению с образцами из чистой шерсти.

### Список литературы

1. Бородкин В.Ф. Химия красителей.– М.: Химия, 1981.– 248с.
2. Беленький Е.Ф, Рискин И.В. Химия и техно-

логия пигментов 3-е изд., перераб. и доп.– Ленинград, Госхимиздат, 1960.– 757с.

3. Бишоп Э. Индикаторы. Под ред. Э. Бишоп. В

- 2-х томах.– М.: Мир, 1976.
4. Рабинович В.А., Хавин З.Я. *Краткий химический справочник*. Изд. 2-е, испр. и доп.– Л.: Химия, 1978.– 392с.
5. Чекалин М.А., Пассет Б.В., Иоффе Б.А. *Технология органических красителей и промежуточных продуктов*.– 2-е изд., перераб.– Л.: Химия, 1980.– 472с.
6. *Химия и производство. Общие сведения по крашению [Интернет ресурс]* <http://www.lformula.ru/index.php?page=015&part=him003>.

## ОРГАНИЗАЦИЯ ЭКОЛОГИЧЕСКОЙ АКЦИИ «НЕ ВЫБРАСЫВАЙ ЯД В ЗЕМЛЮ»

Е.А. Карташова

Научный руководитель – учитель биологии и химии Синеутесовского филиала Л.С. Мочалова

Муниципальное автономное образовательное учреждение «Спасская СОШ»  
634592, Россия, Томская область, Томский район, п. Синий Утёс

С батареями мы сталкиваемся ежедневно. Выбрасывая отработанные элементы в мусор, мало кто задумывается, что эта блестящая штука – источник колоссальной опасности как для человека, так и окружающей среды в целом.

**Проблемой** утилизации отработанных батареек мы занялись в 2015 г. Это оказалось действительно проблемой для нас, так как в Томске сложно было найти информацию об организации, которая занимается приемкой батареек.

**Актуальность работы** заключается в информировании школьников об опасности выбрасывания батареек на свалку отходов, как для человека, так и окружающей среды.

**Цель проекта:** организация экологической акции по сбору использованных элементов, их сдаче в пункты приема для предотвращения загрязнения окружающей среды.

**Объект исследования:** формирование природоохранного мышления учащихся.

**Предмет исследования:** практические действия по формированию природоохранного типа мышления учащихся

### **Задачи проекта:**

1. Провести с учащимися младшего и среднего звена разъяснительные беседы по проблеме загрязнения окружающей среды, в том числе и батареями на основе проведенного микроисследования о влиянии продуктов разложения батареек на состояние растений.

2. Организовать сбор батареек в школе с сопровождением внимания к процессу (привлечение сайта школы, награждения учащихся);

3. Организовать передачу батареек в пункты приемки батареек.

4. Организовать конкурс плакатов и комиксов по теме

**Новизна проекта:** проект по сбору отработанных батареек, начатый в Синеутесовской школе с весны 2015 года, является первым по утилизации отходов в МАОУ «Спасская СОШ»

**Участники проекта:** ученики 1–11 классов, учителя, родители

### **Этапы осуществления проекта:**

1. Начальный (январь 2015 г. – май 2015 г.).

Поиск информации об организациях по приемке и переработке отработанных батареек. Беседы с учащимися начального и среднего звена об опасности выбрасывания батареек на свалки отходов.

2. Основной (сентябрь 2015–2016 г.). Реализация проекта: сбор и сдача батареек, создание плакатов и листовок учащимися.

Микроисследование по изучению влияния продуктов разложения батареек на рост и развитие растений. Мы провели следующие действия:

1. 10 батареек залили 1 л. водопроводной воды и оставили на неделю.

2. Закладка опытов. Для исследования взяли семена горчицы, кресс-салата и гороха. Контроль – замочили на сутки в водопроводной воде, опыт – в водном «настое» батареек.

3. Посев семян. Посеяли по 20 семян горчицы и салата, по 10 семян гороха (контроль и опыт).

4. Наблюдение за всходом и развитием растений.

5. Результаты опытов показали учащимся.

### **Выводы:**

1. Установили, что разложение корпусов большинства батареек начинается быстро – через 10 дней в обычной воде, pH водного «настоя» батареек равен 10–11.

2. Самыми стойкими к коррозии оказались

корпуса батареек Kodak, Duracell, Panasonic. Но это не означает, что они безопасны: их действие на почву будет отодвинуто во времени.

3. При проведении анализа ионов в воде мы достоверно обнаружили ионы железа, а также черные осадки сульфидов металлов.

4. Продуктов разложения батареек влияют на рост и развитие растений:

Всхожесть растений в контрольных образцах выше, чем в опытных: у горчицы в 1,6 раз, у кресс-салата – в 1,3 раза, у гороха – в 1,6 раз.

Высота растений в контрольных образцах выше, чем в опытных: у горчицы – в 6 раз, у кресс-салата – в 4 раза, у гороха – в 2 раза.

Выживаемость растений в контрольных образцах и опытных: у горчицы – 100%, у кресс-салата в опытных образцах на 84% меньше, у гороха в опытных образцах – на 40% меньше, чем в контрольных.

5. Мы смогли вовлечь учащихся школы в природоохранную деятельность

- собрали и сдали более 300 батареек (сбор продолжается)
- учащиеся начальных классов изготовили плакаты в защиту окружающей среды
- учащиеся начальных классов создали проект «Большой вред маленьких батареек».

## **ТРИФЕНИЛМЕТАНОВЫЕ КРАСИТЕЛИ. СИНТЕЗ И СВОЙСТВА БРИЛЛИАНТОВОГО ЗЕЛЕННОГО**

А.С. Касьянова<sup>1</sup>, А.А. Пасынкова<sup>1</sup>

Научный руководитель – к.х.н., доцент Т.Б. Ткаченко<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Муниципальное бюджетное нетиповое образовательное учреждение  
«Городской классический лицей»

650043, Россия, г. Кемерово, a.kasyanova@gkl-keмерово.ru

<sup>2</sup>Кемеровский государственный университет  
650043, Россия, г. Кемерово

В последнее время в школьном курсе химии всё меньше внимания уделяется лабораторным и практическим занятиям. В то же время химия, являясь живой постоянно развивающейся экспериментальной наукой, основанной на удивительных превращениях веществ, глубоко проникает во все сферы жизни человека. Ограничения возможностей проведения эксперимента, рассмотрения прикладных аспектов химии значительно снижают мотивацию к изучению школьниками этого интересного предмета [1].

Одной из интереснейших и привлекательных областей химии является химия красителей. Данная работа является частью разработки учебно-методического пособия «Спецпрактикум по органической химии для профильных химических классов», которая проводится на кафедре органической и физической химии Кемеровского государственного университета. В учебно-методическом пособии рассмотрена краткая теория, относящаяся к строению, применению, методам синтеза органических красителей, приводятся подробные методики синтеза и очистки указанных соединений.

Целью нашей работы является разработка раздела пособия, посвященного триарилметановым красителям.

Арилметановые красители можно рассматривать как производные метана, у которых центральный («метановый») атом углерода входит в единую сопряженную цепочку хромофорной системы бензольных колец. Наиболее распространенными и имеющими практическое значение являются триарилметановые. В бензольных кольцах красителей в пара-положении к атому углерода, связанному с центральным углеродным атомом может содержаться две или три amino (алкиламино)- или гидроксигруппы.

Самым известным представителем красителей триарилметанового ряда является бриллиантовый зеленый (тетра-4,4'-диаминотрифенилметана оксалат, «зеленка») – синтетический анилиновый краситель, который широко используется как антисептическое средство [2].

Одним из самых старых способов синтеза триарилметановых красителей является совместное окисление трех ароматических аминов, из которых два не имеют заместителей в пара-положении к аминогруппе, а третьим служит *p*-толуидин или его производное.

Другой важнейший в настоящее время способ получения основных диаминотриарилметановых красителей основан на конденсации бензальдегида и его замещенных с различными

вторичными или третичными ароматическими аминами. Конденсацию ведут в присутствии водоотнимающих средств: хлорида цинка, серной кислоты, безводной щавелевой кислоты, фосфорной кислоты и др. При конденсации образуется лейкосоединения красителей, которые затем окисляют и превращают в красители [3].

При выполнении работы проведен широкий литературный поиск, целью которого было получение данных о строении, классификации, способах получения и свойствах триарилметановых красителей. Изучены основные положения теории цветности. Подготовлен краткий литературный обзор.

Синтез бриллиантового зеленого осуществлен конденсацией бензальдегида с N,N-диэтиланилином в присутствии соляной кислоты.

Смесь кипятили при энергичном перемешивании в течение 12 часов. Для удаления избытка амина использовали перегонку с водяным паром. Получили лейкосоединение преимущественно в виде масла. Кристаллический продукт удалось выделить с небольшим выходом (20%). Окисление лейкосоединения проводили хлоранилом, бриллиантовый зеленый получали как из кристаллической формы, так и из масла при комнатной температуре. Для получения лейкосоединения в кристаллической форме требуется более точно выдерживать температурный режим и более тщательно проводить очистку от не вступившего в реакцию N,N-диэтиланилина. Изучено изменение окраски при различных значениях рН. Описана подробная методика синтеза, выделения и очистки бриллиантового зеленого.

### Список литературы

1. Богомолова Т.А. // *Экспериментальные работы при изучении органической химии в 10 классе.* – Электронный ресурс: <https://openlesson.net/2620/>.
2. Чекалин М.А. *Трифенилметановые красители.* – Электронный ресурс: <http://www.xumuk.ru/bse/2757.html>.
3. Масликова А.П. *Курсовая работа «Арилметановые красители».* – Электронный ресурс: [http://knowledge.allbest.ru/manufacture/2c0a65625b2bd78a5c43a88521316d37\\_0.html](http://knowledge.allbest.ru/manufacture/2c0a65625b2bd78a5c43a88521316d37_0.html).

## ОКИСЛИТЕЛЬНАЯ ДЕЛИГНИФИКАЦИЯ ДРЕВЕСИНЫ В МЯГКИХ УСЛОВИЯХ

Е.В. Киселев<sup>1</sup>

Научный руководитель – к.х.н., доцент Т.Н. Волгина<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Муниципальное бюджетное общеобразовательное учреждение Лицей при ТПУ  
634028, Россия, г. Томск, ул. А. Иванова 4

<sup>2</sup>Национальный исследовательский Томский политехнический университет  
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, kisevgen99@yandex.ru

В России на лесопильных производствах ежегодно образуется более 45 млн. м<sup>3</sup> древесных отходов, поэтому проблема их утилизации и переработки является актуальной [1]. Главным направлением химической переработки древесного материала является получение целлюлозы, в производстве которой первой и самой важной стадией является удаление наибольшего количества содержащегося в древесине лигнина – не растворимого в воде и водных растворах кислот и щелочей полимера, состоящего из фенилпропановых структурных единиц.

Делигнификация древесного сырья может осуществляться как традиционными способами (сульфитная и сульфатная варка), так и нетрадиционными (использование не содержащих серу

реагентов), имеющих свои недостатки – невысокий выход технической целлюлозы, затраты на очистку стоков, высокая энергоемкость и пр. [3]. Однако в настоящее время внимание исследователей направлено на разработку новых экологически безопасных методов переработки древесины, основанных на использовании таких «зеленых» делигнифицирующих агентов как кислород, пероксид водорода и озон [2].

Целью данной работы являлось изучение возможности проведения процесса делигнификации древесины под действием окислительной системы, образующейся при пропускании электрического тока через водные растворы серной кислоты.

В качестве исходного сырья были взяты

Таблица 1. Влияние плотности тока на потерю массы древесины и температуру процесса

D <sub>p</sub> , А/см <sup>2</sup>	Δm, %			ΔT, °С
	1 стадия	2 стадия	Σ(1+2)	
0,104	32	34,9	66,9	15
0,208	17,8	36,5	54,3	27
0,313	30,8	42,3	73,1	42
0,416	53	43,9	96,1	55

опилки тополя (0,5 мм). Процесс делигнификации древесины проводили в стеклянном бездифрагменном электролизере объемом 30 см<sup>3</sup> со свинцовыми электродами с рабочей площадью 9,6 см<sup>2</sup> при температуре 25–78 °С. Электролиз водных растворов серной кислоты с концентрацией 30% (мас.) при плотности тока 0,1–0,416 А/см<sup>2</sup> вели в течении 45 мин. После делигнификации целлюлозный продукт отфильтровывали, промывали раствором щелочи до нейтральной реакции промывных вод и высушивали до постоянной массы на воздухе, взвешивали и снимали ИК-спектр.

При электролизе серной кислоты, в результате ряда последовательных и параллельных электрохимических и химических превращений, образуется набор активных окислителей: H<sub>2</sub>SO<sub>5</sub>, H<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, O<sub>3</sub>, играющих роль медиаторов в процессе окисления лигнина, претерпевающего следующие изменения [4]: окисление, электрофильное замещение, расщепление ароматических колец, глубокая деструкция с обра-

зованием низкомолекулярных соединений.

Результаты эксперимента оценивали по выходу твердого остатка после первой (окислительной) и второй (экстракционной) стадии в процентах от исходной древесины (табл. 1).

Полученные данные показывают, что большие значения плотности тока приводят к деструкции не только лигнина, но и самой целлюлозы, следовательно оптимальным является значение тока не более 2 А (0,208 А/см<sup>2</sup>). Структура полученной целлюлозы была изучена методом ИК-спектроскопии. Область 1400–1800 см<sup>-1</sup> характеризует остаточное содержание лигнина, поэтому наблюдаемые нами изменения в данном диапазоне спектра говорят о возможной его деструкции.

Таким образом, показана возможность проведения процесса делигнификации древесного сырья в мягких условиях под действием экологически безопасных окислителей, образующихся *in situ* при электролизе водных растворов серной кислоты.

### Список литературы

1. Гайнуллина Д.Ш. Дисс. на соиск. учен. степ. канд. хим. наук.– Казань, 2015.– 177с.
2. Гарынцева Н.В. Автореф. дис. на соиск. учен. степ. канд. хим. наук.– Красноярск, 2013.– 19с.
3. Пазухина Г.А., Шабанов Ю.В. // Лесной журнал, 2010.– №4.– С.83–88.
4. Евстигнеев Э.И. // Химия растительного сырья, 2014.– №3.– С.5–42.

## МОДЕРНИЗАЦИЯ ТЕПЛОВЫХ ПОТОКОВ УСТАНОВКИ ГИДРОКРЕКИНГА

А.Е. Кисёлева<sup>1</sup>

Научные руководители – учитель химии В.Э. Волынкина<sup>1</sup>;  
аспирант Р.А. Ваганов<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Муниципальное общеобразовательное учреждение «Лицей №1»  
662155, Россия, г. Ачинск Красноярского края, 3-й микрорайон  
Привокзального района, 7Б, achschool1@mail.ru

<sup>2</sup>Сибирский Федеральный университет  
660041, Россия, г. Красноярск, пр. Свободный 79

Перспективный на сегодняшний день процесс гидрокрекинга позволяет получать с высоким выходом широкий ассортимент высококачественных нефтепродуктов практически из любого нефтяного сырья, путем подбора соответствующих катализаторов и технологических условий. Эксплуатация лицензионной установки гидрокрекинга предполагает расход тепловых и водных ресурсов, которые, следуя гипотезе, можно экономить, внося изменения в работу тепловых потоков посредством более полного использования принципа теплообмена на всех стадиях производства.

Существующая установка гидрокрекинга предполагает подачу тяжелого газойля коксования в специализированный теплообменник, направленный на нагрев исходного сырья от

30 °С до 150 °С, что подразумевает значительные энергетические и финансовые затраты на использование греющего агента — насыщенного водяного пара. [1].

Целью исследования является оптимизация тепловых потоков установки гидрокрекинга с целью экономии электроэнергии и уменьшения потребления греющего водяного пара.

Модернизация, предложенная в данной работе, основана на перенаправлении выходящего потока парогазовой фазы из сепаратора V-3204 на нагрев поступающего на установку холодного сырья в дополнительно установленном теплообменнике перед теплообменником E-3101/1,2.

Внесённые изменения позволят повысить температуру исходного сырья с 30 °С до 80 °С за счет охлаждения парогазовой фракции из сепара-

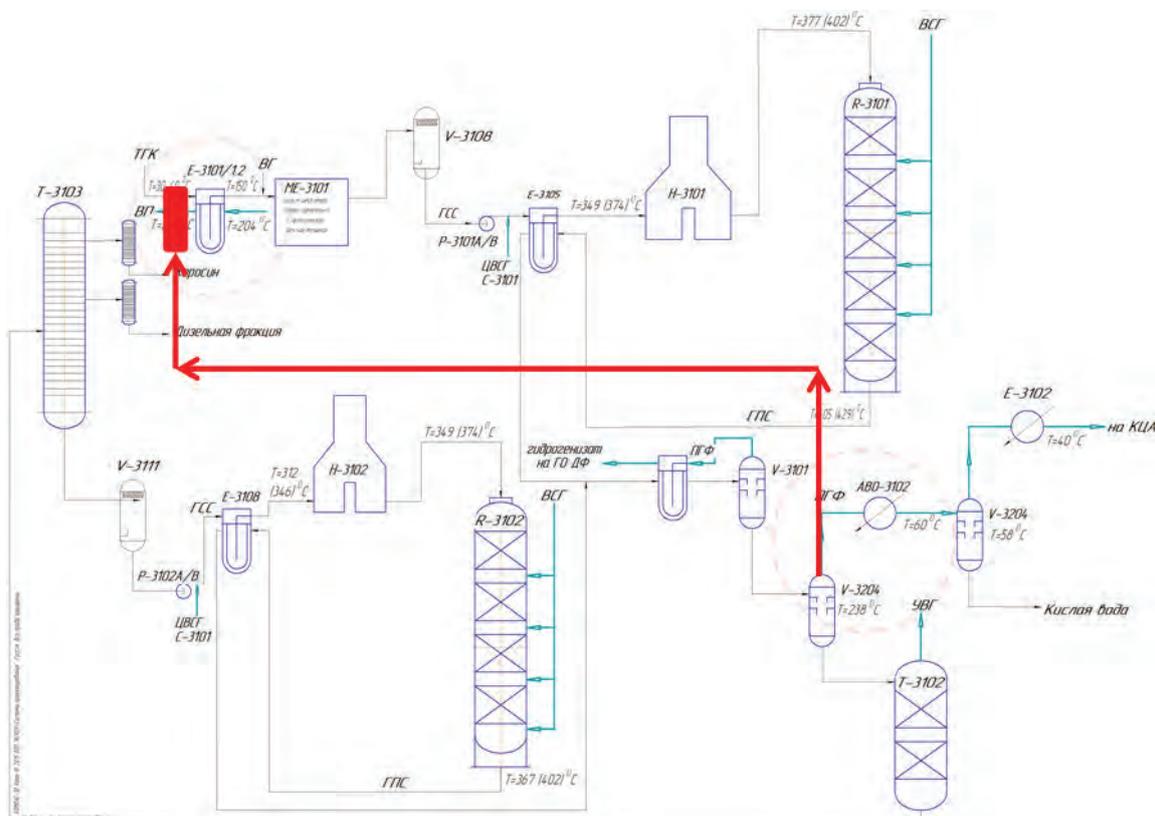


Рис. 1. Схема установки после модернизации

ратора V-3204. Затем поток сырья нагревается от 80 °С до 150 °С за счет греющего водяного пара.

В результате проведенной модернизации сократился расход греющего водяного пара, как в энергосберегающем, так и в экономическом смысле

Для подтверждения эффективности модернизации был рассчитан расход насыщенного водяного пара для схемы тепловых потоков до и после предложенных изменений. Методика расчета взята из учебного пособия Павлова К.Ф. и др. [2]. Расчеты показали, что при установке дополнительного теплообменника и перенаправлении потока парогазовой фракции на нагрев исходного сырья экономия греющего водяного

пара составит 38,27% в год. Затраты на греющий водяной пар сократятся в 1,62 раза (расход до модернизации – 4173,107 кг/ч, после модернизации – 2575,99 кг/ч).

Полученные результаты дают возможность проведения дальнейшего исследования, нацеленного на расчет экономических затрат на модернизацию установки, а также расчет экономической выгоды за счет снижения расхода греющего водяного пара, и как следствие снижения электропотребления и экологической нагрузки.

Данная работа носит практический характер и может быть использована на нефтеперерабатывающем предприятии.

### Список литературы

1. *Технологический регламент АНПЗ ВНК «Секция 300 (гидрокрекинг и гидроочистка)».*
2. Павлов К.Ф., Романков П.Г., Носков А.А.

*Примеры и задачи по курсу процессов и аппаратов химической технологии. Учебное пособие для вузов.– Л.: Химия, 1987.– 576с.*

## ВЛИЯНИЕ АЧИНСКОГО НПЗ НА ЗАГРЯЗНЕНИЕ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ ПРОДУКТАМИ НЕФТЕПЕРЕРАБОТКИ

Д.А. Ковалева<sup>1</sup>

Научные руководители – учитель химии В.Э. Волынкина<sup>1</sup>; аспирант Р.А. Ваганов<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Муниципальное общеобразовательное учреждение «Лицей №1»  
662155, Россия, г. Ачинск Красноярского края, 3-й микрорайон  
Привокзального района, 17Б, achschool1@mail.ru

<sup>2</sup>Сибирский Федеральный университет  
660041, Россия, г. Красноярск, пр. Свободный 79

Оценка загрязненности окружающей среды методом анализа снега может показать наличие загрязняющих веществ, которые попадают в окружающую среду главным образом в атмосферу и далее оседают на поверхности. При низких температурах миграция веществ затруднена, поэтому происходит их накопление в снежном покрове. Что позволяет судить о суммарном поступлении веществ-загрязнителей в окружающую среду в течение длительного времени (период от установки устойчивого снежного покрова до снеготаяния). Актуальность работы заключается в том, что г. Ачинск находится в непосредственной близости от нефтеперерабатывающего завода.

Нефть и нефтепродукты относятся к веществам 4-го класса опасности. Органолептический показатель вредности всех нефтепродуктов

является лимитирующим.

Центральная нервная и сердечно-сосудистая системы прежде всего страдают при отравлении нефтью и нефтепродуктами. Наблюдаются поражения органов пищеварительной системы, например, нарушается секреция желудочного сока. Изменение состава крови и кроветворных органов наблюдается при хронических отравлениях, вызванных высоким содержанием ароматических углеводородов. Наркотическое действие оказывают на организм человека низкокипящие фракции нефти, а высококипящие больше оказывают канцерогенное действие [1].

Цель работы: определить содержание продуктов переработки нефти в снежном покрове в окрестностях города и нефтеперерабатывающего завода.

Для оценки накопления загрязняющих ве-

ществ за период октябрь 2015 г. – январь 2016 года было взято 9 проб снега на всю глубину залегания на участке от города Ачинска (проба 0) до Ачинского нефтеперерабатывающего завода. Пробы брались на расстоянии 2,5 км между ними и 15 м от дороги, чтобы снизить вероятность загрязнения выхлопными газами автомобилей и средствами обработки дорожного покрытия.

Проводился количественный анализ содержания нефтепродуктов в снежном покрове флуориметрическим методом на анализаторе жидкости «ФЛЮОРАТ-02» (М 01-05-2012).

В основе используемого метода измерения массовой концентрации нефтепродуктов лежит процесс экстракции нефтепродуктов гексаном и дальнейшее определение интенсивности флуоресценции полученного экстракта [2, 3].

Полученные результаты представлены в таблице 1.

Предельно допустимые концентрации нефтепродуктов в воде водных объектов хозяй-

**Таблица 1.**

№ пробы	Массовая концентрация мг/куб. дм	Погрешность измерений
0	0,297	0,030±0,010
1	0,467	0,047±0,016
2	0,663	0,066±0,023
3	0,619	0,062±0,021
4	0,409	0,041±0,014
5	0,813	0,081±0,028
6	0,572	0,057±0,019
7	0,691	0,069±0,024
8	0,317	0,032±0,011

ственно-питьевого и культурно-бытового водопользования составляют 0,3 мг/куб. дм [4].

Таким образом, содержание нефтепродуктов и углеводородов в снежном покрове на протяжении всего пути от г. Ачинска до Промзоны Ачинского НПЗ превышает ПДК в 1,5–2 раза. Это доказывает пагубное экологическое влияние завода на город и его жителей.

### Список литературы

1. *Вредные вещества в промышленности.* – Т.1. *Органические соединения: Справочник / Под общ. ред. Н.В.Лазарева и И.Д. Гаданской.* 7-е изд. – Л.: Химия, 1977. – 608с.
2. *ГОСТ 17.1.4.01-80. Охрана природы. Гидросфера. Общие требования к методам определения нефтепродуктов в природных и сточных водах.*
3. *Методика выполнения измерений массовой*

*концентрации нефтепродуктов в пробах природной, питьевой и сточной воды флуориметрическим методом на анализаторе жидкости «Флюорат-02».* – М.: 1998, (издание 2013). – 26с.

4. *Предельно допустимые концентрации химических веществ в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования. ГН 2.1.5.689-98.*

## РАСТВОРИМОСТЬ ЛАКТИДА В ОРГАНИЧЕСКИХ РАСТВОРИТЕЛЯХ

В.А. Колегов<sup>1</sup>, А.Е. Лукьянов<sup>2</sup>  
Научный руководитель – к.х.н. В.Т. Новиков<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Муниципальное бюджетное общеобразовательное учреждение Лицей при ТПУ  
634028, Россия, г. Томск, ул. А. Иванова 4

<sup>2</sup>Национальный исследовательский Томский политехнический университет  
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, @mail:jimmin1999@yandex.ru

Биоразлагаемые полимеры на основе оксикарбоновых кислот в последнее время стали привлекать к себе особое внимание. Данные полимеры широко используются в мире, начиная от промышленной упаковки и заканчивая медицинскими изделиями, напечатанными на 3D-принтере. Из-за сложности синтеза и мно-

гостадийности процесса, они пока уступают синтетическим полимерам в цене и объемах производства [1, 2]. Самым крупнотоннажным биоразлагаемым полимером является полилактид. Лактид – циклический сложный эфир молочной кислоты (МК), который используется как основное сырье для производства полилак-

Таблица 1. Растворимость лактида-сырца в растворителях

Лактид	Растворитель	Температура, °С	Растворимость лактида, г/100 мл
D,L-лактид	Бутилацетат	80–85	100
D,L-лактид	Этанол	78	28,6
D,L-лактид	Бензол	80	18,2
D,L-лактид	Толуол	95–100	200
L-лактид	Хлороформ	50–55	150
L-лактид	Бензол	80	25,4
L-лактид	Толуол	85–90	200

тида и сополимеров на его основе.

В данной работе лактид синтезировали путем концентрирования водного раствора молочной кислоты, получения олигомер МК и его деполимеризации до лактида [3]. Получаемый лактид-сырец содержит в себе такие примеси как молочную кислоту, олигомеры, мезолактид, воду и др. Эти примеси необходимо удалить из лактида, так как при дальнейшей полимеризации лактида в этом случае получается низкомолекулярный полилактид [4, 5]. Наиболее распространенным лабораторным методом очистки лактида является перекистализация, но при использовании данного метода наблюдаются большие потери лактида. Поэтому представлял интерес определить растворимость лактида-сырца в различных растворителях. При определении растворимости использовали D,L-лактид с температурой 120–121 °С данный лактид содержит в себе две разнополяризуемые молекулы молочной кислоты. И L-лактид с температурой 95–96 °С плавания применяемые в основном в медицинских изделиях.

Исходя из литературных данных были выбраны наиболее часто используемые раствори-

тели при очистке лактида-сырца.

Выбранные растворители рекомендованы Американским химическим сообществом (ACS) для использования и утилизации в химической промышленности, т. к. при этом наблюдается минимальное загрязнение окружающей среды [6].

В таблице 1 приведены условия и полученные данные по растворимости лактидов.

Полученные экспериментальные данные свидетельствуют о большой растворимости лактида-сырца в используемых растворителях, что может приводить к существенным потерям при его очистке.

Образовавшиеся маточные растворы после перекистализации подвергались регенерации методом дистилляции с целью повторного их использования при очистке лактида.

Выход регенерированных растворителей составил 40–55%. Чистоту растворителя контролировали методом рефрактометрии до и после регенерации. Очищенный растворитель повторно использовался при очистке лактида-сырца на первой стадии перекистализации лактида-сырца.

### Список литературы

1. Auras R.A. et al. (ed.). *Poly (lactic acid): synthesis, structures, properties, processing, and applications.*— John Wiley & Sons, 2011.— Т.10.
2. Jiménez A., Peltzer M., Ruseckaite R. (ed.). *Poly (lactic Acid) Science and Technology: Processing, Properties, Additives and Applications.*— Royal Society of Chemistry, 2014.— №12.
3. Яркова А.В., Шкарин А.А., Похарукова Ю.Е., Новиков В.Т. Синтез лактида для производства биоразлагаемых полимеров. *Изв. ВУЗов. Химия и химическая технология*, 2014.— Т.57.— Вып.11.— 66–68с.
4. *Handbook of Biodegradable Polymers: Synthesis, Characterization and Applications/ Edited by Andreas Lendlein and Adam Sisson.*— Wiley-VCH, 2011.— P.426.
5. Donald Garlotta. *A Literature Review of Poly(Lactic Acid).* *Journal of Polymers and the Environment*, April 2001.— Vol.9.— №2.— P.63–84.
6. *American Chemical Society. Green Solvents.* [caum]. URL: <http://molsync.com/demo/greensolvents.php> (дата обращения: 20.03.2016).

## ИССЛЕДОВАНИЕ СОДЕРЖАНИЯ КРАХМАЛА В ПРОДУКТАХ ПИТАНИЯ

Д.В. Костюкова

Научный руководитель – учитель химии Т.А. Дубок

*Муниципальное автономное общеобразовательное учреждение*

*«Итатская средняя общеобразовательная школа» Томского района*

*634542, Россия, Томская обл., Томский район, с. Томское, ул. Маяковского 2, tomschool@mail.ru*

Крахмал пищи является самым распространенным углеводом, источником энергии и материалом для строительства организма. Из учебной литературы я узнала, что он очень калорийный, избыточное употребление может вредно сказаться на здоровье. Возникла проблема исследования: как обнаружить крахмал в продуктах питания, где его содержится много, а где мало?

Объект исследования: продукты питания. Предмет исследования: действие йода на продукты питания, обнаружение крахмала. Цель исследования: установить наличие крахмала в самых распространенных продуктах питания. Гипотеза исследования связана с предположением о том, что крахмала много в макаронных изделиях и в некоторых овощах, особенно картофеле, а во фруктах его мало.

Задачи исследования:

- 1) Изучить учебную литературу по теме исследования.
- 2) Подобрать методику обнаружения крахмала в продуктах питания.
- 3) Провести эксперименты по обнаружению крахмала.
- 4) Провести анкетирование с целью выяснения мнения о наличии крахмала в продуктах питания.

Методы исследования:

1. Метод анализа и синтеза литературы по теме исследования.
2. Теоретический метод познания: сравнение, обобщение, умозаключение.
3. Эмпирические методы: проведение эксперимента, наблюдение за происходящими явлениями, прогнозирование.
4. Метод анкетирования.

Характерной качественной реакцией крахмала является его взаимодействие с йодом, появление синего окрашивания. Этим свойством пользуются для обнаружения крахмала в пищевых продуктах [1]. На наличие крахмала я проверила некоторые виды макаронных изделий и крупы. Как показал эксперимент, исследуемые

образцы содержат очень много крахмала. Макароны, вермишель, манку изготавливают из пшеничной муки, а она богата крахмалом. Рис тоже содержит много крахмала. Пшено это очищенные зерна просо, богатые крахмалом.

Для определения содержания крахмала я взяла самые распространенные овощи. На срезы сырых овощей капала раствор йода, наблюдала за изменениями. По результатам эксперимента, из наиболее часто употребляемых овощей, много крахмала содержится в картофеле.

Затем на срезы сырых фруктов капала раствор йода, установила, что оказывается, на вид крахмалистые фрукты, как яблоко и банан, содержат очень мало крахмала.

Я попыталась выделить крахмал из картофеля и установить его количественное содержание. Из 150 граммов картофеля удалось получить всего 6 г крахмала. Что составляет  $6/150=0,04$  или 4%. В учебной литературе сказано, что в картофеле содержится около 20% крахмала.

Я решила выяснить у своих ровесников мнение о наличии крахмала в продуктах питания. Было опрошено 20 человек, учеников 4 и 5 классов. Большинство знают, что макаронные изделия и картофель содержат много крахмала, а как определить наличие крахмала, большинство опрошенных не знают. У 25% ошибочное мнение о содержании крахмала во фруктах

В результате проведенного исследования цель работы была достигнута. Выдвинутая гипотеза о том, что много крахмала содержится в макаронных изделиях и некоторых овощах, а во фруктах – мало, практически подтвердилась.

В результате проведенного исследования можно сделать следующие выводы:

1. Крахмал очень легко обнаружить в продуктах питания по реакции с раствором йода, он дает синее окрашивание.
2. Очень много крахмала содержат макаронные изделия, рис, пшено.
3. Из наиболее употребляемых овощей только картофель содержит много крахмала.
4. Наиболее часто употребляемые фрукты (яблоки, бананы), вопреки распространенному

мнению, содержат мало крахмала.

5. Большинство учащихся 4–5 классов не

знают, как определить наличие крахмала.

### Список литературы

1. О.С. Габриелян, И.В. Аксенова, *Химия. Практикум к учебному пособию «Химия. Вводный курс. 7 класс»*. – М.: Дрофа, 2010. – С.44–45.

## ГЕОМЕТРИЧЕСКОЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЕ $sp^2$ -ГИБРИДИЗОВАННОЙ МОЛЕКУЛЫ ПОСРЕДСТВОМ ПЕЧАТИ НА 3D-ПРИНТЕРЕ

Р.А. Кравченко<sup>1</sup>, А.С. Михно

Научный руководитель – к.х.н., доцент А.А. Ляпков<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Муниципальное бюджетное образовательное учреждение лицей при ТПУ 634028, Россия, г. Томск, ул. А. Иванова 4

<sup>2</sup>Национальный исследовательский Томский политехнический университет 634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, alexdes@tpu.ru

Гибридизация – это выравнивание атомных орбиталей (s и p) с образованием новых атомных орбиталей, называемых гибридными орбиталями. Гибридные орбитали имеют асимметричную форму, вытянутую в сторону присоединяемого атома (рис. 1). Электронные облака взаимно отталкиваются и располагаются в пространстве максимально далеко друг от друга. При изучении данной темы в школах, в курсе химии десятого класса, многим ученикам остается не до конца понятна геометрия гибридной молекулы, а также расположение орбиталей в пространстве. Поэтому представляет определенный интерес при помощи современных технологий 3D-печати создать объемную модель гибридной молекулы.

Основной задачей данного проекта является

создание 3D-модели гибридизации молекулы органического соединения. Созданная модель в дальнейшем будет использована для создания геометрического представления  $sp^2$ -гибридизованной молекулы посредством печати на 3D-принтере

Создание 3D-модели гибридизации молекулы органического соединения производилось путем моделирования простых фигур, таких как гибридные облака (рис. 2), в профессиональной конструкторской программе T-FLEX CAD, объединяющей в себе мощные параметрические возможности 2D- и 3D-моделирования со средствами создания и оформления чертежей и конструкторской документации.

Конечный результат 3D-моделирования представляется в формате STL, используемом

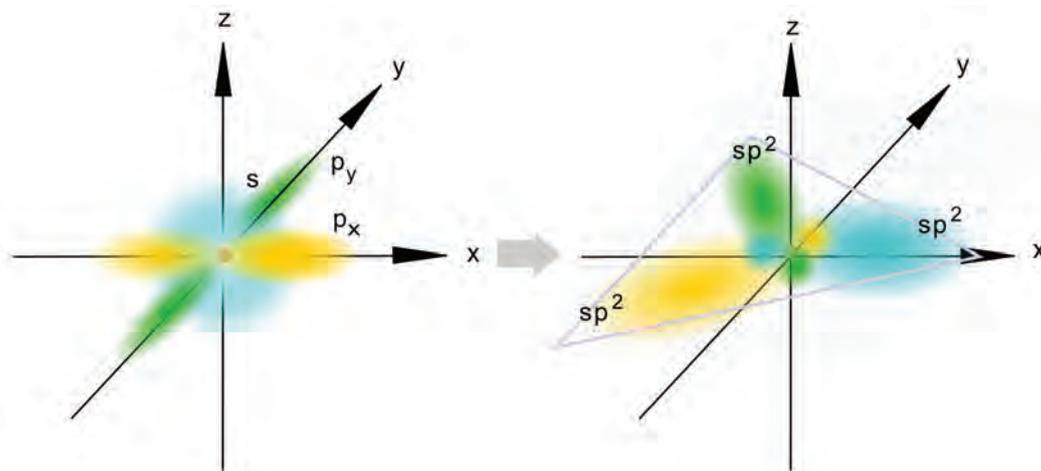


Рис. 1.  $sp^2$ -гибридизация

при печати на 3D-принтере. Поэтому при моделировании необходимо сразу учитывать свойства 3D-принтера, на котором будет происходить печать. В нашем случае печать происходит на струйном 3D-принтере, где объект формируется путём послойной укладки расплавленной нити из плавкого термопластичного полимерного материала. Формующая головка выдавливает на слегка разогретую платформу-основу капли расплавленного термопласта, которые быстро застывают и слипаются друг с другом, формируя слои будущего объекта. Это означает, что каждый слой должен выступать фундаментом для последующего.

Отпечатанные на 3D-принтере элементы объёмной модели гибридной молекулы будут в последствии использоваться при сборке

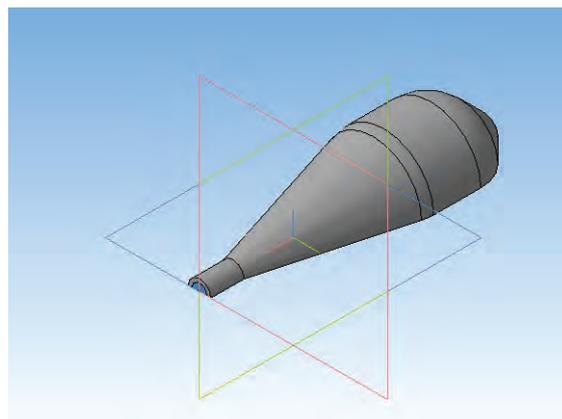


Рис. 2. 3D-модель гибридных облаков

геометрического представления  $sp^2$ -гибридизованной молекулы для демонстрации ее на уроках химии в школе.

### Список литературы

1. *Неорганическая химия. Весь школьный курс в таблицах / Под ред. Н.В. Манкевича.* – Минск: Современная школа: Кузьма, 2011. – 416с.
2. *Лидин Р.А. Справочник по общей и неорганической химии.* – М.: Просвещение: Учеб. Лит., 1997. – 265с.

## ПОЗНАВАТЕЛЬНЫЕ ОПЫТЫ С ЧАЕМ КАРКАДЕ

Д.А. Кузнецова

Научный руководитель – учитель химии Т.А. Дубок

*Муниципальное автономное общеобразовательное учреждение «Итатская средняя общеобразовательная школа» Томского района*

634542, Россия, Томская обл., Томский район, с. Томское, ул. Маяковского 2, tomschool@mail.ru

Однажды я увидела необычный ярко окрашенный чай Каркаде. Возникла проблема исследования: можно ли использовать чай Каркаде в качестве химического реактива. Объект исследования: чай Каркаде. Предмет исследования: свойства чая и условия их изменения в химических реакциях. Цель исследования: изучить свойства чая каркаде, подобрать серию занимательных и познавательных опытов с чаем Каркаде. Гипотеза исследования: чай каркаде можно использовать как индикатор и как химический реактив.

Чай каркаде готовят, заваривая высушенные лепестки растения гибискус. Это однолетнее травянистое растение семейства Мальвовые, происходит из Индии, сейчас выращивается в тропических регионах всего мира [1].

Для изучения свойств чая каркаде я взяла несколько лепестков, залила кипятком, дала настояться. Определила органолептические свойства: цвет ярко насыщенный темно-красный; за-

пах – приятный, цветочный; вкус – сладковатый с кислинкой, освежающий.

Датчиком рН цифровой лаборатории PROLog определила значение кислотности, оно оказалось равным 6,5, значит, чай обладает кислотной средой, содержит в своем составе растворенные кислоты.

Затем проверила отношение к кипячению. Кипятила чай в пробирке на пламени спиртовки. Постепенно цвет изменялся, становился грязно-серым, значит, произошло при длительном кипячении разрушение красящих веществ чая.

Выяснила, можно ли хранить заваренный чай каркаде? Через два дня появилась пленка, запах изменился.

Интересными оказались опыты по изменению окраски чая каркаде при реакции с кислотами и щелочами.

Взаимодействие каркаде с кислотами. Чай каркаде + лимонный сок – цвет стал ярче. Так же провела взаимодействие чая с серной и соляной

кислотами, окраска становилась светлее.

Взаимодействие каркаде со щелочами. К чаю каркаде добавила известковую воду  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , окраска стала коричнево-зеленой. Затем добавляла гидроксиды калия  $\text{KOH}$  и гидроксид натрия  $\text{NaOH}$ , в первом случае стала окраска ярко-зеленой, во втором – болотной. Чай каркаде сильно изменяет окраску в щелочной среде.

Так как чай каркаде изменяет окраску в кислой и щелочной среде, он может быть индикатором, т.е. указателем среды. Я добавляла к чаю каркаде кислоты и щелочи, датчиком рН отмечала значение кислотности и изменение окраски раствора.

По изменению окраски можно определить характер среды исследуемого раствора.

Я решила провести опыты с чаем каркаде и веществами, всегда имеющимися дома. Взаимодействие с содой. Эффект замечательный: незначительное выделение газа и изменение цвета. Так как раствор стал зелено-коричневым, значит, сода имеет щелочную реакцию среды. Реакция с нашатырным спиртом. Окраска стала зеленой, значит, нашатырный спирт имеет щелочную среду.

Я решила выяснить, знают ли мои ровес-

ники о таком интересном чае каркаде, для этого провела анкетирование учеников 7 класса. Многие школьники даже не подозревают о таком замечательном чае каркаде. Лишь несколько человек проводили с ним интересные опыты.

В итоге проведенного исследования поставленная цель была достигнута: удалось изучить свойства чая каркаде и провести с ним опыты. Выдвинутая гипотеза полностью подтвердилась.

В результате исследования можно сделать следующие выводы:

1. Чай каркаде изменяет окраску в зависимости от рН среды.
2. С помощью чая каркаде можно определять кислотность бытовых растворов.
3. Чай каркаде можно применять как химический реактив.
4. Чай каркаде является полезным напитком, но его нельзя кипятить и длительно хранить, он теряет свои свойства.

К сожалению, чай каркаде не очень популярен среди школьников, поэтому о нем нужно рассказывать, не только о его пользе, но и как об интересном химическом реактиве.

### Список литературы

1. Каркаде. Википедия.– <https://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%9A%D0%B0%D1%80%D0%BA%D0%B0%D0%B4%D0%B5>.
2. Чай каркаде – польза и вред. Чем полезен чай каркаде.– <http://www.yourlifestyle.ru/polza/567-vred-i-polza-chaya-karkade.html>.
3. О.С. Габриелян и др, Химия. Вводный курс – 7.– М.: Дрофа, 2013.– С.103.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ УСТАНОВЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКОЙ ФОРМУЛЫ ВОДЫ

М.А. Кузьменко

Научный руководитель – учитель химии Т.А. Дубок

Муниципальное автономное общеобразовательное учреждение

«Итатская средняя общеобразовательная школа» Томского района,

634542, Россия, Томская обл., Томский район, с. Томское, ул. Маяковского 2, [tomschool@mail.ru](mailto:tomschool@mail.ru)

Каждый школьник, даже ученик 5–6 класса, знает формулу воды –  $\text{H}_2\text{O}$ . Но ведь когда-то каким-то способом эта известная формула была установлена? Возникла проблема исследования: можно ли в условиях школьной лаборатории экспериментально установить состав молекулы воды? Цель исследования: экспериментально установить состав молекулы воды. Объект исследования: вода.

Предмет исследования: состав молекулы

воды. Гипотеза: мы предполагаем, что с помощью эксперимента по электролитическому разложению воды удастся достаточно точно установить формулу воды.

Задачи исследования:

1. Изучить научную литературу о способах определения состава вещества.
2. Спланировать и провести эксперимент.
3. Выполнить расчеты по проведенному эксперименту.

4. Провести анкетирования учащихся с целью выяснения знаний о способе установления состава воды.

База исследования: исследования проводило в МАОУ «Итатская СОШ» Томского района, было проведено 15 опытов

Начиная с истоков химии, учёные в продолжение довольно большого периода времени считали воду простым веществом. Опыты Кавендиша и Лавуазье во второй половине 18 века доказали, что вещество вода может быть разложено и образовано вновь [1].

Мы решили установить формулу воды путем ее электролитического разложения на водород и кислород, измерить объемы образовавшихся газов, исходя из них, найти количества веществ атомов (в молях) и выразить результаты в виде формулы.

Разложение воды приводилось с использованием прибора для опытов по химии с электрическим током. В кристаллизатор налили водопроводную воду, на электроды надели перевернутые мерные пробирки с водой. Электролиз проводился при постоянном напряжении 30 В. Через 2 часа в пробирках получены газы:  $V(H_2)=7$  мл,  $V(O_2)=3$  мл. Исходя из полученных результатов, вывели формулу вещества воды:  $H_{2,3}O$ .

Для увеличения электропроводности очень слабого электролита – воды, добавили в воду немного серной кислоты. Разложение воды шло с большой скоростью, т.к. в растворе имеется много ионов, проводимость значительно увеличена. За 20 минут при напряжении 30 В получено: объем водорода 38 мл, объем кислорода 20 мл. По экспериментальным данным вывели формулу:  $H_{1,9}O$ .

В следующем эксперименте для увеличения

электропроводности добавили в воду немного гидроксида натрия. За 25 минут при напряжении 30 В получено: объем водорода 40 мл, объем кислорода 22 мл. По экспериментальным данным вывели формулу:  $H_{1,8}O$ .

Вывели среднее число моль атомов водорода на 1 моль атомов кислорода:  $2,3 + 1,9 = 1,8 = 6$ , делим на 3, итого 2. Отсюда полученная нами формула воды:  $H_2O$ .

Провели анкетирование среди школьников. Оказалось, формулу воды знают почти все, а как установить экспериментально состав молекулы воды, знают немногие.

В ходе проведенного исследования поставленная цель была достигнута, и гипотеза о том, что с помощью эксперимента по электролитическому разложению воды удастся достаточно точно установить формулу воды, подтвердилась.

В результате проведенного исследования можно сделать следующие выводы:

1. В условиях школьной лаборатории можно экспериментально установить состав молекулы воды, проводя электролитическое разложение воды.

2. Электролиз воды идет очень медленно из-за малой проводимости, т.к. вода очень слабый электролит.

3. Для увеличения скорости процесса электролиза следует добавлять в воду сильные электролиты: кислоты, щелочи.

4. Установить химическую формулу воды можно, проведя вычисления по полученным объемам выделившихся газов водорода и кислорода.

5. Одного эксперимента недостаточно для установления формулы воды, следует из нескольких вычислений находить среднее арифметическое отношения атомов в молекуле.

### Список литературы

1. Все о воде <http://all-about-water.ru/molecule.php>.
2. Г.Е. Рудзитис, Ф.Г. Фельдман, Химия – 11 + CD.– М.: Просвещение, 2011.– С.80–83.

## МОЖНО ЛИ ИСПОЛЬЗОВАТЬ СНЕГОВУЮ ВОДУ ВМЕСТО ВОДОПРОВОДНОЙ И КОЛОДЕЗНОЙ?

И.Е. Масловская

Научный руководитель – учитель химии Т.А. Дубок

*Муниципальное автономное общеобразовательное учреждение  
«Итатская средняя общеобразовательная школа» Томского района,*

*634542, Россия, Томская обл., Томский район, с. Томское, ул. Маяковского 2, tomschool@mail.ru*

В нашем сельском поселении жители Итатки используют колодезную воду, жители с. Томское – водопроводную. Но до сих пор в некоторых поселках зимой возникают трудности с питьевой водой, эта проблема актуальна и для некоторых пожилых жителей с.Итатка.

Объект исследования: снеговая вода, водопроводная вода села Томское, колодезная вода с. Итатка. Предмет исследования: сравнение качественных и количественных показателей воды. Цель исследования: сравнить образцы воды (снеговой, водопроводной, колодезной) по разным показателям, сделать вывод о возможной замене при необходимости колодезной и водопроводной воды снеговой водой. Гипотеза исследования связана с предположением о том, что вода снеговая по свойствам незначительно отличается от водопроводной и колодезной, и может при необходимости использоваться.

Задачи исследования:

1. Изучить информационные источники по теме исследования.
2. Провести качественную и количественную оценку свойств воды водопроводной, колодезной и снеговой.
3. Провести анкетирование населения с целью выяснения использования снеговой воды.

Исследование проходило в МАОУ «Итатская СОШ» Томского района, было проведено более 20 опытов.

Однажды мне пришлось беседовать с людьми старшего поколения, они очень часто зимой использовали снеговую воду. На снеговой воде готовили пищу, ею умывались, в ней стирали и т.д. И по мнению очевидцев, не считали ее хуже, чем колодезная и водопроводная.

Для исследования были взяты три образца воды: 1) водопроводная (с. Томское), 2) колодезная (с. Итатка), 3) снеговая (на окраине с. Томское).

Сначала были определены некоторые органолептические свойства образцов воды. Водопроводная и колодезная вода обладают определенным вкусом, привычным нам, а снеговая

вода безвкусная, так как снег образуется из испарившейся воды, т.е. почти дистиллированной. Снеговая вода загрязнена небольшим количеством сажи, так как с котельной с.Томского идут выбросы в воздух и оседают на снег, даже за пределами поселка.

Для сравнения количественных показателей образцов воды были использованы датчики датчиками цифровой химической лаборатории PROLog: проводимость, соленость, pH, кислород. Трижды были проведены измерения, средние полученные данные сравнили с нормами по СанПин.

По показателям кислотности и содержанию кислорода снеговая вода выдерживает нормативы по СанПин, а по солености имеет очень маленькое значение, не доходит даже до нижней допустимой границы. Соленость снеговой воды примерно в 6 раз меньше, чем водопроводной, и почти в 9 раз меньше, чем колодезной. Из трех образцов воды более выражена щелочная среда опять же в снеговой воде. Зато снеговая вода более насыщена кислородом.

Для определения осадка в чистые колбы налила исследуемые образцы воды. После суточного отстаивания рассмотрела характер осадка. Водопроводная вода – небольшой желтоватый осадок, колодезная вода – желтовато-коричневый, слизистый налет, снеговая вода – темный осадок.

Затем по 50 мл каждого образца воды вылила в фарфоровые чашки и выпаривала на пламени спиртовки. Меньше всего твердого остатка после выпаривания образца снеговой воды, больше всего – колодезной.

У воды есть показатель – жесткость. В жесткой воде моющие средства дают мало пены, т.е. показывают слабую моющую способность. В три исследуемых образца воды я поместила по одинаковому кусочку мыла и сильно перемешала. В снеговой воде пенообразование было выражено сильнее, чем в водопроводной и колодезной. Значит, снеговая вода значительно мягче.

У 20 жителей с. Итатка и с. Томское я выяснила, используют ли они снеговую воду, для ка-

ких целей, считают ли ее употребление вредной. Оказалось, что некоторые часто используют снеговую воду и даже в качестве питьевой.

В результате проведенного исследования поставленная цель достигнута: удалось сравнить образцы воды (снеговую, водопроводную, колодезную) по разным показателям.

1. Из органолептических свойств значительное отличие снеговой воды от водопроводной и колодезной воды наблюдается по вкусу.

2. Качественные показатели трех изученных образцов воды близки по кислотности и содержанию кислорода, соответствуют СанПин.

3. Значительно ниже показатели проводимости и солености у снеговой воды, чем водопроводной и колодезной. У снеговой воды минерализация ниже предельно допустимой по СанПин.

4. Меньшую минерализацию снеговой

воды подтверждает сравнение осадка и сухого остатка.

5. Самая низкая жесткость у снеговой воды, что подтверждает хорошее пенообразование.

Выдвинутая гипотеза о том, что можно при необходимости вместо водопроводной и колодезной воды использовать снеговую, подтвердилась частично. Заменять питьевую воду снеговой нельзя, она слабо минерализована, что может вредно сказаться на здоровье. Кроме того, снеговая вода может быть загрязнена вредными веществами. Для бытовых же целей (стирка, уборка) снеговую воду можно использовать, она более мягкая и позволит сэкономить моющие средства. По результатам анкетирования, большинство опрошенных поступают совершенно правильно: не используют снеговую воду в качестве питьевой, а используют для бытовых нужд.

## КОНСТРУКТИВНЫЙ ТЕПЛОИЗОЛЯЦИОННЫЙ МАТЕРИАЛ НА ОСНОВЕ КЕРАМЗИТОБЕТОНА

Г.А. Мун, И.О. Коробейников

Научные руководители – старший преподаватель И.А. Рахманова;  
к.ф.-м.н., доцент Н.О. Солоницина; д.т.н., профессор Ю.С. Саркисов

Муниципальное автономное общеобразовательное учреждение Гимназия №13  
Россия, г. Томск, ул. Лазо 26/1

Томский государственный архитектурно-строительный университет  
634003, Россия, г. Томск, пл. Солянная 2, ir9039508837@yandex.ru

Известно, что отставание России от ведущих зарубежных стран в области ресурсо-энергосбережения в коммунальном хозяйстве довольно велико. На единицу жилплощади расходуется в 2–3 раза больше энергии, чем в странах Европы [1].

Одним из актуальных направлений решения проблемы ресурсо-энергосбережения является создание эффективных теплоизоляционных материалов для ограждающих конструкций зданий и сооружений. Особое значение при этом приобретает создание конструктивных теплоизоляционных материалов, способных выполнять функцию несущих конструкций.

Схема толщины стен, одинаково препятствующих теплопотерям в здании должна соответствовать следующему распределению, рисунок 1.

Как видно из схемы используемые в настоящее время пенополистиролы имеют самую низкую теплопроводность, соответствующую действующим требованиям стандартов, однако

он не является конструктивным материалом. К современным утеплителям относят пеностекло, пенокристаллические материалы компактного вида, а так же насыпные: перлит, вермикулит, целлюлоза и др. Больших успехов в разработке компактных материалов достигли ученые кафедры «Технологии силикатов и наноматериалов» НИ ТПУ. Эти материалы не способны воспринимать серьезные нагрузки. Для керамзитобетона толщина стены соответствует 90 сантиметрам, что в 8 раз хуже пенополистирола, но более чем



Рис. 1. Схема толщин стен

в два раза лучше кирпичной стены. Но керамзитобетон может выполнить не только функции ограждающей, несущей конструкции, но и при этом позволит значительно сократить энергопотери.

Целью настоящей работы ставилась разработка составов и технологии получения конструктивного теплоизоляционного керамзитобетона.

Для достижения поставленной цели были проведены исследования по подбору составов и способов получения конструкционного теплоизоляционного материала [2].

Наибольший интерес представляют следующие составы и технологии получения. Керамзит обрабатывался известковым раствором, затем жидким стеклом и затем сушка, при температуре 500 °С. После охлаждения производили смешение с цементом, песком и водой.

Прочность данных образцов составила 24 МПа. Другой способ проводился по следующей схеме: керамзит обрабатывался жидким стеклом, затем известковым раствором и сушка, при температуре 500 °С, далее охлаждение и смешивание с цементом, песком и водой. Прочность составила 20 МПа. Такие характеристики керамзитобетона позволяют соответствовать требованиям российских стандартов.

В то же время из схемы вытекает идея повышения теплоизоляционных характеристик материалов путем создания наполненных керамзитобетонов. В представленный выше состав с модифицированным керамзитом предлагается вводить высокоэффективные теплоизоляционные добавки: перлит, вермикулит, торф и опилки. Эти эксперименты выполняются на данном этапе.

### Список литературы

1. *Щукина Е.Г. Теплоизоляционные материалы.* – Улан-Удэ: Издательство ВСГТУ, 2009. – 173с.
2. *Рахманова И.А., Саркисов Ю.А., Ашихмин*

*А.П. // Проблемы инженерной геологии. Гидрологии и геоэкологии урбанизированных территорий, 2015. – 262–264с.*

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ ГРУППОВОГО СОСТАВА НЕФТЯНЫХ ФРАКЦИЙ

В.А. Новоселова<sup>1</sup>, К.А. Медведева<sup>1</sup>

Научные руководители – учитель химии Л.В. Хмелева<sup>1</sup>; к.т.н., доцент Н.И. Кривцова<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Муниципальное общеобразовательное учреждение «Лицей №1»  
662155, Россия, г. Ачинск Красноярского края, 3-й микрорайон  
Привокзального района, 17Б, achschool1@mail.ru

<sup>2</sup>Национальный исследовательский Томский политехнический университет  
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30

Определение химического состава нефтяных фракций имеет большое значение, так как от химического состава зависят их эксплуатационные свойства. Так, для обеспечения правильной работы двигателя внутреннего сгорания и экологичности важным является знание количественного содержания в дизельном топливе аренов, циклоалканов и алканов, т.е. его группового состава. Соотношение между группами углеводородов придает дизельному топливу различные свойства и влияет на значения цетанового числа – характеристику воспламеняемости дизельного топлива, определяющую период задержки горения рабочей смеси. Чем выше цетановое число, тем меньше задержка и тем более спокойно и

плавно горит топливная смесь. Нормальные алканы характеризуются наибольшими цетановыми числами. Цетановые числа аренов невелики. Циклоалканы занимают промежуточное положение между парафиновыми и ароматическим углеводородами.

Для определения группового химического состава нами был использован анилиновый метод, основанный на неодинаковой растворимости углеводородов различных классов в анилине.

Цель работы: Определить групповой углеводородный состав взятой дизельной фракции (t выкипания 250–300 °С) анилиновым методом. Объект исследования: дизельная фракция (250–

300 °С).

Наше исследование включало в себя следующие этапы:

1. Удаление аренов жидкостно-адсорбционной хроматографией. В основу процесса положена различная сорбируемость компонентов смеси. Арены обладают большей адсорбционной способностью, по сравнению с алканами и циклоалканами. Это свойство ароматических углеводородов и положено в основу адсорбционного метода их выделения.

2. Определение анилиновой точки деароматизированной фракции. При смешении дизельной фракции с анилином при комнатной температуре полного растворения нефтепродукта не происходило, образовалось два слоя. Нагревая эту смесь при постоянном помешивании до определенной температуры, произошло полное взаимное растворение анилина и нефтепродукта, слои исчезли, жидкость стала однородной. После исчезновения границы раздела достали пробирку из бани и замерили температуру. Температуру, соответствующую полному взаимному растворению анилина и нефтепродукта, называют анилиновой точкой или критической температурой растворения данного нефтепродукта в анилине. В данном опыте анилиновая точка составила 82 °С. После того, как раствор был вынут из пробирки, он потемнел и помутнел, а затем снова образовалась граница раздела. При этом температура составила 75 °С.

3. Определение максимальной анилиновой точки исходной дизельной фракции. В данной работе использовался метод анилиновых точек. При увеличении количества анилина температура полного растворения сначала повышается и при некотором соотношении фракции и анилина достигает максимума, после чего при дальнейшем увеличении количества анилина начинает падать. Максимальную температуру полного растворения принимают за максимальную анилиновую точку. Нами определена максимальная температура растворения фракции в анилине (максимальная анилиновая точка) при 1,2 мл анилина. Она равна 63 °С.

4. Расчет количества парафиновых, нафтеновых и ароматических углеводородов. Обработка результатов.

Используя методику расчетов [1], произвели расчеты, в ходе которых определили, что массовая доля аренов в дизельной фракции составила 21,48 % мас.; массовая доля алканов – 7,87 % мас.; циклоалканов – 70,67 % мас. Значит, в данной фракции преобладают циклоалканы.

Может ли данное дизельное топливо использоваться в двигателе внутреннего сгорания? По ГОСТу [1] массовая доля ароматических углеводородов не должна превышать 8 % мас. Проанализировав полученные результаты, можно сделать вывод, что данное дизельное топливо не подходит для использования его в двигателях внутреннего сгорания.

### Список литературы

1. ГОСТ Р 52368-2005 (ЕН 590:2009). Топливо дизельное ЕВРО. Технические условия. [26.02.15].
2. Определение группового и структурно-группового составов нефтяных фракций: мето-

дические указания к лабораторной работе для студентов химико-технологического факультета / сост. О.С. Сухинина, А.И. Левашова. – Томск: издательство ТПУ, 2010. – 22с.

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ НИТРАТОВ В ОВОЩАХ И ФРУКТАХ

С.Е. Патласова<sup>1</sup>

Научный руководитель – ассистент Е.В. Петрова<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Муниципальное бюджетное образовательное учреждение лицей при ТПУ  
634028, Россия, г. Томск, ул. А. Иванова 4

<sup>2</sup>Национальный исследовательский Томский политехнический университет  
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30

Свежие фрукты и овощи помимо пользы для здоровья могут таить в себе немалую опасность. Виной тому – различные химикаты, поступающие в растения вместе с удобрениями, вносимы-

ми в почву при их выращивании. Накопление нитратов зависит от биологических особенностей растения, формы и способа внесения удобрений, соблюдения сроков подкормки и сбора овощей.

Для нашего организма нитраты сами по себе безвредны. Опасны, прежде всего, не нитраты, а их метаболиты - нитриты, которые образуются при хранении, кулинарной обработке и собственно пищеварении. Нитриты блокируют насыщение кислородом клеток. Связывается гемоглобин, возрастает содержание холестерина и молочной кислоты.

**Цель работы:** определить содержание нитратов в овощах и фруктах и сравнить его с нормами ПДК, согласно постановлению Главного государственного санитарного врача РФ от 14 ноября 2001 г. №36 «О ведении в действие санитарных правил».

**Задачи:**

- изучить литературу, содержащую информацию о нитратах
- подготовить ряд овощей и фруктов для эксперимента
- С помощью ионометрического метода, экспериментально установить содержание нитратов в наиболее популярных овощах и фруктах
- Сравнить экспериментально полученные данные с нормами ПДК и, в зависимости от результатов, сделать выводы

В качестве объектов исследования брали овощи и фрукты, купленные в магазинах города Томска. Определить по внешнему виду содержание нитратов в овощах и фруктах трудно или вообще невозможно, поэтому в данной работе определение содержания нитратов проводили двумя способами: первый способ состоит в ионометрическом определении нитратов с помощью нитрат селективного электрода, в качестве второго метода был выбран метод полуколичественного определения нитратов с помощью дифениламина, основанный на визуальной оценке окрашенных соединений, образующихся при

взаимодействии нитратов с дифениламином.

**Методика эксперимента**

1. Ионометрический метод

Для определения нитратов ионометрическим методом на технических весах взвешивают 10 грамм исследуемых овощей или фруктов, затем навеску гомогенизируют, переносят в мерную колбу объемом 50 мл и доводят до метки дистиллированной водой. Полученную смесь тщательно перемешивают в течение 5–7 минут и фильтруют. Перед проведением анализа проводят калибровку ион селективного электрода. Нитратный электрод калибруется по растворам со следующими концентрациями нитратов: 0,0001 М, 0,001 М, 0,01 М и 0,1 М. После построения градуировочного графика проводят определение содержания нитратов в исследуемых растворах овощей и фруктов.

2. Определение нитритов с помощью дифениламина.

На поверхность свежего среза (овоща или фрукта) наносят несколько кристалликов дифениламина и смачивают их двумя каплями концентрированной серной кислоты. Затем, по окраске среза можно судить о количестве нитритов в исследуемой культуре. Интенсивное синее окрашивание среза свидетельствует о наличии большого количества нитритов, розовое – на небольшое их содержание и отсутствие окрашивания – на отсутствие нитритов или на их очень небольшое содержание.

Результаты исследований представлены в таблице 1.

Изучив литературу по данной теме, подготовили растворы ряда овощей и фруктов и экспериментально определили содержание нитратов с помощью нитратного электрода. Далее, с

**Таблица 1.** Содержание нитратов в овощах и фруктах, определенное с помощью нитрат селективного электрода и реакцией с дифениламином

Исследуемый овощ/фрукт	Ионометрический метод (мг/кг)	С помощью дифениламина	ПДК (мг/кг)
Яблоко «Семеренко» (г. Краснодар)	7,95	Нет окрашивания	60
Капуста	519,5	Синее окрашивание	500
Яблоко «Грэнни» (Китай)	29,55	Нет окрашивания	60
Морковь (г. Павлодар)	222	Розовое окрашивание	250
Свекла (г. Барнаул)	686,3	Синее окрашивание	1400
Помидор (Китай)	50,07	Нет окрашивания	150/300
Помидор (Узбекистан)	99,47	Нет окрашивания	150/300
Хурма (Азербайджан)	93,35	Нет окрашивания	60

помощью дифениламина, определили наличие (отсутствие) нитритов в исследуемых образцах. Результаты опытов можно увидеть в таблице 1.

В ходе проведенных опытов было установлено, что наиболее «опасными» являются капуста белокочанная, хурма и морковь. Значит, употреблять их в пищу не желательно. Для уменьшения содержания нитратов можно сделать:

1) зеленые овощи (петрушка, укроп и т.д.) необходимо поставить в воду на прямой солнеч-

ный свет;

2) свеклу, кабачки, капусту, тыкву необходимо порезать мелкими кубиками и 2–3 раза залить теплой водой, выдерживая их по 5–10 минут;

3) овощи и фрукты термически обрабатывать (отваривать), также снижает количество содержащихся нитратов квашение, соление, маринование;

4) сушка, приготовление пюре, сока повышают содержания нитратов.

## МЕДИЦИНСКИЕ ПРЕПАРАТЫ В КАЧЕСТВЕ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКТИВОВ

А.А. Петрунина

Научный руководитель – учитель химии Т.А. Дубок

*Муниципальное автономное общеобразовательное учреждение «Итатская средняя общеобразовательная школа» Томского района*

*634542, Россия, Томская обл., Томский район, с. Томское, ул. Маяковского 2, tomschool@mail.ru*

Однажды я заглянула в домашнюю аптечку, в ней находились разные лекарства. Так как мне нравится химия, я подумала, можно ли с ними сделать опыты? Так возникла идея исследования.

Объект исследования: некоторые медицинские препараты.

Предмет исследования: химические реакции с некоторыми медицинскими препаратами.

Цель исследования: подобрать и провести серию опытов с доступными медицинскими препаратами.

Гипотеза исследования: в домашней аптечке можно найти медицинские препараты, которые можно использовать как химические реактивы.

Задачи исследования:

1. Изучить информационные источники по теме исследования.

2. Провести эксперименты с медицинскими препаратами.

3. Провести анкетирование школьников с целью выяснения мнения о возможном использовании медицинских препаратов как химических реактивах.

Методы исследования

1. Метод анализа и синтеза литературы по теме исследования.

2. Теоретический метод познания: сравнение, обобщение, умозаключение.

3. Эмпирические методы: проведение экс-

перимента, наблюдение за происходящими явлениями, прогнозирование.

Исследование проходило в Итатской школе и дома у исследователя, проведено около 20 опытов.

В нашей домашней аптечке не такое многообразие лекарств, как рекомендуют медицинские работники. Я рассмотрела разные препараты, которые были у нас в аптечке, и остановила свой выбор лишь на самых знакомых и часто применяющихся. Провела с ними опыты.

Перманганат калия является очень сильным окислителем и используется в медицине как кровоостанавливающее, дезинфицирующее и дезодорирующее средство. С ним были проведены следующие опыты: взаимодействие перманганата калия с сахаром; взаимодействие со спиртом; реакцию с серной кислотой.

Действие раствора иода на крахмал. Я провела интересный опыт под названием «управление цветом». В пробирке крахмальным клейстером дал синее окрашивание, при нагревании окраска пропала, при охлаждении пробирки – вновь появилась [3].

Опыты с бриллиантовым зеленым. В пробирку наливала 1 мл раствора бриллиантового зеленого и добавила раствора соляной кислоты HCl. Окраска постепенно стала оранжевой.

Опыты с пероксидом водорода. К пероксиду водорода добавила оксид марганца, наблюдалось бурное выделение газа, я внесла тлеющую

лучинку, она ярко загорелась, значит, выделяется кислород. Опыты с нашатырным спиртом. Я взяла монету с тёмным налётом и залила её нашатырным спиртом. Через несколько часов раствор окрасится в синий цвет, а монетка стала чистой, блестящей. Значит, можно использовать нашатырный спирт для очистки поверхностей металлов и сплавов.

Цель исследования была достигнута: удалось подобрать и провести опыты с доступными медицинскими препаратами. Гипотеза исследования о том, что в домашней аптечке можно найти медицинские препараты и использовать их как химические реактивы, подтвердилась полностью.

### Список литературы

1. *Домашний доктор.* – <http://homedr.ru/aptechka/apte4ka.php>.
2. О.С. Габриелян, И.В. Аксенова, *Химия. Практикум к учебному пособию «Химия. Вводный*

В результате проведенного исследования можно сделать следующие выводы:

1. В домашней аптечке имеется много недорогих и безопасных медицинских препаратов, которые можно использовать для проведения экспериментов.

2. Можно рекомендовать к применению как химические реактивы следующие препараты: нашатырный спирт, бриллиантовый зеленый, перекись водорода, спиртовой раствор иода, марганцовку.

3. Как известно, у медицинских препаратов есть определенный срок годности, если он истек, то можно не выбрасывать препарат, а использовать его как реактив.

*курс. 7 класс».* – М.: Дрофа, 2010. – С.43–44.

3. *Рабочая тетрадь к учебнику О.С. Габриелян и др, Химия. Вводный курс – 7.* – М.: Дрофа, 2013. – С.38–39. – С.42–43.

## СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ СПОСОБОВ СИНТЕЗА ТОБЕРМОРИТА НА ОСНОВЕ ОТХОДОВ СТЕКЛА

Д.С. Русанова<sup>1</sup>

Научные руководители – студент А.А. Кобякова<sup>2</sup>; д.т.н., профессор О.В. Казьмина<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Муниципальное бюджетное общеобразовательное учреждение лицей при ТПУ 634028, Россия, г. Томск, ул. А. Иванова 4, +7(3822) 419 800, [rusanchik42@gmail.com](mailto:rusanchik42@gmail.com)

<sup>2</sup>Национальный исследовательский Томский политехнический университет 634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30

Вода – главный природный ресурс, составляющий основу жизни человечества и требующий особого внимания. На данный момент для очистки загрязненных предприятиями вод используются различные сорбенты, например природные (глинистые минералы, малоуглеродистые и углеродсодержащие вещества), однако они имеют недостатки и менее эффективны, чем синтезированные. В то же время экономический и практический интерес для получения сорбентов представляет дешёвое сырьё, такое как стеклобой, занимающий особое место среди бытовых отходов, в силу того, что представляет собой неразлагающийся отход, засоряющий почвенный слой земли [2].

В ранее проведённых исследованиях была установлена принципиальная возможность получения тоберморитового сорбента на основе отходов стекла для очистки сточных вод от ионов тяжёлых металлов [1, 3]. Выбор такого

сорбента был основан на том, что дисперсные гидросиликаты кальция имеют высокоразвитую поверхность и особенность структуры, которая позволяет рассматривать их в качестве эффективных экологически безопасных сорбентов.

**Цель работы** – сравнение эффективности методов синтеза тоберморитового сорбента на основе отходов стекла

В ходе данной научно-исследовательской работы был проведен ряд исследований, связанных с различными методами синтеза низкоосновных гидросиликатов кальция [3–5]. Состав сырьевой смеси был приготовлен согласно проведенным ранее исследованиям, за исключением вида выбранного стекла [3]. Изначально основным компонентом шихты являлось ламповое стекло, которое было заменено листовым в силу отсутствия разделения стекла по его видам на свалках. Использование смеси различных видов стекла в качестве основного компонента значи-

тельно упрощает процесс получения тоберморитового адсорбента.

Полученный при автоклавном синтезе образец был подвергнут дифференциально-термическому и рентгенофазовому анализу. Результаты данных анализов подтвердили наличие в образце минералов тоберморитовой группы, что делает возможным использование в качестве основного компонента не только лампового стекла, но и листового, благодаря схожести их составов.

При использовании гидротермального метода синтеза сырьевую смесь смешивали с дистиллированной водой ( $t/j \sim 1/3$ ), после чего полученная суспензия проходила термообработку в течение двух часов. Результаты исследования полученного образца с помощью рентгенофазового анализа не подтвердили протекание реакции синтеза тоберморита, что указывает на нецелесообразность использования данного метода.

Использование механохимического метода заключалось в проведении активации смеси исходной шихты с дистиллированной водой ( $t/j \sim 1/1$ ) с помощью планетарной мельницы (Pulverisette-6) в течение тридцати минут. На дифрактограмме синтезированного образца наблюдались пики, соответствующие тобермориту и гидроксиду кальция. Подобный результат указывает на необходимость проведения дополнительных исследований по определению наиболее оптимального режима синтеза.

Таким образом, на данный момент наиболее эффективным способом получения низкоосновных гидросиликатов кальция из отходов стекла является автоклавный метод, но полученные в ходе выполнения работы данные свидетельствуют о меньших энергетических затратах при использовании механохимического метода, требующего дополнительных исследований.

### Список литературы

1. Nichola J. Coleman. *И А тоберморитеионexchange from recycled container glass. International Journal of Environment and Waste Management, 2011. – Vol.8. – №3–4 / January 2011. – P.366–382.*
2. Либану Ф. *Структурная химия силикатов.* – М.: Мир, 1988. – 416с.
3. Лебедева Е.Ю., Кобякова А.А., Усова Н.Т., Казьмина О.В. *Синтез тоберморитового адсорбента для очистки воды // Известия Томского политехнического университета,* 2014. – Т.324. – №3. – С.137–141.
4. Акатьева Л.В. *Развитие химико-технологических основ процессов переработки сырья для получения силикатов кальция и композиционных материалов: Дис...док. тех. наук.* – М., 2014. – 328с.
5. *Способ получения сорбента на основе смешанных гидроксидов металлов. Пат. Рос. Федерация №2060814; заявл. 09.02.1993; опубл. 27.05.1996; Бюл. №17. – 3с.*

## ПОДБОР ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ СИНТЕЗА N-КАРБОКСИМЕТИЛ МАЛЕАМОВОЙ КИСЛОТЫ

А.Д. Рябов<sup>1</sup>, Н.А. Смирнова

Научный руководитель – к.х.н., доцент А.А. Ляпков<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Муниципальное бюджетное образовательное учреждение лицей при ТПУ  
634028, Россия, г. Томск, ул. А. Иванова 4, liceum@tpu.ru

<sup>2</sup>Национальный исследовательский Томский политехнический университет  
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30

В настоящее время разработка новых полимерных материалов является очень перспективным направлением в химической технологии. Популярность среди мономеров приобретают производные норборнен-2,3-дикарбоновой кислоты. Наибольший интерес в этой группе мономеров представляют N-замещенные малеимиды, которые содержат различные функциональные

группы в структуре, которые, в свою очередь, могут придать уникальные свойства конечному полимерному материалу (продукту).

В данной работе исходным сырьем для получения 5-норборнен-2,3-дикарбоксилглицина являются дициклопентадиен и 2-малеимидоуксусная кислота. Реакция синтеза представлена на схеме 1.

Таблица 1. Условия и результаты проведенных синтезов

Номер синтеза	Синтез 1	Синтез 2	Синтез 3	Синтез 4	Синтез 5
Время, мин	60	120	180	120	120
Температура, °С	25	25	25	50	80
Масса, г	5,42	6,5	5,95	6,54	5,84
Выход, %	61,4	73,6	67,38	73,7	65,8

Дициклопентадиен является одним из побочных продуктов пиролиза нефтяных фракций. 2-малеимидоуксусную кислоту получают путем циклизации N-карбоксиметил малеамовой кислоты (схема 2).

Существует несколько способов получения N-карбоксиметил малеамовой кислоты (схема 3). По одной из существующих методик данное вещество получают в течение трех часов при комнатной температуре в уксусной кислоте [1]. Выход вещества по данной методике составляет 95%. Другая методика синтеза N-карбоксиметил малеамовой кислоты заключается в нагревании в течение 10 минут с выходом 98% [2]. Также существует ряд способов получения целевого продукта в уксусной кислоте в течение 12 и 16 часов [3, 4].

Таким образом, подбор оптимальных условий синтеза N-карбоксиметил малеамовой кислоты является актуальной проблемой.

Цель работы: Подбор технологических параметров синтеза N-карбоксиметил малеамовой кислоты.

Для достижения поставленной цели изменяли следующие параметры: время и температуру процесса.

Идентификацию N-карбоксиметил малеамовой кислоты проводили методом ИК-спектроскопии и элементного анализа.

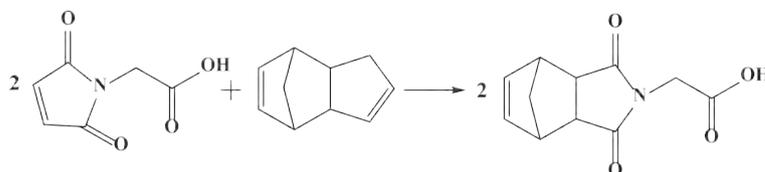


Схема 1. Реакция получения 5-норборнен-2,3-дикарбоксилглицина

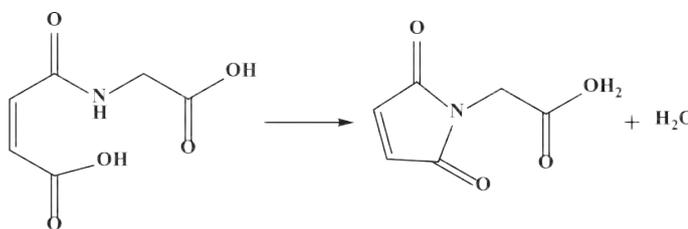


Схема 2. Реакция получения 2-малеимидоуксусной кислоты

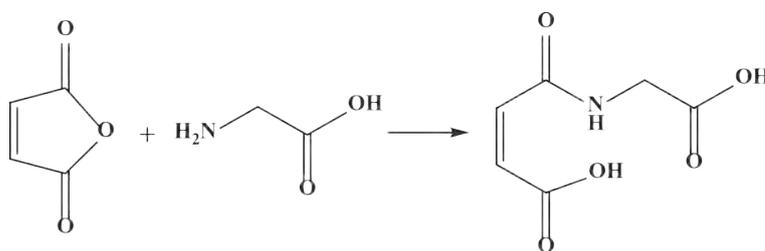


Схема 3. Реакция получения N-карбоксиметил малеамовой кислоты

Условия и результаты проведенных синтезов приведены в таблице 1.

Исходя из приведенной таблицы, наилучший выход основного продукта реакции достигается через два часа при комнатной температуре. Увеличение времени реакции до 3 часов не приводит к увеличению выхода продукта.

### Список литературы

1. N. Baumhover, K. Anderson, C. Fernandez // *Bioconjugate Chemistry*, 2010. – P.74–83.
2. Prof. Dr. Manfred Augustin, Dr. Wolfgang Müller // *Journal für Praktische Chemie*, 2004. – P.789–798.
3. R. Pearson, E. Kassianidis, A. Slawin, D. Philp // *Org Biomol Chem.*, 2004. – P.3434–3441.
4. E. Kassianidis, R. Pearson, D. Philp // *Chemistry. – A European Journal*, 2006. – P.8798–8812.

## ИЗУЧЕНИЕ ЧИПСОВ С ТОЧКИ ЗРЕНИЯ ЗДОРОВОГО ПИТАНИЯ

В.П. Селиванов

Научный руководитель – Л.С. Мочалова

Муниципальное автономное образовательное учреждение «Спасская СОШ»  
634592, Россия, Томская область, Томский район, п. Синий Утёс, lidiaoct@yandex.ru

### Введение

Проблема здорового питания стала важна особенно в настоящее время, так как изменился процесс изготовления, хранения и перевозки продуктов питания. Возникло много продуктов быстрого питания: гамбургеры, чизбургеры, чипсы. Все эти продукты быстрого перекуса насыщены жирами и ароматизированными добавками. Неправильное питание может стать причиной серьезных заболеваний: ожирения, гастритов, панкреатитов, язв или кожных заболеваний. Так можно ли вообще есть то, чем мы привыкли перекусывать? Именно эту проблему я постараюсь осветить в своей работе, изучая любимые нами чипсы.

Актуальность работы заключается в привлечении внимания школьников к проблеме правильного питания

Цель исследовательской работы: исследовать состав чипсов с точки зрения здорового питания.

Задачи работы:

- изучение заболеваемости органов пищеварения у учащихся школы;
- анкетирование учащихся по употреблению чипсов;
- исследование состава и качества чипсов.

### Проведение исследований

Микроисследование заболеваний учащихся школы, связанные с питанием. Мы совместно со школьным доктором, Ириной Николаевной, проанализировали медицинские карты учащихся. В ходе проведенного микроисследования были получены следующие результаты:

Кожные заболевания – 5 уч-ся (6%); Болезни пищеварительной системы – 13 уч-ся (16%), из них: хронический гастродуоденит – 10 уч-ся, хронический холангит – 1 уч-ся, дискинезия желчевыводящих путей – 2 уч-ся, кариес – 16 уч-ся (20%).

Таким образом, у учащихся школы есть заболевания, при которых необходимо следить за качеством питания: не употреблять жареную,

острую, жирную пищу.

### Микроисследование организации питания школьников

В нашей школе организовано горячее питание школьников. Все учащиеся (100%) охвачены горячим питанием. При этом 55 (68%) учащихся получают одноразовое горячее питание (обед), 12 (15%) учащихся с ОВЗ получают двухразовое горячее питание, подготовительная группа (детсад) 13 (16%) получают трехразовое горячее питание. Качество приготовления блюд постоянно проверяется и соответствует принятым стандартам.

### Проведение анкетирования среди учащихся школы о чипсах

Мы составили небольшую анкету для учащихся: В анкетировании приняло участие 62 учащихся (93%).

Результаты анкетирования: с удовольствием употребляют чипсы – 45,2%, не употребляют чипсы – 54,8%, часто покупают чипсы – 9,65, редко покупают чипсы – 90,3%, знают, что чипсы вредны – 96,7%, не знают, что чипсы вредны – 3,2%.

Эксперимент: по определению в чипсах нежелательных добавок (по этикетке), опыты по определению жиров в чипсах и их качеству, по определению крахмала, по определению калорийности чипсов. (по методике [1]) Мы исследовали 4 вида чипсов: чипсы Lay's, чипсы Cheetos – сырные, чипсы Pro – картофельные натуральные со вкусом сыра, Краб – чипсы Bigrae.

Выяснили, что все виды чипсов содержат различные «вредные добавки»: ароматизаторы, усилители вкуса, консерванты: глутамат натрия E621, натрий 5 рибонуклеотид E635, гуанилат натрия. E627, инозиат натрия E631, Сырный и крабовый порошки с консервантами и красителями, Антиоксидант E327.

Доказали на опытах наличие жиров в чипсах и их ненасыщенный характер, наличие крахмала, научились определять калорийность чипсов.

### Выводы

1. Чипсы – нежелательный продукт питания.
2. Опыты показали высокую калорийность

### Список литературы

1. Краузер Б., Фримантл.– М. Химия. Лабораторный практикум.– М.: Химия, 1995:
2. Кролевец А.А. Консерванты в пищевой промышленности // Химия в школе, 2007.– №1.– С.7–11.
3. Насиров Р.Н., Баймукашева Г.К. Экспери-

чипсов.

3. Учащиеся нашей школы правильно оценивают роль чипсов в питании и сознательно делают отказ от чипсов

мент межпредметного характера. Экспериментальное исследование «Анализ чипсов» // Химия в школе, 2008.– №4.– С.68–68.

4. Перышкин А.В., Родина Н.А. Физика: Учебник для 8-го кл. ср. шк.– М.: Просвещение, 1993.

## ПОЛИМЕРЫ, КОТОРЫЕ ИЗМЕНИЛИ МИР

С.А. Ситников

Научный руководитель – Л.С. Мочалова

Муниципальное автономное образовательное учреждение «Спасская СОШ»  
634592, Россия, Томская область, Томский район, п. Синий Утёс, lidiaoct@yandex.ru

### Введение

Первые созданные человеком полимеры появились в XIX веке, но именно XX век стал веком полимеров, которые изменили мир. Химия полимеров дала начало кинематографу, звукозаписи, новым тканям, упаковочным материалам и многому другому.

Проблема: знаем ли мы свойства полимеров для безопасного использования их в быту?

Актуальность работы заключается в познании свойств полимеров для безопасности жизнедеятельности.

Объект исследования: используемые в пищевой промышленности полимеры

Предмет исследования: безопасность применения и утилизации полимеров

Цель исследования: изучить свойства, применение и подходы к утилизации некоторых полимеров

Задачи:

1. Изучить свойства и применение некоторых полимеров
2. Провести экспериментальное исследование полимеров, широко применяемых в быту.
3. Изучить подходы к утилизации полимеров.

Гипотеза: познавательная деятельность по изучению полимеров расширит мои представления о мире химических веществ.

### Методика определения вида полимера

Если на пластике есть маркировка – то некоторые из них можно узнать легко [6].

Если маркировка отсутствует:

Распознавание пластмасс производили по методике Рудзитиса Г.Е. [4, 5].

Нужно исследовать пластик на механическую прочность, плавление, исследование продуктов термического разложения, горение.

### Результаты

Мы изучали 7 изделий, на которых отсутствовала маркировка: крышка для стаканчика из-под сметаны, стаканчик для сметаны, молочный пакет, подложка пищевая, резиновая трубка, крышка для банок, бутылка для воды.

По совокупности признаков проведения анализов мы пришли к выводу, что:

Образец №6 – крышка для банок из полиэтилена;

Образцы №№1, 2, 3, – крышка для стаканчика из-под сметаны, стаканчик для сметаны, молочный пакет – из полистирола

Образец №4 – подложка пищевая – из пенополистирола

Образец №5 – резина

Образец №7 – бутылка для воды – из полиэтилентерефталата (ПЭТФ), лавсан.

Мы изучили в литературе [2] три принципиально разных пути утилизации мусора: органи-

зацию свалок и захоронение, вторичное использование отходов и сжигание их.

Выводы:

1. Для пищевой промышленности исполь-

зуются нетоксичные и не взаимодействующие с продуктами пластики

2. Проблема утилизации пластикового мусора – одна из важнейших задач химии

### Список литературы

1. Деркач А.М. *Культурная революция / Химия для школьников.* – М., Школьная пресса, 2015. – 2. – С.13–19.
2. Жилин Д.М. *Современные проблемы утилизации мусора / Химия в школе.* – М., Школа-пресс, 1998. – 1. – С.4–11.
3. Потапов В.М., Чертков И.Н. *Строение и свойства органических веществ.* – М., Просвещение, 1972. – С.201–202.
4. Рудзитис Г.Е., Фельдман Ф.Г. *Химия 11. Учебник для 11 класса общеобразовательных учреждений.* – М., Просвещение, 1997. – С.28–37.
5. Хачатрин И.Н. *Нас полимеров окружает / Химия в школе.* – М., Центрхимпресс, 2003. – 1. – С.27–31.
6. [http://yarik42.ru/blog/post\\_1259701909.html](http://yarik42.ru/blog/post_1259701909.html) *Распознавание пластмасс.*

## ИССЛЕДОВАНИЕ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА РАЗНЫХ СОРТОВ ЧАЯ

Е.К. Стрельникова, Л.А. Хроян

Научный руководитель – учитель химии И.С. Биксултанова

Муниципальное образовательное учреждение «Лицей №1»  
662155, Россия, Красноярский край, г. Ачинск, 3-й микрорайон  
Привокзального района, здание 17Б, [achsckhool1@mail.ru](mailto:achsckhool1@mail.ru)

В последние года все чаще ученые говорят о вреде оксидантов и пользе их «противников» – антиоксидантов. Человеческий организм постоянно производит нестабильные молекулы, называемые оксидантами. Они повинны в развитии таких болезней, как: рак, атеросклероз, инфаркт, инсульт и многих других. Многие представители растительного мира являются природными антиоксидантами. Наиболее распространенные среди них – это виноград, орехи и чай. Самыми доступным человеку антиоксидантом является один из любимых его напитков – чай [1].

Люди употребляют и чёрный и зелёный чай разных сортов. В настоящее время существует множество производителей чая. Российские производители уступают по качеству чая китайским производителям, у которых выращивание чая входит в основу традиции. Наиболее богатые полифенолами считаются сорта чая, произрастающие на территории Китая и Индии [2]. Поэтому проблема, на наш взгляд, заключается в том, чтобы среди разных сортов чая выбрать чай, обладающий наибольшей биологической ценностью и антиоксидантными свойствами.

Главным чайным алкалоидом является кофеин, он оказывает возбуждающее действие на центральную нервную и сердечно-сосудистую

системы, но он не задерживается, не накапливается в организме человека, что исключает опасность отравления кофеином при самом частом употреблении чая. Танин чая обладает свойствами витамина Р и именно из-за наличия танина чай является для нас главным источником получения этого важного витамина [3].

Цель исследования: сравнить содержание кофеина и танина в разных сортах зеленого и черного чая. Для решения поставленной цели нами были выдвинуты задачи:

1. Изучить методику определения содержания кофеина и танина в чае.
2. Выяснить технологические особенности исследования.
3. Провести исследование содержания кофеина и танина в разных сортах зеленого и черного чая.
4. Доказать наличие исследуемых веществ с помощью качественных реакций.

В исследовании нами были использованы следующие методы исследования: изучение и анализ научной литературы по проблеме исследования, эксперимент, обработка и анализ данных эксперимента.

Для исследования были взяты образцы черного чая: «Принцесса Канди» (пакетированного

и непакетированного), образец зеленого китайского чая «Бань Шэнь» (непакетированного), образец зеленого чая «Принцесса Ява» (пакетированный). В ходе эксперимента проведены следующие операции: нагревание, фильтрование, осаждение ацетатом свинца, отстаивание, промывание и высушивание, а так же качественные реакции: с хлоридом железа (III) на присутствие танина, с концентрированной азотной кислотой и мурексидную реакцию для обнаружения кофеина [4–5].

Приступая к работе, мы выдвинули гипотезу о том, что кофеина и танина в зеленом чае содержится больше, чем в черном чае. Выдвинутая нами гипотеза подтвердилась. В результате проведения исследования можно сделать выводы:

### Список литературы

1. Дехтяр Б.С. *Живительная сила чая.* – М.: Крон-Пресс, 1996. – 240с.
2. Похлебкин В.В. *Чай: Его типы, свойства, употребление.* – М.: Центр полиграф, 2001.
3. Гиляров М.С., Баев А.А. *Биологический энциклопедический словарь.* – М.: Сов. Энциклопедия, 1989. – 831с.
4. Ольгин О.М. *Опыты без взрывов. Издательство второе, переработанное.* – М.: Химия, 1986. – 192с.
5. *ГОСТ 19885-74 Чай. Методы определения содержания танина и кофеина.*

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ МОЛОЧНОЙ КИСЛОТЫ РЕФРАКТОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

Г.В. Сумин<sup>1</sup>, Г.И. Хрипунов<sup>1</sup>

Научный руководитель – аспирант, инженер В.Н. Глотова<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Муниципальное бюджетное образовательное учреждение лицей при ТПУ  
634028, Россия, г. Томск, ул. А. Иванова 4, themrbrast@gmail.com

<sup>2</sup>Национальный исследовательский Томский политехнический университет  
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30

В наши дни разработки в области биоразлагаемых полимеров крайне актуальны, т. к. полимеры на основе нефтяных продуктов изрядно загрязняют окружающую среду в связи с длительностью срока разложения изделий из них.

Биоразлагаемые полимеры – высокомолекулярные соединения, содержащие в своем составе вещества из возобновляемого сырья (целлюлоза, крахмал, молочная кислота, природная смола, т.д.), способные к разложению и компостированию в течение определенного периода времени [1]. Например, время разложения биodeградируемого полимера Biopol (фирма ICI, Великобритания), составляет от 6 до 36 недель. Данные полимеры уникальный заменитель сырья для производства различных упаковок, одноразовой

посуды и различных пленок, но на этом область их применения не ограничена [2]. Ввиду своей биосовместимости, эти полимеры широко применяются в медицине для производства хирургических нитей и штифтов, матриц, а также в системах пролонгированной доставки лекарств. Существует несколько видов сырья для производства биоразлагаемых полимеров – основным из них является молочная кислота (МК), получаемая из крахмала, сахара, пшеничных зерен, очистков картофеля, целлюлозы. Достаточно востребованным на рынке биоразлагаемым полимером медицинского назначения является полилактид – продукт полимеризации лактида (димера МК) [1]. Поскольку сырьем для получения лактида служат водные растворы МК различ-

ной концентрации, то возникает необходимость входного контроля концентрации МК. Для этого используют различные методы (титрование, высокоэффективную жидкостную хроматографию, газовую хроматографию/масс-спектрометрии (ГХМС) и т.д. Эти методы требуют специальной аппаратуры, реактивов и занимают много времени на анализ сырья.

Поэтому представляло интерес исследовать возможность применения метода рефрактометрии [3] для определения концентрации товарной молочной кислоты. С этой целью были приготовлены растворы с различной концентрацией МК от 5–80% (с шагом в 5%). Далее для каждого исследуемого образца определяли показатель преломления раствора на рефрактометре AR 12. В результате работы были получены данные, приведенные в таблице 1, на основе которых был также построен график зависимости показателя преломления от концентрации МК.

Выводы:

1. Показано, что можно использовать метод рефрактометрии для определения концентрации

**Таблица 1.** Экспериментальные данные для раствора МК

Концентрация МК, (%)	Показатель преломления	Концентрация МК, (%)	Показатель преломления
0	1,3333	45	1,389
5	1,3404	50	1,391
10	1,3435	55	1,3951
15	1,3501	60	1,3974
20	1,3534	65	1,4001
25	1,361	70	1,408
30	1,373	75	1,411
35	1,3789	80	1,424
40	1,383		

молочной кислоты в товарном продукте, причем наблюдается прямолинейная зависимость показателя преломления от концентрации МК в растворе в интервале 5–80%.

2. При увеличении концентрации МК более 80% наблюдается отклонения от этой зависимости вследствие образования димеров, тримеров, тетрамеров МК.

### Список литературы

1. Вильданов Ф.Ш. Биоразлагаемые полимеры современное состояние и перспективы использования / Башкирский химический журнал, 2012. – №4. – С.135–139.
2. Биоразлагаемые полимерные материалы [Эл. ресурс]. URL: <http://ref.unipack.ru/13/>.
3. Иоффе Б.В. Рефрактометрические методы химии. – Л.: Химия, 1983. – 351с.

## УДИВИТЕЛЬНЫЙ ГРАФИТ

М.В. Сулова

Научный руководитель – учитель химии Т.А. Дубок

Муниципальное автономное общеобразовательное учреждение

«Итатская средняя общеобразовательная школа» Томского района

634542, Россия, Томская обл., Томский район, с. Томское, ул. Маяковского 2, [tomschool@mail.ru](mailto:tomschool@mail.ru)

Мы пишем простым карандашом, стержень которого выполнен из графита. Возникла проблема исследования: «Какие опыты можно провести с графитом, чтобы изучить его свойства?»

Объект исследования: стержень простого карандаша и порошковый графит. Предмет исследования: строение, свойства графита. Цель исследования: подобрать и провести серию опытов с графитом для изучения его свойств. Гипотеза исследования связана с предположением о том, что в условиях школьной лаборатории можно провести опыты, позволяющие изучить состав и свойства графита. А также, используя необходимые вещества, можно создать само-

дельный карандаш.

Задачи исследования:

1. Выяснить, что такое стержень простого карандаша.
2. Провести эксперименты с графитом с целью выявления его свойств.
3. Узнать историю появления карандаша.
4. Провести анкетирование ребят и учителей об использовании карандашей.
5. Изготовить самодельный карандаш из порошкового графита.

Методы исследования:

1. Метод анализа синтеза литературы по

теме исследования.

2. Эмпирические методы: наблюдение за происходящими явлениями.

3. Метод анкетирования.

Графит известен с древних времён, однако точных сведений об истории его открытия нет [1]. Из учебника химии 9 класса я узнала много интересного о графите. Графит – уникальный самородный минерал, образованный атомами углерода [2]. Карандаши различаются по твёрдости грифеля. Чем больше глины, тем тверже карандаш, больше графита – мягче грифель. Твёрдость указана на карандаше и обозначается соответствующими буквами [3].

В кабинете химии я рассмотрела модель кристаллической решетки графита, и мне стало понятно его слоистое строение, почему он оставляет следы на бумаге. Атомы углерода соединены в шестиугольники, которые образуют слои.

В экспериментальной части работы я выполнила несколько опытов с графитом. Пестиком в ступке я измельчала и растирала графит; тонкий стержень карандаша рассматривала в цифровой микроскоп; нагревала графитовый стержень в открытом пламени спиртовки; проверила электропроводность графита и провела электролиз сульфата меди на графитовых элект-

тродах. Из порошкообразного графита и глины я попыталась сама сделать простой карандаш. А также провела эксперимент среди школьников и педагогов по определению твердости карандаша.

Цель исследования была достигнута: удалось подобрать и провести серию опытов с графитом для изучения его состава и свойств. Гипотеза о том, что можно самостоятельно изготовить карандаш, не подтвердилась, для этого нужно специальное оборудование.

В результате проведенного исследования можно сделать следующие выводы:

1. Графит известен с глубокой древности.
2. Графит имеет кристаллическое строение, слоистое, легко растирается, измельчается, поэтому оставляет следы на бумаге.
3. Графит тугоплавкий, при нагревании при температуре около 900 градусов графит не плавится, не горит.
4. Графит проводит электрический ток, из него изготавливают электроды.
5. Из порошка графита в смеси с глиной изготавливают стержень простого карандаша.
6. Большинство опрошенных школьников не знают о разной твердости карандаша, не могут определить ее экспериментально.
7. Самостоятельно изготовить графитовый стержень не удастся.

### Список литературы

1. *История появления простого карандаша.* <http://risoval-ko.ru/materials/istoriya-poyavleniya-prostogo-karandasha/>.
2. Г.Е. Рудзитис, Ф.Г. Фельдман, *Химия – 9 + CD.* – М.: Просвещение, 2013. – С.79.
3. *Маркировка твердости карандашей.* <http://www.dukat.ua/useful-information/writing-materials/pencils/>.

## ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ГАЗОВОГО КОНДЕНСАТА И НЕФТЕЙ ТОМСКОЙ ОБЛАСТИ

П.И. Таразанова<sup>1</sup>

Научный руководитель – ассистент М.А. Дучко<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Муниципальное автономное общеобразовательное учреждение  
Средняя общеобразовательная школа №53  
Россия, г. Томск

<sup>2</sup>Национальный исследовательский Томский политехнический университет  
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30

Определение физических свойств нефти и нефтепродуктов имеет как теоретическое, так и практическое значение. Плотность и вязкость являются важнейшими физическими параметрами, определяющими характер процессов извле-

чения и переработки нефти, используются при подсчете запасов нефти, проектировании и разработке нефтяных месторождений [1].

Целью работы было определить плотность и вязкость газового конденсата и нефтей Том-

ской области, различающихся по физическим свойствам, а также определить влияние температуры на вязкость.

В качестве объектов исследования были выбраны: Лугинецкий конденсат, Гураринская нефть, Мелимовская нефть и высокопарафинистая Верхнесалатская нефть.

Плотность нефти определяли с помощью пикнометра, а кинематическую вязкость – с помощью вискозиметра. Пикнометрический метод основан на определении относительной плотности – отношение массы испытуемого продукта к массе воды, взятой в том же объеме и при той же температуре [2]. При определении вязкости измеряли калиброванным стеклянным вискозиметром время истечения определенного объема испытуемой жидкости под влиянием силы тяжести при различных температурах (20, 30, 40 и 50 °С).

Лугинецкий конденсат и Верхнесалатская нефть характеризуются невысокой относительной плотностью (0,77 и 0,78 г/см<sup>3</sup> соответственно) и вязкостью. Это можно объяснить тем, что в их состав входят легкие углеводороды. Более тяжелые Гураринская и Мелимовская нефти, содержащие достаточно много смолисто-асфальтеновых компонентов, являются значительно более вязкими и характеризуются более высокими значениями плотности (0,86 и 0,87 г/см<sup>3</sup> соответственно). Таким образом, Верхнесалатская нефть относится к типу особо легких нефтей, а Гураринская и Мелимовская – к типу средних нефтей [3].

На рисунке 1 представлена зависимость вязкости всех исследованных образцов от температуры.

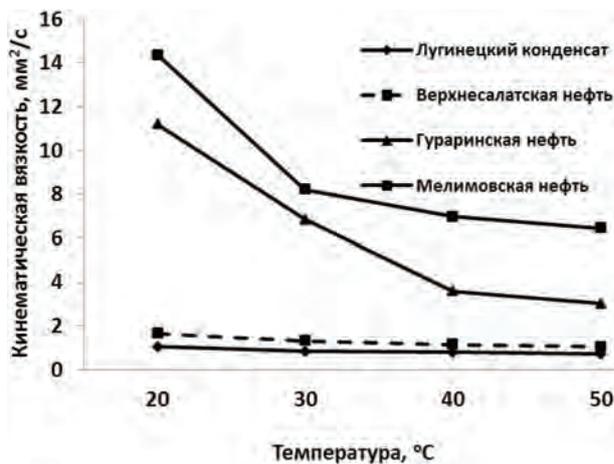


Рис. 1. Зависимости вязкости от температуры

Было показано, что с увеличением температуры вязкость нефти снижается, при этом изменение вязкости тем более значительно, чем тяжелее нефть. При нагревании от 20 до 50 °С вязкость конденсата и Верхнесалатской нефти снизилась на 32,6% и на 36,2% соответственно, тогда как для Мелимовской нефти эта величина достигает 55,1%, а для Гураринской нефти – 73%. При этом наиболее выраженное изменение вязкости наблюдается при повышении температуры от 20 до 30 °С.

Таким образом, в ходе работы было показано, что вязкость и плотность нефти и нефтепродуктов взаимосвязаны: легкие нефти менее вязкие, чем тяжелые. Состав нефти оказывает существенное влияние на зависимость ее вязкости от температуры – чем больше в нефти смол и асфальтенов, тем в большей степени повышение температуры будет влиять на снижение вязкости нефти.

### Список литературы

1. *Химия нефти и газа: Учебное пособие для вузов / под ред. В.П. Проскуракова, А.Е. Дранкина.* – Л.: Химия, 1989. – 424с.
2. *Дияров И.Н., Батуева И.Ю., Садыков А.Н., Солодова Н.Л. Химия нефти. Руководство к лабораторным занятиям.* – Л.: Химия, 1990. – 240с.
3. *Государственные стандарты. Нефтепродукты. Методы испытания.* – М.: Изд. Стандарт, 1997. – Ч.1–2. – 416с.

## СКОЛЬКО СОЛИ В СУПЕ?

Н.А. Чернышева

Научный руководитель – учитель химии Т.А. Дубок

*Муниципальное автономное общеобразовательное учреждение  
«Итатская средняя общеобразовательная школа» Томского района*

*634542, Россия, Томская обл., Томский район, с. Томское, ул. Маяковского 2, tomschool@mail.ru*

«Недосол – на столе, а пересол – на спине», эта старинная поговорка известна всем. А я задумалась над тем, как узнать количественное содержание соли в супах?

Цель исследования: выяснить наиболее оптимальное содержание соли в супе. Объект исследования: домашние супы и супы в школьной столовой. Предмет исследования: количественное содержание соли в супе.

Гипотеза исследования: я предполагаю, что содержание соли в разных супах примерно одинаковое, около 2%.

Задачи исследования:

- 1) Подобрать способ количественного определения соли в супе.
- 2) Изучить понятие «массовая доля» вещества в растворе.
- 3) Провести эксперименты по определению содержания соли в супах.
- 4) Провести анкетирование с целью выяснения наиболее приемлемой солёности супов.

Методы исследования:

1. Метод анализа и синтеза литературы по теме исследования.
2. Теоретический метод познания: сравнение, обобщение, умозаключение.
3. Эмпирические методы: проведение эксперимента, наблюдение за происходящими явлениями, прогнозирование.
4. Метод анкетирования.

А как же определить содержание соли в супе?

Соль в супе, вернее в воде растворяется, значит, присутствует в виде раствора. Выпарить и определить ее количество не представляется возможным, т.к. помимо соли, в супе много других веществ и данные получатся неверными. Один из самых распространённых способов выражения концентрации – это массовая доля вещества в растворе.

В школьной лаборатории мне показали датчики цифровой химической лаборатории Пролог, где я и увидела датчик «Соленость». С помощью этого датчика можно измерять процентное содержание соли в растворе. Такой спо-

соб количественного определения соли в супе вполне подходит.

Для определения соли в супе необходимо взять немного супа, поместить в него измерительный модуль «Соленость» и на мониторе прибора увидеть полученное значение в процентах.

Два раза в неделю в течение двух месяцев я измеряла датчиком «Соленость» содержание соли в супе школьной столовой. В день замера проводила опрос о солёности супа. Оказалось, что солёность, близкая к 1 проценту, является достаточной для большинства опрошенных.

У школьного повара я выяснила, какой меркой она пользуется, когда солит первые блюда. На 3 литра супа она берет 1 столовую ложку соли без верха. На весах я взвесила массу такой порции соли, она составила в среднем 30 г. Теперь можно рассчитать массовую долю соли в супах:  $W = 30/3000 = 0,01; 1\%$ .

Дома я тоже несколько раз измеряла датчиком «Соленость» содержание соли в супах, которые готовит бабушка. У бабушки я выяснила, какой меркой она пользуется, когда солит первые блюда. На 1 литр супа она берет 1 чайную небольшую ложку соли без верха. На весах я взвесила массу такой порции соли, она составила в среднем 10 г. Теперь можно рассчитать массовую долю соли в супах:  $W = 10/1000 = 0,01; 1\%$ .

В результате проведенного исследования можно сделать следующие выводы:

1. Можно с помощью датчика цифровой лаборатории определять содержание соли в супе.
2. Для достижения оптимального содержания можно пользоваться народными советами: 1 чайная ложка соли на литр жидкости.
3. Не стоит привыкать к пересоленной пище, это вредно для здоровья.

Актуальность работы: я узнала о том, что нужно контролировать употребление соли, вреден как избыток, так и недостаток. Соль, почти у всех народов – символ гостеприимства, верности. Недаром дорогих гостей встречают «хлебом-солью»! Но, помните: Недосол – на столе, а пересол – на спине.

## Список литературы

1. *Сун.История.Википедия.* <https://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%A1%D1%83%D0%BF#.D0.98.D1.81.D1.82.D0.BE.D1.80.D0.B8.D1.8F>.
2. *О.С. Габриелян и др, Химия. Вводный курс – 7.– М.: Дрофа, 2013.– С.47.*

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ АСФАЛЬТО-СМОЛИСТЫХ ВЕЩЕСТВ НЕФТИ

В.Е. Шлогова<sup>1</sup>, В.А. Кожевникова<sup>1</sup>

Научные руководители - учитель химии Л.В. Хмелева<sup>1</sup>; к.т.н., доцент Н.И. Кривцова<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Муниципальное общеобразовательное учреждение «Лицей №1»  
662155, Россия, Красноярский край, г. Ачинск, 3-й микрорайон  
Привокзального района, 17Б, [achschoo1@mail.ru](mailto:achschoo1@mail.ru)

<sup>2</sup>Национальный исследовательский Томский политехнический университет  
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30

Нефть различных месторождений обладает разными химическими, физическими свойствами и химическим составом, поэтому актуальным является изучение свойств и состава нефти каждого из месторождений. В состав нефти входят углеводороды, гетероатомные соединения, смолы и асфальтены. Смолы и асфальтены представляют собой концентрат высокомолекулярных соединений (молекулярная масса свыше 1500–2000 атомных единиц) и концентрируют высококипящую нефть, обуславливая её свойства. Зная содержание данных компонентов, можно определить направление дальнейшей переработки нефти.

Цель работы: определение массового содержания асфальтенов, масел, смол в нефти Грушевого месторождения.

Объект исследования: нефть Грушевого месторождения.

Для исследования использовали методику, описанную ГОСТом 11858-06 [1]. Оно включало в себя несколько этапов.

### 1. Отделение асфальтенов.

К навеске нефти массой 0,5 г прилили 30 мл петролейного эфира. При отстаивании данной смеси в течение суток в темном месте произошло образование осадка асфальтенов. Для отделения масс асфальтенов образец отфильтровали через колонку, заполненную ватой, при этом асфальтены оседали на вате и смывались бензолом. После этого собирались во взвешенный бюкс массой 47 г 800 мг. Бюкс помещался в находящийся под тягой сушильный шкаф и доводился до постоянного веса. После испарения раствора масса бюкса стала равной 47 г 900 мг.

### 2. Выделение масел.

Полученный деасфальтизат засыпали в колонку, предварительно заполненную силикагелем и смоченную петролейным эфиром. Проба распределилась по слою силикагеля. Концентрат масел вымыли смесью петролейного эфира-бензола (3:1). Полученные масла отбирали во взвешенный бюкс массой 58 г 300 мг. Бюкс помещали в находящийся под тягой сушильный шкаф, и доводили до постоянного веса. После испарения раствора масса бюкса стала равной 58 г 400 мг.

### 3. Выделение смол.

После отделения масел концентрат смол остается в слое силикагеля. Смолы вымывали при помощи смеси растворителей спирт-бензол (1:1). После этого смолы вместе с растворителем собирали в бюкс массой 49 г 600 мг, подставленный под колонку. Бюкс помещался в находящийся под тягой сушильный шкаф и доводился до постоянного веса. После испарения раствора масса бюкса стала равной 49 г 700 мг.

### 4. Расчет количества асфальтенов, масел, смол в нефти.

Массовое содержание асфальтенов, масел, смол вычисляли по формуле:

$$X = \frac{G_1}{G} \cdot 100,$$

где  $G_1$  – масса асфальтенов, масел, смол;  $G$  – навеска нефти в г.

Массовое содержание асфальтенов:

$$X = \frac{47 \text{ г } 900 \text{ мг} - 47 \text{ г } 800 \text{ мг}}{0,5 \text{ г}} \cdot 100 = 20\%.$$

Массовое содержание масел:

$$X = \frac{58 \text{ г } 400 \text{ мг} - 58 \text{ г } 300 \text{ мг}}{0,5 \text{ г}} \cdot 100 = 20\%.$$

Массовое содержание смол:

$$X = \frac{49 \text{ г } 700 \text{ мг} - 49 \text{ г } 600 \text{ мг}}{0,5 \text{ г}} \cdot 100 = 20\%.$$

Таким образом, в работе проведено определение количества асфальтенов, масел, смол в нефти Грушевого месторождения, которое составило по 20% каждого продукта. Это говорит о низком содержании смолисто-асфальтеновых компонентов. Можно сделать вывод, что

нефть указанного месторождения легкая. Для подтверждения данного вывода был проведен анализ плотности нефти с помощью ареометра. Плотность исследуемой нефти составила 807 кг/м<sup>3</sup> при температуре окружающей среды 26 °С. Для определения плотности при 20 °С используем ГОСТ [1], где по таблице находим значение  $\rho = 804,2 \text{ кг/м}^3$ . Согласно данному показателю исследуемая нефть относится к легкому типу. На основании результатов данного исследования можно определить пути дальнейшей переработки нефти.

### Список литературы

1. ГОСТ 11858-06. Нефть и нефтепродукты. Метод определения содержания асфальто-смолистых веществ.
2. ГОСТ 3900-85. Нефть и нефтепродукты. Методы определения плотности.

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ СМС В КАЧЕСТВЕ ДЕЭМУЛЬГАТОРОВ ДЛЯ ОЧИСТКИ НЕФТИ ОТ ВОДЫ

А.В. Шмаков<sup>1</sup>

Научный руководитель – учитель химии В.Э. Волынкина<sup>1</sup>; аспирант Р.А. Ваганов<sup>2</sup>

Муниципальное общеобразовательное учреждение «Лицей №1»  
662155, Россия, Красноярский край, г. Ачинск, 3-й микрорайон  
Привокзального района, 17Б, achschool1@mail.ru

Сибирский Федеральный университет  
660041, Россия, г. Красноярск, пр. Свободный 79

Нефть не только снабжает энергией все человечество, а также является ценнейшим сырьем для нефтехимического синтеза, для производства продуктов различного назначения. В этой связи подготовка нефти к переработке и первичная переработка – прямая перегонка – имеют огромное значение. Содержащаяся в нефти вода с растворенными в ней солями является не только ненужной примесью, но и вредно сказывается на работе нефтеперерабатывающего завода, так как при большом содержании воды повышается давление в аппаратуре установок перегонки нефти, снижается их производительность, расходуется излишняя теплота на подогрев и испарение воды [3].

Общепринятые способы разрушения водонефтяной эмульсии – термохимический и термоэлектрохимический, осуществляемые на обессолевающих установках [2].

Одним из недостатков данного способа является применение дорогостоящих деэмульгаторов, таких как диссолван, сепарол, проксамин и

другие.

Одной из основных задач процесса деэмульгирования нефти в настоящее время является поиск более дешевого деэмульгатора, который сможет обеспечить требуемую степень обезвоживания нефти [1]. Актуальность темы подтверждается исследованиями современных ученых, работы которых направлены на поиск решения проблемы рациональной глубокой очистки нефтяного сырья, направляемого на переработку.

Цель исследования: определить возможность использования синтетических моющих средств в качестве деэмульгаторов для очистки нефти от воды.

Методы исследования: анализ литературы, эксперимент, сравнение.

Для разделения нефтяных эмульсий были взяты следующие синтетические моющие средства (далее СМС): Vinet; AOS; Faberlic; L.O.C.; DISH DROPS; Капля Vox и L.O.C. для кухни. Для приготовления водно-нефтяных эмульсий

было взято разное соотношение нефти и воды: 1) 2 мл нефти/1 мл воды, т.е. соотношение 2 : 1; 2) 2 мл нефти/2 мл воды, 1 : 1; 3) 2 мл нефти/3 мл воды, 1 : 1,5; 4) 2 мл нефти/4 мл воды, 1 : 2. В каждую пробу добавлялось по 1мл моющего средства. Полученную смесь энергично встряхивали и наблюдали в течение 60 мин. за разделением водно-нефтяной эмульсии. Для каждого СМС было проведено 4 пробы в трехкратной повторности, определено значение рН с помощью универсальной индикаторной бумаги.

В результате проведенных опытов, наблюдали полное разделение водно-нефтяной эмульсии средствами Vinet, L.O.C. для кухни. В случае остальных средств после отстаивания в течение 60 мин. наблюдался промежуточный слой эмульсии.

СМС являясь поверхностно-активными ве-

ществами способны разрушать водно-нефтяные эмульсии, что доказано экспериментально при выполнении данного исследования, наиболее оптимально использование средств, имеющих щелочную среду. По результатам эксперимента лидером разделения эмульсии вода-нефть является средство Vinet.

Считаем целесообразным продолжить исследования в данном направлении и сравнить действие промышленного деэмульгатора и СМС, а так же рассмотреть вопрос экономической выгоды при замене деэмульгатора СМС.

Данная работа имеет практическую значимость, так как после всех проведенных исследований связанных с разделением нефтяных эмульсий при помощи СМС, при условии эффективности, СМС можно будет применять в промышленности.

### Список литературы

1. Климова Л.З. *Получение, исследование свойств и применение новых деэмульгаторов водонефтяных эмульсий* Дисс. ... канд. тех. наук.– Москва: Рос. гос. ун-т нефти и газа им. И.М. Губкина, 2002.– 206с.
2. Хафизов А.Р., Чеботарев В.В., Пестрецов Н.В. *Сбор и подготовка нефти и газа. Технология и оборудование.*– Л.: Химия, 2002.– С.306–347.
3. Эрих В.Н., Расина М.Г., Рудин М.Г. *Химия и технология нефти и газа.*– Л.: Химия, 1985.– 408с.

## ПРОИЗВОДСТВО ГАЗОБЕТОНА И ИССЛЕДОВАНИЕ ЕГО СВОЙСТВ

Д.А. Щербакова

Научный руководитель – учитель химии Е.С. Самчинская

Муниципальное автономное общеобразовательное учреждение  
«Средняя общеобразовательная школа №14»  
Россия, г. Кемерово, ул. Дружбы 7, kemnov-school@yandex.ru

Одним из самых популярных строительных материалов стал газобетон, и очень важным из параметров является низкая теплопроводность блоков, из которых строятся новые жилые здания.

Практически каждый застройщик мечтает о том, чтобы его дом был теплым в холодные зимы, и прохладным – жарким летом. При этом они прибегают к разным ухищрениям для того, чтобы сделать условия проживания комфортными.

Для нашего региона актуальна проблема сохранения тепла в здании особенно зимой.

Газобетон обладает практически такой же теплопроводностью, как и натуральная древесина. Теплопроводность кирпича выше почти в

три раза, что приводит к дополнительным потерям тепла.

Низкая теплопроводность – одна из основных характеристик блоков из газобетона. Значит, Сибири нужен этот строительный материал.

Цель нашей работы: Получение образцов газобетона и исследование его свойств

Задачи, поставленные для достижения поставленной цели:

- Определить соотношение цемента к песку;
- Определить концентрацию щелочи;
- Определить необходимое количество А1 порошка;
- Определить от чего зависит пористость;
- Из полученных образцов выбрать более равномернопористые и сравнить их тепло-

проводность и поглотительную способность;

Гипотеза: повышение концентрации щелочи при производстве газобетона будет увеличивать в объеме образцы, вследствие большего содержания пузырьков газа. Затем в последствии газ в порах заменится на воздух. И так как воздух имеет очень маленькую теплопроводность, значит, экземпляры с большей концентрацией щелочи должны иметь меньшую теплопроводность, чем экземпляры с меньшим содержанием.

Экспериментально было определено необходимое количество воды и алюминиевого порошка для приготовления газобетонной смеси.

Определено соотношение цемента к песку и золе. Для этого брали такие отношения как: 1 : 2, 1 : 1, 1 : 3, 4 : 5. В пластиковых стаканчиках получены образцы газобетона с 0,2 г Al и 25 мл 10% щелочи (с песком и с золой). Сравнивая их, пришли к выводу, что отношение цемента к песку или золе 1 : 2 самое наилучшее.

Сравнивая образцы, приготовленные с различным содержанием количества щелочи, пришли к выводу: при 5% и 7,5% растворах газобетон получился слишком хрупким и рассыпался, так же реакция протекала медленно, и он мало увеличивался в объеме. Но чем большую концентрацию брали, тем больше увеличивался га-

зобетон в объеме и имел больше равномерной пористости, т. к. реакции шли быстрее. При 20% растворе реакция с золой шла очень бурно, что пористость оказалась неравномерной, и часть газобетона выходила за края, а часть быстро оседала.

Так же замечено, что реакция с золой протекает быстрее, чем с песком. Газобетон получается в объеме больше и легче.

У образцов полученного газобетона исследовали два свойства: поглотительную способность воды и теплоемкость (и на основе теплоемкости сделали вывод о теплопроводности)

В ходе эксперимента пришли к выводу, что с повышением концентрации щелочи газобетон получался больше в объеме, более твердый и с более равномерной пористостью. Газобетон с золой получился легче, чем с песком. Измерив теплоемкость, убедились в том, что его теплопередача уменьшается при повышении концентрации. Так же теплоемкость газобетона с золой больше, чем газобетона с песком. Следовательно, и его теплопередача будет меньше. Но поглотительная способность увеличивается с повышением концентрации. А газобетон с золой поглощает больше влаги, чем с песком. Значит, таким строительным материалом можно только утеплять стены здания, но при этом изолировать его от нежелательной влаги.

# Научная школа «Электрохимия наночастиц»

## ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ ДИФФУЗИОННАЯ КИНЕТИКА НАНОЧАСТИЦ И ТОНКИХ ПЛЕНОК ОСАДКА НА ТВЕРДЫХ ЭЛЕКТРОДАХ

А.В. Гунцов

*Тюменский государственный индустриальный университет  
625000, Россия, г. Тюмень, ул. Володарского 38, avgun@mail.ru*

Диффузионные задачи роста и растворения наночастиц и наноразмерных пленок на твердых электродах представляют собой относительно новый раздел электрохимической диффузионной кинетики. Решение этих нестационарных задач необходимо для определения зависимости характерного размера нанообъекта от времени электролиза и некоторых других параметров. В работе приводится решение задачи Стефана для зависимости радиуса полусферических зародышей осадка от времени электролиза  $R(t)$  и зависимости от времени электролиза толщины тонкой наноразмерной пленки  $h(t)$ . Решения задачи Стефана получены квазистационарным методом в аналитическом виде. Полученные зависимости  $R(t)$  и  $h(t)$  позволили найти уравнения для количества электричества  $Q(t)$  и формулы для потенциостатических и потенциодинамических кривых роста и растворения  $I(t)$  нанокколичеств осадка, диффузией внутри которых можно пренебречь.

Из уравнения для количества электричества на электроде  $Q(t)$  в виде тонкой пленки для обратимого электродного процесса следует, что  $Q(t)$  пропорционально  $t^{1/2}$ . Аналогичная зависимость для  $Q(t)$  была получена при интегрировании уравнения Коттрелля, которое формально совпадает с полученным уравнением для тока  $I(t)$ .

Проведенный анализ уравнений циклических вольтамперных кривых, широко используемых в электрохимической практике показал, что эти уравнения представляют собой уравнения электрорастворения (электронакопления) осадка в виде сплошной наноразмерной пленки.

Таким образом, разработана новая нестационарная модель роста и растворения нанокколичеств осадка на твердом электроде. Теоретически проанализированы обратимый и квазиобратимый электродные процессы для осадка в виде пленки, обратимый необратимый и квазиобратимый электродные процессы для осадка в виде зародышей.

## ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЯ НАНОРАЗМЕРНЫХ БИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ СИСТЕМ РАЗЛИЧНОЙ ПРОСТРАНСТВЕННОЙ ОРГАНИЗАЦИИ

Н.В. Иванова, А.А. Воропай, Н.Н. Иванов, Ю.А. Захаров

*Кемеровский государственный университет  
650043, Россия, г. Кемерово, ул. Красная 6, sayga@ngs.ru*

Наноразмерные биметаллические системы на основе переходных металлов являются материалами с высокими магнитными и каталитическими характеристиками. В связи с этим изучение особенностей физико-химических свойств нанометаллов, взаимосвязи их с морфологией и фазовым составом является актуальным для

получения новых материалов, а также развития фундаментальных представлений в области материаловедения наноразмерных объектов. Вольтамперометрический метод позволяет получить уникальную информацию о наличии, пространственном расположении и химическом составе тех или иных фаз, причем, в силу высочайшей

чувствительности зачастую является единственным доступным методом исследования свойств вещества в наноразмерном состоянии.

Представленная работа посвящена вольтамперометрическому исследованию электрохимического отклика моно- и биметаллических наноразмерных систем металлов подгруппы железа, меди и кадмия в виде порошков, тонких электролитических пленок и островковых структур, а также наноразмерных систем типа «ядро-оболочка»: Ni(Fe, Co)/Au. Исследуемые объекты закреплялись на поверхности твердых электродов, либо синтезировались в режиме *in situ*. Измерения проводились с использованием потенциостата/гальваностата Parstat 4000 в трехэлектродной ячейке методами циклической и инверсионной вольтамперометрии.

Вольтамперометрически показана общность электрохимических свойств тонкопленоч-

ных и порошковых биметаллических структур, заключающаяся в формировании пиков окисления фаз интерметаллических соединений  $Cu_xCd_y$ ,  $Ni_xCd_y$  и твердых растворов для систем Cu-Ni, Fe-Co, Fe-Ni, изучено влияние условий получения биметаллов (соотношение концентраций ионов металлов, порядок введения компонентов, электрохимические условия) на параметры регистрируемых анодных и катодных вольтамперных кривых. Для систем «ядро-оболочка» выявлены области потенциалов, в которых устойчиво существуют пространственно разделенные фазы металлов Ni(Fe, Co)/Au, установлены оптимальные условия вольтамперометрического исследования, позволяющие выявить наличие дефектов золотой оболочки, обнаружить оксидно-гидроксидные и металлические фазы на поверхности и во внутренней сфере частиц.

## ЭЛЕКТРОКАТАЛИЗ АДАТОМАМИ МЕТАЛЛОВ В УСЛОВИЯХ ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЯ МЕДИ И СЕРЕБРА

Т.Е. Иванова, А.В. Исмагилова

*Тюменский государственный индустриальный университет  
625000, Россия, г. Тюмень, ул. Володарского 38, emt@yandex.ru*

Представлены результаты экспериментальных исследований электрокаталитических процессов с участием адатомов металлов в условиях электроосаждения меди и серебра из нитратных, трилонатных и ряда других электролитов. Использован комплекс физико-химических методов, позволивший получить разностороннюю информацию об изучаемых системах.

Исследованиями на вращающемся дисковом стеклоуглеродном (СУ) электроде методами прямой и инверсионной вольтамперометрии (ИВ) установлено, что в условиях электроосаждения меди из слабокислого нитратного электролита, адатомы меди катализируют предшествующую гетерогенную химическую реакцию в многостадийном механизме разряда нитрат-ионов, снимая полностью ее лимитирующее влияние. Участие адатомов меди в побочной реакции замедляет ее электровосстановление и объясняет аномальный рост выхода по току (ВТ) металла при повышении кислотности электролита. Микродобавки ионов таллия к нитратному электролиту меднения деполаризуют катодное восстановление меди и ингибируют побочную реакцию восстановления нитрат-ионов в обла-

сти потенциалов формирования ад-атомов таллия, при этом рост ВТ меди достигает 90%, а таллий не соосаждается. Исследовано влияние таллия, кадмия и свинца на начальные стадии электрокристаллизации меди на СУ из нитратных электролитов и растворов ЭДТА. При электроосаждении в двухимпульсном потенциостатическом режиме, по данным РЭМ, наблюдается принципиальное изменение структуры микроосадков меди в присутствии адатомов металлов: значительные вариации дисперсности свидетельствуют о смене механизма зародышеобразования меди с мгновенного на прогрессирующий. Последний вывод подтверждают результаты исследований в импульсном потенциостатическом режиме: в присутствии адатомов металлов активируется поверхность катода, при этом число зародышей меди значительно растет. Установлено, что адатомы металлов существенно влияют на состав, структуру и свойства гальванических осадков меди и серебра. Показано также, что совместный разряд ионов серебра и никеля из тиосульфатного электролита становится возможен, благодаря сложному каталитическому процессу, в котором участвуют оба компонента.

## ЭЛЕКТРООКИСЛЕНИЕ НАНОРАЗМЕРНЫХ БИНАРНЫХ ОСАДКОВ С ПОВЕРХНОСТИ ГРАФИТОВЫХ ЭЛЕКТРОДОВ

Н.А. Колпакова

Национальный исследовательский Томский политехнический университет  
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, nak@tpu.ru

В последние годы в электрохимических методах анализа часто используются модифицированные металлами графитовые электроды (ГЭ). Как правило указывается, что модификаторы повышают чувствительность определения элемента. Очень редко исследуется роль модификатора. Он может просто увеличивать общую поверхность электрода, может оказывать влияние на скорость переноса электрона, может адсорбировать определяемую примесь, способствуя образованию адсорбционных пиков. Очень часто образование бинарного осадка (модификатор + определяемый элемент) приводит к образованию новых фазовых структур на поверхности ГЭ. Электроокисление компонентов из этих структур приводит к появлению дополнительных сигналов на вольтамперных кривых, природа которых неизвестна, как и возможность использовать их в аналитических целях в методе инверсионной вольтамперометрии. Свойство таких электродов, модифицированных наночастицами металлов, изучены мало, потому что оценить состав наноразмерных фазовых структур известными рентгеноструктурными методами не представляется возможным.

Целью данной работы было исследовать процессы электроокисления компонентов бинарного электролитического осадка с поверхности графитового электрода, а также разработать методику изучения фазового состава наноразмерных бинарных осадков с использованием различных электрохимических методов.

Исследование процессов электроосаждения и электроокисления осадков металлов на поверхность композитных электродов проводилось с использованием вольтамперметрических анализаторов ТА-4 (ООО «НПП «ТомьАналит», г. Томск) в комплекте с персональным компьютером. Для определения размеров наночастиц на поверхности графитового электрода использовался метод растровой электронной микроскопии. Исследование процессов электроокисления бинарных осадков проводилось методом инверсионной вольтамперометрии и кулонометрии. Методом инверсионной и адсорбционной вольтамперометрии, а также хроноамперометрии оценивалась площадь поверхности

модифицированного электрода.

В результате исследований разработана методика оценки фазовой структуры осадка, наблюдаемого на вольтамперной кривой его электроокисления. Установлено, что характер вольтамперной кривой при электроокислении бинарного электрохимического осадка зависит от фазовой структуры осадка, а также от того происходит электроокисление компонента из осадка селективно или равномерно. При селективном электроокислении компонента из бинарного осадка смещение потенциала пика электроокисления электроотрицательного компонента зависит от мольной доли компонента в сплаве и может быть описано уравнением:

$$\Delta E_{na} = E_{na} - E_{na}^{cm} = \frac{RT}{zF} \ln X_{Me} - \frac{(1 - X_{Me})^2}{zF} \epsilon_{cm},$$

где  $\Delta E_{na}$  – потенциал анодного пика с поверхности графитового электрода в чистой фазе,  $E_{na}$  – потенциал анодного пика при его селективном электроокислении из бинарного электролитического осадка;  $\epsilon_{cm}$  – интегральная теплота смешения компонентов при образовании твердого раствора или интерметаллического соединения;  $X_{Me}$  – мольная доля электроотрицательного компонента в сплаве;  $F$  – постоянная Фарадея;  $R$  – газовая постоянная;  $T$  – температура, К;  $z$  – количество электронов. Теплота смешения при образовании электрохимического сплава рассчитывалась с помощью корреляционного уравнения Полинга.

Проведены исследования по электроокислению бинарных электролитических осадков: Fe-As, Au-As, Pd-Au, Pt-Hg, Pt-Bi, Pt-In, Rh-Bi, Rh-Hg, Rh-Pb и др.

В системе Fe-As образование на поверхности электрода твердых растворов или ИМС не влияет на потенциал пика электроокисления мышьяка. В системе Pd-Au наблюдаются вольтамперные кривые селективного электроокисления палладия из твердого раствора с золотом. Электролитические осадки платина – металл и родий-металл представляют собой фазовые структуры с интерметаллическими соединениями. Полученные данные использованы для оценки качества изготавливаемых электродов для

вольтамперометрических измерений, для теоретического обоснования выбора модификатора и для определения ряда элементов на модифицированных металлами ГЭ, которые не имеют соб-

ственных пиков электроокисления.

Работа выполнена при поддержке Государственного задания «Наука» № 3805 (1.1488.2015).

## АВТОРСКИЙ УКАЗАТЕЛЬ

Абдикен Ф.С. ....	208, 257	Баталова А.Ю. ....	455
Абишева З.С. ....	432	Батоева Ч.А. ....	322
Абрамов С.В. ....	488	Баус С.С. ....	323, 453
Абызова Е.А. ....	450	Башарова А.Ю. ....	219
Агатаева А.А. ....	32, 33	Башкирцев Д.Е. ....	255
Адамцевич Н.Ю. ....	209	Бегимова Г.У. ....	157
Адекенов С.М. ....	273	Бедарева Е.К. ....	325
Аксенова Ю.В. ....	255	Безматерных А.О. ....	40
Аладышев И.С. ....	210	Белецкая Е.А. ....	158, 42
Александров А.О. ....	458	Белинская Н.С. ....	325, 326, 327
Алексеев А.А. ....	211	Белозеров А.Г. ....	81
Алексеевская Ю.Е. ....	34	Белозерцева Н.Е. ....	327
Алексенко И.А. ....	36	Бельков А.И. ....	43
Алифханова Л.М. ....	213	Белякова Е.О. ....	585
Алматкызы М. ....	396	Белякова Т.О. ....	585
Алтенцова А.Н. ....	446	Бердникова Т.И. ....	310
Аматова Б.К. ....	315	Бикбаева А.В. ....	45, 117
Андропов М.О. ....	316	Бимурзаева Т.Г. ....	165
Аникин В.В. ....	452	Бирюков М.М. ....	220
Анисимова М.А. ....	558	Блинов И.А. ....	57
Анисимова О.В. ....	465	Бойцова Е.Л. ....	46
Антонова О.С. ....	37, 140	Бойченко С.С. ....	389
Антонова С.Г. ....	237	Бондин В.В. ....	414, 415
Апалькова Е.В. ....	409	Борболин А.А. ....	402
Апальков Г.А. ....	400, 409, 436	Борисов Р.В. ....	47
Арахланова А.А. ....	582	Борисюк Е.В. ....	406
Арбит Г.А. ....	240	Боровикова Я.С. ....	160
Аринова А.Е. ....	469	Боровой В.Ю. ....	48
Арт О.В. ....	53	Босякова М.А. ....	423
Арсхан Д. ....	38	Ботвалинская Н.А. ....	587
Артамонова А.А. ....	39	Бочарова К.В. ....	221
Арышева А.Д. ....	570	Брагина О.О. ....	533
Асатурян Д.Э. ....	317	Братишко К.А. ....	221
Астафурова М.В. ....	214	Буймов Я.Е. ....	49
Атанбаева Л.Ш. ....	61	Булатова Е.В. ....	262
Афанасьева Д.А. ....	318	Булыгина К.А. ....	222
Афолина А.В. ....	583	Булычева Е.В. ....	238, 243
Ахманова О.Е. ....	155	Бурлуцкий Н.П. ....	328, 362
Ащеулова Д.О. ....	284	Бурыхина М.А. ....	64
Багазеева Е.И. ....	215	Бухарева П.Б. ....	455
Байкова Н.А. ....	532	Буянкина А.С. ....	456
Байлен А.С. ....	264	Быков А.О. ....	552
Бакало Н.Ю. ....	584	Бырина Е.Ю. ....	248
Баклашкина К.А. ....	320	Быструшкин М.О. ....	51
Бакулева В.И. ....	480	Вавилов Е.С. ....	52
Бақытбекова А. ....	278	Вакалова Т.В. ....	30
Балакчина Е.С. ....	216	Валуйская К.Д. ....	594
Балобаева Н.Н. ....	321	Василец Е.П. ....	53
Банзаракаева С.П. ....	156	Васильев А.В. ....	414, 415
Баранова Т.А. ....	218	Вахрамеева Н.В. ....	55

Вахрушева Ю.С. ....	402	Гришко Н.Е. ....	592
Вахрушев Е.В. ....	242	Грязнова Е.Н. ....	67
Вдовыченко В.В. ....	457	Грязнова И.А. ....	337
Великова М.В. ....	588	Гудовщикова Н.И. ....	287
Великоречина Л.Е. ....	458	Гуль Ф.В. ....	464
Вершинин Н.О. ....	483	Гуляев Р. ....	302
Вешкина Т.В. ....	151	Гунцов А.В. ....	634
Винидиктова М.В. ....	330	Гусар А.О. ....	289
Виноградов Н.В. ....	56	Даминов А.С. ....	39
Висурханова Я.А. ....	534	Дастанова Д. ....	277
Витковская О.О. ....	580	Демидова С. ....	38
Вишенкова Д.А. ....	224, 258	Демидова Ю.В. ....	162
Власенко Ю.А. ....	331	Демидов П.А. ....	162
Вознюк О.Н. ....	57	Денис А.А. ....	126
Войно Д.А. ....	100	Дёрина К.В. ....	228, 270
Волгин И.А. ....	589	Джампеисов Д.К. ....	302, 304
Волкова Н.В. ....	285	Джиенальев Т.Д. ....	68
Вольф А.В. ....	332, 337	Джусипбеков У.Ж. ....	33
Воробьева А.А. ....	404	Довбня Р.С. ....	200
Воронова О.А. ....	470	Долганова И.О. ....	338
Воропай А.А. ....	634	Долганов И.М. ....	336, 374
Выжанов А.В. ....	43, 334	Долгов И.Р. ....	290
Гавриленко М.М. ....	555	Домрачева Д.Ю. ....	488
Газалиев Т.Ж. ....	286	Дорожко Е.В. ....	226, 228, 238, 269, 271, 274
Газизянова А.Р. ....	225	Дубровин А.В. ....	401
Гайворонский А.В. ....	405	Дудик Е.В. ....	461
Гайдай И.В. ....	406	Дунаев А.М. ....	83
Галимуллин Р.Р. ....	459	Дьякова П.А. ....	594
Галиуллина М.М. ....	381, 383	Дьяченко А.С. ....	400, 436
Галуза М.Г. ....	58	Дьяченко Е.Н. ....	230
Гаппарова К.М. ....	60, 61	Дюсембекова А.А. ....	540, 541
Гараев Г.Т. ....	459	Дюсенгалиева М.А. ....	174
Гартман А.Ю. ....	407	Егорова А.В. ....	465
Гатауллин А.Р. ....	536	Егошина А.В. ....	488
Гашевская А.С. ....	226	Емельяненко Е.Е. ....	553
Гвоздков Е.Л. ....	546	Ерёменко А.В. ....	595
Герасимова Т.А. ....	280	Ермакова Е.А. ....	160
Герман Д.Ю. ....	538, 548	Ермилова И.С. ....	381, 383
Гесс Т.А. ....	461	Ефимова Е.Г. ....	340
Гильман А.Б. ....	541	Ефремова Е.В. ....	341
Гладченко Т.М. ....	335	Ефремов И.Г. ....	408
Глазунова Е.В. ....	63	Жабин А.Ю. ....	400, 409, 436
Глик П.А. ....	336	Жек В.В. ....	553
Глинская О.А. ....	227	Желнорович В.В. ....	482
Глотова В.Н. ....	480	Жидкова Е.А. ....	488
Говорова Л.П. ....	64	Жортарова А.А. ....	163
Голева Е.А. ....	161	Жукович К.П. ....	111
Головкова Д.В. ....	571	Жумакова С.С. ....	165
Гольдберг М.А. ....	37, 140	Заболотных С.А. ....	231
Гораль С.В. ....	402	Заев Д.А. ....	166
Горбач Д.Ю. ....	163	Заика А.А. ....	64
Гордиец В.А. ....	590	Зайцев Д.В. ....	363
Горин Д.А. ....	306	Закусилов В.В. ....	69
Горчаков Э.В. ....	133	Заманова М.К. ....	177, 236, 538, 548, 561
Гречиха Л.О. ....	462	Зангиева Е.В. ....	467
Григорьева Е.О. ....	408	Занин А.А. ....	37
Григорьева М.М. ....	341	Зарубина К.Е. ....	71
Гринь П.Г. ....	66	Зарубин В.В. ....	596, 597

Захаров Ю.А. ....	634	Кириллова М.Д. ....	349
Заяц В.С. ....	72	Кисёлева А.Е. ....	604
Здрачек Е.А. ....	244	Киселев А.Е. ....	83, 85
Зиновьев А.Л. ....	236, 542, 579	Киселёва С.В. ....	350
Зуйкова О.Ю. ....	468	Киселев Е.В. ....	602
Зыбкина А.В. ....	294	Кислицкая Е.Р. ....	351
Зырянова И.В. ....	342	Клецков А.В. ....	171, 194
Ивакина Н.А. ....	292	Клименко В.В. ....	352
Иванова Н.В. ....	634	Климова В.В. ....	86
Иванова П.Г. ....	293	Климова Е.В. ....	354
Иванова Т.Е. ....	635	Климова Т.А. ....	543
Иванов Н.Н. ....	634	Ключенко М.А. ....	170
Иванчина Э.Д. ....	313	Кобякова А.А. ....	472
Игнатова Л.С. ....	343	Ковалева Д.А. ....	605
Измайлов Р.Р. ....	73, 74	Коваленко Л.Ю. ....	88
Иконникова К.В. ....	76	Кожабекова Н.Н. ....	32, 33
Иль А.П. ....	410	Кожевникова В.А. ....	630
Ильин А.А. ....	83, 85	Козыбакова Э.Б. ....	89
Ильин А.П. ....	83, 85	Колегов В.А. ....	606
Ильин М.А. ....	158, 42, 188, 98, 118	Колесник И.А. ....	171
Иматдинов И.Р. ....	294	Колобова Е.Н. ....	481
Индьк Д.В. ....	411	Колпакова Н.А. ....	205, 206
Ипокова А.М. ....	543	Колтунова Е.А. ....	76
Исаева А.А. ....	77	Колчегосева Т.Н. ....	452
Исаева А.Ж. ....	469	Колядко Д.К. ....	91
Исмагилова А.В. ....	635	Кондранова А.М. ....	295
Исмагулова А.Ж. ....	174	Копыткова С.А. ....	216
Итыгина Д.Р. ....	599	Корнеев Д.С. ....	355
Ишмеева Э.М. ....	232	Корнилов С.В. ....	92
Кабылбек К. ....	89	Коробейников А.И. ....	400
Кадыр Ж.Н. ....	165	Коробейников И.О. ....	614
Казанцев С.О. ....	78	Костикова Л.А. ....	100
Кайынбаева Р.А. ....	32, 33	Костюкова Д.В. ....	608
Калаев М.Е. ....	345, 395	Котомкин Р.А. ....	546
Калиева С.С. ....	177	Кочкина Н.Е. ....	81
Камбур П.С. ....	57	Кошкин С.А. ....	343
Камышная К.С. ....	80	Кравец Л.И. ....	541
Кан Т.Л. ....	470	Кравченко Р.А. ....	609
Капинос А.П. ....	81	Крамаренко А.С. ....	93
Карасёв Н.С. ....	81	Красавина Е.А. ....	83, 85
Карелина Н.В. ....	346	Краюхина В.С. ....	172
Карепина Е.Е. ....	233	Кривошецов С.В. ....	221
Каримов А. ....	540	Кривцова Н.И. ....	386
Карипова Г.Ж. ....	469	Крошечкин А.Д. ....	482, 587
Карманова А.В. ....	471	Круглень П.В. ....	564
Карпова А.М. ....	347	Крутась Д.С. ....	236
Картай А. ....	279	Крылов А.И. ....	37
Карташова Е.А. ....	600	Кудайберген Г.К. ....	53
Каршигина З.Б. ....	432	Кузнецова А.С. ....	197
Касанова А.Ж. ....	169, 183, 198, 200	Кузнецова Д.А. ....	610
Касаткин Д.Д. ....	82	Кузьменко М.А. ....	611
Касацкий Н.Г. ....	96	Кузьменко Н.Н. ....	402
Касьянова А.С. ....	601	Куксенко В.Ю. ....	182
Касьянова О.А. ....	360	Кулагин Б.Р. ....	445
Квашенникова Н.А. ....	259	Курбаналиев Н. ....	278
Кельман М.В. ....	235	Курбаналиев Н.М. ....	279
Килибаева С.К. ....	446	Курзаева М.С. ....	356
Кинякин Е.В. ....	412	Курилова А.А. ....	474

Курманов А.Д. ....	221	Мачехина К.И. ....	100
Курмаш К. ....	358	Медведева К.А. ....	615
Курская Д.А. ....	359	Медянкина И.С. ....	101, 102
Курский И.А. ....	414, 415	Мезенцева О.Л. ....	240, 263
Курченко Е.И. ....	416	Меркулов И.А. ....	414, 415
Кускова И.С. ....	310	Минаева Е.В. ....	163
Кусова Я.В. ....	360	Миничева Д.А. ....	315
Куталова А.В. ....	450	Миргазиева К.М. ....	94, 103
Кухленкова Н.О. ....	532, 547	Митянина О.Е. ....	364
Куцук В.И. ....	538, 548	Михеева Е.В. ....	240
Кучукова Я.В. ....	417	Михеева Э.Р. ....	477
Лабузова О.М. ....	475	Михно А.С. ....	609
Лаврикова Р.Г. ....	289	Можелюк М.В. ....	241
Лаврова К.С. ....	94, 103	Молоткова О.С. ....	441
Ланг А.А. ....	237, 246	Морозова М.А. ....	185
Ларькина М.С. ....	180, 181	Мосолков А.Ю. ....	242
Лаштур А.Л. ....	418	Мостовщиков А.В. ....	105
Лебедева Е.Ю. ....	34	Мукашев А.Б. ....	469
Лемешенко Т.И. ....	419	Мулдахметов М.З. ....	469
Леонов Д.В. ....	549	Мун Г.А. ....	614
Леонов К.А. ....	296	Мягмарсүрэн Г. ....	365
Лесникова М.С. ....	421	Нагорная М.О. ....	201
Липских О.И. ....	238	Назарова А.Ю. ....	96
Лисовская Л.А. ....	315	Назарова Г.Ю. ....	350, 396
Литвинец И.В. ....	317	Назарович А.Н. ....	106
Литвинова А.Е. ....	328, 362	Найденко Е.С. ....	39
Логунова А.А. ....	582	Нгуен Ван Тхань ....	554
Логунова А.Н. ....	452	Николаева А.А. ....	243
Луговская В.Ю. ....	486	Николаев Е.В. ....	366
Луговская Ю.Б. ....	160, 550	Николаев Н.В. ....	107, 137
Лукьянов А.Е. ....	552, 606	Новаковский А.Д. ....	244
Лунев Н.А. ....	458	Новикова А.Л. ....	479
Луценко А.С. ....	326	Новикова А.С. ....	368
Лысак Г.В. ....	553	Новоселова В.А. ....	615
Лысак И.А. ....	553	Носкова С.А. ....	237, 246
Лысенко М.С. ....	475	Нурмаканова А.Е. ....	389
Львов О.В. ....	96	Нурпейис Е.Е. ....	177
Лютова Е.С. ....	97	Овчинников Н.Л. ....	81
Магомадова С.О. ....	67	Оканов А.Т. ....	247
Майрамбекова М.М. ....	298	Олчонова С.Ю. ....	108
Макаренко Е.Ю. ....	299	Орелович О.Л. ....	541
Макин Б.К. ....	163	Орехов В.С. ....	321
Максименков Е.М. ....	423	Осмонов П.А. ....	109, 124
Максимова А.В. ....	363	Остроушко Ю.В. ....	248
Максимчук И.О. ....	247	Оськина Ю.А. ....	249, 250, 275
Малин А.В. ....	424, 435	Очередько А.Н. ....	369, 370
Малмакова А.Е. ....	174	Павленко А.В. ....	111
Малютин Л.Н. ....	426	Павлюк У.В. ....	46
Мамаева В.А. ....	218	Пак М.А. ....	480
Мамбетжанова И.Т. ....	89	Пакриева Е.Г. ....	481
Мананкова А.А. ....	572	Пальчевская Е.С. ....	301
Манькова А.А. ....	300	Панова С.М. ....	250
Маркушенко О.П. ....	488	Паньшина С.Ю. ....	163
Мартемьянова И.В. ....	242, 470, 476, 596, 597	Паппел К.Х. ....	373
Мартемьянов Д.В. ....	455, 476	Папынов Е.К. ....	491
Масловская И.Е. ....	613	Пасынкова А.А. ....	601
Матвеевская В.В. ....	175	Патласова С.Е. ....	616
Махиня А.Н. ....	176, 98	Перевезенцева Д.О. ....	119

Пермякова Н.А. ....	427	Романова Д.А. ....	189
Пестов А.В. ....	213, 215, 265	Роот Л.О. ....	105
Петлин И.В. ....	421	Ротарь О.В. ....	448
Петрова Е.В. ....	246	Рудников А.И. ....	406
Петров В.А. ....	293	Руковец Т.А. ....	190
Петрунина А.А. ....	618	Русаков Д.А. ....	574
Пименова А.С. ....	461	Русанова Д.С. ....	619
Пирманова Н.А. ....	179	Рыжова Н.С. ....	379
Писарев М.О. ....	374	Рябов А.Д. ....	620
Плешкова Е.В. ....	112	Рябов А.Ю. ....	369, 370
Плотников Е.В. ....	237, 246, 470	Рязанова Т.И. ....	315
Подкопаев О.И. ....	216	Рязанцев А.А. ....	222
Подойников И.Р. ....	428	Сабиев А.Н. ....	332
Подрезова Е.В. ....	180, 181	Сабиев Ш.М. ....	380
Подрезов В.В. ....	180, 181	Садвакасова Л.Б. ....	257
Поленов Г.Д. ....	429	Садеева Н.И. ....	563
Половинкин Б.С. ....	63	Садовский В.В. ....	192
Полонский М.С. ....	482, 555	Саиди Р.Ф. ....	564
Полосков А.В. ....	474	Самочернова А.П. ....	565
Полторанина А.П. ....	113	Санжиев А.Н. ....	169, 183
Полякова И.И. ....	114	Саргелова Э.А. ....	432
Полякова К.А. ....	375	Сатпаева Ж.Б. ....	193, 469
Попков А.С. ....	248	Сахневич Б.В. ....	424
Попова В.А. ....	302, 304	Сашко Н.Д. ....	119
Попова Е.В. ....	116	Свириденко Н.Н. ....	355
Попова Н.В. ....	326	Сеелев И.Н. ....	414, 415
Попова О.Е. ....	543	Селиванов В.П. ....	622
Попова Ю.Р. ....	556	Семендеева Е.А. ....	433, 435
Попов И.С. ....	251, 253	Семёнов А.В. ....	244
Попов М.В. ....	45, 117	Семенова Е.А. ....	194
Попок Е.В. ....	335	Семенов С.С. ....	345, 395
Портнягин А.С. ....	254	Сидоренко П.В. ....	196
Посвященная А.К. ....	558	Сизова Е.Н. ....	374
Поспелова Е.А. ....	182	Симолина А.Е. ....	555
Постников П.С. ....	574	Сиротина А.В. ....	121
Потапова М.И. ....	183	Ситало А.В. ....	381, 383
Похарукова Ю.Е. ....	160, 550	Ситников С.А. ....	623
Прима Д.О. ....	184	Ситько М.К. ....	122
Прокопенко А.А. ....	255	Слезко И.П. ....	221
Прокопьева Т.А. ....	559	Слепченко Г.Б. ....	205
Прокудин И.А. ....	560	Слядников П.Е. ....	476, 596, 597
Пугачева С.Е. ....	45, 117	Смирнова Н.А. ....	458, 543, 583, 620
Пугачева Ю.В. ....	203	Смирнов С.В. ....	37, 140
Пудпади К. ....	185	Смирнов С.И. ....	400, 409, 436
Пятакова Н.В. ....	203	Смольянова Ю.А. ....	384
Рабина Т.А. ....	305	Соболева Е.А. ....	534
Рабцевич Е.С. ....	310	Соболев В.И. ....	437
Радишевская Н.И. ....	96	Соколова А.Д. ....	123
Рапиков А.Р. ....	53	Соколова В.А. ....	258
Распутин И.В. ....	433	Сокольников Т.А. ....	491
Рассанова К.А. ....	187	Солнышков И.В. ....	149
Ребекевша Б.В. ....	561	Соловьева К.А. ....	437, 440
Ремезов Д.А. ....	377	Солопова А.А. ....	385
Реттих Н.Е. ....	457	Сорокин И.А. ....	259
Речицкая Е.Д. ....	188, 118	Стамати А.Д. ....	260
Розов Р.М. ....	549	Старикова Ю.М. ....	483
Романенкова В.В. ....	378	Старовойт М.В. ....	573
Романенко С.В. ....	316	Стародубенко Н.Г. ....	122

Стасенко М.Н. ....	315	Хайрутдинова Д.Р. ....	140
Степанцевич А.В. ....	566	Халявина Ю.Г. ....	202
Стрельникова Е.К. ....	624	Хамленко А.А. ....	573
Стрельцова А.А. ....	123	Харламова В.Ю. ....	266
Сүлейменова М.Е. ....	109, 124	Харлан Т.В. ....	267
Сүмин Г.В. ....	625	Харченко С.В. ....	452
Сүмич А.И. ....	126	Хахулин П.А. ....	561, 574
Сургутская Н.С. ....	196	Хиеу Н.М. ....	142
Сүслова М.В. ....	626	Хлебникова Е.С. ....	373
Сүхоруков Г.Б. ....	306	Хосоенова Р.Ф. ....	394
Тазиева Р.Ф. ....	112	Хрипунов Г.И. ....	625
Тайшибекова Е.К. ....	163	Христунова Е.П. ....	269
Та Куанг Кыонг ....	567	Хроян Л.А. ....	624
Талдыкина Д.С. ....	190	Худеева К.А. ....	307
Таныкова Н.Г. ....	262	Худякова Л.И. ....	308
Таразанова П.И. ....	627	Царёва Е.А. ....	437, 440
Таракановская А.Н. ....	569	Цивка Р.Р. ....	441
Тарновская О.Д. ....	569	Циркунов П.Т. ....	345, 395
Татаурщиков А.А. ....	386	Цой В.В. ....	558
Темиргали Б.С. ....	263	Чан Туан Хоанг ....	486
Терновая И.С. ....	347	Чередниченко К.С. ....	442
Тимин А.С. ....	306	Чередниченко О.А. ....	378
Тихонов В.В. ....	113	Черепанова А.И. ....	143
Ткаченко И.М. ....	387	Черкашина К.Д. ....	144
Токарева А.Ю. ....	127	Чернышева Н.А. ....	629
Томшина А.В. ....	128	Чернякова Р.М. ....	32
Топорова В.С. ....	129	Чиканова Е.С. ....	51, 146
Третьяков А.В. ....	130	Чиркина Н.А. ....	394
Тропина Д.А. ....	197	Чубенко А.К. ....	218
Туринская М.В. ....	438	Чудинов А.А. ....	169, 200
Тычкина М.И. ....	93	Чудинова М.А. ....	575
Уали А.С. ....	208, 257, 264, 279	Чүзлов В.А. ....	336, 384
Усольцева И.О. ....	439	Чулкова И.В. ....	270
Усольцева М.К. ....	265	Чуркин Р.А. ....	316
Усольцева Н.В. ....	132	Чүрсин С.С. ....	82, 91
Устинова Э.М. ....	133	Чучалина А.Д. ....	487
Устюгов А.М. ....	116	Шаббаева А.А. ....	271
Ушаков А.С. ....	389	Шабаринов В.Б. ....	571
Фатеева Т.В. ....	373	Шайдаров Л.В. ....	130
Фатеев П.В. ....	134	Шаймухаметова И.Ф. ....	577
Фатов А.С. ....	427	Шайхина С.У. ....	578
Фахрисламова Р.С. ....	316	Шалжанова К.Б. ....	396
Федин В.П. ....	28	Шамилова С.Т. ....	273
Федорова В.А. ....	198	Шандыбина А.В. ....	274
Федорова О.Ю. ....	485	Шараф Ф.А. ....	381, 383
Федорова Т.В. ....	570	Шарипов З.И. ....	488
Фефелова К.Е. ....	135	Шаршеева А.Э. ....	201
Филиппова М.Ю. ....	571	Шатров А.Н. ....	410
Филиппова Т.В. ....	391	Шафран Т.А. ....	396
Фирсова Я.С. ....	569	Шашков А.Б. ....	275
Фисенко Д.В. ....	571, 572	Швалев Ю.Б. ....	40
Фоменко А.Н. ....	137	Шведская Э.С. ....	555
Францина Е.В. ....	318, 325, 327, 368	Шелег Е.С. ....	310
Фролова Е.В. ....	393	Шендюков В.С. ....	211
Фролова И.В. ....	113	Шеховцова А.П. ....	490
Хаванская О.И. ....	199	Шиманский А.Ф. ....	216
Хазиева Д.А. ....	138	Шинжина А.А. ....	147
Хайруллина Л.Р. ....	139	Ширей-Седлецкая В.В. ....	148

Ширей-Седлецкий Р.В. ....	148	Glik P.A. ....	506
Ширкунов А.С. ....	487	Govorova L.P. ....	508, 509
Шичалин О.О. ....	491	Guselnikova O.A. ....	512
Шкарин А.А. ....	542, 579	Iadykina A.B. ....	529
Шлогова В.Е. ....	630	Karengin A.G. ....	510
Шляпов Р.М. ....	277, 278, 279	Kashkina L.V. ....	505
Шмаков А.В. ....	631	Khan A.A. ....	515
Шмидт Е.И. ....	462	Kisner A.S. ....	508
Шоков В.О. ....	149	Kratochvíl B. ....	29
Шрайнер А.Э. ....	443	Kucharczyk P. ....	531
Шулин С.С. ....	445	Kurtukov V.V. ....	512
Шутова А.Л. ....	580	Malanova N.V. ....	520
Щербакова Д.А. ....	632	Malin A.V. ....	523
Щукина К.Е. ....	492	Martino A.Di. ....	531
Юрасов Ю.И. ....	66	Martino A.Di. ....	512
Юрениа А.В. ....	311	Nazarova G.Y. ....	515, 528
Яблоков М.Ю. ....	541	Nazarov G.Y. ....	513
Яблонская Е.И. ....	580	Nemtsova O.A. ....	520
Якимова В.А. ....	571	Nguyen A.T. ....	516
Яковлев Д.А. ....	560	Novikov A.O. ....	518
Якуненков А.В. ....	202	Olshtrem A.A. ....	512
Ямалетдинов Р.Д. ....	158, 176, 42, 98	Pavelkova A. ....	531
Ярошенко Ф.А. ....	151	Pavlyukova O.G. ....	518
Ярчук А.Р. ....	152	Piunova K.G. ....	510
Ярыгина И.О. ....	280	Poharukova Y.E. ....	519
Яхияева Ж.Е. ....	446	Popova E.D. ....	520
Ященко А.Г. ....	203	Popova N.V. ....	521
Altynov A.A. ....	495	Potapova A.P. ....	509
Avetyan D.L. ....	496	Sakhnevich B.V. ....	523
Bogdanov I.A. ....	495	Seytenova G.J. ....	513
Burumbaeva G.R. ....	513	Shulzhenko A.S. ....	524
Buyankina A.S. ....	498	Smirnova N.A. ....	525
Cherepanova A.I. ....	499	Soldatova N.S. ....	527
Cherkasova E.V. ....	500	Stebeleva O.P. ....	505
Chernykh T.M. ....	501	Stebeneva V.I. ....	515, 528
Dolganova I.O. ....	503	Sukhoroslova E.V. ....	529
Efimova E.V. ....	504	Zagainova L.A. ....	508
Emelyanova T.Y. ....	505	Zagoruiko A. ....	494
Frantsina E.V. ....	521	Zangieva E.V. ....	529

Научное издание

# ХИМИЯ И ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ В XXI ВЕКЕ

Материалы

XVII Международной научно-практической конференции  
студентов и молодых ученых имени профессора Л.П. Кулёва,  
посвященной 120-летию Томского политехнического университета

Редактор *Е.Н. Ивашкина*  
Компьютерная верстка *В.В. Жуков*  
Дизайн обложки *Е.М. Юрьев*

**Отпечатано в Издательстве ТПУ в полном соответствии  
с качеством предоставленного оригинал-макета**

Подписано к печати 13.05.2016. Формат 60×84/8. Бумага «Снегурочка».  
Печать XEROX. Усл. печ. л. 19,37. Уч.-изд. л. 17,52.  
Заказ 193-16. Тираж 100 экз.



**Издательство**

ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ

